

Titre:	Étude expérimentale et thermochimique de la corrosion des bétons réfractaires aluminosiliceux par les alliages d'aluminium contenant les espèces volatiles zinc et magnésium
Title:	
Auteur:	Pierre-Alexis Anctil
Author:	
Date:	2005
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence:	Anctil, P.-A. (2005). Étude expérimentale et thermochimique de la corrosion des bétons réfractaires aluminosiliceux par les alliages d'aluminium contenant les espèces volatiles zinc et magnésium [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/7584/
Citation:	

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7584/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrice Chartrand, & Claude Allaire
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THERMOCHIMIQUE DE LA CORROSION DES
BÉTONS RÉFRACTAIRES ALUMINOSILICEUX PAR LES ALLIAGES
D'ALUMINIUM CONTENANT LES ESPÈCES VOLATILES ZINC ET
MAGNÉSIUM

PIERRE-ALEXIS ANCTIL
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
SEPTEMBRE 2005



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-16750-2

Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-16750-2

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

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

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

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

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

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

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

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 :

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THERMOCHIMIQUE DE LA CORROSION DES
BÉTONS RÉFRACTAIRES ALUMINOSILICEUX PAR LES ALLIAGES
D'ALUMINIUM CONTENANT LES ESPÈCES VOLATILES ZINC ET
MAGNÉSIUM

présenté par : ANCTIL Pierre-Alexis
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. CHARTRAND Patrice, Ph.D., membre et directeur de recherche.
M. ALLAIRE Claude, Ph.D., membre et codirecteur de recherche.
M. MEUNIER Pierre, M.Sc. et D.E.A., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, Patrice Chartrand, pour avoir partagé avec enthousiasme ses connaissances avec moi, pour son dévouement et la confiance qu'il m'a accordée. En tant que premier étudiant accompagné par Patrice Chartrand jusqu'au grade de maîtrise ès sciences appliquées, je suis convaincu qu'il deviendra un excellent professeur et vulgarisateur scientifique.

Je remercie aussi les gens du CIREP, Claude Allaire ainsi que son équipe : Roger Pelletier et Saied Afshar, qui ont su parfois me dépanner et me donner de nouvelles pistes de recherche au niveau des expériences en laboratoire.

Je remercie Michel Rigaud, pour le cours essentiel sur les matériaux réfractaires qu'il m'a enseigné. Je remercie également Pierre Meunier de l'intérêt porté à mon travail et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Ce travail n'aurait jamais pu être mené à bien sans le soutien des partenaires industriels de la chaire RefrAl, à savoir : Alcan, Pécheney, RHI et Lafarge. Je remercie particulièrement Andris Innus pour sa disponibilité et l'excellent support technique qu'il m'a accordé au centre de recherche de Arvida.

RÉSUMÉ

Les réfractaires aluminosiliceux utilisés dans l'industrie de l'aluminium sont exposés à un environnement qui s'avère chimiquement très agressif. Dans les fours de maintien et de refonte, les matériaux réfractaires sont souvent corrodés par les alliages d'aluminium. La présence de certains éléments d'alliage joue un rôle évident sur la résistance à la corrosion des réfractaires. Le zinc et le magnésium sont les éléments d'alliage qui apparaissent comme les plus néfastes. Le Zn et le Mg contenus dans les alliages d'aluminium possèdent des tensions de vapeur élevées ($>10^{-3}$ atm) aux températures d'opération, soit environ 850°C. Pour étudier l'effet des vapeurs de Zn et de Mg sur la corrosion des réfractaires, deux principaux outils sont utilisés. Premièrement, les calculs thermodynamiques sont employés pour identifier et prévoir certaines réactions chimiques. Deuxièmement, un nouveau test expérimental a été élaboré pour étudier l'effet des vapeurs sur les réfractaires indépendamment du liquide.

Pour mieux comprendre les mécanismes de corrosion, les principes de la thermodynamique appliqués aux réactions chimiques sont utilisés systématiquement dans ce travail. Les calculs thermo-chimiques sont des outils itératifs qui permettent de planifier des expériences, de les analyser et au besoin, d'en suggérer de nouvelles. La méthodologie consiste à réaliser des calculs d'équilibres thermodynamiques avec le logiciel et les banques de données du système *FactSage* et ensuite, de vérifier les hypothèses soulevées par des expériences en laboratoire. De façon générale, le système *FactSage* est un logiciel basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs pour connaître les phases stables en présence pour une composition, température et pression du système.

Pour la première fois dans le présent travail, les effets des tensions de vapeur émanant de l'alliage d'aluminium sur les réfractaires sont étudiés. D'abord, les effets du Zn

gazeux sur les principaux constituants des réfractaires, qui sont Al_2O_3 et SiO_2 , ainsi que quelques impuretés d'autres oxydes sont étudiés. Ensuite, les effets du Mg gazeux sur ces mêmes constituants sont analysés. Enfin, une autre nouveauté du présent travail concerne les réactions du Zn et du Mg sur les additifs tels BaSO_4 et CaF_2 . Les expériences et les calculs thermodynamiques réalisés dans le cadre de ce mémoire ont été effectués à 850°C.

Ce travail montre entre autre chose que dans les conditions immergées (pression partielle d'oxygène très faible), les vapeurs de Zn ne corrorent pas les minéraux à base d'alumine et de silice qui composent majoritairement les réfractaires. À faible pression d'oxygène, le Zn peut attaquer l'alumine ou la silice seulement s'il peut indépendamment être oxydé en ZnO lors d'une réaction d'oxydo-réduction avec des impuretés ou des additifs. C'est seulement après la formation de ZnO que celui-ci peut réagir avec l'alumine et former un spinelle de type ZnAl_2O_4 .

Il y a aussi des évidences thermodynamiques et expérimentales qui suggèrent que le Mg gazeux corrode l'alumine et la silice des réfractaires. Contrairement au Zn, le Mg n'a pas besoin d'oxygène pour réduire le réfractaire dans les conditions immergées; il le fait directement. Les minéraux à base d' Al_2O_3 et de SiO_2 sont réduits par $\text{Mg}_{(g)}$ et forment un alliage liquide comme produit de corrosion en plus d'oxydes qui contiennent MgO . Cet alliage liquide peut contenir beaucoup d'éléments provenant du réfractaire tels Al-Si-Ti-Ca. Il s'agit clairement de réactions d'oxydo-réduction puisque du Si et des oxydes de base du Mg ont été observés. Ensuite, les minéraux contenant seulement SiO_2 sont aussi corrodés mais ils génèrent comme produits de corrosion des composés Mg-Si-O sous forme solide.

En terminant, l'étude thermochimique et expérimentale du Zn et du Mg sur les additifs, contenus dans les réfractaires comme BaSO_4 et CaF_2 , montre que dans certaines circonstances des espèces gazeuses peuvent être dégagées par les réfractaires. Avec le

sulfate de baryum, la phase gazeuse produite pourrait transporter du soufre et de l'oxygène ($\text{SO}_{2(\text{g})}$ et $\text{S}_{2(\text{g})}$) à l'intérieur et à l'extérieur du réfractaire. Dans le cas du CaF_2 , du fluor et du silicium ($\text{SiF}_{4(\text{g})}$) pourraient être transportés à l'intérieur ainsi qu'à l'extérieur du réfractaire. Les conditions de génération de ces phases gazeuses ont aussi été étudiées.

ABSTRACT

Alumino-silicate refractories used in the aluminum industry have to face a chemically aggressive environment. In holding and melting furnaces, refractory materials are often corroded by molten aluminum alloys. Alloying elements play an important role in the corrosion resistance of refractories. Zinc and magnesium are the most harmful alloying elements against refractories. Zn and Mg contained in aluminum alloys have a high partial pressure ($>10^{-3}$ atm) at operating temperatures, as for example 850°C. To study the effects of Zn and Mg vapors on the corrosion of refractories, two main tools are used. First of all, thermodynamic calculations are used to identify and predict chemical reactions. Furthermore, a new experimental test has been developed to study the vapors independently of the liquid.

To better understand mechanisms of corrosion, thermodynamic principles applied to chemical reactions are systematically used in this work. Thermodynamic equilibrium calculations are realized using *FactSage* software and databases, then those hypotheses are verified by laboratory experimentations. In a general way, *FactSage* system is a software that minimized Gibbs energy in order to identify which phases are stable at a given temperature, pressure and composition.

For the first time in the present research, effects of partial pressures coming from aluminum alloys on the corrosion of refractories are discussed independently of the liquid. First, the effects of Zn on the constituents of the refractories, such as Al₂O₃, SiO₂ and some impurities, are studied. Furthermore, the effects of Mg on the same constituents are discussed. Then, another new contribution of this work concerns the reactions of Zn and Mg on additives BaSO₄ and CaF₂.

One important thing shown in this work concerning immerged conditions (low partial pressure of oxygen) is that Zn vapors do not corrode major constituents of refractories, which are alumina and silica. Zn can only attack alumina or silica if it can independently be oxidized in ZnO by an oxidation reaction with impurities or additives. ZnO formed can then react with alumina to form a spinel in the type of $ZnAl_2O_4$.

There are also thermodynamic and experimental evidences suggesting that Mg vapors can corrode alumina and silica contained in refractories. By opposition to Zn, Mg does not need any oxygen to reduce refractories constituents, so it can happen under reducing conditions. Minerals containing Al_2O_3 and SiO_2 are reduced by Mg and form a liquid alloy as a corrosion product. At 850°C, this liquid alloy can be composed of Al-Si-Ti-Ca. It is clearly oxidation and reduction reactions because Si and basic Mg oxides are observed. Furthermore, minerals containing only SiO_2 are also corroded but they generated Mg-Si-O solids as corrosion products.

However, thermodynamic and experimental investigations of Zn and Mg on the additives contained in refractories, such as $BaSO_4$ and CaF_2 , have shown that in certain cases gas phases can be produced by refractories. Barium sulfate seems to produce a gas that could transport sulfurs and oxides ($SO_{2(g)}$ et $S_{2(g)}$) in and out of the refractory. In the case of calcium fluorine, fluorine and silicon ($SiF_{4(g)}$) could be transported in and out of the refractory. Conditions of production of those gas phases are also discussed.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES.....	x
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xxii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1 Les bétons réfractaires.....	4
1.2 Fours de traitement de l'aluminium	6
1.3 Pénétration du métal liquide dans les pores des réfractaires.....	8
1.4 Corrosion par oxydoréduction.....	12
1.4.1 Réactions de corrosion	12
1.4.2 Composition chimique du réfractaire	14
1.4.3 Microstructure du réfractaire.....	15
1.4.4 Présence d'agents anti-mouillants.....	16
1.4.5 Température de cuisson.....	17
1.4.6 Influence de l'oxygène et de la température de test	18
1.4.7 Influence des éléments d'alliage	18
1.5 Tests d'immersion	21

1.6	Oxydation du métal (corindonage).....	24
1.7	Principes des calculs thermodynamiques.....	26
1.7.1	Bases de données utilisées	31
1.7.2	Calculs thermodynamique appliquée aux réfractaires	32
1.7.3	Analyse de la détérioration du ciment des réfractaires (CaO et $x\text{CaO}\bullet y\text{Al}_2\text{O}_3$)	35
CHAPITRE 2 : HYPOTHÈSES DE TRAVAIL		39
2.1	Vides à combler dans la connaissance	39
2.2	Hypothèses	40
2.3	Flux d'évaporation au-dessus d'alliages à base d'aluminium.....	43
CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....		45
3.1	Test de corrosion en phase gazeuse	45
3.2	Test de corrosion immergé.....	47
3.3	Test de corrosion semi-immergé.....	49
3.4	Matériaux réfractaires	50
3.4.1	Élaboration de brique de mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).....	50
3.4.2	Élaboration de brique d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	52
CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES VAPEURS DE ZINC SUR LA CORROSION DES RÉFRACTAIRES		54
4.1	Considérations thermodynamiques	54
4.1.1	Impuretés.....	56
4.1.2	Réduction des oxydes d'alcalins et autres impuretés par $\text{Zn}_{(g)}$	58
4.1.3	Tension de vapeur du Zn.....	59
4.2	Résultats expérimentaux	61
4.2.1	Test de corrosion en phase gazeuse	61
4.2.2	Test de corrosion semi-immergé	65
4.2.3	Résumé des effets du Zn gazeux dans les conditions immersées	72

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DES VAPEURS DE MAGNÉSIUM SUR LA CORROSION DES RÉFRACTAIRES.....	73
5.1 Considérations thermodynamiques	73
5.1.1 Tension de vapeur du Mg.....	77
5.2 Résultats expérimentaux	82
5.2.1 Test de corrosion en phase gazeuse	82
5.2.2 Test de corrosion en phase gazeuse avec le Mg émanant d'un alliage Al- 5%Mg.....	99
5.2.3 Résumé des effets du Mg gazeux dans les conditions immergées.....	105
5.3 Effet du Mg en solution liquide dans les conditions immergées (faible PO ₂) ...	107
5.3.1 Considérations thermodynamiques	107
5.3.2 Résultats Expérimentaux.....	112
5.3.3 Résumé des effets du Mg en solution dans l'Al sur la corrosion des composés Al/Si/O.....	118
CHAPITRE 6 : EFFET DES ÉLÉMETS D'ALLIAGE (Mg ET Zn) SUR LES AGENTS ANTI-MOULLANTS	119
6.1 BaSO ₄	119
6.1.1 Considérations thermodynamiques	120
6.1.2 Résultats expérimentaux	129
6.2 CaF ₂	142
6.2.1 Considérations thermodynamiques	142
6.2.2 Résultats expérimentaux	147
6.3 Résumé des effets du Zn et Mg sur les additifs BaSO ₄ et CaF ₂	155
CONCLUSION	157
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160

**ANNEXE : PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU
COMPOSÉ PUR BaAl₂Si₂O₈.....166**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Compositions chimiques des matériaux réfractaires utilisés par Dajoux (2003) ainsi que dans le présent travail.....	21
Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des tests effectués par Dajoux (2003)	22
Tableau 1-3 : Composés (alumine/chaux) possibles du ciment des matériaux réfractaires.....	35
Tableau 1-4 : Corrosion attendue selon les calculs thermodynamiques réalisés avec FactSage à 800°C pour les différents ciments utilisés dans les matériaux réfractaires.....	38
Tableau 2-1 : Pressions partielles calculées au-dessus d'un alliage 7075 (5,5% poids Zn,2,5%poids Mg, 1,6%poids Cu et 0,4%poids Si) à 850°C et $P_{total} = 1\text{ atm}$	42

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Modélisation d'un four de traitement de l'aluminium	6
Figure 1-2 : Définition de l'angle de mouillage et son effet sur la pénétration dans un pore de réfractaire	9
Figure 1-3 : Stabilité de SiO_2 et Al_2O_3 selon la température et le PO_2 calculée à partir des données disponibles dans <i>FactSage</i>	14
Figure 1-4a : Entrée des réactifs dans le module de minimisation de l'énergie de Gibbs dans le logiciel <i>FactSage</i>	29
Figure 1-4b : Sélection des phases possiblement présentes à l'équilibre et entrée des conditions finales d'équilibre	30
Figure 1-4c : Résultat du calcul suite à la minimisation de l'énergie de Gibbs obtenu dans le logiciel <i>FactSage</i>	31
Figure 1-5 : Diagramme de phase Ca-Al-O calculé à 800°C à l'aide des données de MTData, tiré de la publication de Siljan et associés (2002).....	33
Figure 1-6 : Diagramme de phase Ca-Al-O calculé à 800°C et $P_{\text{totale}}=1 \text{ atm}$ à l'aide des données de <i>FactSage</i>	34
Figure 1-7 : Formation de différents produits de corrosion, calculé à 800°C et $P_{\text{totale}}=1 \text{ atm}$	36
Figure 2-1 : Schéma de principes, façon d'aborder la corrosion dans le présent travail	40
Figure 3-1: Montage expérimental représentant le test de corrosion en phase gazeuse	45
Figure 3-2 : Montage utilisé pour les tests de corrosion en immersion complète.....	47
Figure 3-3 : Montage expérimental utilisé pour les tests semi-immergés	49
Figure 3-4 : Analyse XRD de la brique riche en mullite	51
Figure 3-5 : Analyse XRD de briques d'anorthite synthétique.....	53
Figure 4-1 : Système ternaire $\text{Zn}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ calculé à 850°C et $P_{\text{totale}}=1 \text{ atm}$	55

Figure 4-2 : Équilibre de phases calculé à partir du réfractaire commercial C-4060-2 avec un excès de Zn à 850°C, base de calcul de 100g de réfractaire	56
Figure 4-3 : Diagramme d'équilibre Fe-Al calculé en %poids pour un P_{O_2} fixé à 0,21 atm montrant la solubilité de l'hématite dans le corindon	57
Figure 4-4 : Diagramme d'Ellingham (se référer à Pelton (2001) pour explication).....	59
Figure 4-5 : Stabilité des produits d'un mélange 50% SiO_2 et 50% Al_2O_3 massique, calculée à 850°C selon le P_{O_2} et le P_{Zn}	60
Figure 4-6 : Réfractaire C-4060-2 (fritté à 850°C) avant et après le test de corrosion en phase gazeuse avec du Zn ($P_{Zn}=0,55$ atm) de pureté commerciale	61
Figure 4-7 : Observation au binoculaire 25X du réfractaire après le test	62
Figure 4-8 : Spectre EDS (10keV) d'une impureté d'oxyde de fer dans le réfractaire après le test d'exposition aux vapeurs de Zn, simulation des conditions immergées.....	63
Figure 4-9: Spectre EDS (25keV) d'un sulfate après le test d'exposition aux vapeurs de Zn, simulation des conditions immergées	64
Figure 4-10 : Équilibre thermodynamique calculé à 850°C et 1 atm, base de calcul : 100g de réfractaire (50% Al_2O_3 41% SiO_2 environ 6.5% $BaSO_4$ et 2.5% Fe_2O_3) réagissant avec du Zn (0 à 15g).....	65
Figure 4-11 : Équilibre ternaire $ZnO-SiO_2-Al_2O_3$ calculé à 850°C et $P_{totale}=1$ atm	66
Figure 4-12 : Analyse EDS et spectres de la partie corindonnée d'un échantillon C-6070-3($BaSO_4$) résultant d'un test semi-immergé	70
Figure 5-1 : Équilibre ternaire calculé à 850°C pour le système $Mg-SiO_2-Al_2O_3$, $P_{totale}=1$ atm	73
Figure 5-2 : Équilibre de phases ternaire O-Mg-Si calculé à 850°C, $P_{totale}=1$ atm	75
Figure 5-3 : Équilibre de phase ternaire O-Mg-Al calculé à 850°C, $P_{totale}=1$ atm	76
Figure 5-4 : Pression partielle calculée de Mg au-dessus d'alliages d'Al de 0 à 20%poids Mg pour différentes températures	78
Figure 5-5 : Carte des phases présentes à l'équilibre calculée à 850°C pour différentes pressions partielles de Mg avec différents ratios alumine/silice.....	79

Figure 5-6 : Réfractaire C-4060-2 fritté à 815°C et creuset après 24 heures d'exposition aux vapeurs de Mg	83
Figure 5-7 : Spectre EDS (15 keV) des sphères métalliques trouvées sur le réfractaire et sur le creuset.....	84
Figure 5-8 : Observations au microscope optique de la couche corrodée au-dessus de la source de Mg gazeux	85
Figure 5-9 : Analyse EDS d'une région liquide de forme indéfinie	86
Figure 5-10 : Analyse EDS et spectres d'une apparence de liquide de forme sphérique dans la couche corrodée, tel que montré sur la Figure 5-8 (l'analyse optique)	88
Figure 5-11 : Diagramme de phases Si-Ti calculé avec la banque de donnée FSlite de 2004 de <i>FactSage</i>	89
Figure 5-12 : Observations au microscope optique (vue de dessus) de la couche corrodée juste au-dessus de la source de Mg	90
Figure 5-13: Analyse EDS et spectre d'un agrégat comme ceux présentés à la Figure 5-12	91
Figure 5-14 : Cartographie EDS de la région sélectionnée sur la Figure 5-13	92
Figure 5-15 : Analyse EDS de la corrosion d'un agrégat de SiO ₂	94
Figure 5-16 : Apparence de la brique d'alumine après une exposition de 24 heures aux vapeurs de Mg à 850°C	95
Figure 5-17 : Coupe de la brique d'alumine après l'exposition aux vapeurs de Mg pendant 24 heures à 850°C.....	96
Figure 5-18 : Apparence de la brique de silice après une exposition de 24 heures aux vapeurs de Mg à 850°C	97
Figure 5-19 : Coupe de la brique de silice corrodée par les vapeurs de Mg	99
Figure 5-20 : Réfractaire C-4060-2, fritté à 815°C après l'exposition de 24 heures aux vapeurs de Mg émanant d'un alliage Al-5%Mg	100
Figure 5-21 : Couche de corrosion, 24hrs, Al-5%Mg.....	100
Figure 5-22 : Réfractaire C-4060-2 après l'exposition de 72 heures aux vapeurs de	

Mg émanant d'un alliage Al-5%Mg	101
Figure 5-23 : Réfractaire C-4060-2 après 72 heures d'exposition aux vapeurs Al-5%Mg, on voit l'apparition de billes métalliques autour des taches grises	102
Figure 5-24 : Analyse EDS et spectre d'une particule métallique dans une tache grise de l'échantillon C-4060 exposé 72 heures aux vapeurs de Mg de Al-5%Mg.....	102
Figure 5-25 : Analyse EDS de la couche de corrosion de la brique de silice après 72hrs exposée aux vapeurs au-dessus d'un alliage Al-5%Mg	104
Figure 5-26 : Diagramme ternaire Mg-Al-SiO ₂ calculé à 850°C, en fraction massique	108
Figure 5-27 : Diagramme ternaire Mg-Al-Al ₂ O ₃ calculé à 850°C, en fraction massique	109
Figure 5-28 : Diagramme ternaire Mg-Al-Al ₆ Si ₂ O ₁₃ calculé à 850°C, en fraction massique	110
Figure 5-29 : Résultat d'un test de corrosion en immersion complète sur des briques de SiO ₂ (coupes des briques).....	112
Figure 5-30 : Analyse EDS de la couche de corrosion de la brique de silice immergée 30 minutes dans Al-5%Mg.....	113
Figure 5-31: Coupes de briques d'alumine complètement immergées dans l'Al-5%Mg pendant 24 heures	114
Figure 5-32 : Coupe de la brique riche en mullite plongée 5 heures dans Al-5%Mg, à 850°C.....	116
Figure 5-33 : Spectre EDS et spectres d'une des nombreuses particules d'Al trouvées dans la couche corrodeée de la brique riche en mullite.....	117
Figure 6-1 : Équilibre thermodynamique de 1000g de réfractaire dans l'air avec 21% O ₂ et 79%N ₂ simulant le frittage	121
Figure 6-2 : Équilibre thermodynamique de 1000g de réfractaire, sous argon, simulant le frittage.....	122

Figure 6-3: $\Delta G^\circ_{\text{form}}$ de formation des composés $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ calculé en fonction de la température basés sur les données de <i>FactSage</i> de la base de donnée [FToxid] à $P=1\text{ atm}$	123
Figure 6-4 : Calcul thermodynamique des produits formés lorsque de l'Al réagit avec un excès de réfractaire contenant du BaSO_4 , calculé à 850°C et $P_{\text{totale}}=1\text{ atm}$	124
Figure 6-5 : Équilibre ternaire calculé à 900°C et $P_{\text{totale}} = 1\text{ atm}$, les changements d'activité de BaO entraînent des variations dans les pressions de SO_2 et O_2 ($\text{PO}_2 = \frac{1}{2}\text{PSO}_2$).....	126
Figure 6-7 : Calcul thermodynamique des produits formés lorsque du Zn réagit avec un excès de réfractaire contenant du BaSO_4 , calculé à 850°C et $P_{\text{totale}}=1\text{ atm}$	127
Figure 6-8 : Calcul thermodynamique des produits formés lorsque du Zn réagit avec un excès de réfractaire contenant du BaSO_4 , calculé à 850°C et $P_{\text{totale}}=1\text{ atm}$	128
Figure 6-9 : Photo des réfractaires C-6070-3 frittés à 815°C , après 72 heures ainsi que de la surface du métal restant dans le creuset après le test de corrosion en phase gazeuse	129
Figure 6-10 : Analyse EDS de la surface d'un réfractaire C-4060-3 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Al-5.5%Zn	130
Figure 6-11 : Spectres EDS de la surface du réfractaire présentée à la Figure 6-10....	131
Figure 6-12 : Analyse EDS du métal Al-5.5%Zn restant dans le creuset sous le réfractaire après 72 heures de test	132
Figure 6-13 : Spectres EDS de la surface du métal restant dans le creuset présentée à la Figure 6-12	133
Figure 6-14 : Analyse EDS du métal non collé après un test d'immersion de 96 heures sur un réfractaire C-6070-3 fritté à 815°C	134
Figure 6-15 : Spectres EDS de la surface du métal non collée au réfractaire après le test d'immersion présentée à la Figure 6-14	135

Figure 6-16 : Analyse EDS du métal non collé après un test d'immersion de 96 heures sur un réfractaire C-6070-3 fritté à 1200°C	136
Figure 6-17 : Spectres EDS de la surface du métal non collée au réfractaire après le test d'immersion présentée à la Figure 6-16	136
Figure 6-18 : Analyse EDS de la matrice du réfractaire C-6070-3 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Al-5%Mg	138
Figure 6-19 : Spectres EDS de la surface du réfractaire présentée à la Figure 6-18....	138
Figure 6-20 : Analyse EDS d'un agrégat du réfractaire C-6070-3 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Al-5%Mg	139
Figure 6-21 : Spectres EDS de la surface du réfractaire présentée à la Figure 6-20....	139
Figure 6-22 : Analyse EDS du métal Al-5%Mg restant dans le creuset sous le réfractaire après 72 heures de test	140
Figure 6-23 : Spectres EDS de la surface du métal restant dans le creuset présentée à la Figure 6-22	141
Figure 6-24 : Équilibre thermodynamique simulant le frittage, sous atmosphère contenant 100 moles d'air 21% O ₂ et 79% N ₂ , P _{totale} =1 atm, base de calcul de 1kg de réfractaire 50% SiO ₂ , 40% Al ₂ O ₃ et 10% CaF ₂	143
Figure 6-25 : Tension de vapeur de SiF ₄ en fonction des températures possibles de frittage	144
Figure 6-26 : : Équilibre thermodynamique simulant le frittage, sous atmosphère contenant 100 moles d'air avec 10% H ₂ O, P _{totale} =1 atm, base de calcul de 1kg de réfractaire 50% SiO ₂ , 40% Al ₂ O ₃ et 10% CaF ₂	147
Figure 6-27 : Analyse EDS, de l'échantillon C-4060-2 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Mg au-dessus de Al-5%Mg	148
Figure 6-28 : Analyse et spectre EDS de la surface exposée, de l'échantillon C-4060 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Mg au-dessus de Al-5%Mg.....	149
Figure 6-28 : Brique d'anorthite après 24 heures d'immersion dans des alliages d'aluminium à 850°C	152

Figure 6-29: $\Delta G^\circ_{\text{form}}$ de formation des composés $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ calculé en fonction de la température basés sur les données de <i>FactSage</i> , à $P=1\text{ atm}$	154
Figure A-1 : Valeurs des paramètres de $H^\circ_{298.15\text{K}}$, $S^\circ_{298.15\text{K}}$ et $C_p(T)$ optimisés pour la phase celsian du composé $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, entrés dans le logiciel <i>FactSage</i>	168
Figure A-2 : Fonction de $G^\circ_{\text{form}} = f(T)$ associé à $\text{BaO}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s,\text{corindon})} + 2\text{SiO}_{2(s,\text{quartz})} = \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{8(s,\text{celsian})}$ optimisée pour le présent travail comparé aux valeurs de l'article de Schmutzer et associés (1995)	169

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

a_i	activité du composé i
EDS	<i>electron dispersive spectrometry</i>
G_i^0	énergie de Gibbs du composé i dans les conditions standards, conditions standards : les composés ont une activité unitaire, i.e. considérés purs
ΔG^0	énergie de Gibbs dans les conditions standards pour une réaction : état final – état initial, c'est la différence d'énergie de Gibbs impliquée dans la formule : $\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln(K_{équilibre})$, où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et K est la constante d'équilibre de la réaction lorsqu'on calcule l'équilibre ΔG égal à zéro. Ce faisant, si ΔG^0 est négatif la réaction est favorisée thermodynamiquement et non-favorisée si ΔG^0 est positif.
PO_i	pression partielle de l'espèce gazeuse i
$PO_2\downarrow$	pression partielle d'oxygène faible, de l'ordre de grandeur de la pression d'équilibre de l'aluminium liquide avec son oxyde (Al_2O_3) à $850^{\circ}C$, soit environ 10^{-41} atm
$PO_2\uparrow$	pression partielle d'oxygène élevée, de l'ordre de grandeur de la pression d'oxygène dans l'air ambiant, soit environ 0,21 atm
WDS	<i>wave-length dispersive spectrometry</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

INTRODUCTION

L'industrie canadienne de l'aluminium primaire a une capacité de production de 2,3 millions de tonnes métriques de métal par année. La production est concentrée au Québec. Le Québec se classe au troisième rang des producteurs, derrière les États-Unis et la Russie. L'industrie de l'aluminium contribue, de façon permanente et croissante, à la richesse économique du Québec et du Canada. Elle est l'un des principaux moteurs d'investissements privés au Québec. Fortement axée vers l'exportation, l'industrie de l'aluminium influence très favorablement la balance commerciale du Québec. En fait, les produits d'aluminium se classent au premier rang des exportations québécoises.

L'industrie de l'aluminium est établie au Québec depuis le début du siècle. Le Canada ne possède pas de gisements de bauxite, la matière première nécessaire à la production de l'aluminium. Toutefois, il offre d'importantes installations hydroélectriques qui fournissent l'énergie à prix concurrentiel, une main-d'œuvre qualifiée et des infrastructures publiques modernes situées à proximité des grands marchés nord-américains.

L'aluminium produit au Québec provient d'usines qui utilisent les technologies les plus récentes et les plus performantes. Au cours des ans, certaines des installations les plus anciennes ont été modernisées et d'autres seront éventuellement remplacées. Grâce à la recherche effectuée au Québec, le développement de nouveaux produits, procédés et équipements a été rendu possible. En effet, l'ensemble de l'industrie octroie de nombreux projets de recherche à des organismes tels que le Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ), le Centre de recherche minérale du Québec (CRMQ), l'Institut de génie des matériaux (IGM) du Conseil national des recherches du Canada, les laboratoires de CANMET ou l'École Polytechnique de Montréal. À titre d'exemple, prenons la participation d'Alcan dans le financement de deux chaires industrielles à

l'Université du Québec à Chicoutimi qui s'élève à 2 millions de dollars répartis sur cinq ans. De plus, des entreprises spécialisées ont été créées et elles tirent parti des réalisations des centres de recherche. La formation du CQRDA en 1993 ouvre, par exemple, la porte à une collaboration accrue entre les producteurs d'aluminium, les universités et les grandes écoles, les entreprises de fabrication et de sous-traitance. Bref, les activités de recherche et développement de l'industrie de l'aluminium au Québec sont très importantes. Le présent travail s'intègre d'ailleurs dans les travaux de la chaire RéfrAl, spécialisée dans les matériaux réfractaires utilisés par l'industrie de l'aluminium. Il s'agit d'une chaire de recherche du Conseil de la recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG).

La dégradation des matériaux réfractaires en général et leur résistance à la corrosion en particulier constituent une préoccupation constante dans les alumineries. Il est en effet d'un intérêt primordial pour les alumineries modernes de prévoir la durée de vie d'un revêtement de fours, mais également de s'assurer de la bonne qualité des alliages produits. Ce qui explique les efforts importants entrepris par les fabricants de réfractaires, surtout depuis les deux dernières décennies, pour développer des produits capables de répondre aux exigences de l'industrie de l'aluminium. Malgré des améliorations certaines dans de nombreux cas, on est encore loin de la satisfaction totale attendue des utilisateurs. Ces derniers sont maintenant très conscients que de bonnes procédures d'utilisation des matériaux réfractaires influent beaucoup sur leur résistance à la corrosion.

Le présent projet vise à décrire certains mécanismes de corrosion des matériaux réfractaires en présence d'alliage d'aluminium et plus particulièrement, les effets des éléments d'alliage volatiles comme le zinc et le magnésium sur la corrosion des réfractaires. Afin de mieux décrire et comprendre la corrosion, les calculs thermochimiques sont utilisés en plus des expériences de corrosion. D'abord, la thermochimie est utilisée pour identifier et prévoir certaines réactions, ce qui est

ensuite confirmé ou invalidé par des expériences en laboratoire. Ensuite, les expériences sont modifiées afin de raffiner l'analyse en un processus itératif. Dans le présent travail, la thermodynamique est aussi utilisée pour interpréter certains résultats expérimentaux déjà mentionnés dans la littérature. Une fois que les mécanismes de corrosion seront bien compris, que les réactions de corrosion seront définies, il sera plus facile d'envisager des solutions aux problèmes de corrosion des réfractaires dans les alumineries.

CHAPITRE 1: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

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 (International organization for standardization, 2001). Les matériaux réfractaires peuvent être utilisés façonnés, comme les briques, ou non façonnés, comme les bétons. Ils sont principalement constitués d'oxydes (alumine, magnésie, silice) ou de carbure de silicium. Un seul type de matériaux réfractaires est abordé dans ce travail ; il s'agit des bétons à base d'alumine et de silice, qui sont typiquement utilisés dans l'industrie de l'aluminium pour le confinement des alliages liquides.

Tel que mentionné par Afshar et Allaire en 2000, ces bétons aluminosiliceux sont souvent employés dans l'industrie en raison de leur faible coût pour de bonnes propriétés thermomécaniques. Un béton est obtenu par mélange d'agrégats (75 µm – 8 mm) et de fines poudres réactives (0,14 µm – 75 µm) avec une quantité adaptée d'eau. Les agrégats peuvent être de différentes tailles et compositions alors que les poudres sont généralement des poudres d'alumine, de silice et de ciment alumine-chaux. La quantité d'eau ajoutée permet d'assurer une bonne coulabilité du béton ainsi qu'une mise en forme facile mais influence aussi les propriétés mécaniques : la présence d'eau va augmenter la porosité et donc diminuer la résistance mécanique du matériau. La règle empirique est que 1% (massique) d'eau ajouté au réfractaire lors de sa confection entraîne au moins 3% de porosité. Par exemple, un béton réalisé avec 5% d'eau aura au moins 15% de porosité, pour une porosité totale de 20 à 22%. Le béton est généralement mis en place directement dans le four et cuit pendant la montée en

température. Tout d'abord, à basse température (entre 100°C et 300°C) il y a décomposition des hydrates. Ensuite, la cuisson à haute température (typiquement 800°C ou 1200°C) 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 après cuisson. Lors du frittage il y a diminution des vides entre les particules et la pièce subit une diminution de volume. Deux phénomènes s'influencent : la perte des hydrates qui diminue les propriétés mécaniques et augmente la porosité en dégageant de la vapeur d'eau versus le frittage qui diminue la porosité et augmente les propriétés mécaniques. Enfin, généralement dans les bétons commerciaux, le frittage implique la formation d'une petite quantité de phase liquide vitreuse, habituellement riche en silice (Allaire, 2001).

Les propriétés d'un béton en service sont largement influencées par sa composition chimique, notamment sa résistance à la corrosion dans l'aluminium liquide. 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.

1.2 Fours de traitement de l'aluminium

Un four de traitement de l'aluminium peut être conceptualisé en trois zones comme le montre la Figure 1-1 (inspirée de Allaire, 2001 et Quesnel, Allaire et Afshar, 1998). 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.

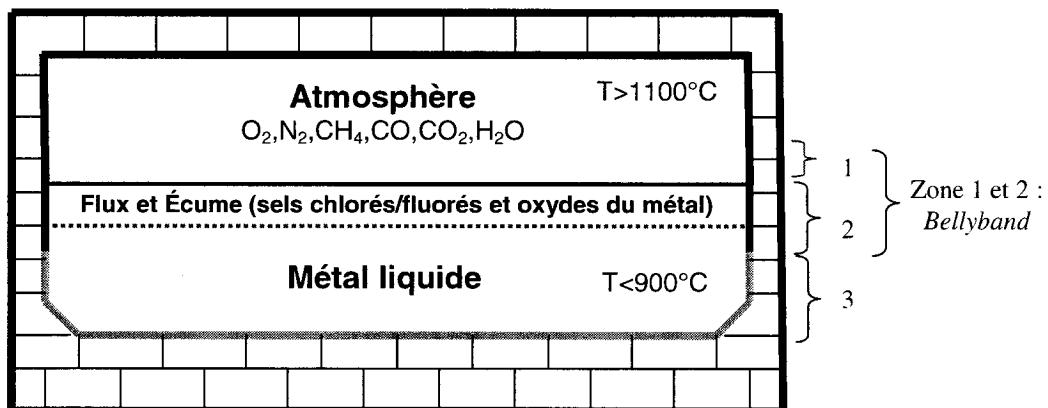


Figure 1-1 : Modélisation d'un four de traitement de l'aluminium

La région 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 *Bellyband*. Elle peut être partagée en deux parties, soit 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 ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) et peut être parfois en contact avec les oxydes formés à la surface, les sels et le métal fondu ($T = 850^{\circ}\text{C}$).

Tel que mentionné précédemment, la région *Bellyband* regroupe des conditions très spéciales. Un gradient thermique existe dans cette zone entre le métal (850°C) et l'atmosphère ($1100^{\circ}\text{C}-1400^{\circ}\text{C}$). 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. 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 (Allaire, 2001).

La zone 3 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 3 représente la zone complètement immergée. Dans les conditions immergées, le métal n'est pas en contact avec l'atmosphère.

Avant d'aborder la corrosion proprement dite des réfractaires, quelques notions doivent être définies plus précisément, notamment la pénétration du métal liquide dans les réfractaires.

1.3 Pénétration du métal liquide dans les pores des réfractaires

Le terme pénétration désigne le mécanisme physique (Rigaud, 2000, pp395-409) 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 et potentiellement d'une réaction d'oxydo-réduction. 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, liés à la nature du liquide, sont à distinguer : 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 1-2.

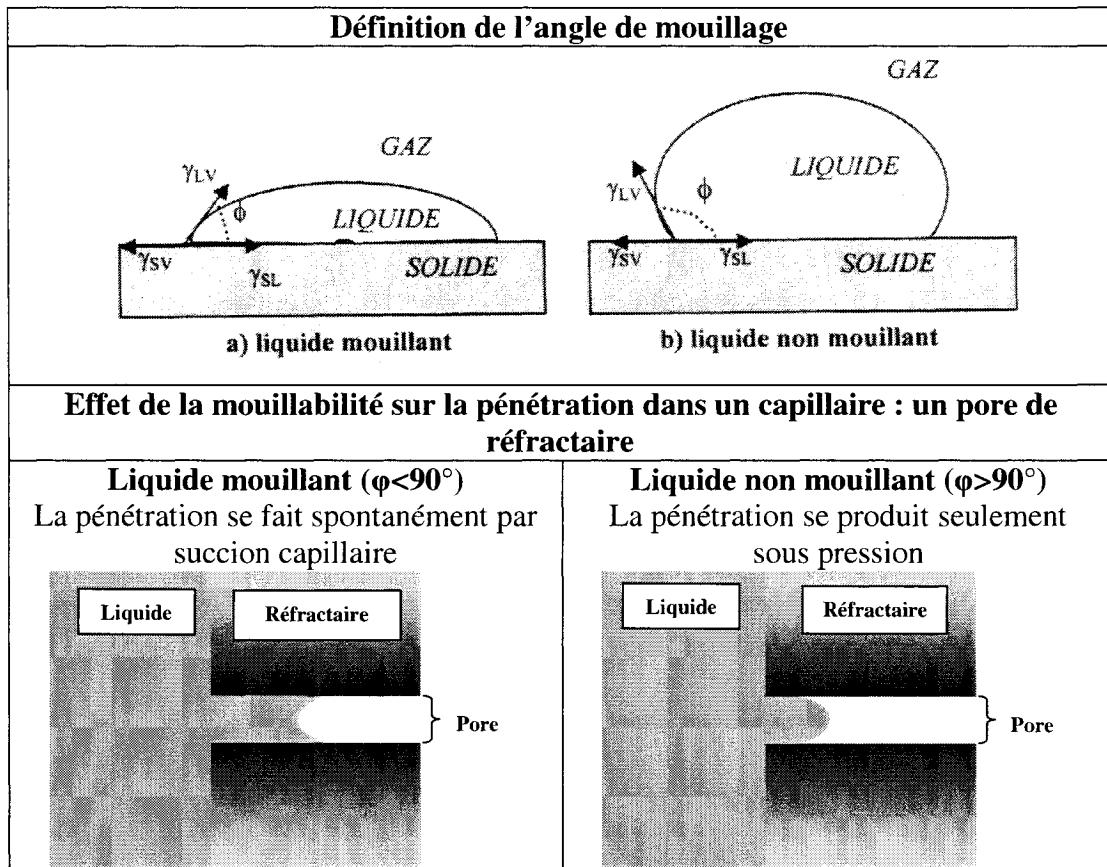


Figure 1-2 : Définition de l'angle de mouillage et son effet sur la pénétration dans un pore de réfractaire

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 la loi de Young (Équation 1-1)

$$\gamma_{LV}\cos(\phi) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

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'Équation 1-2, tirée de l'équation de Young (Équation 1-1) :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos \varphi}{R} \quad \text{Équation 1-2}$$

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 du liquide dans le capillaire de rayon R est régie par la loi de capillarité (Washburn, 1921), ou loi de Jurin, donnée par l'équation 1-3 :

$$l = \frac{2\gamma_{LV} \cos \varphi}{\rho g R} \quad \text{Équation 1-3}$$

Cette loi est fonction de la gravité (g) 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 (Weirauch, 1988) 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 (Weirauch, 1988 et Garcia-Cordovilla, Louis et Pamies, 1986). 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 (Newkirk, Urquart et Zwicker, 1986).

La présence de certains éléments d'alliage dans l'aluminium, notamment le magnésium (Weirauch, 1988 et Garcia-Cordovilla, Louis et Pamies, 1986) 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.

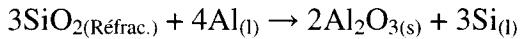
Dans la suite de ce travail, l'intérêt est porté vers la corrosion du réfractaire par l'alliage, les interactions chimiques entre l'alliage liquide et le réfractaire, ainsi que vers les réactions réfractaires/gaz, où les gaz sont essentiellement les vapeurs au-dessus des alliages d'aluminium liquides.

1.4 Corrosion par oxydoréduction

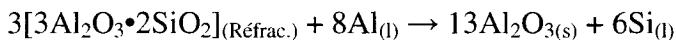
Selon plusieurs auteurs tel Afshar et Allaire, la corrosion du réfractaire se caractérise par un changement de microstructure (Afshar et Allaire, 2000). Une zone « affectée » peut différer d'une zone « saine » par un changement de couleur mais les microstructures de la matrice et des agrégats restent 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 liquide (Afshar et Allaire, 2000). Il semble que cette définition de la corrosion des réfractaires donnée par des auteurs comme Afshar et Allaire en 2000 pourra être légèrement modifiée, car elle semble exclure la corrosion due à la pénétration d'une phase gazeuse.

1.4.1 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 en 1953, est extrêmement rapide, notamment avec la silice ou la mullite, et donne le résultat suivant :



Réaction 1-1

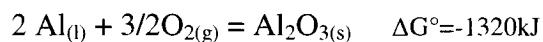


Réaction 1-2

Dans les Réactions 1-1 et 1-2, le silicium est indiqué comme étant en phase liquide, c'est le cas s'il est dissout dans l'aluminium, sinon à 850°C il est sous forme solide. La cinétique de réduction de la silice libre, quartz, cristobalite ou vitreuse par l'aluminium (Réaction 1-1) est très rapide alors que celle impliquant la mullite (Réaction 1-2) l'est

moins, sans toutefois être négligeable. Tous les oxydes contenant SiO₂, par exemple Ca₂SiO₄, Al₆Si₂O₁₃, MgSiO₃, etc., sont susceptibles à la corrosion par l'Al. Dans tous les cas, de l'alumine solide, dont la phase la plus stable est 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 (Gabis, 1995). L'Al liquide peut aussi directement réduire plusieurs impuretés présentes dans les réfractaires; par exemple Fe₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃ peuvent être réduits par l'Al liquide. Par contre, les oxydes de Zr ou de Ca ne peuvent pas être réduits par l'Al liquide (on verra à la *Section 1.6.1* que certains oxydes de Ca pourront être réduits à cause de la grande stabilité de Al₂Ca).

Une autre façon de voir la corrosion des oxydes qui constituent le réfractaire est de s'attarder à leur PO₂ d'équilibre. La Réaction 1-3 donne un exemple de la définition de PO₂.

**Réaction 1-3**

$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{\text{équilibre}})$ où R=8,314kJ/mol•K, T=température en Kelvin et

$$K_{equ} = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \times PO_2^{3/2}} \quad \text{où } a \text{ est l'activité. En supposant les activités de Al}_2\text{O}_3 \text{ et Al égales à 1 parce que assimilées à des substances pures et en posant la température égale à 850°C (1125K), le PO}_2 \text{ d'équilibre d'oxydation de l'aluminium est de } 1,15 \times 10^{-41} \text{ atm.}$$

Sachant qu'à 850°C le PO₂ d'équilibre dans l'aluminium liquide est d'environ 10⁻⁴¹ atm, tous les éléments ayant un PO₂ d'équilibre avec leurs oxydes supérieurs à 10⁻⁴¹ atm seront corrodés par le métal liquide. À la Figure 1-3, la stabilité de la silice dans un milieu réducteur est comparée à celle de l'alumine en fonction de la température.

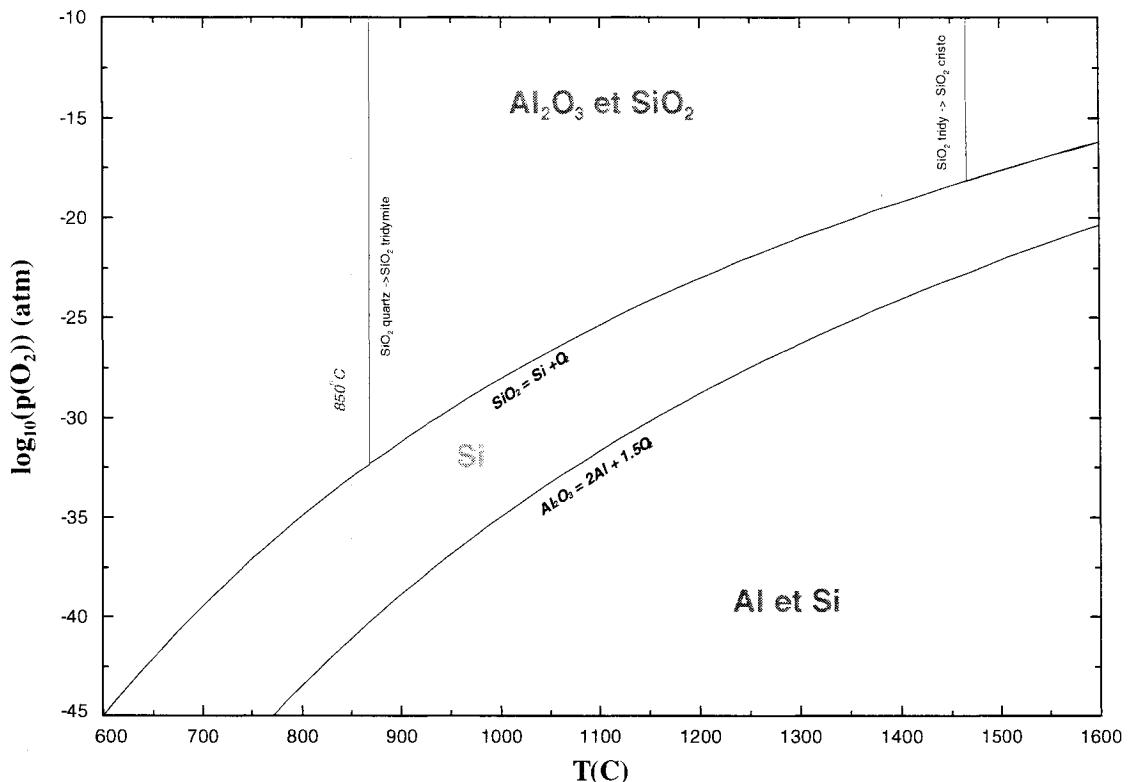


Figure 1-3 : Stabilité de SiO_2 et Al_2O_3 selon la température et le PO_2 , calculée à partir des données disponibles dans *FactSage*

1.4.2 Composition chimique du réfractaire

Sachant la réaction de réduction de la silice libre 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 en 1997 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 et Allaïre en 2000 et Richard et Emery 1997. La teneur en alumine d'un réfractaire, même si elle améliore la résistance à la corrosion, n'est donc pas le seul facteur dominant. La présence d'autres oxydes, contenant éventuellement des alcalins (Afshar et Allaïre, 2000), 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 : si le 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 (Rigaud, 2000, pp1165-1168).

1.4.3 Microstructure du réfractaire

À composition chimique équivalente, c'est-à-dire pour des teneurs en alumine et silice identiques, la nature des oxydes (mullite, corindon, silice libre cristalline ou vitreuse) peut influencer la résistance à la corrosion.

Ensuite, Richard et Emery (1997) ont corrodé et analysé des échantillons d'un même matériau. Ils montrent que toutes les phases contenant de la silice ont disparu. Qu'il s'agisse de silice libre ou de mullite, 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 Allaïre en 2000 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 (2000), 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.

1.4.4 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 en 2001, ainsi que des oxydes de terres rares (CeO_2 , La_2O_3), étudiés par O'Brien (1990) . 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 protégeraient ainsi la matrice mais n'auraient aucun effet sur les agrégats, qui eux, ne subissent généralement aucune transformation de phases (Afshar et Allaire, 2001). Toujours selon Afshar et Allaire (2001), 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 en 2001 ont permis d'en observer les effets. Le sulfate de baryum (BaSO_4) 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 ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, l'un est orthorhombique, l'autre monoclinique). 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. Puis, selon Afshar, Quesnel, Allahverdi et Allaire (1996) les fluorures de calcium et d'aluminium favoriseraient la formation de mullite pendant la cuisson à haute température. CaF_2 semble favoriser la formation de mullite tandis que BaSO_4 ne semble d'aucune utilité pour favoriser la mullitisation (Afshar, Quesnel, Allahverdi et Allaire, 1996). Toujours selon Afshar, Quesnel, Allahverdi et Allaire (1996), les fluorures de calcium (CaF_2) favorisent la formation d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), ce qui, comme le celsian, réduirait la silice libre. Cependant, la température de cuisson n'est pas sans avoir d'effet néfaste sur l'efficacité de ces agents anti-mouillants. Le BaSO_4 diminue la résistance à la corrosion lorsqu'il est fritté à plus de 1050°C, tandis que la résistance à la corrosion augmente avec la température de frittage dans le cas de CaF_2 . Albers et Baldo (2001) ont testé la résistance à la corrosion de réfractaires dans lesquels ils ont introduit directement des particules de celsian plutôt que du sulfate de baryum. Albers et Baldo (2001) ont observé une certaine augmentation de la résistance à la corrosion lorsque du celsian était ajouté au réfractaire. Ensuite, Afshar, Gaubert, Allaire (2003) a aussi démontré que l'ajout de BaSO_4 dans un réfractaire, fritté à une température inférieure à 1000°C et ne contenant aucune trace de silice, n'était d'aucune protection contre l'Al-5%Mg. Il faut que de la silice soit présente pour que le BaSO_4 améliore la résistance à l'Al-5%Mg.

1.4.5 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. A 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, Quesnel, Allahverdi et Allaire en 1996 et aussi de Dajoux en 2003, 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 (Afshar, Quesnel, Allahverdi et Allaire, 1996).

1.4.6 Influence de l'oxygène et de la température de test

D'après Afshar, Quesnel, Allahverdi et Allaire (1996), 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 libre du caisson 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 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.

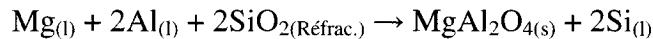
1.4.7 Influence des éléments d'alliage

1.4.7.1 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 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 Allaïre en 1996 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; 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 Allaïre (2000) comme étant une croissance interne de corindon. Selon Allaïre (2000), la présence de magnésium dans l'alliage liquide permet la formation d'une couche de spinelle $MgAl_2O_4$ suivant la réaction 1-4 fournie par Allaïre (2000):



Réaction 1-4

Cette réaction s'accompagne d'une diminution de volume qui crée des micros canaux 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 .

1.4.7.2 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 (1996), 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 en 1996 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.

1.4.7.3 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 (Douzy et Richard, 1974); 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. En présence d'air, des teneurs en zinc inférieures à 0,1, un faible ajout de magnésium peut contrer l'effet nocif du zinc. Toujours en présence d'air, des teneurs plus élevées en Zn amènent une forte réaction de corrosion.

1.5 Tests d'immersion

Le présent travail cherche à trouver des explications aux phénomènes de corrosion des réfractaires par les éléments d'alliage (Mg, Zn). Dans le cas de la corrosion de la zone 3 (Figure 1-1), c'est-à-dire dans les conditions complètement immergées, de nombreux tests ont été réalisés par Dajoux en 2003. Il est opportun de bien résumer l'essentiel des résultats de Dajoux (2003) car le présent travail est la suite logique de celui-ci; après avoir décrit le phénomène il faut essayer de le comprendre. Les recherches de Dajoux (2003) montrent que le silicium comme seul élément d'alliage n'aurait aucun effet sur la corrosion du réfractaire. Le magnésium favoriserait fortement la corrosion. 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 (Dajoux, 2003).

Le Tableau 1-1 donne la composition chimique des matériaux testés par Dajoux (2003). Il s'agit des mêmes compositions qui seront utilisés dans les travaux du présent travail. Les bétons réfractaires mentionnés au Tableau 1-1 sont des bétons commerciaux utilisés dans l'industrie de l'aluminium. Les fabricants de ces bétons peuvent être l'une ou l'autre des compagnies suivantes : RHI ou Lafarge.

Tableau 1-1 : Compositions chimiques des matériaux réfractaires utilisés par Dajoux (2003) ainsi que dans le présent travail

	SiO₂ %poids	Al₂O₃ %poids	Fe₂O₃ %poids	CaO %poids	TiO₂ %poids	Autres %poids	Agents anti-mouillants
C-8090-4	11	79	1	1	2	>5 (BaO=~3,5)	BaSO ₄
C-7080-5	14	78	1	4	1,5	>1	CaF ₂
C-6070-3	30	57	1	1,5	1,5	>8 (ZrO ₂ =~3,5)	BaSO ₄
C-4060-2	48	43	>1	>5	1,5	>1	CaF ₂

Le Tableau 1-2 résume les résultats expérimentaux de Dajoux (2003) :

Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des tests effectués par Dajoux (2003)

Alliage	Matériaux	Température de cuisson (°C)	Note*
			1-fort 6-faible
Al-13%Si	C-8090-4	815	1
		1200	1
	C-7080-5	815	1
		1200	1
	C-6070-3	815	1
		1200	1
	C-4060-2	815	1
		1200	1
Al-5%Mg	C-8090-4	815	2
		1200	6
	C-7080-5	815	3
		1200	4
	C-6070-3	815	2
		1200	4
	C-4060-2	815	2
		1200	4
Al-5,5%Zn	C-8090-4	815	1
		1200	2
	C-7080-5	815	1
		1200	2
	C-6070-3	815	1
		1200	1
	C-4060-2	815	1
		1200	1
Al-7075	C-8090-4	815	2
		1200	3
	C-7080-5	815	2
		1200	3
	C-6070-3	815	2
		1200	4
	C-4060-2	815	2
		1200	4

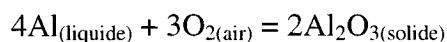
*État de la résistance à la corrosion, i.e. plus le chiffre est grand et plus le matériau est détérioré après le test. Par exemple, la note 6 représente un réfractaire complètement détruit par la corrosion à la fin du test, ne possédant plus d'intégrité physique. La note 1 est accordée aux réfractaires qui demeurent inchangés suite à l'immersion donc avec une forte résistance à la corrosion.

Les tests de Dajoux présentés au Tableau 1-2 sont des tests d'immersion complète où un morceau de réfractaire de 20 cm³ est plongé pendant 4 jours (96 heures) dans 2 kg de métal liquide à 850°C.

Dajoux (2003) a démontré que la présence de silicium comme élément d'alliage dans l'aluminium n'amenait pas davantage de corrosion. La présence de Mg rend l'alliage plus agressif ainsi que le Zn lorsqu'il est couplé au Mg. Enfin, le Tableau 1-2 montre aussi que la température de frittage 1200°C rend les réfractaires commerciaux plus sensibles à la corrosion.

1.6 Oxydation du métal (corindonage)

L’oxydation directe du métal dans les zones 1 et 2 du four (voir Figure 1-1) est un problème important pour l’industrie de l’aluminium. La formation d’un composé Al/Al₂O₃ très dur qui s’accroche aux réfractaires se produit parfois, ce qui entraîne souvent un remplacement des matériaux réfractaires. Le mécanisme d’oxydation peut être décrit simplement par la Réaction 1-5.



Réaction 1-5

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. Il y a donc deux cas : le corindonage externe ou interne. 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, elle n’est plus protectrice et l’oxydation peut devenir catastrophique.

Pour les alliages contenant du Mg, le mécanisme d’oxydation basé sur le procédé DIMOX de Lanxide Corporation est celui qui est généralement accepté pour décrire la formation du corindon à la ligne de métal des fours de maintien. Antolin, Nagelberg et Creber (1992) résument ce mécanisme en quatre étapes.

La surface de l’alliage fondu commence par s’oxyder rapidement vers 850°C, pendant la montée en température, pour former une couche double irrégulière, composée de spinelle MgAl₂O₄ 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 couche MgO/métal/MgAl₂O₄. Enfin, des nodules de composites germent à la surface de l'oxyde et coalescent en formant une couche continue de spinelle MgAl₂O₄ près de l'alliage et d'alumine près de l'interface avec l'atmosphère. Ils en donnent une description plus précise dans la deuxième partie de leur article (Nagelber, Antolin et Urquart, 1992).

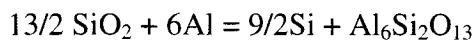
Cependant, comme dans le présent travail, on s'attarde surtout aux conditions de corrosion immergées dans lesquelles il y a très peu d'oxygène. Le corindonage n'est pas une cause importante de la destruction des réfractaires et est donc très peu abordé dans ce travail.

1.7 Principes des calculs thermodynamiques

Tel que mentionné, le présent travail utilise la thermodynamique comme un outil additionnel pour arriver à comprendre les phénomènes de corrosion des réfractaires. Il convient donc de rappeler certains principes thermochimiques sur lesquels reposent la présente étude.

La thermodynamique ne considère pas les contraintes cinétiques des réactions mais elle donne plutôt les limites ultimes d'un procédé. Si une réaction est thermodynamiquement impossible, il n'est pas nécessaire de s'attarder à la cinétique puisqu'elle ne se produira jamais; la condition énergétique est la première condition à vérifier. Cependant, il faut demeurer conscient que des phases métastables peuvent exister, et qu'elles ne sont pas prévues par la thermodynamique. Par contre, si une réaction est thermodynamiquement favorisée, il faut alors vérifier par des expériences si elle est cinétiquement viable. Enfin, la thermodynamique donne une idée des phases qu'il est possible de retrouver, suite à une corrosion par exemple, et facilite les recherches.

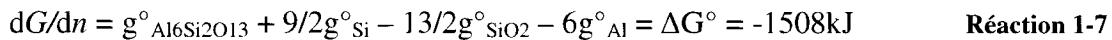
Selon Pelton (2001), une étude thermodynamique consiste à minimiser l'énergie de Gibbs d'un système chimique dans le but de trouver les phases présentent à l'équilibre. Par exemple, Pelton (2001) considère la formation de la mullite, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ à partir de la réaction d'oxydoréduction :



Réaction 1-6

Si la réaction amène la formation de dn moles de mullite alors la stoechiométrie de la réaction suggère : $dn_{\text{Si}} = 9/2dn$, $dn_{\text{Al}} = -6dn$, $dn_{\text{SiO}_2} = -13/2dn$. Sachant que les quatre substances sont totalement immiscibles à 1000°C, on considère uniquement l'énergie

de Gibbs molaire standard G° . La variation de l'énergie de Gibbs du système chimique sera donc :



où ΔG° est la variation de l'énergie de Gibbs de la Réaction 1-6 à 1000°C. Si $\Delta G^\circ < 0$, la formation de la mullite amène une diminution de l'énergie de Gibbs, la réaction se produit alors spontanément vers la droite pour minimiser G total du système.

Au cours des dernières années, les développements de modèles représentant les solutions, de méthodes numériques et de logiciels informatiques ont permis d'appliquer la thermodynamique à l'analyse des diagrammes de phases. L'optimisation des systèmes chimiques (binaires ou multicomposants) se fait grâce à l'utilisation de modèles thermodynamiques couplés à la minimisation de l'énergie de Gibbs du système. Cette technique est intégrée dans quelques logiciels développés à travers le monde. Ces différents logiciels et leurs banques de données sont les suivants : ExTHERM (Tomiska, 2002), MALT (YokokawaShigeru et Matsumoto, 2002), Thermosuite (Cheynet, Chevalier et Fischer, 2002), PANDAT (Chen, Daniel, Zhang, Chang, Yan, Xie et Schmid-Fetzer, 2002), FactSage (Bale, Chartrand, Degterov, Eriksson, Hack, Ben Mahfoud, Melançon, Pelton et Petersen, 2002), MTData (Davies, Dinsdale, Gisby, Robinson et Martin, 2002) et ThermoCalc & DICTRA (Andersson, Helander, Höglund, Shi et Sundman, 2002). **FactSage** (Bale et associés, 2002), développé au centre de recherche en calculs thermochimiques (CRCT) ([En ligne]. <http://www.factsage.com> (page consultée le 25 mai 2005)), est utilisé dans le présent projet. Il s'agit d'un logiciel basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs pour connaître les phases stables en présence pour une composition, température et pression du système. **FactSage** permet la réalisation de presque tout ce qui concerne les calculs thermodynamiques. En effet, on y retrouve des logiciels de graphisme et de calcul, permettant de connaître les conditions d'équilibre, les phases en présence, les

propriétés thermodynamiques d'éléments purs, de composés et de solutions, de même qu'une multitude d'informations reliées aux réactions chimiques entre ceux-ci.

Il faut cependant ajouter que toutes ces informations sont calculées à l'aide de bases de données de paramètres de modèles thermodynamiques. Ces bases de données de paramètres de modèles thermodynamiques qui existent présentement proviennent d'évaluations faites au CRCT, de compilations internationales tels JANAF (Chase, Davis, Downey, Frurip, McDonald et Syverud, 1985) ou Barin en 1989 ou de regroupements scientifiques tels SGTE (Scientific group thermodata europe, 2005) et COST-507 (1998).

La Figure 1-4 montre un exemple simple de calcul réalisé avec le module de minimisation de l'énergie de Gibbs du système **FactSage**. D'abord, des réactifs sont entrés, dans ce cas 1g de SiO₂ et 100g d'Al (Figure 1-4a). Ensuite, les phases potentiellement stables sont sélectionnées (Figure 1-4b) et les conditions du système sont fixées, soit la température et la pression totale. Enfin, le logiciel trouve la combinaison de phases qui minimise l'énergie de Gibbs du système en respectant le bilan de masse (Figure 1-4c). Les solutions, comme dans cet exemple le liquide riche en aluminium, sont modélisées avec des modèles de solutions thermodynamiques dont les paramètres sont mémorisés dans les bases de données du logiciel. La Figure 1-4c montre que l'équilibre calculé entre 1g de SiO₂ et 100g d'Al génère 99,9g d'une solution liquide composée à 99,5% d'Al, 0,5% de Si et avec des traces d'oxygène dissous. Il y a aussi formation de 1,1g d'Al₂O₃. Le bilan de masse est respecté, car il y a 101g de matière au début et à la fin du calcul.

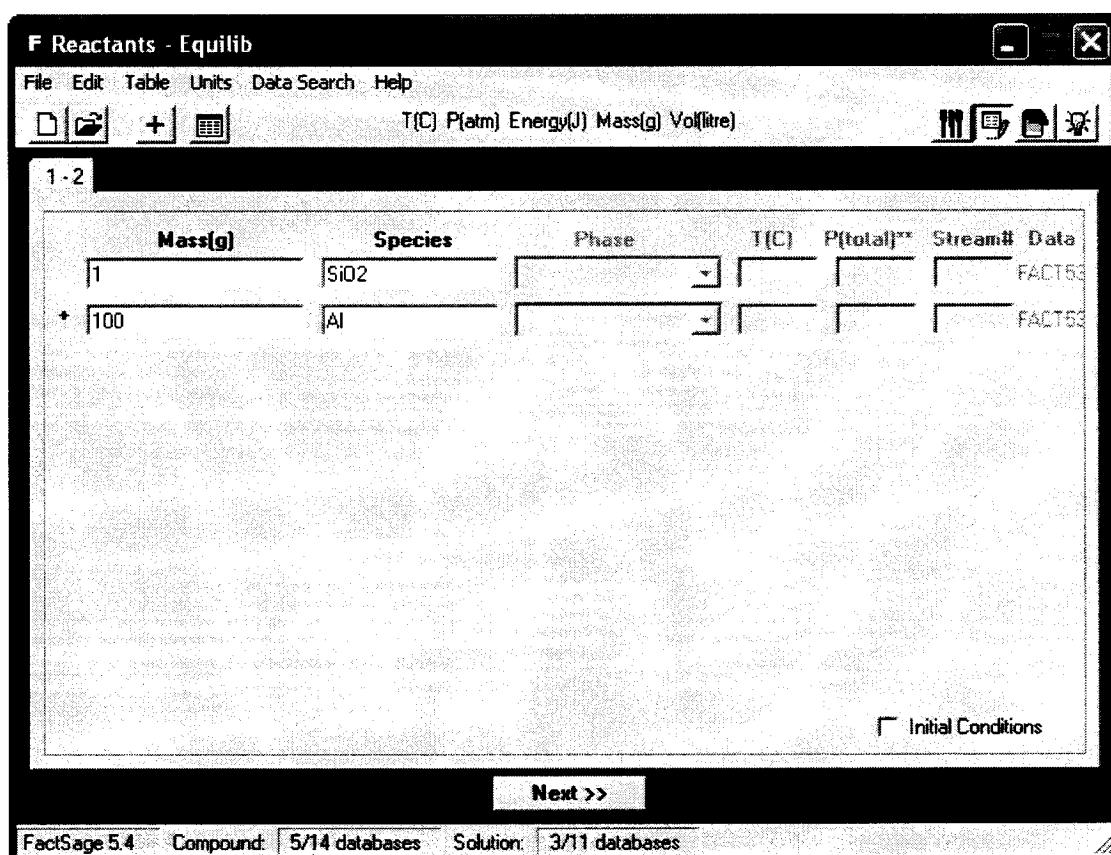


Figure 1-4a : Entrée des réactifs dans le module de minimisation de l'énergie de Gibbs dans le logiciel *FactSage*

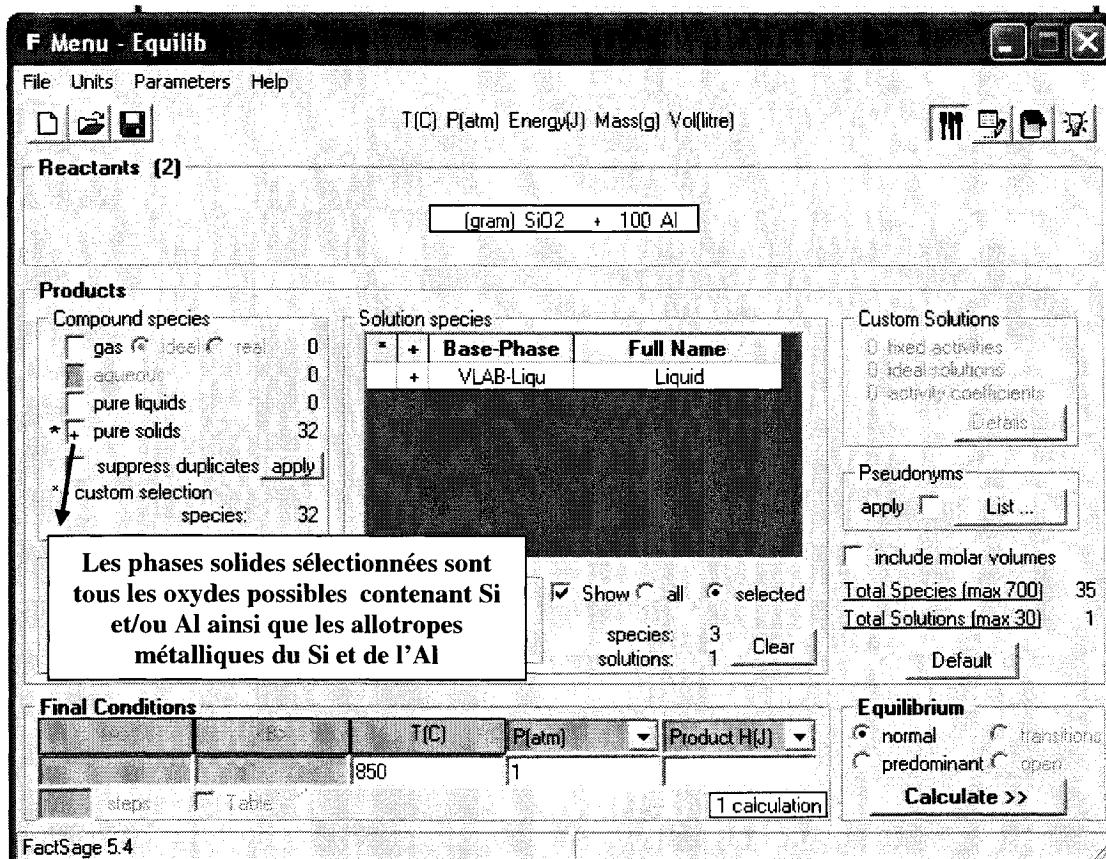
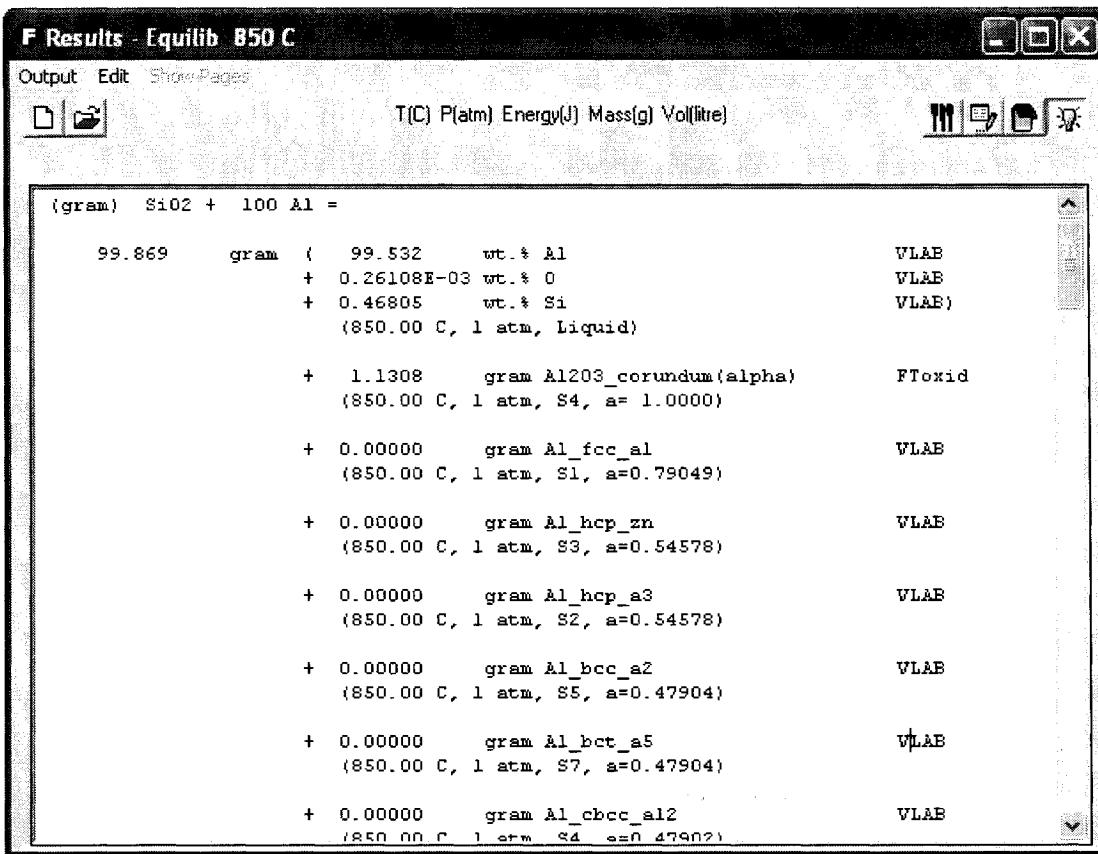


Figure 1-4b : Sélection des phases possiblement présentes à l'équilibre et entrée des conditions finales d'équilibre



The screenshot shows the FactSage software interface with the title bar "F Results - Equilib 850 C". The menu bar includes "Output", "Edit", and "Show Pages". Below the menu is a toolbar with icons for file operations. The main window displays a chemical reaction equation: "(gram) SiO₂ + 100 Al =". Following this, a list of components and their properties is shown:

```

(gram) SiO2 + 100 Al =
  99.869   gram ( 99.532    wt.% Al
                  + 0.26108E-03 wt.% O
                  + 0.46805    wt.% Si
                  (850.00 C, 1 atm, Liquid)
  + 1.1308     gram Al2O3_corundum(alpha) FToxid
                  (850.00 C, 1 atm, S4, a= 1.0000)
  + 0.00000    gram Al_fcc_al VLAB
                  (850.00 C, 1 atm, S1, a=0.79049)
  + 0.00000    gram Al_hcp_zn VLAB
                  (850.00 C, 1 atm, S3, a=0.54578)
  + 0.00000    gram Al_hcp_a3 VLAB
                  (850.00 C, 1 atm, S2, a=0.54578)
  + 0.00000    gram Al_bcc_a2 VLAB
                  (850.00 C, 1 atm, S5, a=0.47904)
  + 0.00000    gram Al_bct_a5 VLAB
                  (850.00 C, 1 atm, S7, a=0.47904)
  + 0.00000    gram Al_cbcc_al2 VLAB
                  (850.00 C, 1 atm, S4, a=0.47904)

```

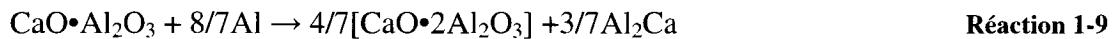
Figure 1-4c : Résultat du calcul suite à la minimisation de l'énergie de Gibbs obtenu dans le logiciel *FactSage*

1.7.1 Bases de données utilisées

Dans le présent travail, pour tous les oxydes, les composés purs ou les solutions, c'est la base de données [FToxid] ([En ligne]. <http://www.factsage.com> (page consultée le 25 mai 2005)), mise à jour en 2004, qui est utilisée. Lors de calculs avec une solution liquide de métal pouvant contenir Al/Mg/Zn/Ca/Ba/Ti/Fe/O, c'est la base de donnée [VLAB] ([En ligne]. <http://www.factsage.com> (page consultée le 25 mai 2005)), mise à jour en 2005, qui est utilisée. Enfin, pour des calculs avec une solution en phase gazeuse, le gaz est toujours considéré idéal et les paramètres des éléments sous phase gazeuse proviennent de la base de données [FACT53] ([En ligne]. <http://www.factsage.com> (page consultée le 25 mai 2005)), mise à jour en 2004.

1.7.2 Calculs thermodynamique appliquée aux réfractaires

Bien que de nombreux auteurs aient indirectement déjà eu recours aux calculs thermochimiques pour expliquer certaines réactions de corrosion des réfractaires, Siljan fut le premier en 2002 à publier une étude thermodynamique approfondie. Ce faisant, il a entre autre démontré que l'aluminium a la capacité de réduire des oxydes thermodynamiquement stables en passant par la formation de certaines phases intermétalliques. Siljan et associés (2005) affirment ainsi que la chaux (CaO), qui constitue une bonne partie du ciment réfractaire (les fines particules : la matrice), peut être réduit par l'aluminium liquide selon les réactions 1-8 et 1-9 :



Les Réactions 1-8 et 1-9 sont extraites directement de la référence Siljan, Rian, Solheim, Grande et Sconing, 2002 et sont présentées comme telles, c'est-à-dire non balancées comme dans la publication de Siljan et associés (2002). Il était déjà connu que la chaux amenait la formation d'eutectiques ternaires de basse température avec les composants des réfractaires (Al_2O_3 et SiO_2). Cependant, il n'était jamais mentionné dans la littérature que les oxydes de calcium pouvaient être réduits par l'Al.

Siljan, Rian, Solheim, Grande et Sconing (2002) ont basé leur étude thermodynamique sur les données du groupe MTData. Dans sa publication de 2002, Siljan et associés présentent le diagramme ternaire (Figure 1-5) suivant :

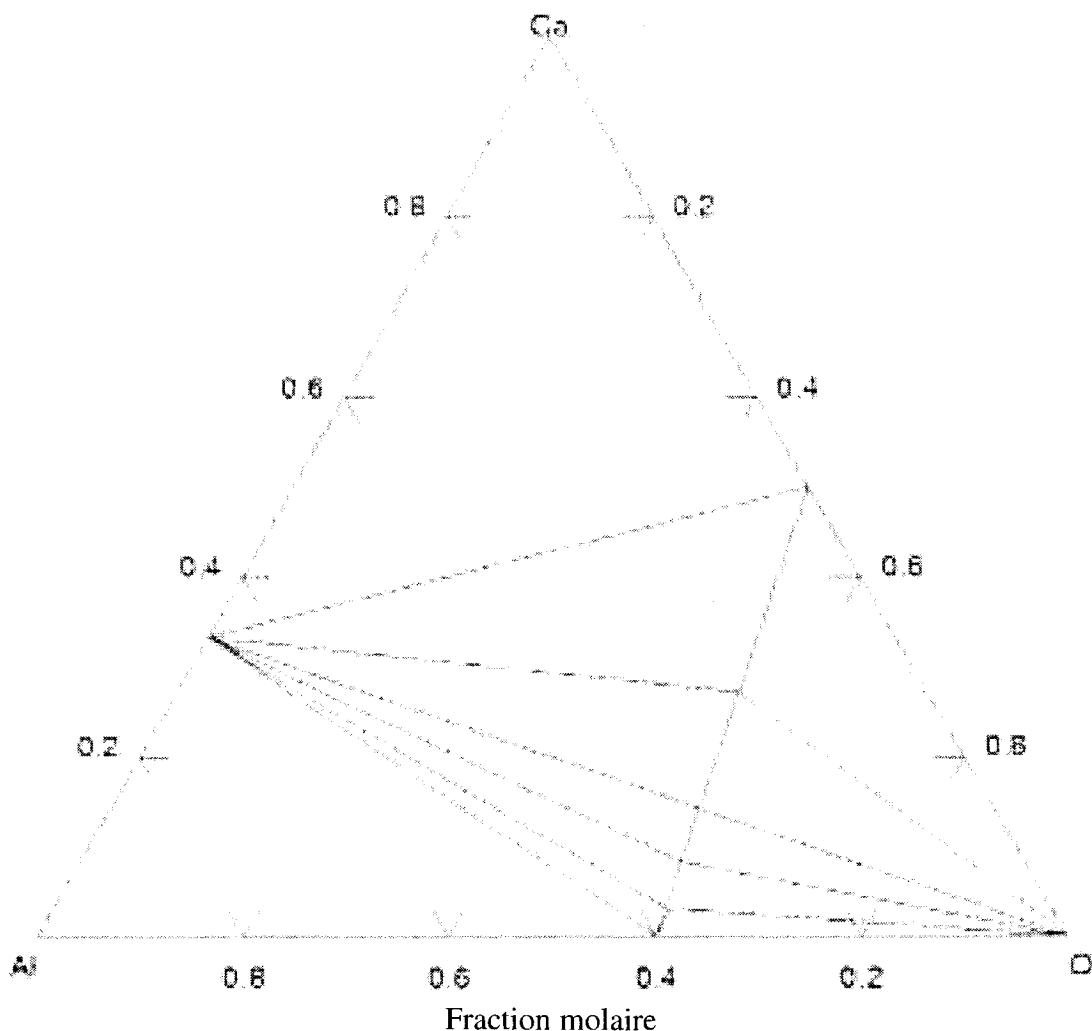


Figure 1-5 : Diagramme de phase Ca-Al-O calculé à 800°C à l'aide des données de MTData, tiré de la publication de Siljan et associés (2002)

Il est possible de vérifier les affirmations de Siljan, Rian, Solheim, Grande et Sconing (2002) en calculant le diagramme d'équilibre ternaire Al-Ca-O (voir Figure 1-6), en utilisant les plus récentes bases de données de *FactSage* ([En ligne]. <http://www.factsage.com> (page consultée le 25 mai 2005)). Le diagramme ternaire calculé avec les données de *FactSage* révèle dès le premier coup d'œil quelques différences avec celui de Siljan et associés (2002) (Figure 1-5 vs Figure 1-6). Par

conséquent, il serait possible de faire de nouvelles interprétations à partir de ce nouveau calcul.

La Figure 1-5, comme la Figure 1-6, montre qu'il existe de nombreux oxydes aluminium-calcium qui sont thermodynamiquement plus stables que la chaux à 800°C. La Figure 1-6 confirme ce que Siljan affirme dans son article, c'est-à-dire qu'il est possible que l'Al réduise le CaO parce que l'intermétallique Al_2Ca est très stable. Cependant, sur la Figure 1-6, les oxydes aluminium-calcium sont davantage stabilisés que ceux de la Figure 1-5.

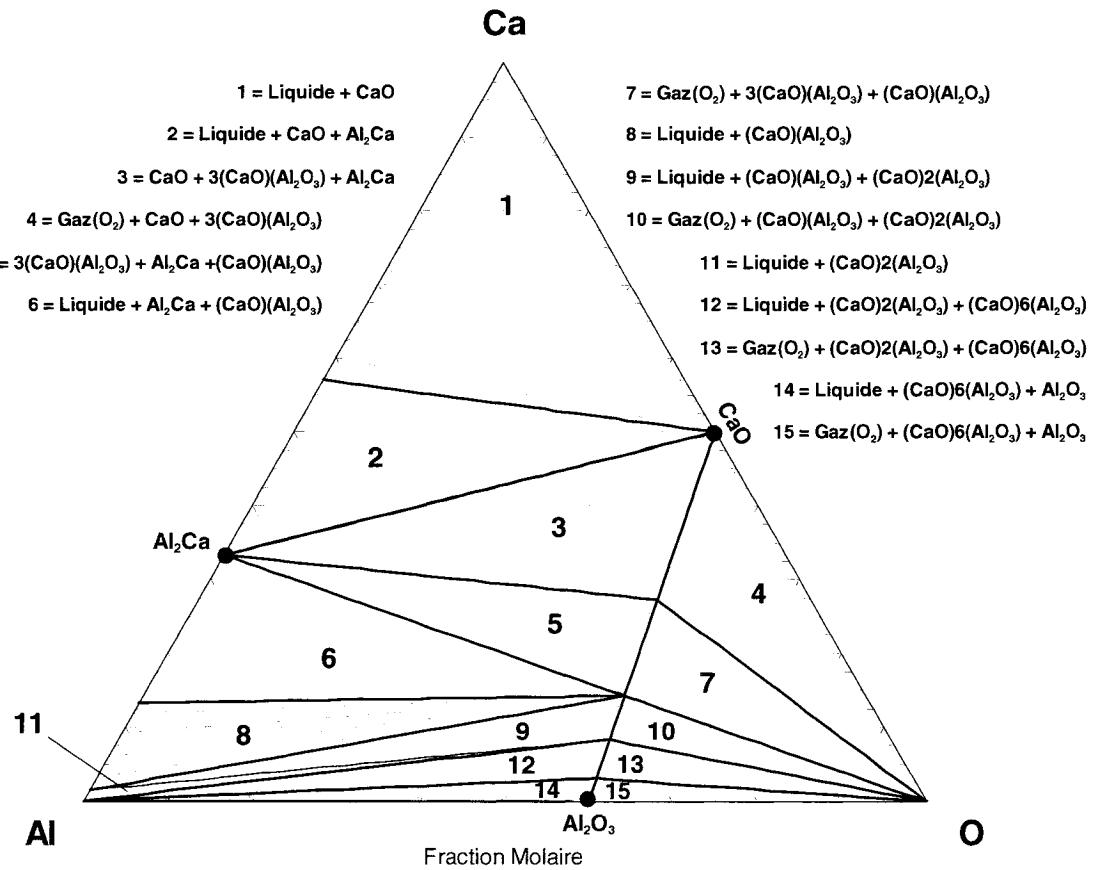


Figure 1-6 : Diagramme de phase Ca-Al-O calculé à 800°C et $P_{\text{totale}}=1 \text{ atm}$ à l'aide des données de FactSage

1.7.3 Analyse de la détérioration du ciment des réfractaires (CaO et $x\text{CaO}\bullet y\text{Al}_2\text{O}_3$)

Dans cette partie, l'analyse débutée par Siljan, Rian, Solheim, Grande et Sconing (2002) est poussée plus loin. Le ciment des réfractaires peut être composés de CaO et de composés $x\text{CaO}\bullet y\text{Al}_2\text{O}_3$. Le ciment des réfractaires peut contenir à l'origine les composés montrés au Tableau 1-3, les ciments contiennent habituellement peu de CaO non lié à l'alumine. Le Tableau 1-3 montre les composés possiblement formés entre la chaux et l'alumine.

Tableau 1-3 : Composés (alumine/chaux) possibles du ciment des matériaux réfractaires

CaO
$3\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{CaO}\bullet 2\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{CaO}\bullet 6\text{Al}_2\text{O}_3$

Avec *FactSage* il est possible de tracer les diagrammes de la Figure 1-7. Ces graphiques représentent l'attaque des composés du ciment des réfractaires par l'Al liquide. La Figure 1-7a montre qu'il se forme différents produits de corrosion selon le ratio Al/CaO. Ces différents produits ont des volumes différents qui pourront faire fissurer le réfractaire. Les graphiques de la Figure 1-7 sont calculés à 800°C.

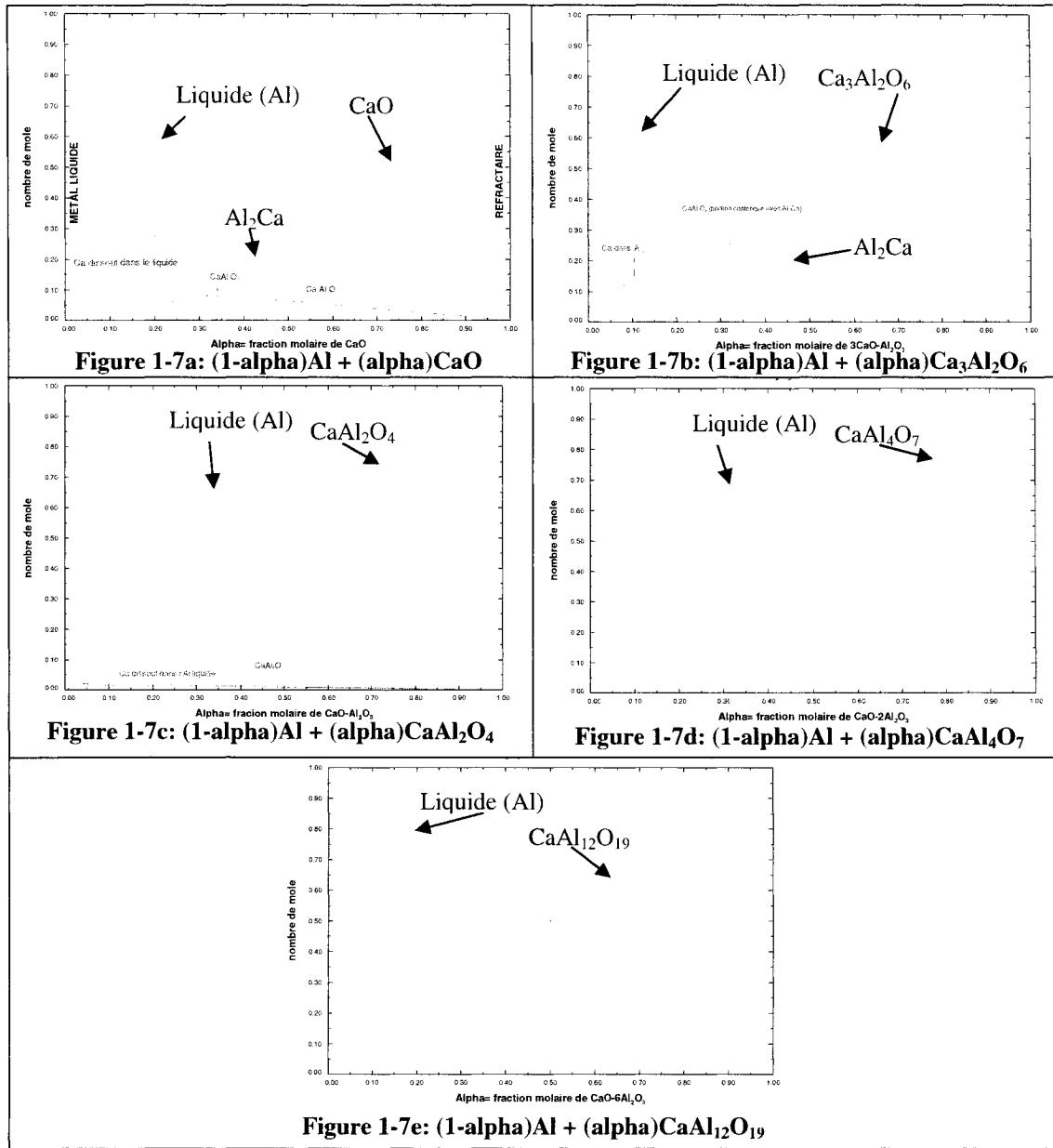


Figure 1-7 : Formation de différents produits de corrosion, calculé à 800°C et P_{totale}=1 atm

La Figure 1-7a montre que les produits de corrosion, lorsque de l'Al liquide réagit avec de la chaux, sont $\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$ et Al_2Ca . La Figure 1-7a simule très bien l'arrivée de l'Al liquide sur une portion de réfractaire contenant de la chaux. D'abord, l'Al transforme le CaO en $\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$ et Al_2Ca , puis l'Al continue d'arriver sur les produits de corrosion et forme toujours du Al_2Ca mais cette fois avec du $3\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$. En somme, lorsque le système est en excès de CaO il forme $3\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$ et Al_2Ca et quand il est en excès d'Al liquide, il forme $\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$ et Al_2Ca . Il est possible de répéter les mêmes graphiques pour chacun des composés $x\text{CaO}\bullet y\text{Al}_2\text{O}_3$ contenus originellement dans le ciment du réfractaire. Les diagrammes b), c), d) et e) sont obtenus.

À partir de la Figure 1-7, il est possible de remarquer que certains ciments sont plus sujets à la corrosion par l'Al que d'autres. Les ciments qui contiennent majoritairement du $\text{CaO}\bullet 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ou du $\text{CaO}\bullet 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ne semblent pas réagir avec l'Al liquide à 800°C. En effet, les Figures 1-7d et 1-7e ne montrent la formation d'aucun nouveau produit lorsque l'Al est en contact avec ces ciments. Par contre, le CaO et le $3\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$ semblent être très corrodés par l'Al, ils réagissent en grande quantité pour former de l' Al_2Ca . Enfin, le $\text{CaO}\bullet\text{Al}_2\text{O}_3$ semble réagir légèrement avec l'Al, car il forme une petite quantité de $\text{CaO}\bullet 2\text{Al}_2\text{O}_3$ en plus de dissoudre une petite quantité de Ca dans l'Al liquide.

Le Tableau 1-4 résume l'interprétation des calculs réalisés à la Figure 1-7.

Tableau 1-4 : Corrosion attendue selon les calculs thermodynamiques réalisés avec *FactSage* à 800°C pour les différents ciments utilisés dans les matériaux réfractaires

Composé contenu dans le ciment	$\frac{CaO}{Al_2O_3 + CaO}$ Ratio molaire	Corrosion prévue par les calculs thermodynamiques de <i>FactSage</i> (Figure 1-7)
CaO	1	Corrosion importante
$3CaO \bullet Al_2O_3$	0,75	Corrosion importante
$CaO \bullet Al_2O_3$	0,50	Corrosion très mineure
$CaO \bullet 2Al_2O_3$	0,33	Pas de corrosion
$CaO \bullet 6Al_2O_3$	0,14	Pas de corrosion

Bien sûr, plus le ciment est riche en alumine et plus il résiste à la corrosion. Cependant, cette étude révèle l'importance de la composition minéralogique. Il est possible d'émettre l'hypothèse que deux ciments peuvent avoir la même composition chimique, par exemple 33%CaO et 66% Al_2O_3 , mais dans le premier ciment la minéralogie est CaO et $CaO \bullet 6Al_2O_3$ tandis que dans le deuxième, la chaux et l'alumine sont uniquement sous forme de $CaO \bullet 2Al_2O_3$. La portion CaO du premier ciment sera sujette à une importante corrosion, tandis que le deuxième ciment résistera très bien à la corrosion. Pourtant, ces deux ciments avaient le même ratio CaO/ Al_2O_3 . Dans les faits, la minéralogie des ciments est assez bien contrôlée, mais cette étude hypothétique soulève aussi le phénomène des ratios locaux et des ratios globaux, c'est-à-dire que globalement un réfractaire peut contenir seulement 10% de CaO mais ce 10% pourrait être très concentré dans un endroit très précis du réfractaire et à cette endroit bien précis il pourrait s'initier une corrosion par « piqûre ».

Il s'agit ici d'un exemple intéressant d'une application des développements thermodynamiques à la compréhension des mécanismes de détérioration des réfractaires. En effet, une bonne définition des propriétés thermodynamiques (fonction d'énergie de Gibbs) du composé Al_2Ca était ici primordiale. Il faut retenir que la qualité des données thermodynamiques utilisées est très importante pour une étude comme celle-ci.

CHAPITRE 2 : HYPOTHÈSES DE TRAVAIL

2.1 Vides à combler dans la connaissance

À la suite du *Chapitre 1 : Revue bibliographique*, il est possible de constater les limites des connaissances scientifiques qui ont trait à la corrosion des réfractaires aluminosiliceux face aux alliages d'aluminium. D'abord, la thermochimie utilisée systématiquement comme outil à la compréhension des mécanismes de corrosion des réfractaires n'a jamais été répertoriée. Ensuite, il est démontré expérimentalement que le Mg et le Zn sont les éléments d'alliage qui amènent le plus de corrosion. Le Zn non accompagné de Mg dans l'aluminium ne semble pas générer plus de corrosion; c'est la combinaison des deux qui semble néfaste dans des tests complètement immersés. De plus, le rôle du zinc dans les mécanismes de corrosion n'est pas très clair, il pourrait dépendre des conditions de pression partielle d'oxygène. Que ce soit en phase liquide ou gazeuse, l'effet du Zn seul et du Zn combiné au Mg ne semble pas très bien connu dans la littérature. Puis, tel que mentionné au *Chapitre 1*, le rôle du Mg en solution liquide est mieux documenté, mais son influence sous forme de vapeurs a été très peu étudiée et comprise. L'étude plus approfondie des réactions solide/gaz est une contribution nouvelle propre au présent travail.

Enfin, on ne retrouve pas dans la littérature de publications portant sur l'influence des éléments d'alliage Mg et Zn sur les agents anti-mouillants tels BaSO₄ et CaF₂. En effet, la revue bibliographique (voir *Section 1.4.4*) suggère qu'il existerait surtout entre le Mg et BaSO₄ certaines interactions. Un des objectifs du présent travail est par conséquent de vérifier les effets du Zn et du Mg et particulièrement de leurs vapeurs sur les agents anti-mouillants.

2.2 Hypothèses

Ce travail cherche à mieux comprendre les mécanismes et l'influence sur la corrosion du Mg et du Zn comme éléments d'alliage dans l'aluminium, en utilisant une combinaison de l'approche expérimentale et des calculs thermodynamiques. L'étude de l'influence des éléments d'alliage corrosifs sur la détérioration des réfractaires peut être divisée selon le schéma de principe de la Figure 2-1. En effet, la Figure 2-1 représente la façon dont est abordée le problème de la corrosion dans le présent travail.

Influence des éléments d'alliage sur la corrosion			
Réactions réfractaire/gaz	Réactions réfractaire/liquide		
PO₂↓ Corrosion dans le cas complètement immergé	PO₂↑ Corrosion à la ligne de métal	PO₂↓ Corrosion dans le cas complètement immergé	PO₂↑ Corrosion à la ligne de métal
Effets du Zn et du Mg sur les constituants des réfractaires SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ...			
Effets du Zn et du Mg sur les additifs CaF ₂ et BaSO ₄	Effets du Zn et du Mg sur les additifs CaF ₂ et BaSO ₄		

Figure 2-1 : Schéma de principes, façon d'aborder la corrosion dans le présent travail

La Figure 2-1, postule que l'alliage métallique peut attaquer le réfractaire sous deux phases réactives, soit l'alliage liquide et ses vapeurs. D'abord, les réactions réfractaire/gaz et réfractaire/liquide sont abordées aux *Chapitres 4 et 5*. Le *Chapitre 6* traite de l'effet des vapeurs de Mg et de Zn sur les agents anti-mouillants tels CaF₂ et BaSO₄ employés dans les réfractaires commerciaux. Une des hypothèses du présent travail est de supposer que les vapeurs, au lieu de l'alliage liquide, sont les premières à entrer en contact avec les réfractaires. Les gaz étant beaucoup plus mobiles que l'alliage d'aluminium liquide, ils devraient prioritairement pénétrer les réfractaires et possiblement réagir avec celui-ci. Ensuite, le liquide pourra réagir avec les produits des

réactions réfractaire/gaz. Par conséquent, les réactions réfractaires/gaz semblent être la première étape du mécanisme de corrosion des réfractaires. La cinétique des réactions solide/gaz est aussi beaucoup plus rapide que celle des réactions solide/liquide. C'est pour ces raisons que les interactions réfractaire/gaz occupent une place importante dans ce travail et sont étudiées en premier et indépendamment.

Ensuite, il a été postulé que chaque type de réactions se divise en deux cas de corrosion : le cas immergé et le cas non immergé. Le cas immergé représente la corrosion du plancher et des murs du fond du four de maintien, il s'agit de la zone 3 sur la Figure 1-1. Dans les conditions d'immersion totale, la pression partielle d'oxygène est extrêmement basse. Dans ces conditions, il est supposé qu'aucun apport d'oxygène de l'atmosphère extérieur du four, les atomes d'oxygène proviennent uniquement des oxydes qui composent les réfractaires et de l'air emprisonné dans les pores. Par contre, dans le cas non immergé, qui représente les zones 1 et 2 de la Figure 1-1 (*Bellyband*), il y a de l'oxygène provenant de l'atmosphère (de l'air ambiant) qui peut entrer dans les réactions de corrosion.

Enfin, dans tous les cas, seulement les effets du Zn et du Mg sur des bétons réfractaires aluminosiliceux sont étudiés car, tel que démontré par Dajoux (2003) pour les réactions réfractaires/alliage liquide (voir la revue de la littérature, *Chapitre 1*), des expériences ont prouvé que seuls ces deux éléments d'alliages principaux semblaient avoir un effet significatif sur la détérioration des réfractaires. Puis, dans le cas des réactions réfractaires/gaz, le Zn et le Mg sont les seuls éléments d'alliage principaux à avoir une pression partielle significative. Des impuretés telles l'hydrogène, le sodium, le potassium, le mercure... sont très volatiles même en très faibles quantités dans l'aluminium, mais comme elles ne sont pas des éléments d'alliage à proprement parlé, elles ne sont pas considérées dans ce travail. Le Tableau 2-1 montre les pressions partielles calculées en équilibre avec un alliage d'aluminium 7075 à 850°C, le Zn et le Mg sont les seules espèces à avoir une pression partielle significative. Les pressions

partielles des dimères du magnésium et l'aluminium (Mg_2 , Al_2) sont aussi négligeables, elles sont de l'ordre de 10^{-9} atm.

Tableau 2-1 : Pressions partielles calculées au-dessus d'un alliage 7075 (5,5% poids Zn, 2,5% poids Mg, 1,6% poids Cu et 0,4% poids Si) à 850°C et $P_{total} = 1\text{ atm}$

GAZ	Pression partielle (atm)
Zn	2.5×10^{-2}
Mg	1.8×10^{-3}
Al	2.9×10^{-9}
Cu	2.8×10^{-13}
Si	4.9×10^{-16}

2.3 Flux d'évaporation au-dessus d'alliages à base d'aluminium

Dans les alliages d'Al, les seuls éléments d'alliage majeurs qui ont des tensions de vapeurs importantes à 850°C sont le Mg et le Zn. Ces gaz peuvent pénétrer dans le réfractaire et possiblement y réagir avant l'arrivée de l'alliage liquide. Selon Geiger, Poirier (1994), le flux maximum de gaz évaporé sous vide est donné par l'équation 2-1.

$$J_{MAX} = \frac{P_i C_i}{\rho_i \sqrt{2\pi R T M_i}} \quad [\text{moles/m}^2 \cdot \text{sec}] \quad \text{Équation 2-1}$$

P_i est tension de vapeur en Pa, C_i est la concentration de l'élément dans l'alliage à la limite de la couche d'évaporation en mole/m³, ρ_i est la densité molaire de l'élément d'alliage en mole/m³, R est la constante des gaz parfaits en J/mole•K, T est la température en K et M_i est la masse molaire de l'éléments d'alliage en g/mole. Il s'agit du flux maximal, c'est-à-dire du cas limite de la loi de Fick (Geiger, Poirier, 1994). Le flux ne peut pas excéder ce flux maximum. Le flux (J_{max}) est le flux d'évaporation évalué dans des conditions sous vide ou lorsqu'il y a réaction, par exemple l'oxydation immédiate du gaz évaporé, réaction qui consomme immédiatement les espèces gazeuses évaporées.

Plusieurs paramètres rendent ce flux très difficile à évaluer dans le cas de la corrosion des réfractaires. La surface d'évaporation est la surface du métal, qui peut prendre différent relief dû à la mouillabilité sur le réfractaire.

D'abord, le flux obtenu est un flux par unité de surface de l'alliage liquide. Il est très difficile de connaître la surface d'évaporation, la surface du réfractaire n'est pas lisse et compte plusieurs pores. De plus, comme il se produit une oxydation de la surface d'évaporation, celle-ci change et il est difficile d'évaluer la surface effective. La concentration C_i est aussi difficile à quantifier, il est plus ou moins juste de l'assimiler

à la concentration totale de l'alliage, parce que dans la couche limite l'élément d'alliage s'évapore et la concentration n'est pas nécessairement la même que dans l'alliage au total. Aussi, des réactions de corrosion peuvent générer par exemple du silicium qui se solubilise dans l'alliage, diluant les autres concentrations.

Cependant, en analysant l'équation 2-1 et en faisant quelques suppositions, il est possible de constater que le flux de métal provenant d'alliages typiques, par exemple Al-5%Mg et Al-5.5%Zn, pouvant entrer en réaction avec le réfractaire n'est pas infini bien que très important. À 850°C, les flux de Mg et Zn calculés sont 0.03 moles/m²•sec au dessus de Al-5.5%Zn et 0.019 moles/m²•sec pour le Mg provenant de Al-5%Mg. Pour obtenir ces flux, les pressions partielles de Mg et de Zn sont supposées de : $P_{Zn}=0.025\text{atm}$ et $P_{Mg} = 0.004\text{atm}$, la concentration C_i de la couche d'évaporation est supposée la même que dans l'ensemble de l'alliage soit dans ce cas 5.5% poids de Zn dans l'Al et 5% poids de Mg dans l'Al.

Par exemple, une surface de 1m² de métal Al-5%Mg supposée lisse avec le réfractaire, pourrait générer jusqu'à 40kg de Mg par jour sous forme vapeur potentiellement réactive avec le réfractaire.

Ces dernières valeurs sont mentionnées simplement pour donner un estimé de l'ordre de grandeur de la quantité maximum de matière en phase gazeuse (Mg ou Zn) qui pourraient entrer dans les pores du réfractaire. Il n'est pas exclu qu'une masse importante de Mg ou de Zn puisse pénétrer relativement profondément dans le réfractaire par l'entremise de la phase gazeuse.

Suite à toutes les hypothèses énoncées dans ce chapitre, le plan d'action pour aborder la problématique de la corrosion des réfractaires aluminosiliceux par le Mg et le Zn est d'effectuer des calculs thermochimiques suivi d'expériences en phase gazeuse et de comparer et d'analyser ces expériences avec les calculs thermochimiques.

CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Test de corrosion en phase gazeuse

Le test de corrosion en phase gazeuse vise à simuler l'attaque des éléments volatiles contenu dans l'aluminium sur un réfractaire. Le test de corrosion en phase gazeuse est illustré à la Figure 3-1. Le test de corrosion en phase gazeuse a été réalisé pour la première fois dans le présent travail. Il s'agit d'un nouveau test pour le centre de recherche sur les céramiques industrielles et les réfractaires de l'École Polytechnique de Montréal (CIREP).

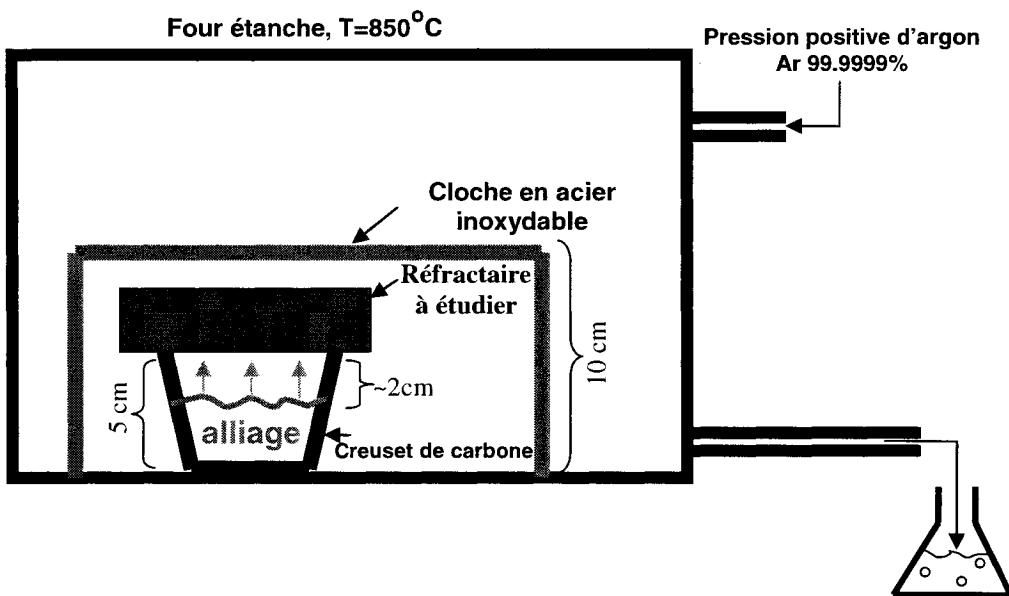


Figure 3-1: Montage expérimental représentant le test de corrosion en phase gazeuse

Le principe de base de ce test est que le transport des éléments volatiles, Zn et Mg, jusqu'au réfractaire doit très majoritairement s'effectuer en phase gazeuse, c'est-à-dire que les vapeurs métalliques n'ont pas le choix de passer à travers le réfractaire pour sortir du creuset. Le creuset n'étant pas très poreux, il semble peu probable que les vapeurs de Mg ou de Zn diffusent et s'échappent significativement par ses parois.

L'espace entre le réfractaire et le creuset n'est pas scellé et le gaz pourrait passer en totalité par cette voie. Cependant, dans tous les cas, les vapeurs sont en contact avec le réfractaire tout au long du test. De plus, la cloche d'acier inoxydable n'est pas étanche. Son utilité est de conserver les vapeurs le plus longtemps possible autour du réfractaire. Le flux d'argon est relativement faible ($\sim 20\text{cm}^3/\text{min}$). Il est supposé que les pressions partielles du Zn et du Mg sous la cloche tendent vers les tensions de vapeur à l'équilibre avec l'alliage (la température sous la cloche est aussi supposée être suffisamment uniforme et le flux d'argon sous la cloche supposé faible). Le réfractaire est uniquement en contact avec du $\text{Zn}_{(g)}$ ou du $\text{Mg}_{(g)}$, non pas avec l'alliage liquide. Par conséquent, les effets du Zn ou du Mg gazeux sont étudiés indépendamment.

Le four est étanche à l'air pour diminuer les infiltrations d'oxygène. Par contre, si de l'oxygène entre dans le système, il sera rapidement oxydé par le métal. En somme, le montage représente bien les conditions immergées de corrosion des réfractaires dans la zone 3 (Figure 1-1) des fours de maintien.

3.2 Test de corrosion immergé

La Figure 3-2 montre le montage expérimental utilisé pour réaliser des tests d'immersion complète. Il s'agit d'un test qui ressemble beaucoup au test d'immersion standard CIREP. Ce qui est différent ici c'est que le temps d'immersion n'est pas toujours de 4 jours et que parfois un seul morceau de matériau a été immergé. Ce test consiste à plonger un morceau de réfractaire d'environ 2cm X 2cm X 5cm dans 2kg d'alliage liquide. Vu que le réfractaire et l'alliage ont des densités très près l'une de l'autre, il arrive parfois que le réfractaire flotte juste en dessous de la ligne de métal. Comme le réfractaire demeure toujours recouvert de métal, on juge les résultats obtenus dans ces situations aussi recevables que les autres. La durée de l'immersion peut varier selon le matériau étudié, par exemple, un réfractaire commercial est souvent exposé 4 jours, tandis qu'une brique synthétique de silice, qui se corrode rapidement, est exposée seulement quelques heures.

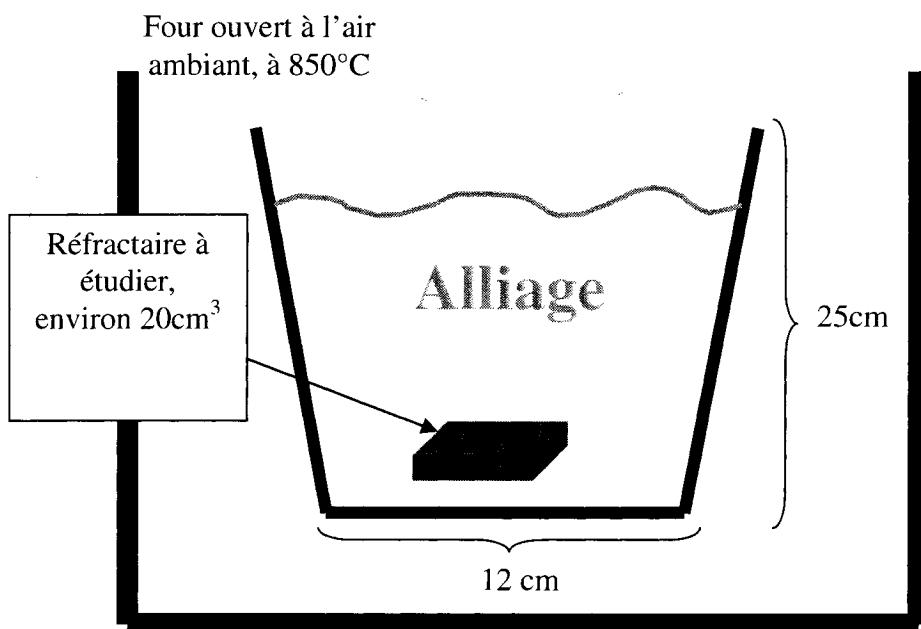


Figure 3-2 : Montage utilisé pour les tests de corrosion en immersion complète

Si l'alliage contient du Mg, des ajouts quotidiens doivent être effectués pour pallier à son évaporation et maintenir la concentration voulue en Mg (voir *Section 2.3* pour juger de l'importance du flux de Mg pouvant être évaporé de la surface). 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 Mg. Des analyses journalières de la composition des alliages ont montré que les concentrations en éléments Si et Zn restaient stables. Il ne se forme pas non plus une couche importante d'oxydes à la surface de ces alliages au cours de leur utilisation. Enfin, le creuset est en argile recouvert de carbure de silicium.

3.3 Test de corrosion semi-immergé

Pour étudier approximativement les effets des différents PO₂ sur la corrosion, le montage présenté à la Figure 3-3 est utilisé. Ce test est appelé test semi-immergé ou test du doigt plongeant. Il s'agit d'un test qui a déjà été réalisé au CIREP.

Dans cette expérience, on plonge un morceau de réfractaire d'environ 20cm et 3 X 5cm de section transversale dans un creuset rempli d'alliage liquide à 850°C pendant 5 jours. La moitié du réfractaire est immergée, tandis que l'autre est exposée à l'atmosphère ambiante du four. Enfin, le creuset est en argile recouvert de carbure de silicium.

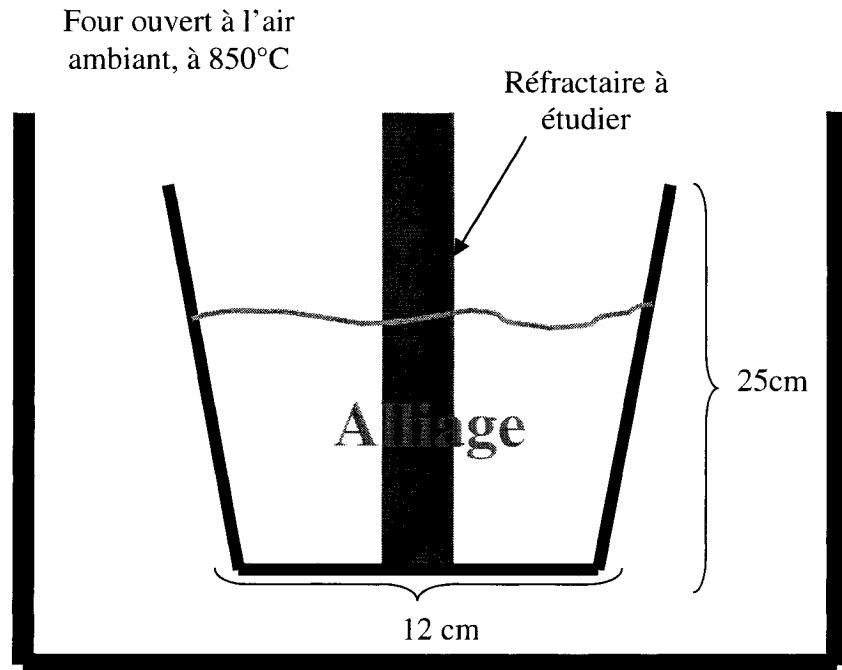


Figure 3-3 : Montage expérimental utilisé pour les tests semi-immergés

3.4 Matériaux réfractaires

Deux types de matériaux sont testés, des matériaux commerciaux et des matériaux synthétiques. Les matériaux commerciaux sont les mêmes que ceux présentés au Tableau 1-1, il s'agit surtout dans ce travail du C-4060-2 et du C-6070-3, qui contiennent respectivement du CaF₂ et du BaSO₄ comme agent anti-mouillant. Les matériaux synthétiques sont en fait des céramiques fabriquées en laboratoire. Les briques synthétiques d'alumine ou de silice testées dans la présente étude sont élaborées à partir de poudres très fines (particules autour du micron, ~325 mesh). Les briques sont fabriquées par pressage à sec sous une charge de 10000 à 12000 lbs, puis frittées à 1500°C pendant 5 heures.

3.4.1 Élaboration de brique de mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)

Dans ce travail certaines briques contenant une forte proportion de mullite sont synthétisées. Pour ce faire, des poudres d'alumine active et de la silice amorphe sont mélangées dans un mélangeur mécanique puis pressées à sec. Les briques sont ensuite frittées à 1500°C pendant 5 jours, dans un four à atmosphère standard. La porosité de telles briques est mesurée par la méthode d'Archimède (méthode référencée entre autre à la référence Allaire, 2001) à environ 40%. Les analyses XRD de ces briques sont présentées à la Figure 3-4. À la Figure 3-4, il est possible de constater que la brique contient une proportion importante de mullite mais qu'elle contient toujours une quantité non négligeable de silice et d'alumine. Les sommets importants de la poudre analysée sont associés à la mullite mais certains sommets liés à la silice et l'alumine sont clairement identifiables. Il est aussi important de mentionner qu'il est possible que la brique contienne un peu de silice amorphe mais celle-ci ne peut pas être détectée par l'analyse XRD. La mullitisation complète est en effet difficile à réaliser.

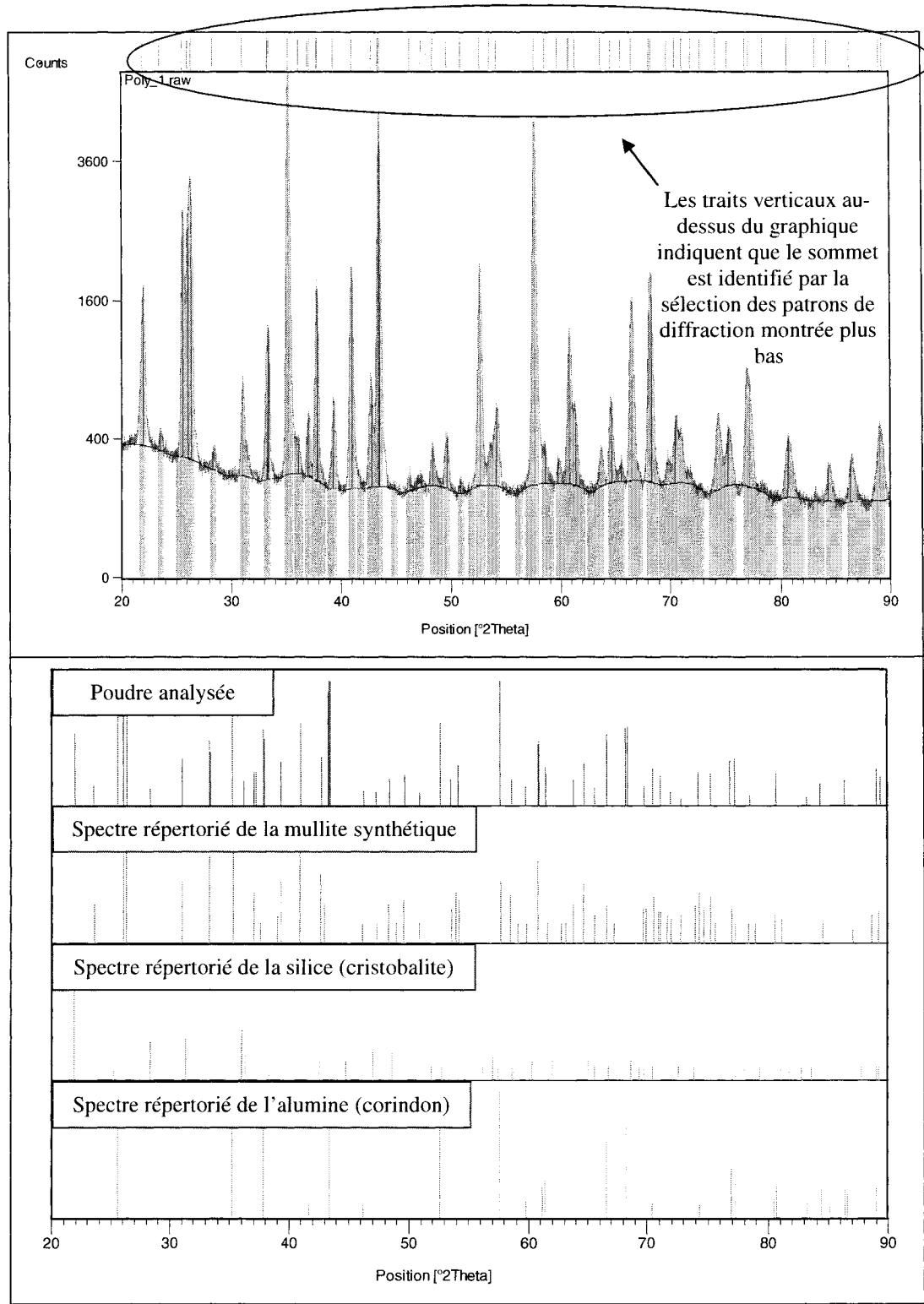


Figure 3-4 : Analyse XRD de la brique riche en mullite

3.4.2 Élaboration de brique d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

Au *Chapitre 6*, l'effet du Zn et du Mg sur l'additif CaF_2 est discuté. Afin de vérifier certaines hypothèses ultérieurement discutées, des tests de corrosion immérsee sont réalisés sur des briques composées très majoritairement d'anorthite. Les briques d'anorthite sont obtenues en mélangeant les bonnes proportions de CaO , de Al_2O_3 active et de SiO_2 vitreuse. Le mélange est réalisé par le biais d'un coulis brassé dans un pot étanche contenant des billes de porcelaine. Dans le but d'obtenir un coulis le plus homogène possible, le pot contenant les billes et le mélange est brassé plusieurs heures. Ensuite, le coulis est séché dans une étuve à 175°C . Par la suite, la poudre homogène ayant la composition de l'anorthite est chauffée à 1050°C pendant 5 heures. La poudre est ensuite pressée sous 15000lbs de pression; de l'alcool poly-vinylique (PVA) est incorporé pour avoir un meilleur pressage et de meilleures propriétés à vert. La brique obtenue est enfin cuite au four à 1300°C pendant 5 heures. Une brique ayant autour de 40% de porosité est ainsi obtenue.

L'analyse XRD est présentée à la Figure 3-5. Les analyses XRD suggèrent qu'il existe une forte probabilité pour que les briques contiennent à très peu de chose près seulement de l'anorthite. La méthode employée pour synthétiser l'anorthite à partir de CaO , Al_2O_3 et SiO_2 est donc efficace. Au cours de ce travail, la synthèse de l'anorthite a tenté d'être obtenue à partir de CaCO_3 , Al_2O_3 et SiO_2 , mais les briques se sont avérées très poreuses (~65%) à cause du dégagement gazeux pendant le frittage (CO/CO_2), et la conversion en anorthite n'était pas aussi complète.

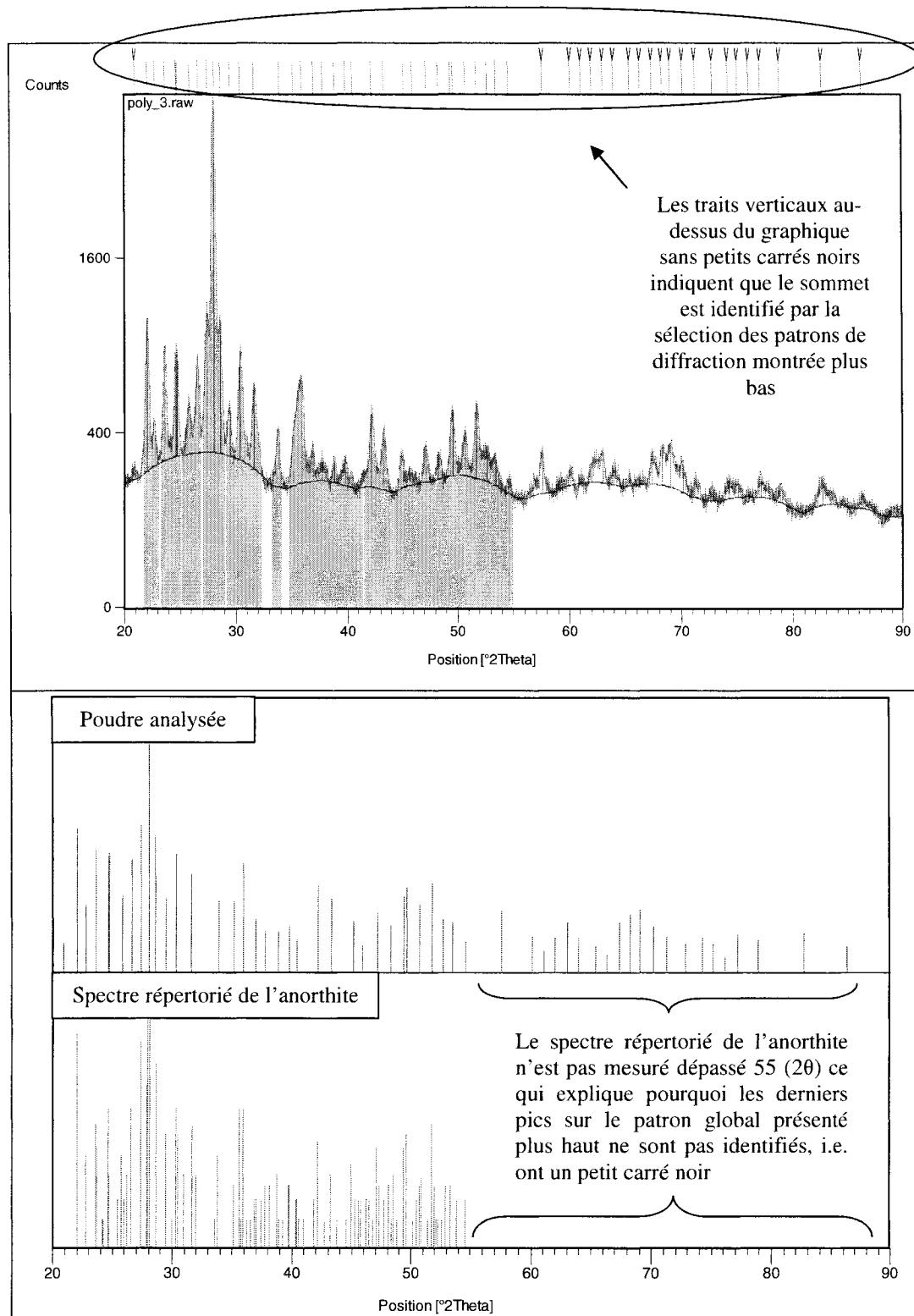


Figure 3-5 : Analyse XRD de briques d'anorthite synthétique

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES VAPEURS DE ZINC SUR LA CORROSION DES RÉFRACTAIRES

4.1 *Considérations thermodynamiques*

L'équilibre des phases dans un triangle de Gibbs pour le système Zn-SiO₂-Al₂O₃ est calculé à la Figure 4-1. Cet équilibre ternaire est déterminé avec le logiciel *FactSage* par minimisation de l'énergie de Gibbs, (voir *Section 1.7*), tous les équilibres de phases du présent travail étant calculés selon le même principe et avec le même logiciel. La pression totale imposée lors du calcul est de 1 atm, il s'agit d'un paramètre qui doit être fixé pour calculer l'équilibre comme la température. Le diagramme ternaire Zn-SiO₂-Al₂O₃ est en fait une coupe dans le diagramme quaternaire Zn-Al-Si-O, à la Figure 4-1 la pression d'oxygène est imposée par l'équilibre Zn-SiO₂-Al₂O₃.

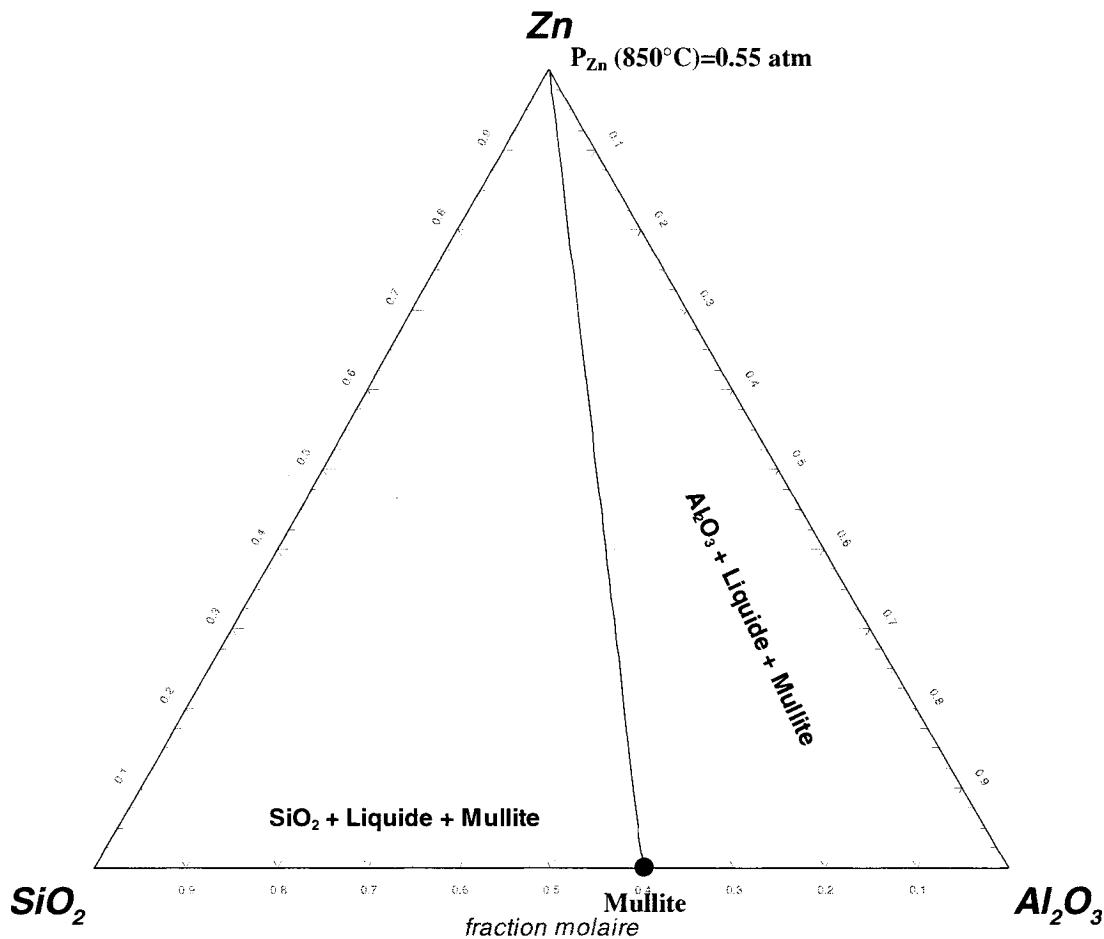
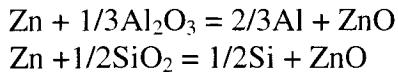


Figure 4-1 : Système ternaire Zn-SiO₂-Al₂O₃ calculé à 850°C et P_{totale}=1atm

L'équilibre de la Figure 4-1 montre que lorsque des vapeurs de Zn sont en contact avec un réfractaire composé de n'importe quelle proportion de SiO₂/Al₂O₃, aucune nouvelle phase contenant du Zn n'est produite : il n'y a pas de réactions chimiques prédictes par la thermodynamique. Le diagramme prédit uniquement la formation de la mullite entre la silice et l'alumine. De plus, à cette température la production de mullite à partir de SiO₂ et Al₂O₃ est connue pour être cinétiquement très lente; ce fait est aussi démontré à la *Section 3.4.1*. Bref, la thermodynamique prédit qu'à 850°C un réfractaire aluminosiliceux ne devrait pas être corrodé par le Zn gazeux. Des Réactions 4-1 et 4-2, on remarque que ΔG° est très positif, ce qui montre que l'oxydo-réduction impliquant le Zn est thermodynamiquement non favorisé.



$$\Delta G^\circ (850^\circ\text{C}) = +205\text{kJ}$$

$$\Delta G^\circ (850^\circ\text{C}) = +120\text{kJ}$$

Réaction 4-1

Réaction 4-2

4.1.1 Impuretés

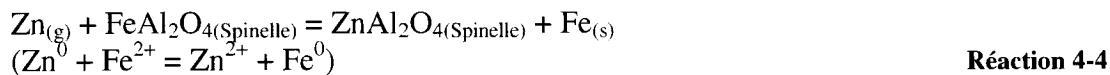
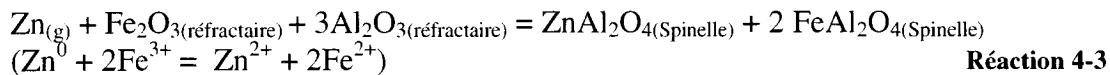
Deux points importants à considérer sont la quantité et la nature des impuretés contenues dans le réfractaire. La Figure 4-2 montre un équilibre de phases calculé à 850°C pour un réfractaire de composition commerciale (C-4060-2, voir Tableau 1-1). Les calculs sont toujours réalisés avec le logiciel **FactSage**.

$44.75\text{g Al}_2\text{O}_3 + 48.5\text{g SiO}_2 + 2.85\text{g CaO} + 1.6\text{g TiO}_2 + 1.4\text{g Fe}_2\text{O}_3 + (\text{excès}) \text{Zn}$ $+ (\text{excès}) \text{N}_2 =$ phase gazeuse contenant N ₂ et Zn + 51.35 gram Al ₆ Si ₂ O ₁₃ Mullite + 27.90 gram SiO ₂ Quartz + 14.13 gram CaAl ₂ Si ₂ O ₈ Anorthite + 4.848 gram Spinelle (97.402 wt.% ZnAl ₂ O ₄ + 0.87155 wt.% FeAl ₂ O ₄ + 0.93912 wt.% Al ₃ O ₄ [1+] + 0.46882 wt.% ZnZn ₂ O ₄ [2-] + 0.29673 wt.% ZnFe ₂ O ₄ [2-]) + 1.600 gram TiO ₂ Rutile + 0.958 gram Fe Iron(cubique à base centrée)	
---	--

Figure 4-2 : Équilibre de phases calculé à partir du réfractaire commercial C-4060-2 avec un excès de Zn à 850°C, base de calcul de 100g de réfractaire

La Figure 4-2 révèle que le Zn peut réduire l'hématite (Fe₂O₃). Le Zn est incapable de réduire les autres oxydes comme TiO₂, CaO, SiO₂ ou Al₂O₃. On retrouve du fer pur (Fe bcc) à la fin du calcul d'équilibre parce que l'hématite a été réduite. TiO₂, CaO et SiO₂ ne sont pas affectés par le Zn : en effet, ils ne forment pas de nouvelle phase avec celui-ci. Par contre, ce qui est intéressant, c'est la formation du spinelle (ZnAl₂O₄). Il s'agit en fait d'une détérioration de l'alumine qui compose le réfractaire. Le spinelle est un produit de corrosion. Selon la thermodynamique, le Zn ne peut pas réduire l'alumine

mais réduit des impuretés telles l'hématite pour former ZnO qui réagit avec l'alumine pour former ZnAl₂O₄. Tel que montré aux réactions 4-3 et 4-4, ce n'est pas le Zn qui attaque l'alumine mais ZnO. Pour former du ZnO, il faut réduire l'oxyde de fer (parce que dans les conditions immergées, il n'y a pas O_{2(g)} pour directement oxyder le Zn) :



De plus, le corindon Al₂O₃ peut dissoudre en solution solide environ 10% poids de Fe₂O₃ à 850°C. La Figure 4-3 montre la solubilité de Fe₂O₃ dans Al₂O₃.

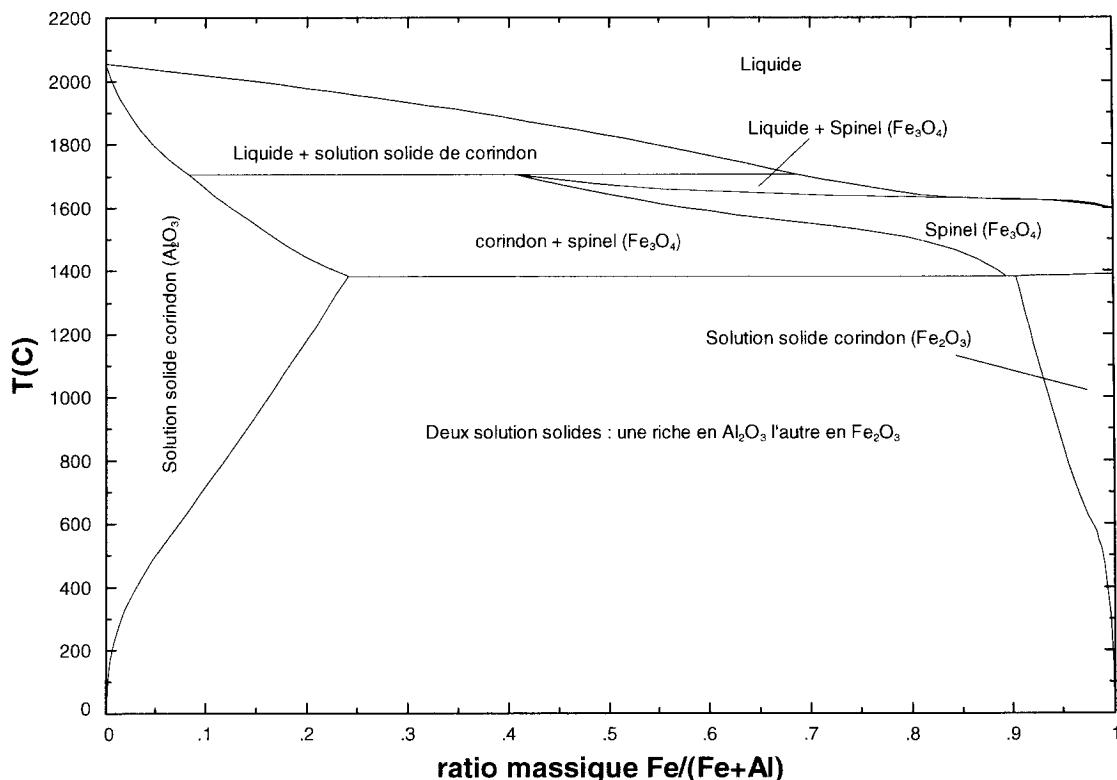


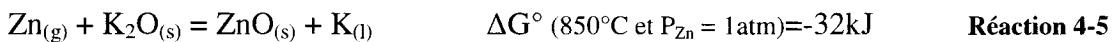
Figure 4-3 : Diagramme d'équilibre Fe-Al calculé en % poids pour un PO₂ fixé à 0,21 atm montrant la solubilité de l'hématite dans le corindon

La littérature fait état d'un maximum de 3% de Fe₂O₃ dans les réfractaires commerciaux, selon les minéraux utilisés. Si l'on considère les contraintes cinétiques tel

que l'accessibilité physique des impuretés d'oxydes de fer pour le Zn gazeux, alors le mécanisme de corrosion ne devrait pas créer de problème majeur. Cependant, il serait intéressant d'étudier ultérieurement l'effet du Zn sur du corindon contenant des impuretés de Fe_2O_3 par rapport aux réactions de surface. Le spinelle produit peut affecter la mouillabilité du métal liquide. En effet, la quantité en impuretés réductibles (comme Fe_2O_3) n'est pas suffisante pour amener une corrosion importante. La situation pourrait changer si la teneur en oxyde de fer devenait plus importante. En somme, la thermodynamique prédit que les vapeurs de Zn dans les conditions d'immersion totale ($\text{PO}_2 \downarrow$) ne devraient pas provoquer une corrosion importante du réfractaire, mais que des effets sur la mouillabilité pourraient être non-négligeable de par le changement en surface.

4.1.2 Réduction des oxydes d'alcalins et autres impuretés par $\text{Zn}_{(g)}$

Dans le cas complètement immergé ($\text{PO}_2 \downarrow$), ZnO peut seulement être généré par la réduction d'impuretés (voir Réaction 4-5). La section précédente s'attarde uniquement aux impuretés de fer car elles sont généralement les plus abondantes. Cependant, selon la séquence d'Ellingham (Figure 4-4), il existe d'autres impuretés réductibles qui peuvent mener à la formation de ZnO . On se rappelle que c'est le ZnO qui attaque l'alumine et non pas le Zn. Ces autres impuretés réductibles qui se retrouvent dans les réfractaires sont des oxydes alcalins comme K_2O .



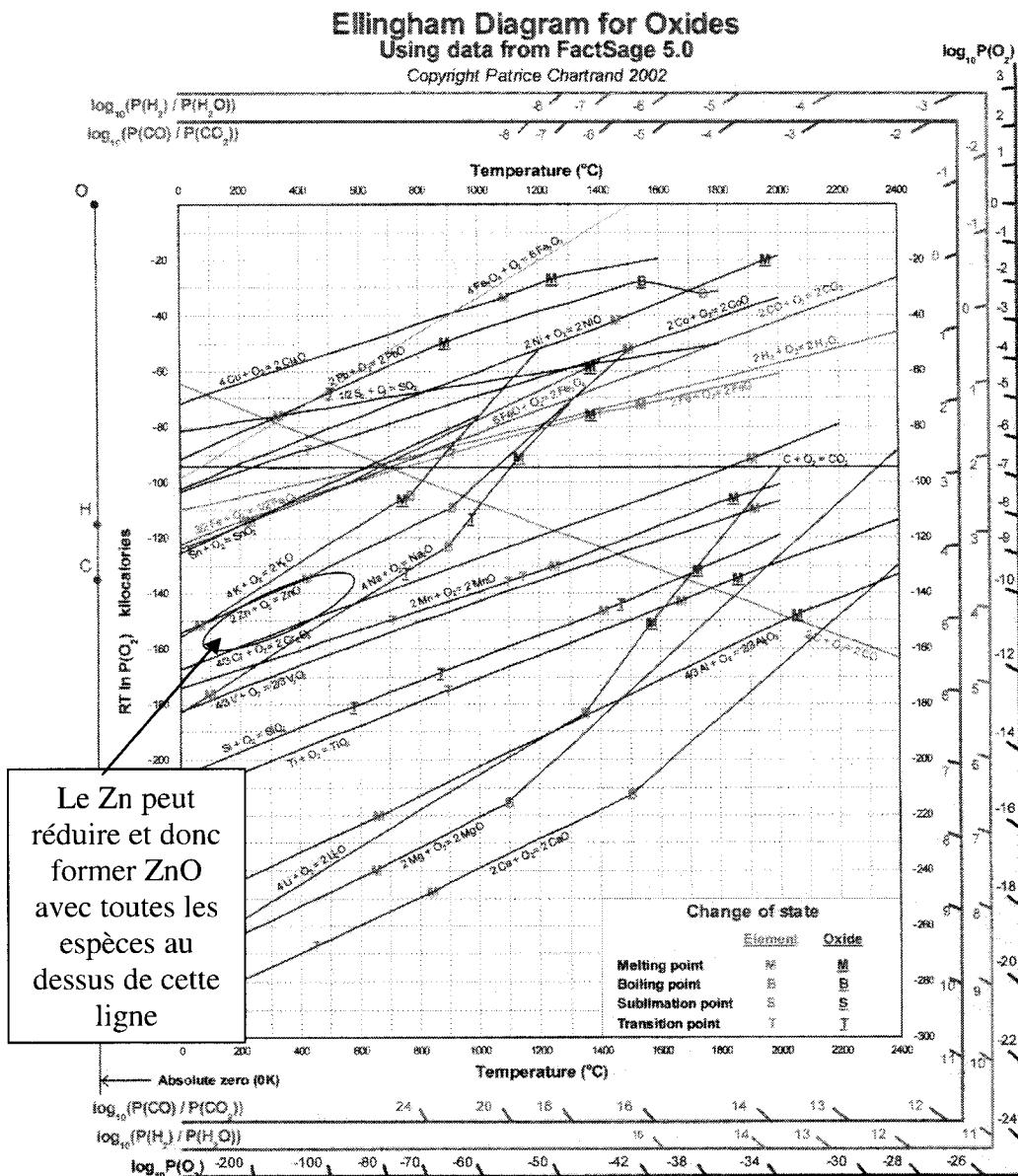


Figure 4-4 : Diagramme d'Ellingham (se référer à Pelton (2001) pour explication)

4.1.3 Tension de vapeur du Zn

Dans l'industrie de l'aluminium, les vapeurs de Zn proviennent de l'alliages, c'est-à-dire que l'activité du Zn dans la phase gazeuse est en réalité plus faible que celle au dessus du Zn pur considérée au début de la *Section 4.1*. La Figure 4-5 montre la

stabilité des divers produits d'un mélange 50% Al_2O_3 et 50% SiO_2 en fonction de la pression partielle de Zn qui pourrait être observée au-dessus de différents alliages Al-Zn, et pour différents PO_2 . Par exemple, pour un alliage Al-5.5%Zn la pression de Zn à laquelle les réfractaires sont exposés devrait être d'environ 0,025atm. Tel que mentionné plus haut, dans le cas du Zn, il est intéressant de considérer aussi le PO_2 car celui-ci influence la stabilité d'éventuels produits de corrosion comme le spinelle ZnAl_2O_4 . Le plus bas PO_2 que pourrait rencontrer un réfractaire correspond à celui d'équilibre de l'aluminium avec son oxyde à 850°C et est environ de 10^{-41} atm.

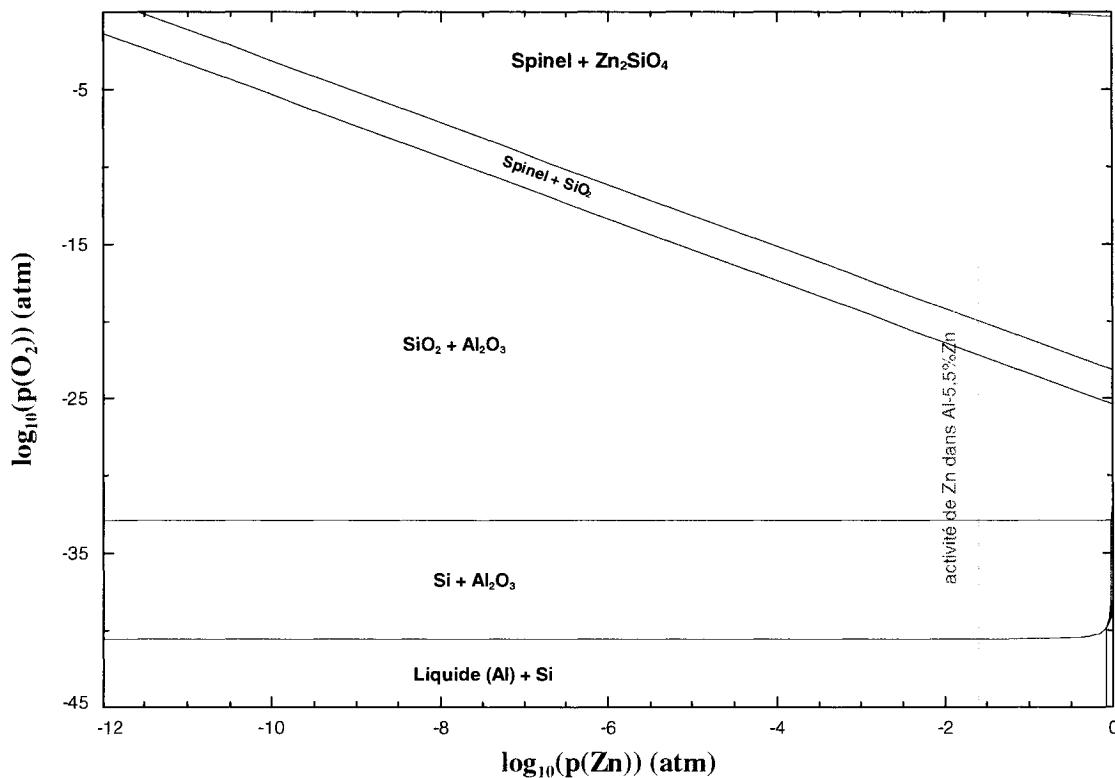


Figure 4-5 : Stabilité des produits d'un mélange 50% SiO_2 et 50% Al_2O_3 massique, calculée à 850°C selon le PO_2 et le P_{Zn}

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Test de corrosion en phase gazeuse

Un test de corrosion en phase gazeuse (voir *Section 3.2*) est réalisé sur un réfractaire C-4060-2 (Tableau 1-1). Dans cette expérience, 15g de Zn de pureté commerciale sont déposés dans un creuset de carbone sous une atmosphère d'argon à 850°C pendant 24 heures. Pendant le test, la tension de vapeur calculée au-dessus du Zn pur (99,9%) liquide est de 0,55 atm. Le transport du Zn jusqu'au réfractaire peut seulement s'effectuer en phase gazeuse, c'est-à-dire que le Zn n'a pas le choix de passer à travers le réfractaire pour sortir du creuset. Le réfractaire choisi pour ce test est le C-4060-2 car il contient beaucoup d'impuretés possiblement réductibles comme Fe_2O_3 ce qui permettra peut-être de vérifier certaines hypothèses thermodynamiques.

Les figures qui suivent montrent les résultats de cette expérience.

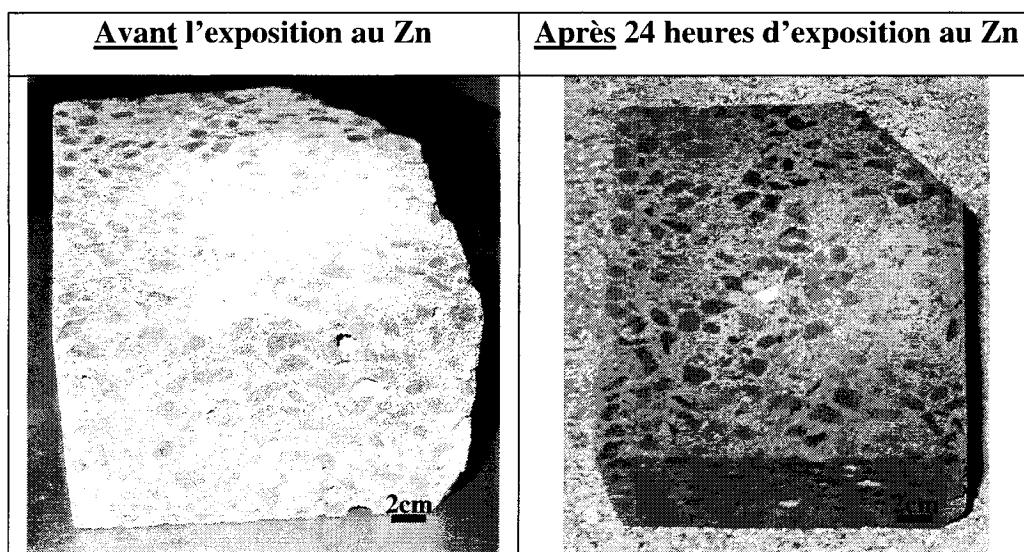


Figure 4-6 : Réfractaire C-4060-2 (fritté à 850°C) avant et après le test de corrosion en phase gazeuse avec du Zn ($P_{\text{Zn}}=0,55\text{atm}$) de pureté commerciale

Tel que montré à la Figure 4-6, le réfractaire C-4060-2 a la même apparence avant et après le test, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun signe de corrosion, sinon une légère décoloration. De plus, une mesure de conductibilité électrique a été réalisée après le test et le réfractaire n'a montré aucune conductibilité électrique significative. Ensuite, le creuset est vide après le test, donc tout le Zn a été évaporé et a été en contact avec le réfractaire. Cependant, aucune information n'est disponible sur le temps de résidence du Zn dans le four par rapport à la durée du test. La Figure 4-7 confirme les observations de la Figure 4-6 : il n'y a aucune évidence de corrosion après le test.

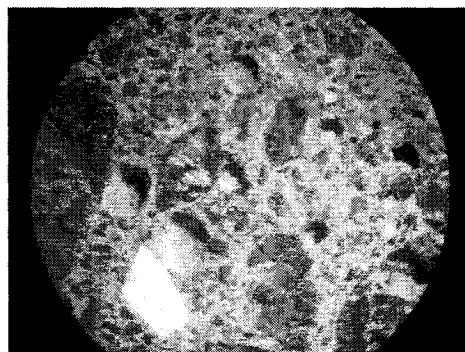


Figure 4-7 : Observation au binoculaire 25X du réfractaire après le test

À la Figure 4-7, les pores du réfractaire sont vides : il n'y a pas de produits de corrosion comme du métal à l'intérieur.

Toujours dans le but d'infirmer les hypothèses tirées de la thermodynamique (*Section 4.1*), des analyses au microscope électronique à balayage sont réalisées. Des impuretés d'oxyde de fer ont été observées et le spectre EDS est présenté à la Figure 4-8. Cependant, il est impossible de connaître le degré d'oxydation du fer (Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Fe^0). Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour démontrer hors de tout doute les suggestions thermodynamiques. Il est aussi possible que l'oxyde de fer dissout dans la solution solide de corindon (voir Figure 4-3) soit plus difficilement réduit par le $\text{Zn}_{(g)}$. la Réaction 4-3, la constante d'équilibre est :

$$K = \frac{a_{ZnAl_2O_4} \cdot a_{FeAl_2O_4}^2}{P_{Zn} \cdot a_{Fe_2O_3} \cdot a_{Al_2O_3}^3}$$

en posant P_{Zn} égal à 0,55 atm, et les activités de $ZnAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$ et Al_2O_3 comme étant unitaires car ce sont des solutions presque pures (solvants). Il est possible de calculer avec **FactSage** que l'activité de l'hématite dans le corindon pour qu'il y est réaction avec le $Zn_{(g)}$ à 850°C doit être d'au moins $5,5 \cdot 10^{-8}$.

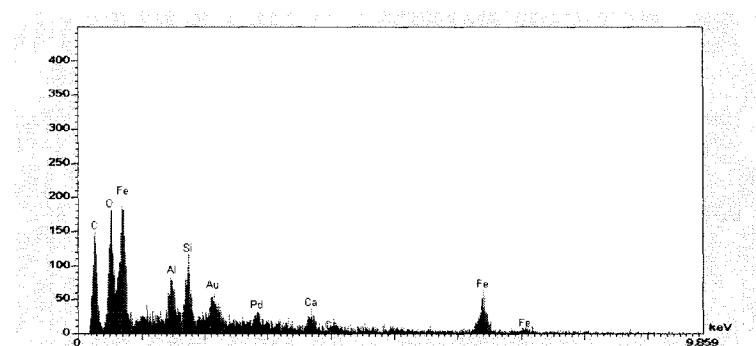


Figure 4-8 : Spectre EDS (10keV) d'une impureté d'oxyde de fer dans le réfractaire après le test d'exposition aux vapeurs de Zn, simulation des conditions immergées

Par contre, du Zn a malgré tout été trouvé dans le réfractaire à la suite du test (Figure 4-9). Dans les analyses EDS de la surface, le Zn est lié au soufre. L'hypothèse que le Zn forme du ZnS avec le soufre peut donc être soulevée. Il est très possible que le réfractaire C-4060-2 contienne des sulfates comme impuretés ou comme additifs avant le test. BaSO₄ est quelques fois ajouté comme agent anti-mouillant. Bien que la feuille de spécification du fabricant ne mentionne pas BaSO₄ (voir Tableau 1-1) comme additif, il est fort probable que le réfractaire en contienne. Il est évident que le réfractaire contenait du soufre (sous la forme de sulfures ou de sulfates) au début de l'expérience car aucun composé contenant du soufre n'est ajouté lors du test. Le spectre n'est pas montré ici mais du Ba a été trouvé lors de l'analyse EDS de ce réfractaire après le test. Les effets du Zn sur les additifs anti-mouillants tel le BaSO₄ sont discutés plus en détails au *Chapitre 6* du présent travail.

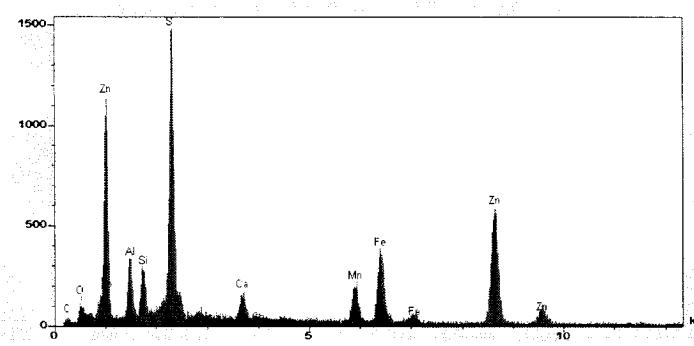


Figure 4-9: Spectre EDS (25keV) d'un sulfate après le test d'exposition aux vapeurs de Zn, simulation des conditions immergées

Enfin, la Figure 4-9 explique potentiellement pourquoi il y a eu réduction des sulfates par le Zn et qu'il ne semble pas avoir eu de réduction importante des oxydes de fer. Sur la Figure 4-10, on remarque que le Zn préfère réduire le sulfate avant de réagir avec l'oxyde de fer, le fer pur apparaît seulement lorsque tout le BaSO₄ est transformé en celsian (BaAl₂Si₂O₈) et en ZnS.

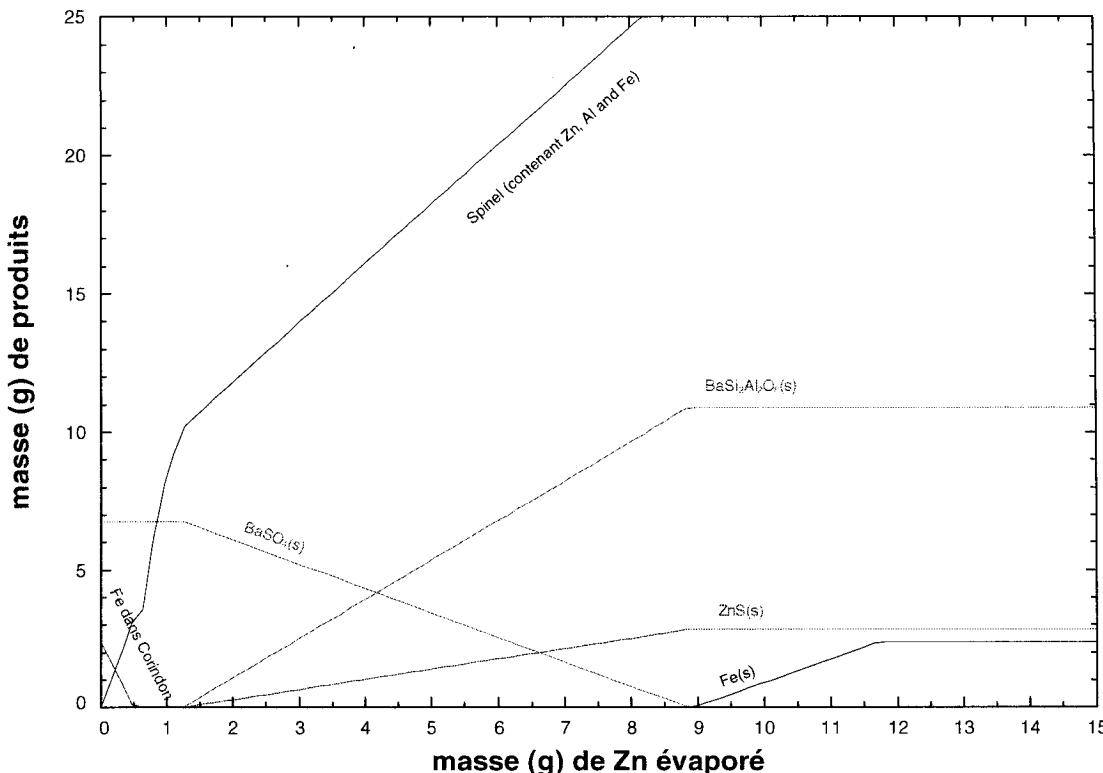


Figure 4-10 : Équilibre thermodynamique calculé à 850°C et 1 atm, base de calcul : 100g de réfractaire (50% Al₂O₃ 41% SiO₂ environ 6.5% BaSO₄ et 2.5% Fe₂O₃) réagissant avec du Zn (0 à 15g)

4.2.2 Test de corrosion semi-immergé

À la *Section 4.1*, la thermochimie démontre que le ZnO formé par l’oxydo-réduction d’oxydes de fer par exemple cause une corrosion de l’alumine du réfractaire. Ceci suggère qu’on devrait s’attendre à une corrosion importante du réfractaire à la ligne de métal, sachant qu’il y a beaucoup d’oxygène disponible à cet endroit. En effet, dans la zone *Bellyband*, la Réaction 4-6, thermodynamiquement très favorable, peut se produire abondamment. Ensuite, le ZnO réagira selon les réactions de corrosion 4-6 à 4-8 ainsi que selon l’équilibre ternaire de la Figure 4-11.



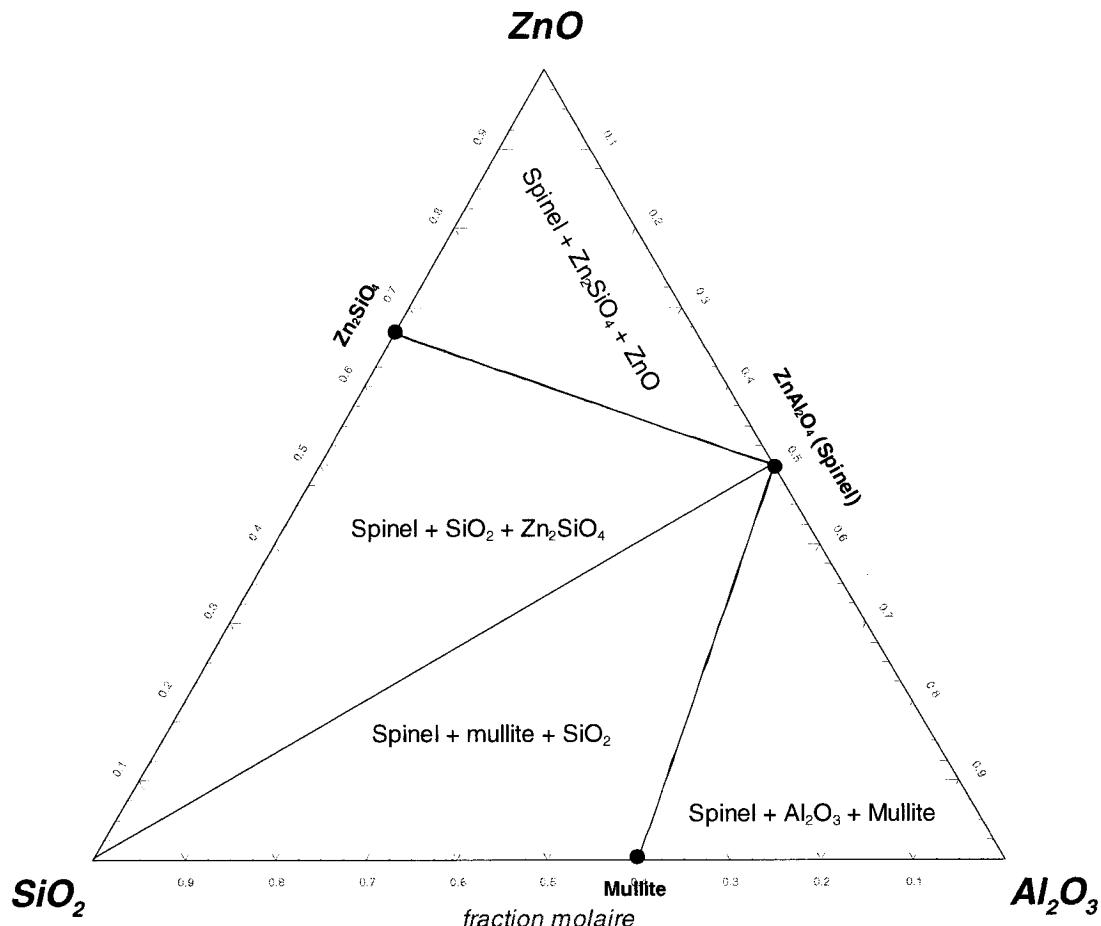


Figure 4-11 : Équilibre ternaire $\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ calculé à 850°C et $P_{\text{totale}}=1\text{ atm}$



Réaction 4-7



Réaction 4-8

À la Figure 4-11 on constate que la présence de ZnO avec $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ amène la formation des produits de corrosion ZnAl_2O_4 et Zn_2SiO_4 . Sur le diagramme de la Figure 4-11, il est aussi possible de réaliser pourquoi le ZnO attaque surtout l'alumine. Dès qu'il y a de l' Al_2O_3 , l'équilibre se situe dans le domaine triphasé Spinelle-Mullite-

SiO_2 . La silice est aussi facilement attaquée par ZnO mais le système préfère former l'équilibre Spinelle-Mullite- SiO_2 dès qu'il y a de l'alumine.

La thermodynamique semble donc prédire une certaine corrosion des réfractaires aluminosiliceux par le Zn dans les conditions de la *Bellyband*, où la pression partielle d'oxygène est élevée.

Pour étudier les effets des différents PO_2 sur la corrosion par le zinc comme élément d'alliage, un test de corrosion semi-immérgé est réalisé (voir montage *Section 3.3*). Dans cette expérience, on plonge un morceau de réfractaire d'environ 20cm et 3 X 5cm de section transversale dans un creuset rempli d'alliage liquide à 850°C pendant 5 jours contenant un alliage d'aluminium 5.5% Zn. Au cours des 5 jours que dure l'expérience, le Zn n'est pas renouvelé. En effet, des analyses ont démontré qu'il reste encore près de 5% de zinc après le test. Puisque l'oxygène semble nécessaire au Zn pour amener une certaine corrosion, ce montage devrait permettre d'étudier l'effet du PO_2 sur la corrosion par le Zn.

4.2.2.1 C-4060-2 (CaF_2)

Quatre tests semi-immérgés ont été effectués sur le réfractaire commercial C-4060-2 pendant 5 jours. Le réfractaire utilisé est une brique déjà façonnée fourni par le fabricant, qui ne doit pas contenir d'agent anti-mouillant BaSO_4 mais plutôt du CaF_2 . Le réfractaire testé est fritté à 815°C.

Aucune trace de détérioration n'a été observée sur trois échantillons sur quatre. L'échantillon présentant une légère corrosion en surface (environ 1 mm de profond) a été analysé. L'analyse n'est pas montrée dans ce travail. Les produits de corrosion dans le cas de cet échantillon ne contiennent pas de Zn, seules les particules contenant de la silice sont corrodées. Il s'agit d'une corrosion par l'Al; le Zn n'y a joué aucun rôle. Le seul Zn trouvé dans l'échantillon est celui présent dans l'alliage infiltré. L'analyse

montre qu'il y a eu formation d'alumine et dissolution de Si dans l'alliage infiltré. Aucune trace de Ba ou de ZnS n'a été trouvée dans ces quatre réfractaires.

4.2.2.2 C-6070-3 (BaSO₄)

Quatre tests semi-immersés ont été effectués sur le réfractaire commercial C-6070-3 pendant 5 jours. Selon le fabriquant, ce réfractaire doit contenir l'agent anti-mouillant BaSO₄, et ne doit pas contenir de CaF₂ (voir Tableau 1-1). Le réfractaire testé a été élaboré à partir d'une poudre fournie par le fabriquant, c'est-à-dire qu'il a été mis en forme en laboratoire selon les spécification du fabriquant. Le réfractaire est fritté à 815°C.

Aucune trace de corrosion n'a été observée sur les quatre échantillons de ce test. Par contre, après les 5 jours de test, il y a présence de corindonage à la ligne de métal. En effet, à la fin du test, le réfractaire est coincé dans une couche de quelques centimètres de corindon. Lors des tests semi-immersés avec des alliages Al-5.5%Zn sur le réfractaire C-4060-2, aucune trace de corindonage n'était présente.

À la *Section 1.6*, le phénomène de corindonage est brièvement décrit pour les alliages contenant du Mg. Il serait possible d'imaginer un mécanisme d'oxydation semblable au procédé DIMOX mais qui impliquerait du ZnO à la place du MgO et un spinelle ZnAl₂O₄ à la place de MgAl₂O₄. Le Zn pourrait lui aussi favoriser le corindonage comme le Mg, certains auteurs comme Hanabe, Jayaram et Bhaskaran (1996) en ont aussi déjà fait état. Cette dernière affirmation est très peu mentionnée dans la littérature, mais semble toutefois thermochimiquement très envisageable. En effet, la Figure 4-11 montre que le spinelle de Zn est aussi un composé très stable.

Dans ces tests semi-immersés, il semble que les prédictions thermodynamiques ne soient pas entièrement rencontrées. La formation de ZnO à la ligne de métal, où il y a

beaucoup d' O_2 disponible, pouvant mener à la corrosion selon les Réactions 4-6 à 4-8 ne semble pas s'être produite. Les contraintes cinétiques sont probablement trop importantes.

Puisque la présence de $BaSO_4$ semble avoir favorisé le corindonage, les échantillons de ce test sont étudiés plus en détails. La Figure 4-12 montre un résumé des analyses EDS de ces échantillons.

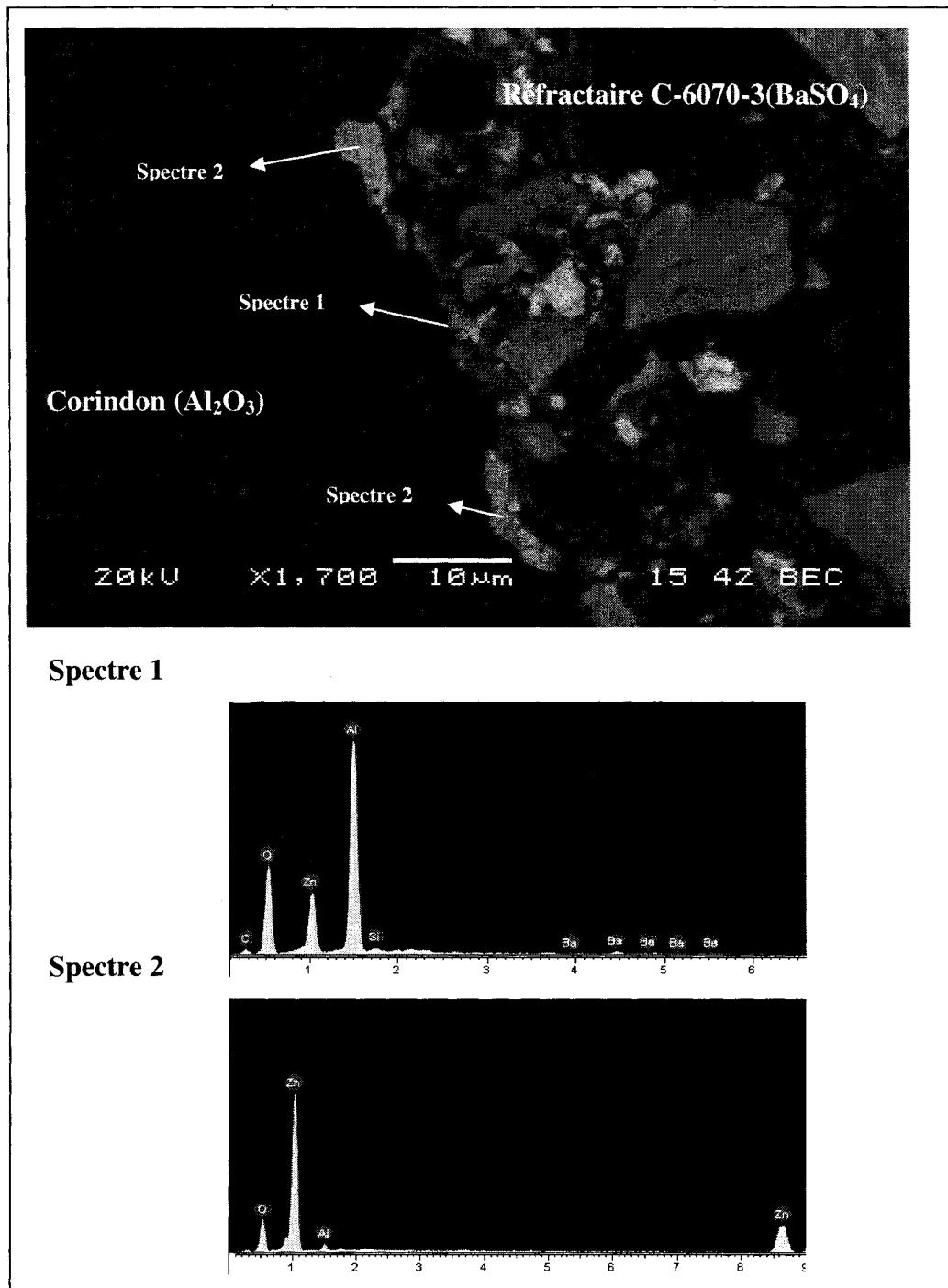
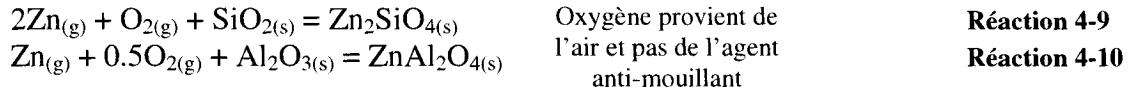


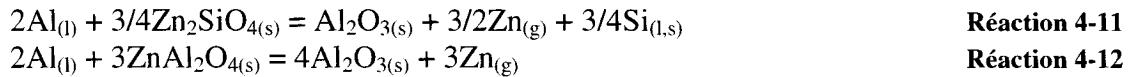
Figure 4-12 : Analyse EDS et spectres de la partie corindonée d'un échantillon C-6070-3(BaSO₄) résultant d'un test semi-immérgé

Les analyses EDS au microscope électronique à balayage montrent que la différence majeure entre le test semi-immérgé avec un réfractaire contenant CaF_2 et un contenant BaSO_4 se situe au niveau du Zn. Dans le cas avec CaF_2 aucune trace de Zn n'avait été trouvé sur le réfractaire. Par contre, dans le cas avec BaSO_4 , où il y a eu corindonage, des particules de ZnO et ce qui semble être des couches de ZnAl_2O_4 , sont présentes à l'interface corindon/réfractaire. La séquence $\text{ZnO}/\text{Spinelle}(\text{ZnAl}_2\text{O}_4)/\text{Corindon}(\text{Al-Al}_2\text{O}_3)$ correspond bel et bien à ce qui se trouve dans la littérature concernant les mécanismes de corindonage (voir *Section 1.6*, même mécanisme qu'avec le Mg). Ce qui est étonnant c'est que cette séquence se soit enclenchée seulement lorsque le réfractaire contenait du BaSO_4 et non pas lorsqu'il contenait du CaF_2 . Dans les deux cas, les vapeurs de Zn sortant de l'alliage auraient pu rencontrer de l'oxygène présent à la ligne de métal, former ZnO et démarrer le mécanisme de corindonage. Une autre hypothèse est expliquée avec les Réactions 4-9 à 4-14.

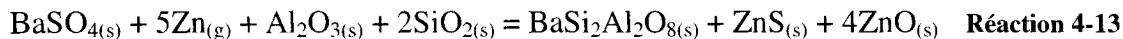
Avec les réfractaires contenant CaF_2 , la première étape d'un mécanisme de formation du corindon pourrait d'abord impliquer les Réactions 4-9 et 4-10, c'est-à-dire que l'oxydation du Zn ne pourrait s'effectuer qu'avec de l'oxygène venant de l'air.



Ensuite, les oxydes de Zn formés en premier lieu peuvent réagir avec de l'Al :



Du $\text{Zn}_{(\text{g})}$ est présent à la fin du mécanisme, il s'agit d'un catalyseur : il intervient dans le mécanisme mais n'est pas consommé. Dans le cas où le réfractaire contient du BaSO_4 , l'oxydation du $\text{Zn}_{(\text{g})}$ peut prendre un autre chemin comme le montre la Réaction 4-13.



Le $\text{Zn}_{(\text{g})}$ est finalement convertit en ZnS et le ZnO va amener la formation de corindon comme sur la Réaction 4-14 :



Ces hypothèses pourraient être prometteuses, mais restent à éclaircir.

4.2.3 Résumé des effets du Zn gazeux dans les conditions immergées

Dans les conditions immergées ou réductrice (PO_2 très faible provenant uniquement des oxydes du réfractaire), les vapeurs de Zn ne corroderont pas l'alumine et la silice qui composent le réfractaire. Le Zn peut attaquer l'alumine seulement s'il peut indépendamment être oxydé en ZnO lors d'une réaction d'oxydo-réduction avec des impuretés ou des additifs. Les composés réductibles qui se retrouvent en plus grandes quantités dans les réfractaires sont les oxydes de fer, les sulfates de baryum et les oxydes d'alcalins (se référer à la séquence d'Ellingham pour savoir si une impureté peut amener ou non la formation du Zn en ZnO , Figure 4-4). Il est aussi possible que les oxydes de fer soient difficilement accessibles au Zn parce que dissous dans le corindon. De plus, dans le cas du test de corrosion en phase gazeuse, comme le Zn n'a pas corrodé le réfractaire avec une activité élevée ($P_{\text{Zn}}=0.55\text{atm}$ au dessus du Zn pur à 850°C), il n'est pas nécessaire de vérifier si le Zn pourrait corroder les réfractaires avec une activité plus basse comme celle qui a cours dans les conditions industrielles, par exemple avec des alliages 7075. Enfin, il sera intéressant d'étudier l'effet du Zn sur les propriétés de l'agent anti-mouillant BaSO_4 au *Chapitre 6*, puisqu'il semble y avoir des réactions entre les deux, c'est-à-dire que du sulfure de Zn est observé. Le Zn pourrait avoir un rôle de catalyseur dans le mécanisme de corrindonage.

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DES VAPEURS DE MAGNÉSIUM SUR LA CORROSION DES RÉFRACTAIRES

5.1 Considérations thermodynamiques

Comme dans la section précédente, l'étude thermodynamique débute en calculant l'équilibre ternaire de l'élément à étudier avec l'alumine et la silice qui sont les composants principaux des réfractaires. La Figure 5-1 montre l'équilibre ternaire calculé à 850°C pour le système Mg-SiO₂-Al₂O₃.

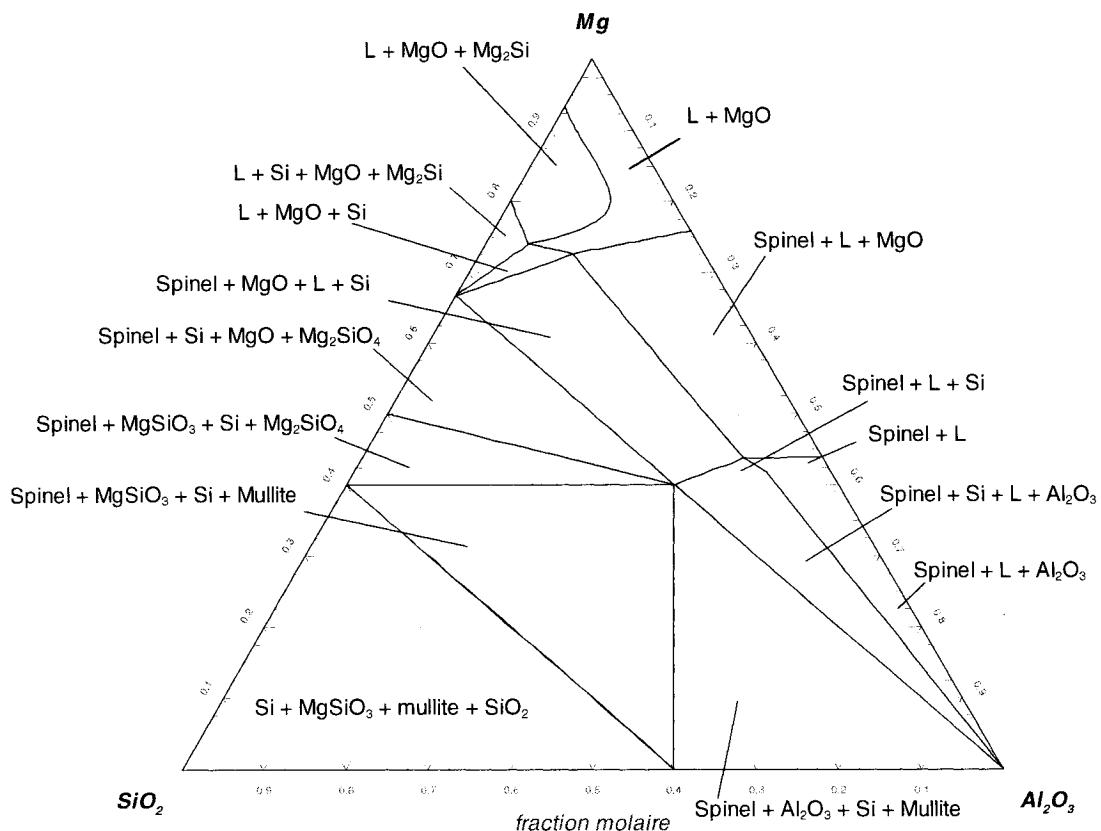


Figure 5-1 : Équilibre ternaire calculé à 850°C pour le système Mg-SiO₂-Al₂O₃, P_{totale}=1 atm

Dès le premier regard, il est facile de constater qu'il y a beaucoup plus de nouveaux produits formés en présence de Mg qu'en présence de Zn (comparativement à la Figure 4-1). Le Mg peut réagir avec la silice et l'alumine pour former plusieurs produits de corrosion. Par exemple, lorsque le Mg gazeux commence à réagir avec la silice, la thermodynamique prédit que la silice est d'abord réduite en $MgSiO_3$ (enstatite), puis en Mg_2SiO_4 (forsterite). À la fin de l'attaque de la silice par le Mg, il semble que l'on retrouve du MgO ainsi que du Mg_2Si . Par contre, si le Mg est en contact avec un agrégat riche en alumine, il y a formation de spinelle et d'un alliage Al-Mg liquide. Pour former un alliage liquide à 850°C à partir de vapeurs de Mg, il faut que la phase liquide contienne de l'Al, ce qui implique que de l'alumine soit réduit. Par la suite, cet alliage liquide pourra dissoudre un peu de Si.

Le Mg devrait directement corroder l'alumine et la silice sans avoir à passer par d'autres mécanismes; il est possible de pousser un peu plus loin la recherche thermodynamique. Ce faisant, il est possible de calculer l'équilibre de phase ternaire Mg-Si-O à 850°C présenté à la Figure 5-2. La ligne rouge représente le bilan de masse de la réaction $xMg + (1-x)SiO_2$.

Il est opportun de constater que le diagramme 5-1 comme celui de la Figure 4-1 sont des calculs thermodynamiques pour des systèmes fermés, c'est-à-dire où toutes les espèces, même les phases gazeuses, demeurent toujours dans le système. Dans le test de corrosion en phase gazeuse, le système est ouvert, les gaz peuvent être évacués et l'activité du Mg dans l'alliage diminue à mesure qu'il est évaporé. Les calculs des Figure 4-1 ou 5-1 ou des autres systèmes ternaires sont donc des outils d'analyses intéressants mais ne représentent pas exactement l'expérience des tests de corrosion en phase gazeuse.

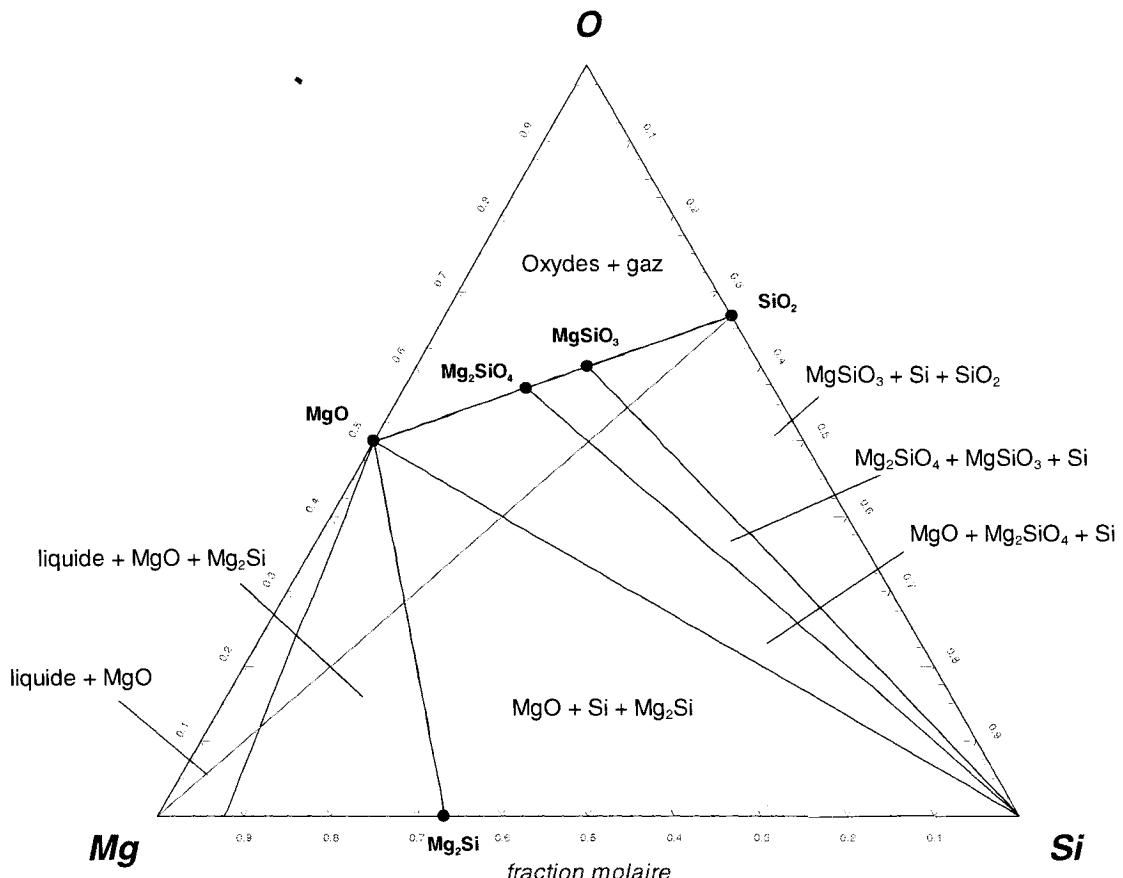


Figure 5-2 : Équilibre de phases ternaire O-Mg-Si calculé à 850°C, P_{totale}=1atm

Les produits finaux de la corrosion de la silice par les vapeurs de Mg semblent donc être Mg₂Si et MgO. On remarque aussi qu'il n'y a pas de liquide dans le diagramme de la Figure 5-2 avant que toute la silice soit transformée en Mg₂Si et MgO. Il faut de l'aluminium pour que le liquide soit stabilisé : le Si ayant un point de fusion élevé il ne favorise pas le liquide mais plutôt différentes phases solides comme produits de corrosion.

La Figure 5-3 montre l'équilibre de phase Mg-Al-O calculé à 850°C. La ligne rouge représente cette fois le bilan de masse de la réaction $xMg + (1-x)Al_2O_3$. Tout au long de cette ligne de réaction il y a du liquide de présent (alliage Al-Mg), ce qui n'était pas le cas à la Figure 5-2 lorsque le Mg entrait en contact avec SiO₂.

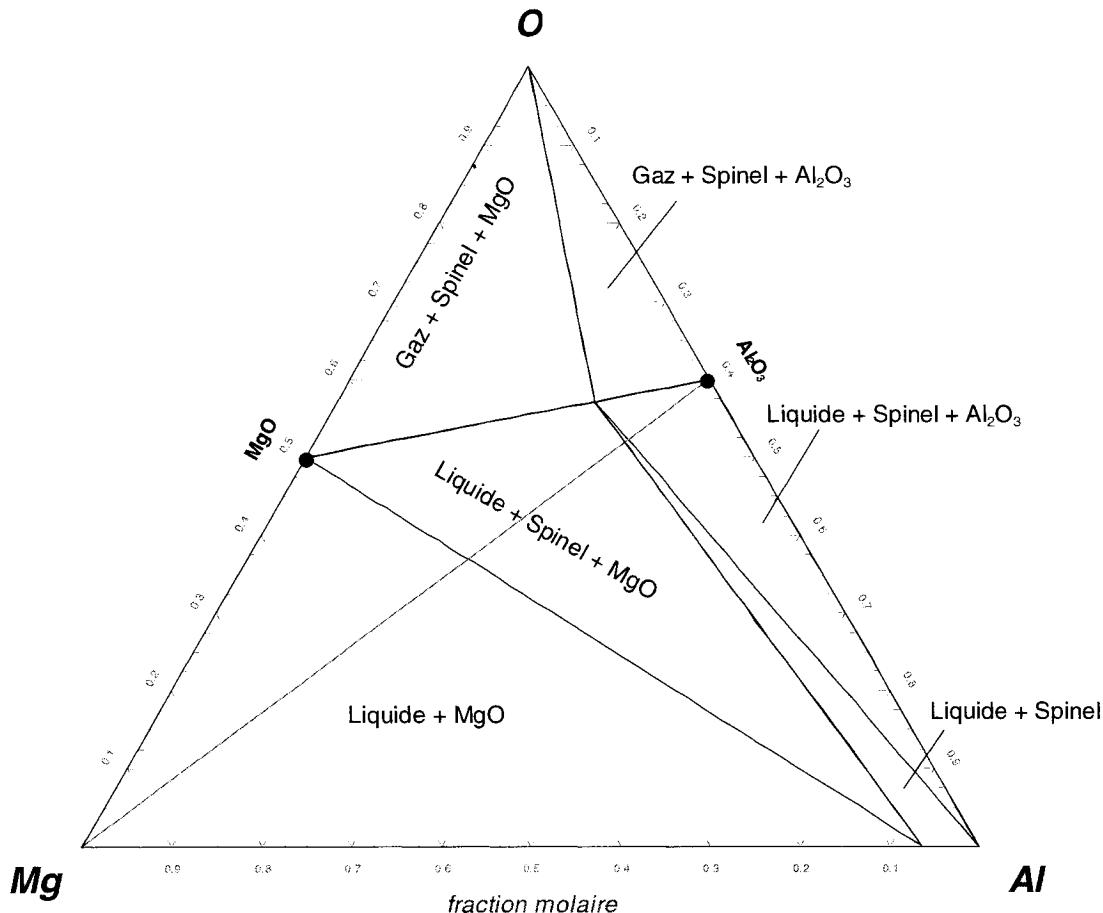
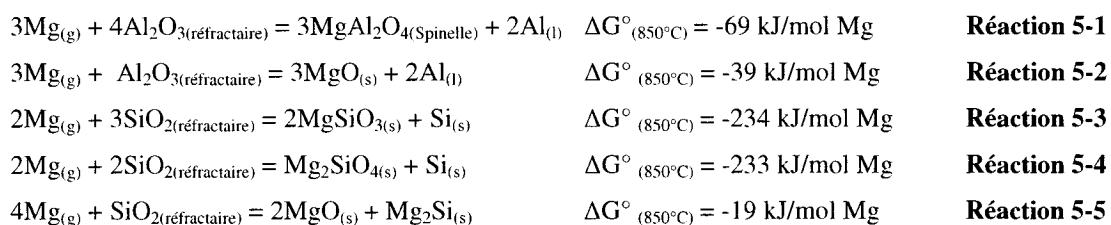


Figure 5-3 : Équilibre de phase ternaire O-Mg-Al calculé à 850°C, $P_{\text{totale}}=1\text{atm}$

En somme, les calculs thermodynamiques prédisent que le Mg gazeux devrait corroder les réfractaires aluminosiliceux dans les conditions immersées (PO_2 très faible). Par opposition au Zn gazeux, le Mg peut directement réduire l'alumine et la silice : les Réaction 5-1 à 5-5 sont énergétiquement très favorables.



Aux Figures 5-2 et 5-3, la réaction de corrosion devrait suivre la ligne rouge, mais il est aussi envisageable que la corrosion suive un autre chemin, il faut simplement respecter les bilans de masses des éléments.

La thermodynamique prédit aussi que la réduction de l'alumine par le Mg gazeux devrait produire de l'aluminium liquide qui peut ensuite dissoudre du nouveau Mg_(g) ou bien du Si. La quantité de Mg contenu dans ce nouvel alliage devrait correspondre à l'activité du Mg donnée par la pression partielle de Mg dans la phase gazeuse. De plus, si on observe une attaque d'un agrégat riche en silice, on devrait voir différentes couches de différents produits de corrosion solides. Ces phases pourraient être MgSiO₃, Mg₂SiO₄, MgO, Mg₂Si ou Si dépendamment des proportions de Mg ayant réagi avec SiO₂.

Enfin, d'autres oxydes qui se retrouvent dans les réfractaires commerciaux comme CaO, TiO₂ et Fe₂O₃ (se référer au Tableau 1-1) peuvent aussi être réduites par le Mg. Même le CaO peut être attaqué par le Mg s'il se transforme d'abord en anorthite (CaAl₂Si₂O₈) avec l'alumine et la silice du réfractaire (l'anorthite peut être réduit par le Mg). Par exemple, la Réaction 5-6 montre une réaction où l'anorthite du réfractaire est corrodé.



Cependant, il convient de s'attarder dans un premier temps surtout à Al₂O₃ et SiO₂ car ils représentent la plus grande partie du réfractaire (~90%).

5.1.1 Tension de vapeur du Mg

Dans l'industrie de l'aluminium, les vapeurs de Mg proviennent d'alliages, c'est-à-dire que l'activité du Mg dans la phase gazeuse est en réalité plus faible que celle

considérée dans la *Section 5.1*. La Figure 5-4 montre les pressions partielles de Mg calculées au-dessus de différents alliages Al-Mg pour différentes températures. Par exemple, pour un alliage Al-5%Mg la pression de Mg à laquelle les réfractaires sont exposés devrait être d'environ 0,0035 atm.

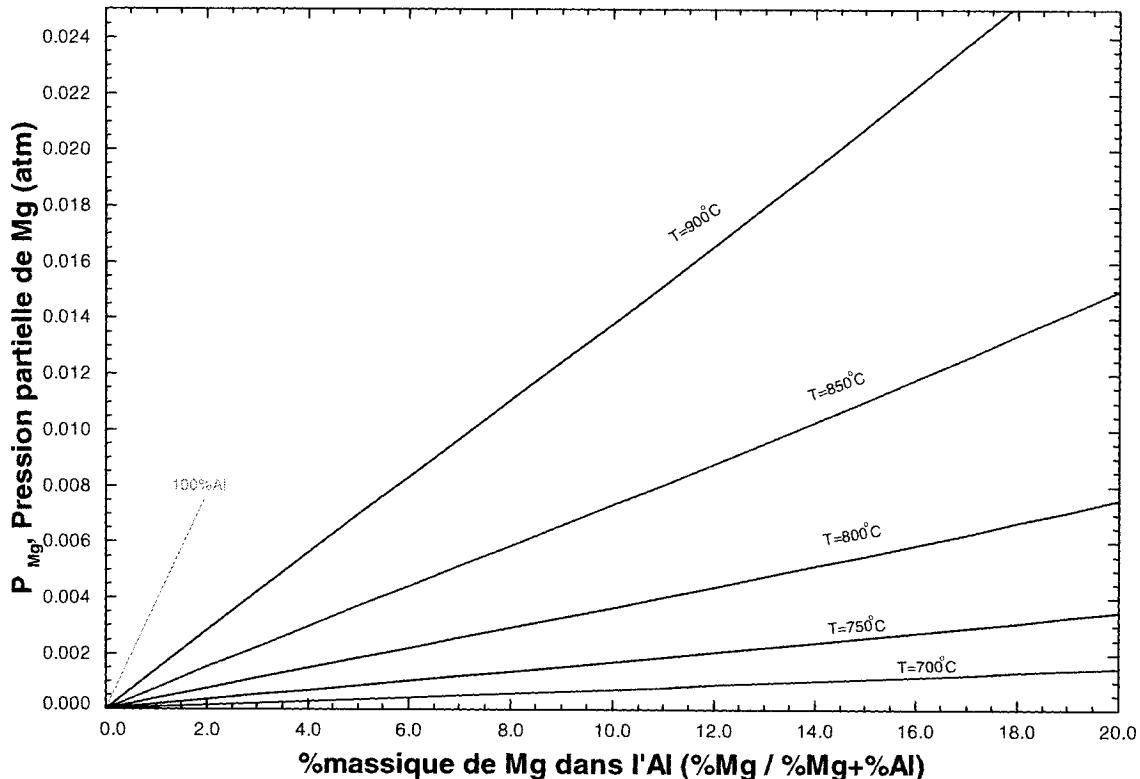


Figure 5-4 : Pression partielle calculée de Mg au-dessus d'alliages d'Al de 0 à 20% poids Mg pour différentes températures

Ensuite, à partir de bases de données thermodynamiques, la Figure 5-5 est calculée pour estimer l'effet des différentes pressions partielles de Mg selon de ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La Figure 5-5 montre qu'il existe des situations industrielles (par exemple avec l'alliage 7075) où les produits de corrosion ne contiennent pas d'alliage liquide pour une certaine proportion silice/alumine. De plus, selon le ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'alliage liquide comme produit de corrosion n'apparaît pas toujours à la même pression de Mg. Plus il y a d'alumine et plus le liquide peut se former pour de faibles pressions de Mg. Ce qui revient à répéter ce qui a été dit à la *Section 5.1*, c'est-à-dire que l'alumine

favorise un liquide comme produit de corrosion et que la silice favorise des produits de corrosion solides. Comme dans le test précédent, du Si métallique pourrait être retrouvé près des agrégats riche en SiO_2 . Enfin, la Figure 5-5 révèle que le composé Mg_2Si apparaît seulement pour une certaine activité de Mg. En effet, dans les expériences qui suivent, avec la pression de Mg au-dessus de Al-5%Mg, la thermodynamique ne prévoit pas la formation de Mg_2Si .

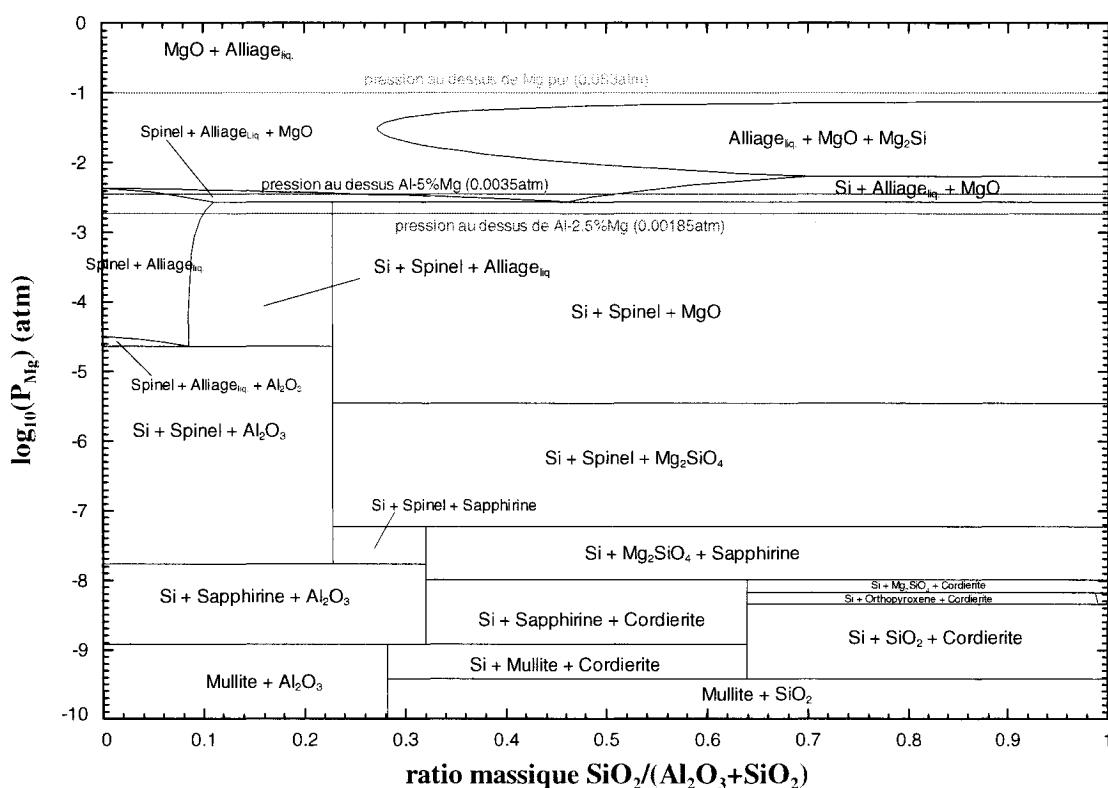


Figure 5-5 : Carte des phases présentes à l'équilibre calculée à 850°C pour différentes pressions partielles de Mg avec différents ratios alumine/silice

Par la suite, en ce qui concerne les autres constituants des réfractaires commerciaux tels CaO , TiO_2 et Fe_2O_3 (Tableau 1-1), la thermodynamique prévoit des réactions parfois différentes avec une activité du Mg plus faible.

D'abord, le CaO en présence de SiO₂ et Al₂O₃ forme généralement à 850°C des composés comme l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈), ce type de composé est attaqué par le Mg et peut former un liquide Si/Al/Ca + MgO. L'option *formation target* du logiciel **FactSage** permet de trouver la pression partielle d'équilibre de Mg nécessaire pour que l'activité d'une phase, dans ce cas-ci le liquide Si/Al/Ca, soit égale à 1. La minimisation de l'énergie de Gibbs, réalisée en cherchant la pression de Mg qui amène l'apparition de l'activité unitaire de la phase liquide, révèle que le liquide apparaît pour des pressions de Mg supérieures à 0,0014 atm. Dans l'expérience avec Al-5%Mg la tension de vapeur de Mg est calculée à environ 0,0035 atm, ce qui est relativement près de 0,0014 atm. Par conséquent, il est fort possible que la force motrice nécessaire pour former un alliage contenant du Ca ne soit pas atteinte. Bref, les composés de Ca ne seront peut-être pas réduits avec une faible activité de Mg comme celle au-dessus de Al-5%Mg.

Ensuite, pour réduire le TiO₂ (à 850°C le Ti demeure sous forme de TiO₂ il ne se combine pas à SiO₂ et Al₂O₃ comme le CaO par exemple) une pression de Mg d'au moins 0,031 atm est nécessaire pour former un liquide Ti/Mg. Cette valeur est encore obtenue en cherchant pour qu'elle pression de Mg il y a formation de la phase liquide Ti/Mg, avec l'option *formation target* du logiciel **FactSage**. Thermodynamiquement, il semble beaucoup plus difficile de réduire TiO₂ avec une activité plus faible comme celle provenant de Al-5%Mg (0,0035atm). Bien que le liquide Ti/Mg semble difficile à obtenir, Ti métallique solide peut être généré selon l'équilibre calculé dans **FactSage** pour des activités de Mg dans le gaz pouvant aller jusqu'à 0,0001 atm. De plus, si de la silice est disponible, le Ti métallique pourrait alors former des composés solides Si_xTi_y.

Enfin, Fe₂O₃ demeure aussi Fe₂O₃ en présence d'alumine et de silice comme TiO₂, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'oxydes mixtes Fe/Al/Si stables à 850°C. Par contre, la solution solide de corindon peut dissoudre environ 10% poids (voir Figure 4-3) d'oxyde de Fe à 850°C. Fe₂O₃ peut être réduit pour de très faibles pressions de Mg

($<10^{-10}$ atm). Thermodynamiquement, les impuretés de Fe_2O_3 seront fort probablement réduites en Fe_3O_4 , FeO ou Fe métallique par le Mg. Par conséquent, il est thermodynamiquement possible de retrouver du fer dans le liquide de corrosion, ou à l'état métallique solide après l'exposition à la pression de Mg au dessus de Al-5%Mg à 850C°. Bien sûr, il faut que les particules d'oxydes de fer soient accessibles aux vapeurs de Mg et surtout qu'elles soient près d' Al_2O_3 pour se retrouver dans le liquide.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Test de corrosion en phase gazeuse

5.2.1.1 Réfractaire commercial C-4060-2

Afin de vérifier les hypothèses thermodynamiques, des expériences sont réalisées. D'abord, un test de corrosion (voir montage *Section 3.1*) en phase gazeuse est effectué sur un réfractaire C-4060-2 avec du CaF₂ préalablement fritté à 815°C pendant 24 heures, les vapeurs provenant de Mg de pureté commerciale (99.9%). La tension de vapeur du Mg pur est de 0,084 atm, il est donc supposé que la pression partielle de Mg sous la cloche tend vers cette valeur.

Au départ 5g de Mg sont déposés dans le creuset. À la fin du test, il reste environ 3g de Mg dans le creuset, 2g de Mg ont donc été évaporés et sont entrés en contact avec le réfractaire. Les résultats de ce test sont présentés à la Figure 5-6.



Figure 5-6a)

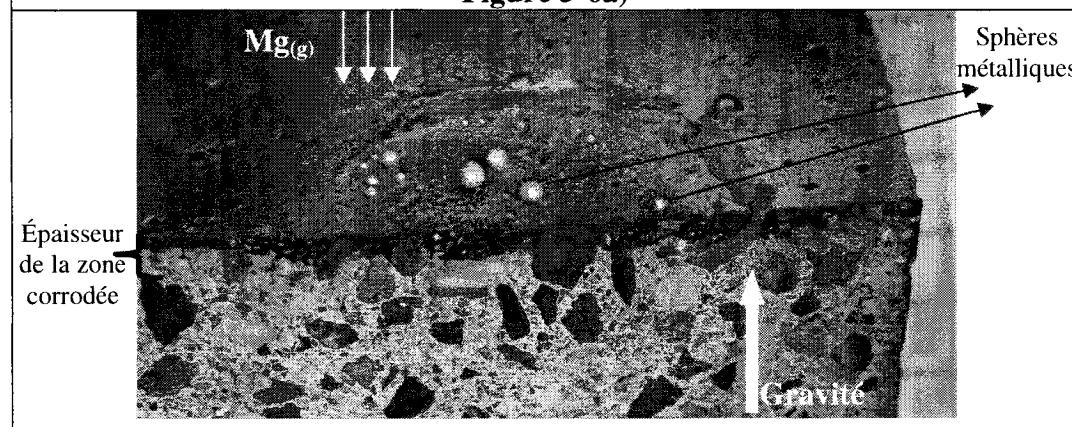


Figure 5-6b)

Figure 5-6 : Réfractaire C-4060-2 fritté à 815°C et creuset après 24 heures d'exposition aux vapeurs de Mg

À la Figure 5-6, on peut voir un cercle plus foncé sur la surface du réfractaire représentant l'endroit où le creuset était positionné sous le réfractaire. De plus, on peut observer de nombreuses petites sphères métalliques qui semblent avoir été liquide durant le test. Les sphères visibles à l'oeil mesurent entre 0,1 et 5mm de diamètre. Ensuite, on remarque la présence de poudre blanche qui pourrait être du MgO. Le réfractaire a entièrement changé de couleur sur toutes ses surfaces. Le changement de

couleur est plus important juste au-dessus du creuset, c'est-à-dire au-dessus de la source de Mg gazeux. Qualitativement, on peut affirmer que les vapeurs de Mg ont corrodé le réfractaire. La Figure 5-6b) montre aussi une coupe du réfractaire attaqué par le Mg gazeux. On constate que la corrosion est plus profonde juste au-dessus de la source de Mg. La couche corrodée atteint un maximum de 3mm au-dessus du creuset et environ 0,5mm sur les autres surfaces exposées moins directement. Enfin, on remarque que les sphères métalliques semblent suinter de l'intérieur du réfractaire.

La Figure 5-7 présente l'analyse EDS des sphères métalliques recueillies sur le réfractaire et sur le creuset.

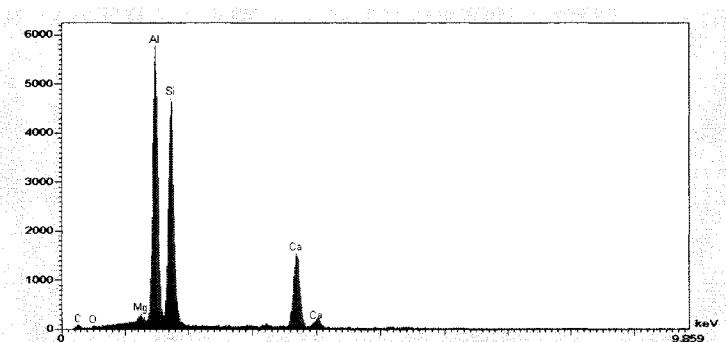


Figure 5-7 : Spectre EDS (15 keV) des sphères métalliques trouvées sur le réfractaire et sur le creuset

Ces sphères métalliques sont, par conséquent, faites d'un alliage Al-Si-Mg-Ca en surface. Compte tenu que la seule source possible de Si, Al et Ca est le réfractaire lui-même, il s'agit ici d'une preuve que des phases d'oxydes du réfractaire ont bel et bien été réduites par les vapeurs de Mg. Les sphères métalliques sont des évidences qu'une phase liquide pauvre en Mg a existée à 850°C pendant le test.

Les Figures 5-8 à 5-10 sont des micrographies optiques et des analyses EDS de la portion corrodée du réfractaire.

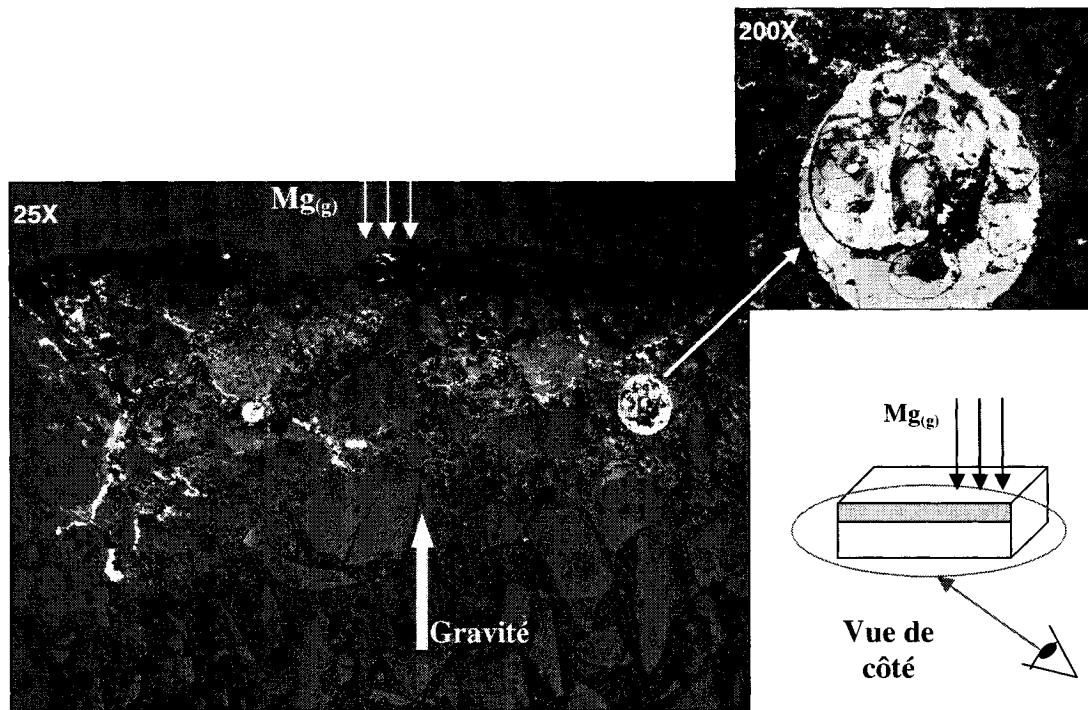


Figure 5-8 : Observations au microscope optique de la couche corrodée au-dessus de la source de Mg gazeux

La Figure 5-8, montre que la couche corrodée est pleine de métal. Il y a des régions qui semblent avoir été liquides à la température du test et d'autres qui n'ont pas de structure de solidification et qui semblent avoir été toujours uniquement solides. Certaines régions liquides à la température du test ont une forme indéfinie et plutôt allongée et d'autres ont une forme très sphérique comme des billes incrustées. Il y a aussi des agrégats qui sont très corrodés et d'autres qui ne le sont presque pas. La Figures 5-8, au grossissement 200X, montre une de ces billes métalliques : elle possède une structure de solidification avec des joints de grains bien visibles (la Figure 5-10 montre aussi cette structure de solidification).

La Figure 5-9 montre l'analyse EDS d'une région liquide à la forme indéfinie trouvée à l'intérieur de la couche corrodée du réfractaire. Ensuite, la Figure 5-10 présente l'analyse EDS des régions liquides de forme sphérique.

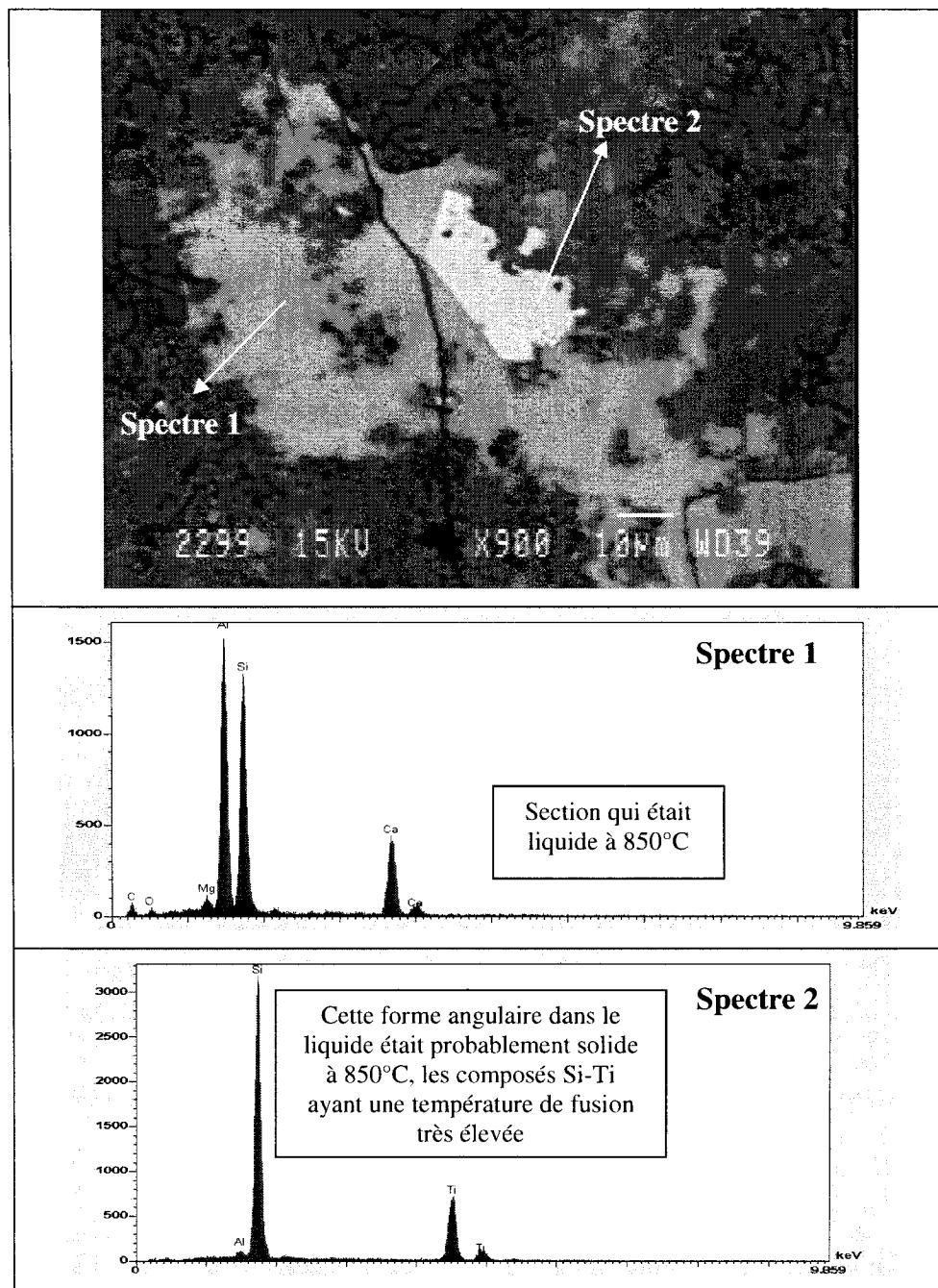
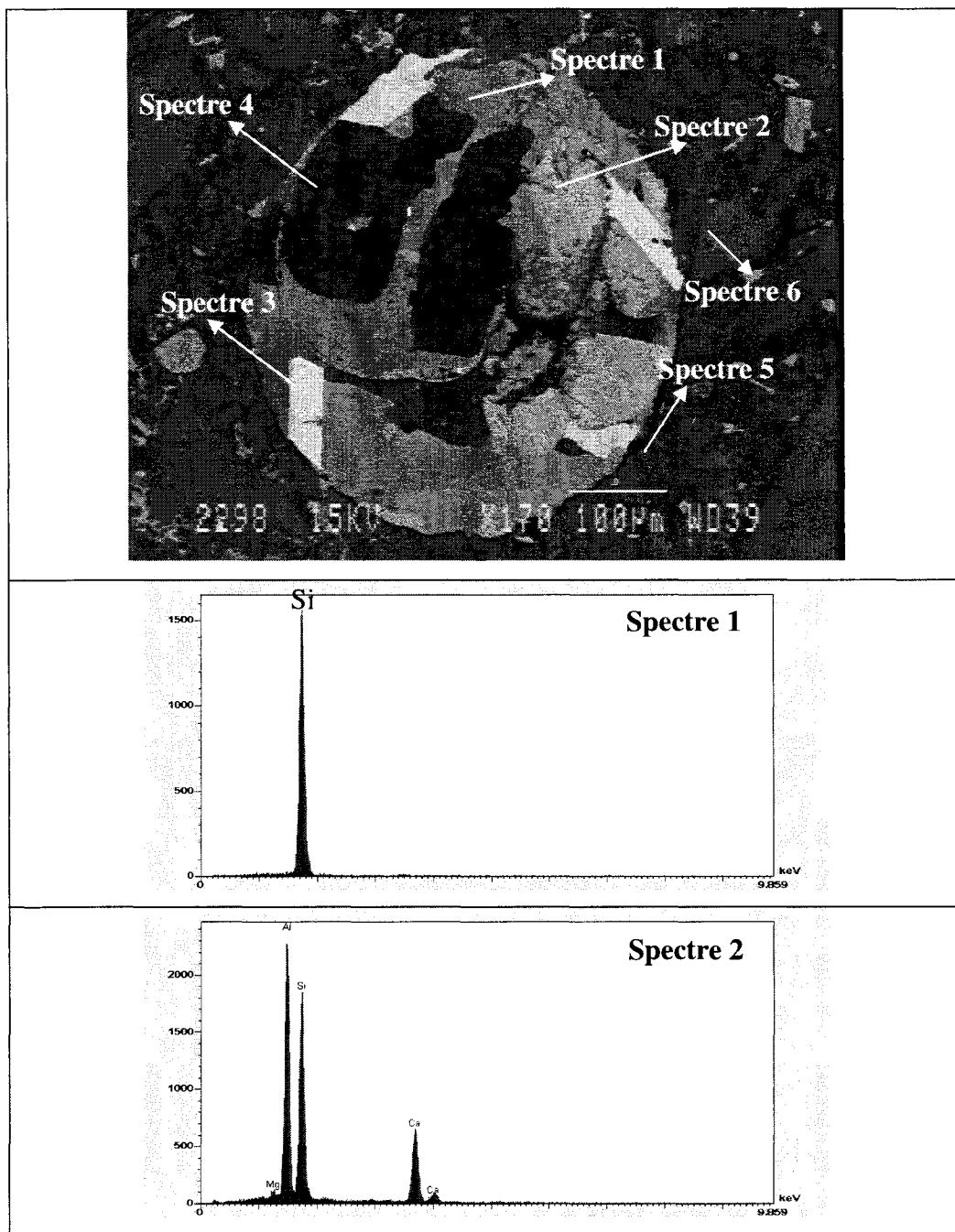


Figure 5-9 : Analyse EDS d'une région liquide de forme indéfinie



Suite et titre de la figure, à la page suivante

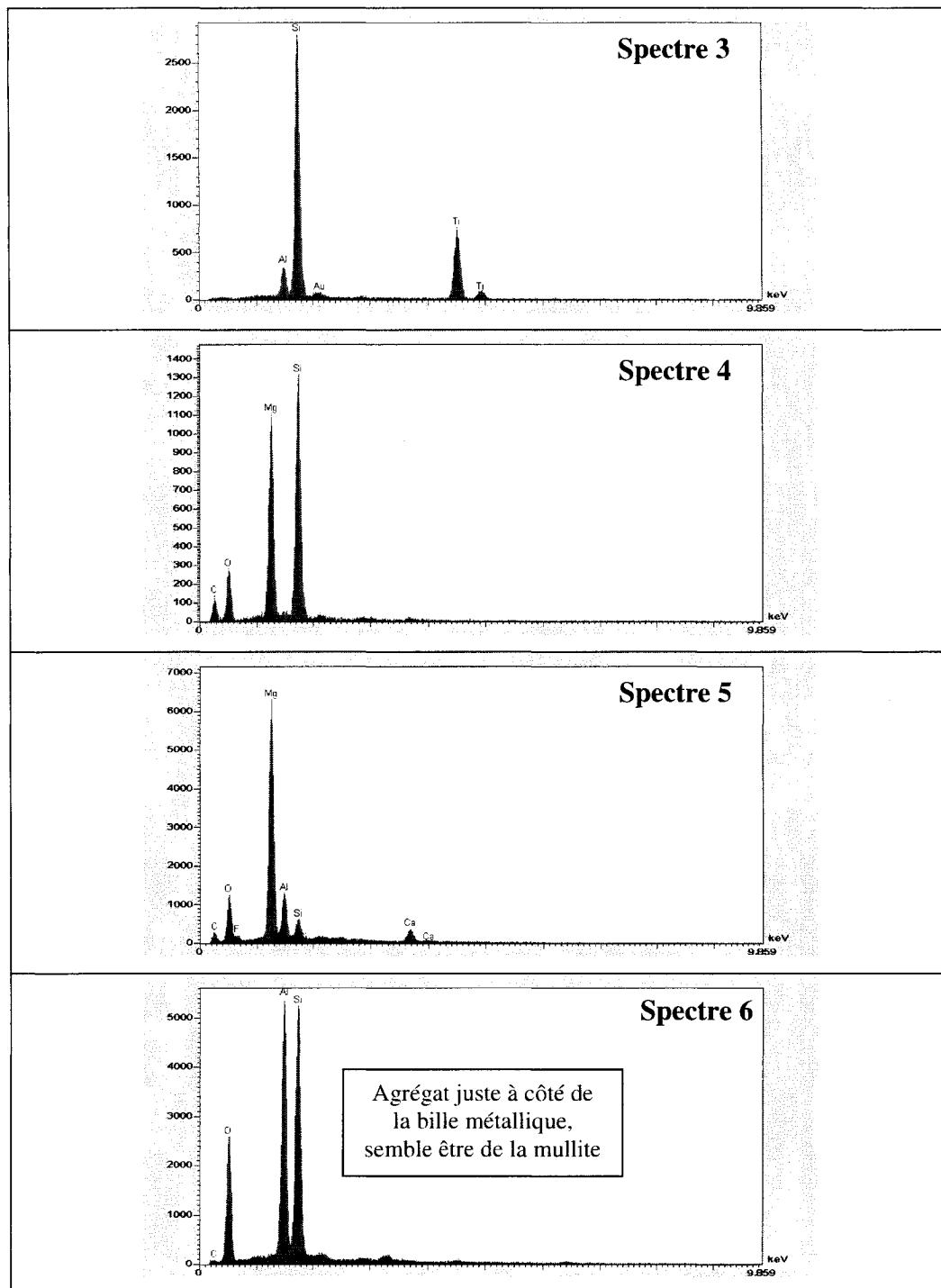


Figure 5-10 : Analyse EDS et spectres d'une apparence de liquide de forme sphérique dans la couche corrodée, tel que montré sur la Figure 5-8 (l'analyse optique)

Des Figure 5-9 et 5-10 il est possible de constater que les deux formes d'apparence de liquide dans la couche corrodée ont la même composition. Les tensions de surface ont probablement un rôle à jouer dans la forme de ces évidences de liquides. Les phases qui ont été liquides pendant le test sont riches en Al, Si et contiennent aussi des quantités significative de Ti et de Ca. La phase primaire semble être celle avec la forme angulaire sur les Figure 5-9 et 5-10. La phase primaire est riche en Si et Ti et, tel que montré sur le diagramme d'équilibre de la Figure 5-11, les composés Si-Ti possèdent des points de fusions très élevés. Il semble donc que lors de l'attaque d'un agrégat riche en silice et en alumine ayant accès à des impuretés de TiO_2 (TiO_2 est généralement présent dans la matrice, fines particules), le premier alliage issu de la corrosion est celui riche en Si et en Ti.

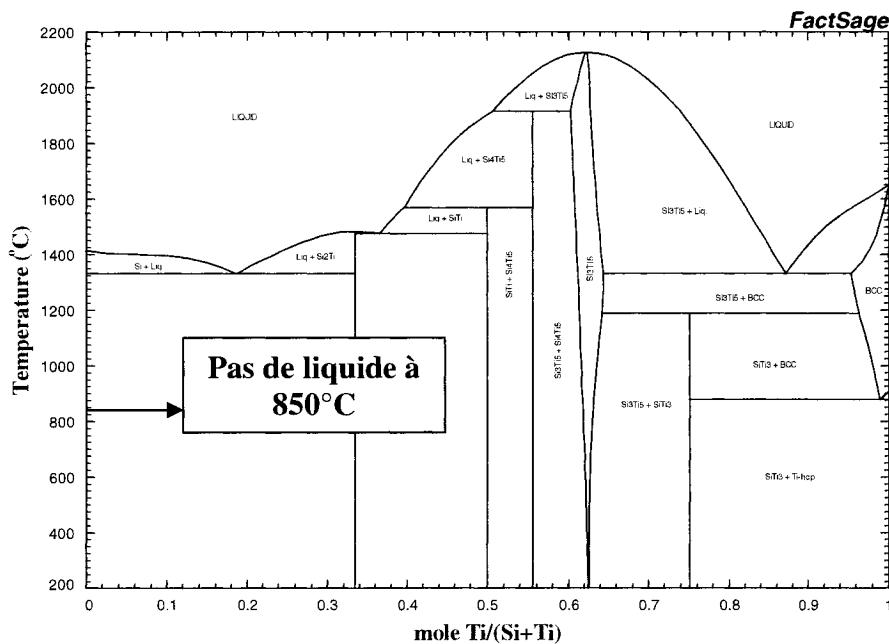


Figure 5-11 : Diagramme de phases Si-Ti calculé avec la banque de données FSlite de 2004 de FactSage

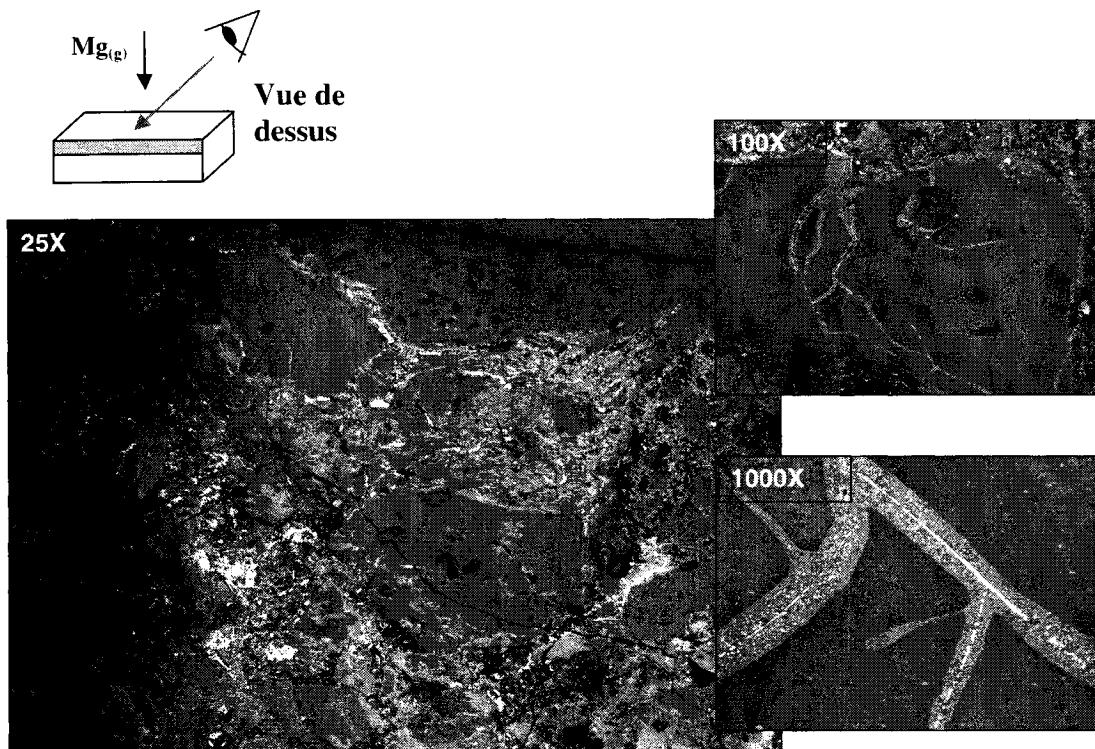


Figure 5-12 : Observations au microscope optique (vue de dessus) de la couche corrodée juste au-dessus de la source de Mg

La Figure 5-12 présente une vue de dessus de la face corrodée et polie du réfractaire. On peut voir un agrégat avec beaucoup de fissures et toutes ces fissures contiennent du métal. Les agrégats autour des régions liquides des Figures 5-8 à 5-10 qui précèdent et ceux des Figures 5-12 à 5-14 qui suivent ont la même composition (comparer analyses EDS), se sont tous des agrégats aluminosiliceux.

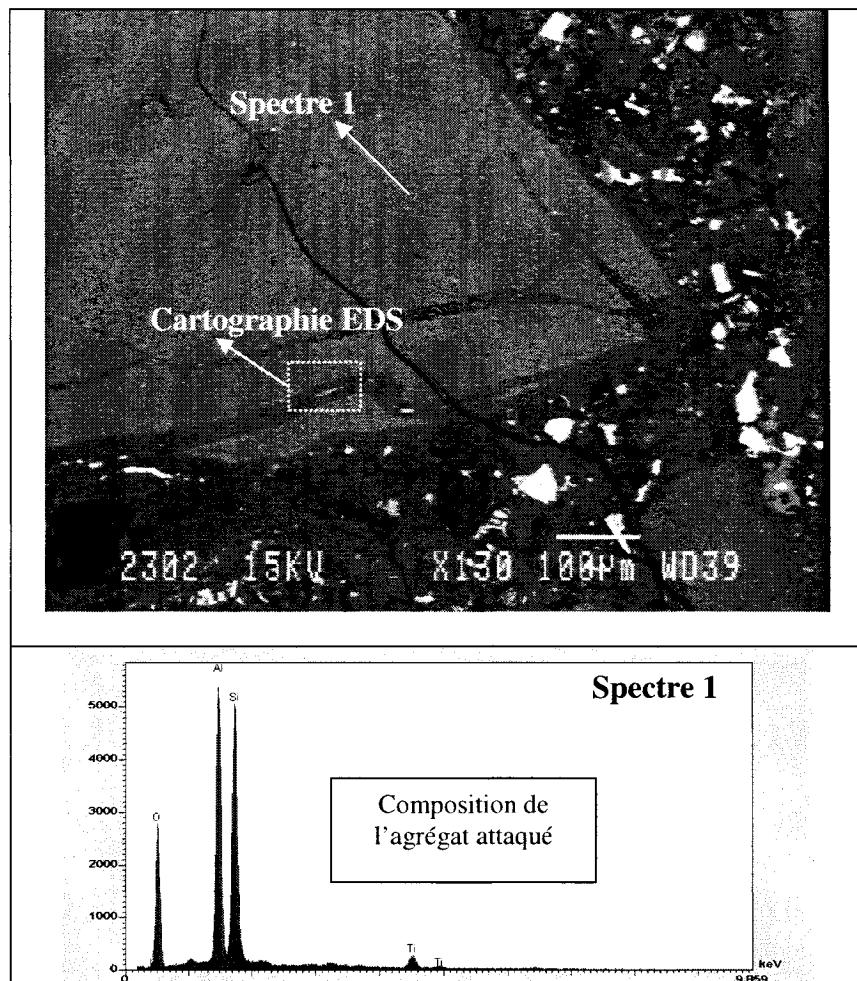


Figure 5-13: Analyse EDS et spectre d'un agrégat comme ceux présentés à la Figure 5-12

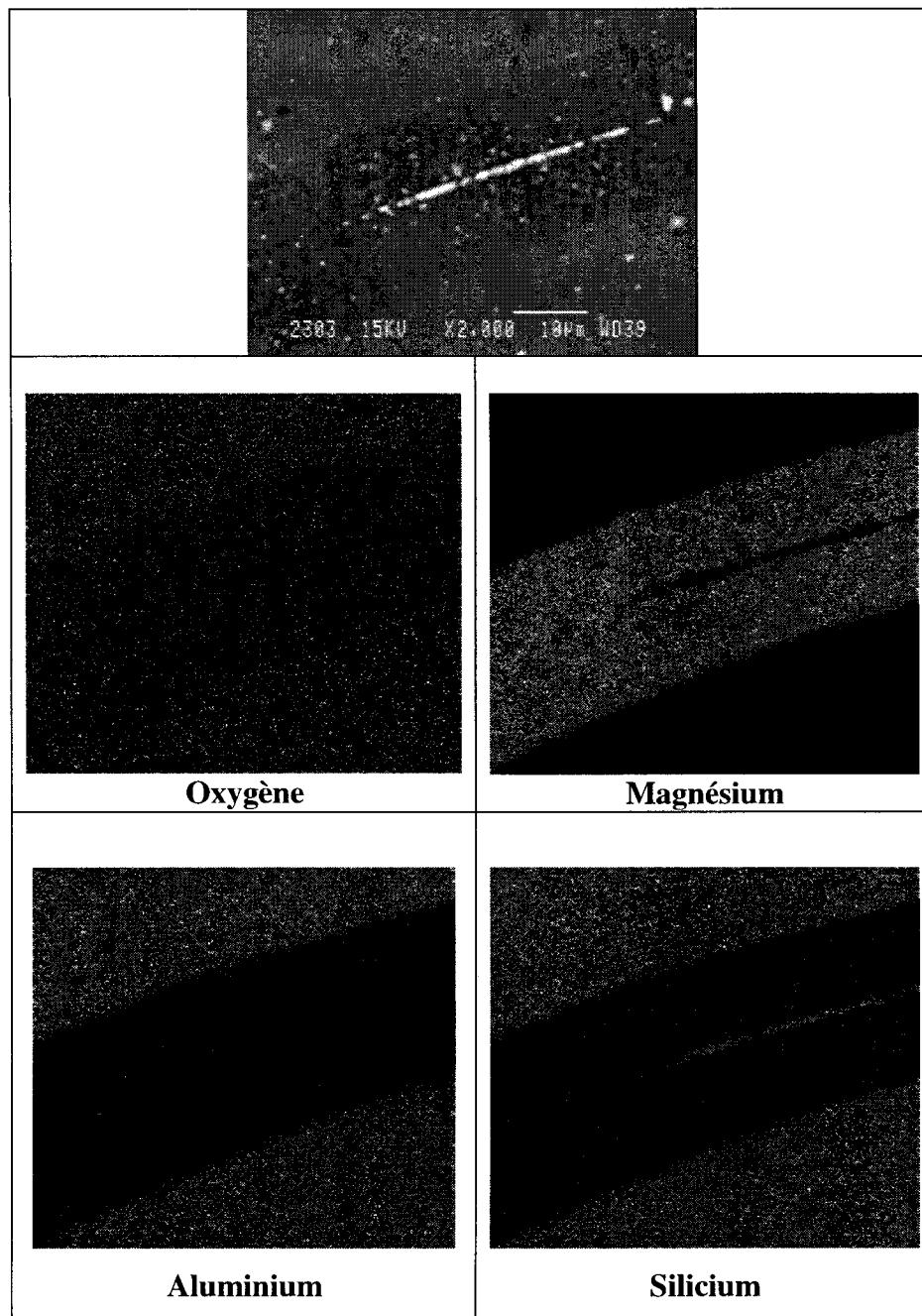
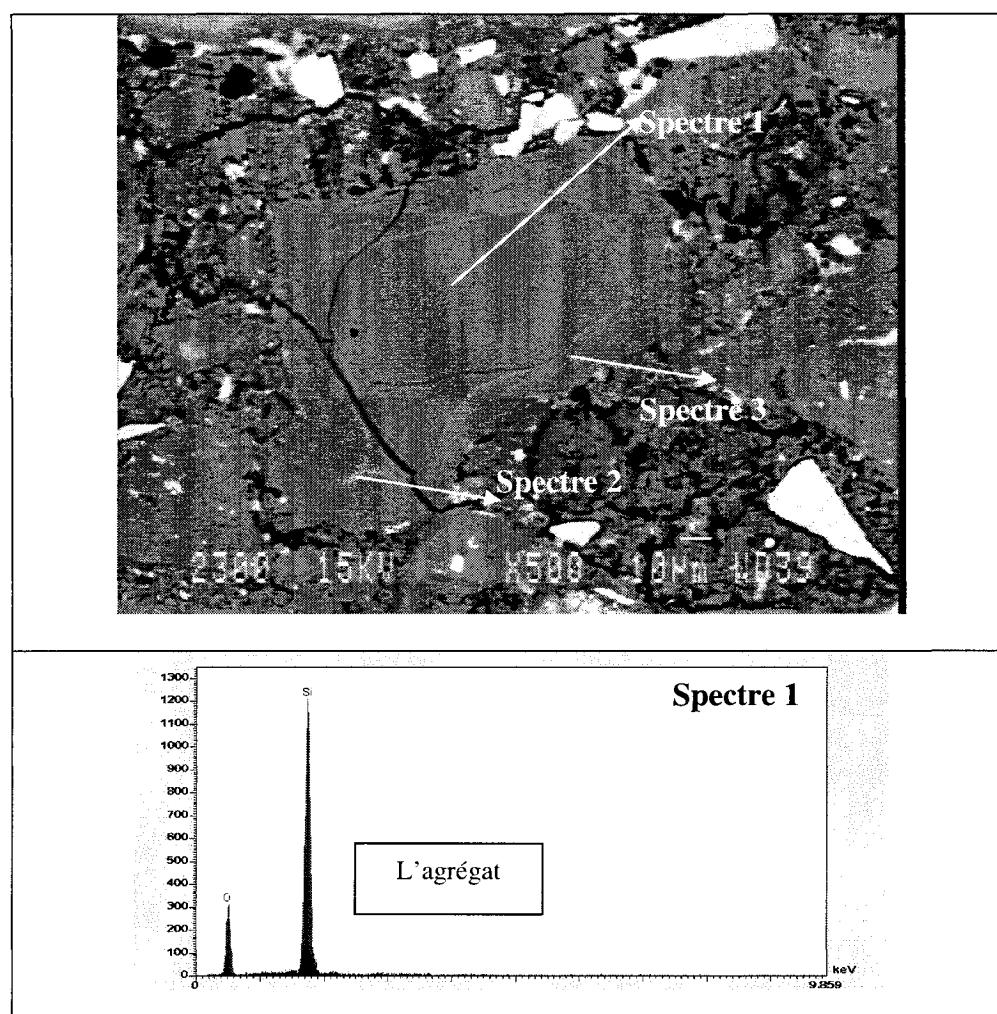


Figure 5-14 : Cartographie EDS de la région sélectionnée sur la Figure 5-13

L'analyse de la Figure 5-13 et la cartographie EDS 5-14 révèlent que le milieu de la fissure est riche en Si métallique et que la couche de réaction est composée de Mg et d'O. Il est opportun de rappeler que cette face du réfractaire était orientée vers le bas

pendant le test : la gravité et le polissage peuvent avoir fait sortir certaines phases liquides. Il semble que le Mg attaque préférentiellement la silice plutôt que l'alumine.

Ensuite, la Figure 5-15 montre un agrégat composé uniquement de silice. Jusqu'à maintenant, les agrégats présentés et analysés contenaient toujours de l'alumine et de la silice. Le type de corrosion semble différent de celui présenté aux Figures 5-8 à 5-10. Ici, il n'y a pas d'apparence de liquide et il n'y a pas d'Al ou d'impuretés comme Ti ou Ca dans le nouveau métal formé lors de la corrosion par $Mg_{(g)}$.



Suite et titre de la figure, à la page suivante

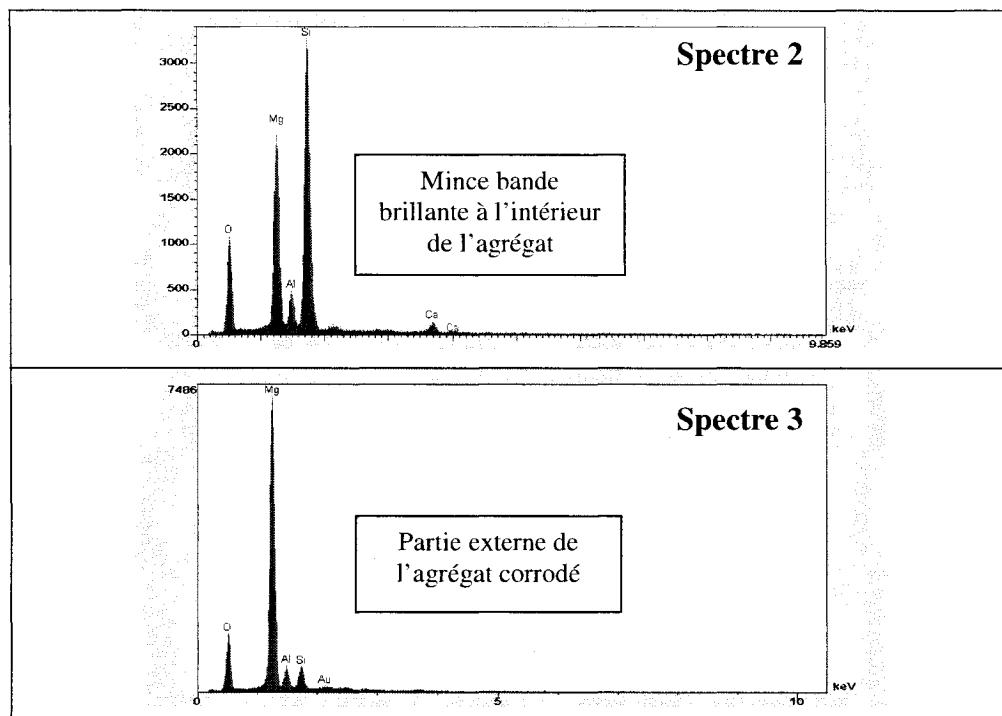


Figure 5-15 : Analyse EDS de la corrosion d'un agrégat de SiO_2

La Figure 5-15 suggère que le mécanisme de corrosion d'un agrégat aluminosiliceux est différent de celui d'un agrégat contenant uniquement de la silice. L'agrégat fait seulement de SiO_2 ne présente aucune trace de liquide lors de sa corrosion. De plus, la partie extérieure (celle qui est le plus corrodée) semble être du MgO tandis que la zone de transition pourrait être MgSiO_3 (enstatite), Mg_2SiO_4 (forsterite), ou peut-être même $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (cordierite) et $\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$ (sapphirine).

5.2.1.2 Brique synthétique d'alumine

Dans le but de confirmer les interprétations de l'expérience de la section précédente, la même expérience, c'est-à-dire un test de corrosion en phase gazeuse, est réalisée sur une brique synthétique composée uniquement de Al_2O_3 . Dans cette expérience, on utilise toujours le même montage (voir *Section 3.1*) mais cette fois on place la brique d'alumine à la place du C-4060-2. La brique d'alumine est fabriquée par pressage à sec sous une charge de 10000 à 12000 lbs de poudre d'alumine *Alcoa A-1100*. La brique

est par la suite frittée à 1500°C pendant 5 heures. La porosité finale de la brique est extrêmement faible.

Les Figures 5-16 et 5-17 montrent les résultats de ce test à 850°C pendant 24 heures.



Figure 5-16 : Apparence de la brique d'alumine après une exposition de 24 heures aux vapeurs de Mg à 850°C

À la Figure 5-16, on voit bien que la surface de la brique d'alumine a complètement changée de couleur. Il y a un anneau de couleur noire qui correspond à l'endroit où le creuset de carbone était en contact avec la brique. Le Mg gazeux arrivait directement sur cette portion de la brique. On observe aussi des petits points métalliques sur la surface et dans les fissures visibles à l'œil de la zone plus exposée (zone circulaire juste au-dessus du creuset).

Ensuite, sur la Figure 5-17 on constate que la couche de corrosion est très mince. Les observations SEM démontrent que l'épaisseur de cette couche est d'environ 1 micromètre. Le centre de la brique a conservé sa couleur originale. L'analyse EDS de la Figure 5-17 représente la composition de la couche de corrosion la plus sombre juste au-dessus du creuset. Il semble que cette mince couche de corrosion soit du spinelle ($MgAl_2O_4$). L'analyse EDS de la composition du métal déposé à la surface du spinelle

n'est pas présentée. Cependant, il se pourrait que ce soit un alliage Al-Mg provenant de la réduction de l'alumine par le Mg. Une fois que le spinelle est formé, il y a aussi apparition d'aluminium liquide qui peut alors dissoudre des vapeurs de Mg fraîchement évaporées. Il n'est pas possible que ce métal soit uniquement du Mg gazeux qui a condensé car la brique est le point chaud du système et le liquide est la partie froide. L'évaporation du Mg est endothermique et la formation du spinelle est exothermique. De plus, comme la brique est très dense, le gaz n'entre pas facilement à l'intérieur, ce qui peut être une raison pourquoi la corrosion n'est pas très importante. Enfin, le spinelle peut aussi créer une barrière qui réduit la vitesse de corrosion.

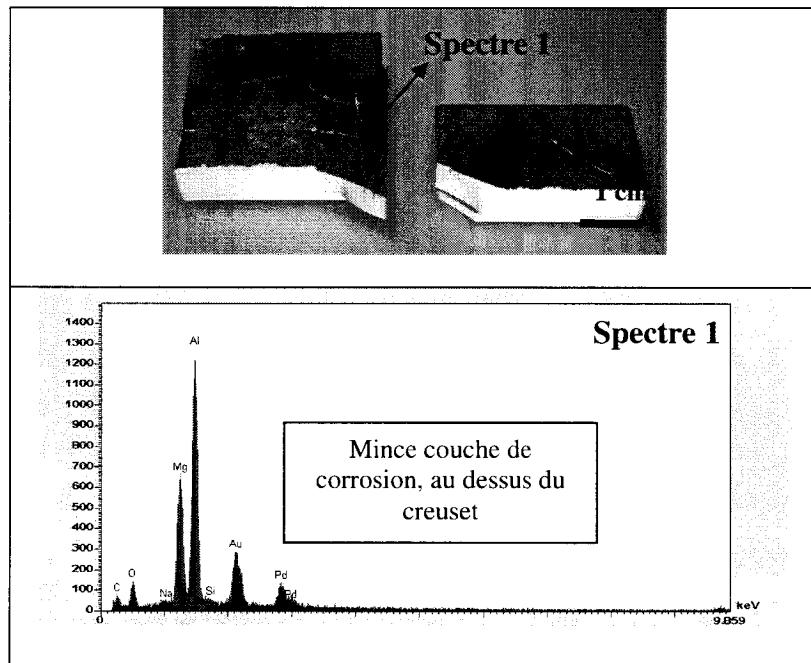


Figure 5-17 : Coupe de la brique d'alumine après l'exposition aux vapeurs de Mg pendant 24 heures à 850°C

5.2.1.3 Brique synthétique de silice

Toujours dans le but de confirmer les hypothèses thermodynamiques et les résultats des tests sur le béton réfractaire commercial C-4060-2, on a fait réagir de la silice pure avec des vapeurs de Mg. Les briques de silice synthétique sont élaborées tel qu'expliqué à la

Section 3.4. Il s'agit encore du test de corrosion en phase gazeuse (voir *Section 3.1*) à 850°C durant 24 heures, avec comme source de Mg gazeux 5g de Mg pur (99,99%). Cette fois-ci le réfractaire exposé est une brique de SiO₂, obtenue par pressage à sec sous une charge de 10000-12000lbs et fritté à 1500°C pendant 5 heures.

Les Figures 5-18 et 5-19 présentent les résultats de ce test.

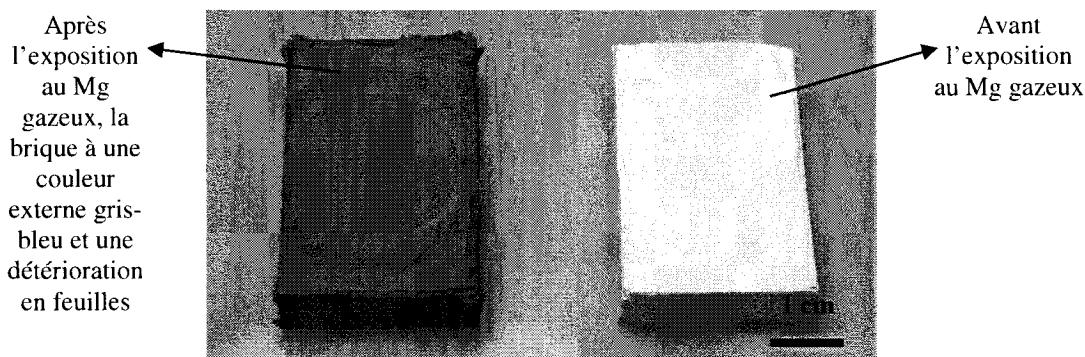
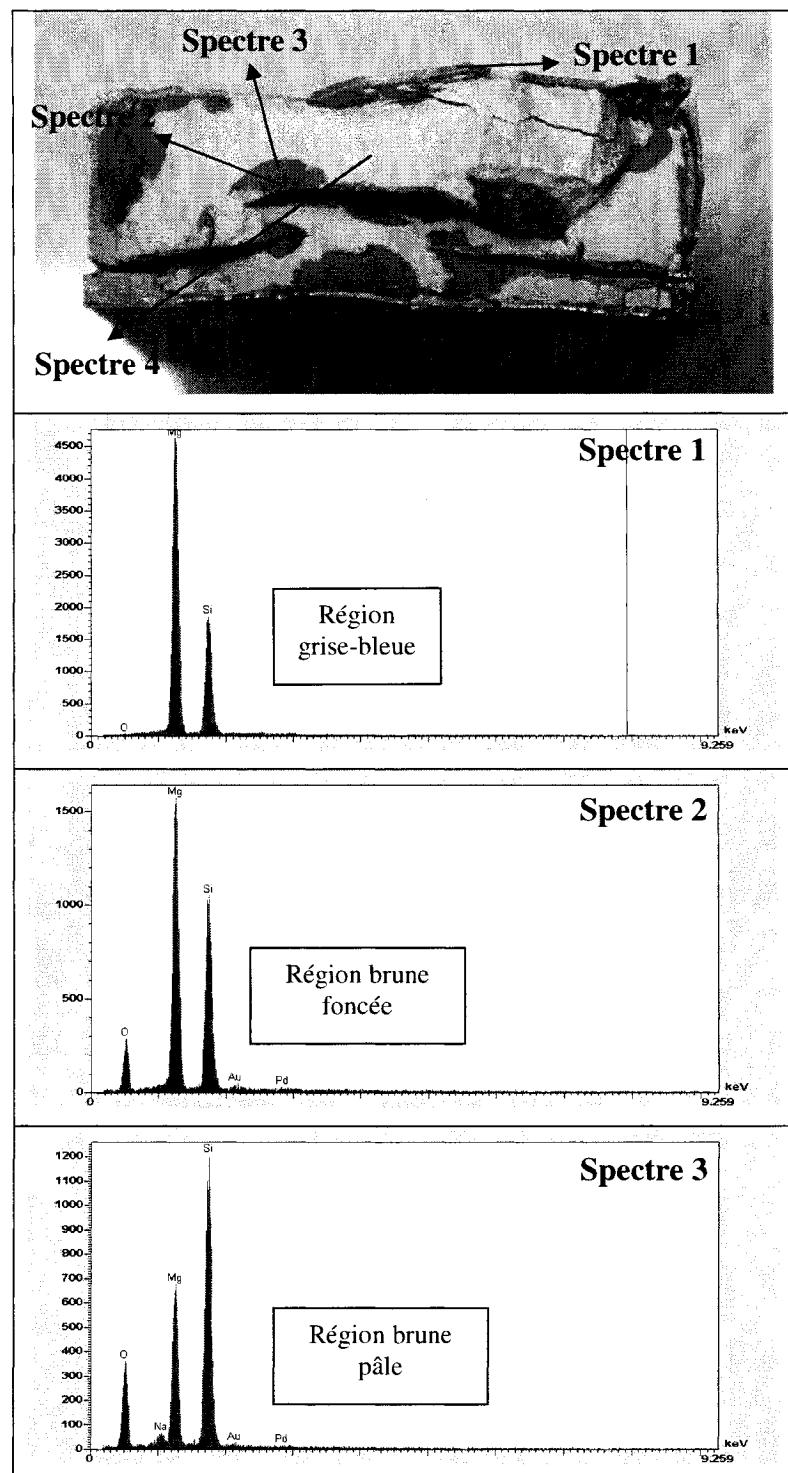


Figure 5-18 : Apparence de la brique de silice après une exposition de 24 heures aux vapeurs de Mg à 850°C

La Figure 5-18 montre que la silice seule est fortement corrodée par les vapeurs de Mg. La brique est maintenant fragile comme un biscuit. Il ne semble pas y avoir de phases métalliques ou de régions ayant été liquides.

La Figure 5-19 présente une coupe de la brique corrodée. La partie externe est grise-bleue, la première zone intermédiaire est brune foncée, la seconde zone intermédiaire est brune claire et le centre de la brique est couleur crème (beige pâle). Les analyses EDS de la Figure 5-19 montrent la composition chimique de ces différentes zones colorées.



Suite et titre de la figure, à la page suivante

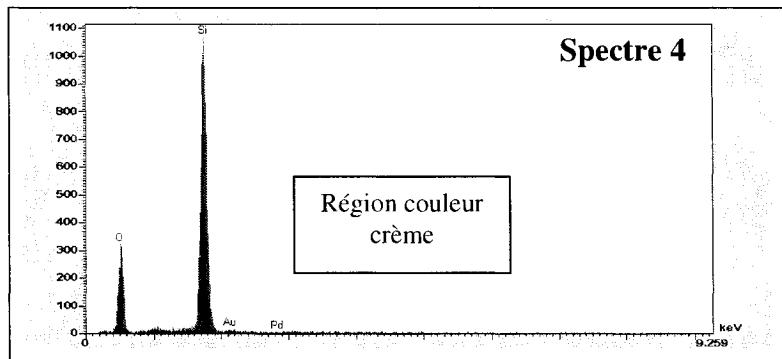


Figure 5-19 : Coupe de la brique de silice corrodée par les vapeurs de Mg

Comme les analyses EDS sont semi-quantitatives, il est difficile d'identifier correctement les phases associées à chaque zone de colorée. L'analyse EDS suggère l'association suivante :

Région grise-bleue (5-19 Spectre 1) → Mg_2Si

Région brune foncée (5-19 Spectre 2) → mélange $\text{MgSiO}_3/\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ riche en Mg_2SiO_4 (forsterite)

Région brune claire (5-19 Spectre 3) → mélange $\text{MgSiO}_3/\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ riche en MgSiO_3 (enstatite)

Région couleur crème (5-19 Spectre 4) → SiO_2 (silice)

Des analyses WDS ont aussi été effectuées pour déterminer la nature des produits de corrosion sur cet échantillon de silice. Mg_2Si a été clairement identifié. Puis, le WDS a révélé que les zones brunes foncées et brunes claires étaient des mélanges de Mg, Si et O. Plus la couleur est foncée et plus le mélange est riche en Mg. Il s'agit probablement de mélanges avec différentes proportions de phases Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 et SiO_2 . Il est impossible de différencier la forsterite de l'enstatite.

5.2.2 Test de corrosion en phase gazeuse avec le Mg émanant d'un alliage Al-5%Mg

Comme le réfractaire commercial C-4060-2 ainsi que les briques synthétiques de silice et d'alumine ont été corrodés de façon significative par le Mg gazeux provenant de Mg pur, on est en droit de se demander s'il en serait de même avec une activité du Mg plus faible semblable à celle observée en industrie. Par conséquent, on a réalisé la même expérience que celle présentée aux Figures 5-8 à 5-19, mais cette fois avec un alliage Al-5%Mg comme source de vapeurs de Mg.

Comme montré à la Figure 5-4 de la *Section 5.1.1*, la tension de vapeur calculée au dessus de l'alliage Al-5%Mg fourni par la compagnie Alcan, devrait être d'environ 0,0035 atm.

5.2.2.1 Réfractaire commercial C-4060-2

Les Figures 5-20 à 5-24 qui suivent montrent les résultats de ces tests effectués pendant 24 heures et pendant 72 heures.

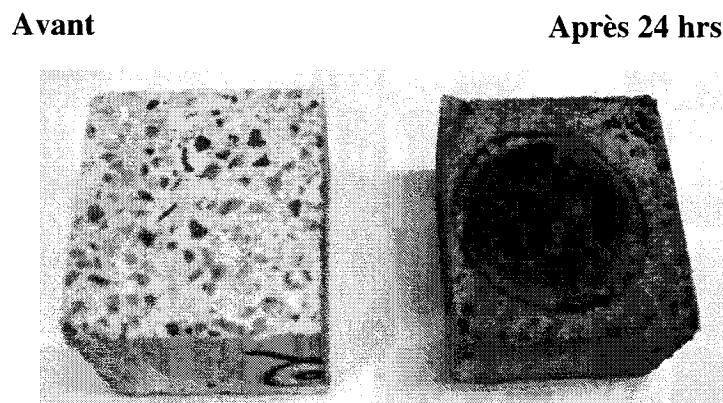


Figure 5-20 : Réfractaire C-4060-2, fritté à 815°C après l'exposition de 24 heures aux vapeurs de Mg émanant d'un alliage Al-5%Mg

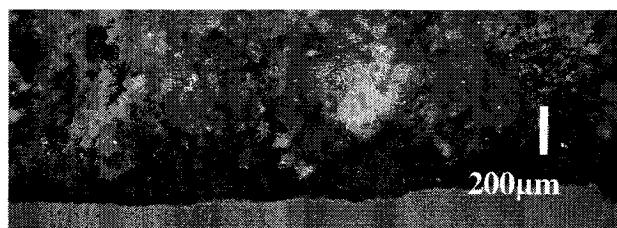


Figure 5-21 : Couche de corrosion, 24hrs, Al-5% Mg

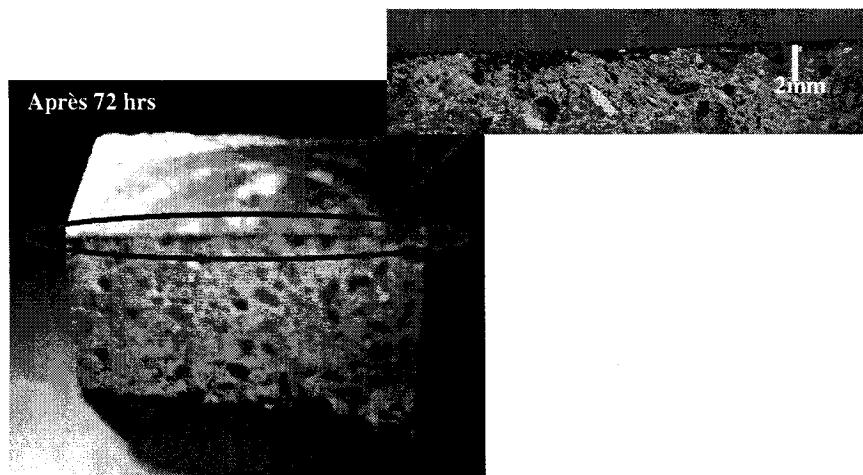


Figure 5-22 : Réfractaire C-4060-2 après l'exposition de 72 heures aux vapeurs de Mg émanant d'un alliage Al-5%Mg

Les Figures 5-20 à 5-22 montrent que même avec une activité plus faible du Mg il y a corrosion du réfractaire. Comparer aux résultats du test de la *Section 5.2.1*, la corrosion est moins importante dans ce test avec P_{Mg} réduit. Il semble aussi que la cinétique de corrosion soit plus lente avec une pression partielle de Mg plus faible. Non seulement la force motrice de la corrosion est diminuée par la réduction de P_{Mg} , mais en plus il y a moins de $Mg_{(g)}$ transporté de l'alliage liquide vers le réfractaire car la fraction molaire de Mg dans le gaz est plus petite. On remarque que la couche de corrosion s'épaissit avec le temps. La Figure 5-23 montre qu'il y a l'apparition de taches grises à la surface après 72 heures. De plus, la Figure 5-23 montre de très petites billes de métal comme lors du test avec une source de Mg pur. Ces billes sont dans ce cas plus petites et apparaissent seulement après 72 heures.

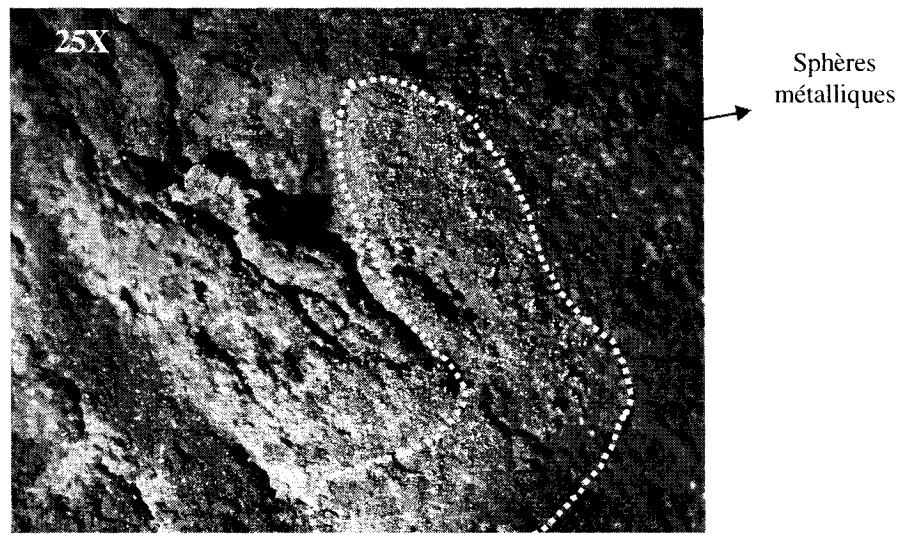


Figure 5-23 : Réfractaire C-4060-2 après 72 heures d'exposition aux vapeurs Al-5% Mg, on voit l'apparition de billes métalliques autour des taches grises

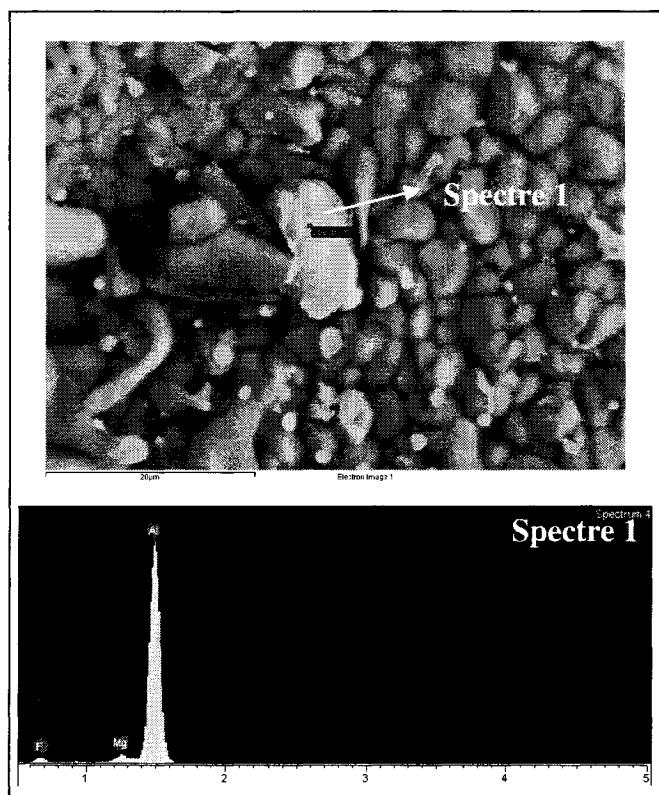


Figure 5-24 : Analyse EDS et spectre d'une particule métallique dans une tache grise de l'échantillon C-4060 exposé 72 heures aux vapeurs de Mg de Al-5% Mg

De plus, la Figure 5-24 montre qu'après 72 heures, les petites billes métalliques sont de l'Al. Il s'agit d'un signe que le Mg commence à réduire les agrégats contenant de l'alumine. Contrairement aux billes observées à la *Section 5.2.1*, celles-ci ne contiennent pas de Ti ou de Ca puisque les composés qui les contiennent ne peuvent être réduits en une phase liquide par le Mg avec une faible activité. Par contre, tel que discuté à la *Section 5.1.1*, il aurait été thermochimiquement possible que le P_{Mg} au dessus de Al-5%Mg (0,0035 atm) puisse transformer les impuretés de TiO_2 en Ti solide qui aurait pu ensuite former des composés $Si_xTi_{y(s)}$. Des composés contenant du Ti métallique solide n'ont pas non plus été observés. Il est possible de suggérer l'hypothèse que le composé réduit par le Mg est de la mullite où un oxyde du genre ne contenant pas de fer. Si l'alumine corindon avait été réduite, du Fe se serait retrouvé dans les billes de liquides, car le corindon contient souvent des impuretés de fer (voir Figure 4-3).

5.2.2.2 Brique synthétique de silice

Le même test de corrosion en phase gazeuse est répété, mais cette fois-ci, sur une brique composée uniquement de silice. Les résultats sont montrés sur la Figure 5-25. La brique est exposée pendant 72 heures aux vapeurs de Mg émanant d'un alliage Al-5%Mg.

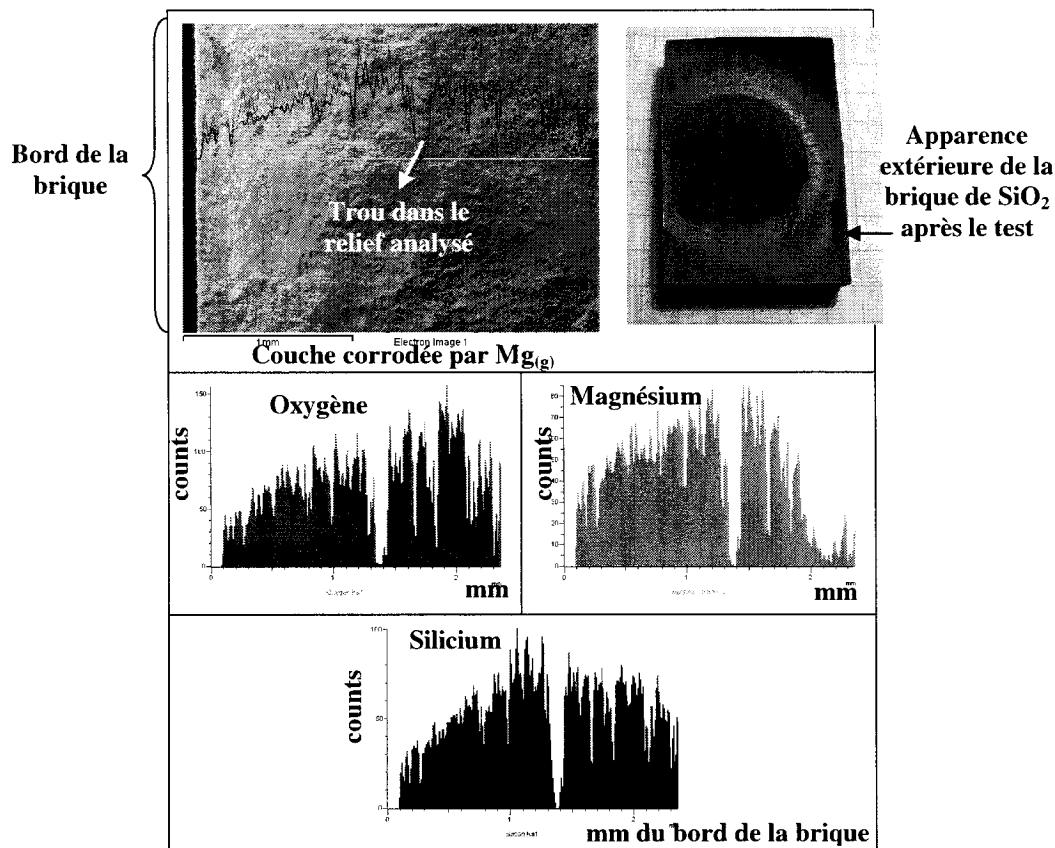


Figure 5-25 : Analyse EDS de la couche de corrosion de la brique de silice après 72hrs exposée aux vapeurs au-dessus d'un alliage Al-5%Mg

La Figure 5-25 montre qu'il y a corrosion de la silice par les vapeurs de Mg après 72 heures. Cependant, la profondeur de la corrosion est beaucoup moins importante que lorsque les vapeurs de Mg provenaient d'un lingot composé uniquement de Mg (voir Section 5.2.1.3). La brique de silice ne présente pas de couleur bleutée, ce qui suggère qu'il n'y a pas eu de formation de Mg₂Si. Bien que du Mg semble avoir pénétré la brique jusqu'à 2 mm du bord (Figure 5-25), l'activité du Mg étant plus faible, il semble qu'il soit plus difficile de réduire la silice. L'absence de Mg₂Si est expliquée à la Figure 5-5 (voir Section 5.1) : du côté riche en SiO₂, on remarque que le Mg₂Si apparaît seulement pour une certaine activité de Mg.

L'analyse EDS (Figure 5-25) des briques de silice exposées 72 heures aux vapeurs de Mg au dessus d'un alliage Al-5%Mg à 850°C ne montrent aucune trace de Mg_2Si . La couche de corrosion de couleur brune est un mélange de Mg/Si/O (enstatite et forsterite), semblable aux composés de couleurs brunes sur l'échantillon exposé aux vapeurs de Mg provenant de Mg pur.

5.2.2.3 Brique synthétique d'alumine

En terminant, les effets des vapeurs de Mg provenant de Al-5%Mg sur une brique d'alumine ont aussi été réalisés pour 72 heures. Une toute petites couche de corrosion brunâtre a été observée juste sous la source de $Mg_{(g)}$. Il s'agit aussi comme dans la *Section 5.2.1.2* d'une couche de spinelle ($MgAl_2O_4$). La différence avec la brique de la *Section 5.2.1.2* est qu'avec une plus faible pression de Mg il n'y a pas l'apparition de gouttelettes d'Al liquide.

5.2.3 Résumé des effets du Mg gazeux dans les conditions immersées

Il est démontré que le Mg gazeux corrode un réfractaire aluminosiliceux (C-4060-2) ainsi que ses composés : l'alumine et la silice. Contrairement au Zn, le Mg n'a pas besoin d'oxygène pour réduire le réfractaire dans les conditions immersées; il le fait directement. Les minéraux avec Al_2O_3 et SiO_2 sont réduits par Mg et forment un alliage liquide comme produit de corrosion. Cet alliage contient beaucoup d'éléments provenant du réfractaire tels Al-Si-Ti-Ca. Il s'agit clairement de réactions d'oxydo-réduction puisque du Si et des oxydes à base du Mg sont observés. Ensuite, les minéraux contenant seulement SiO_2 sont aussi corrodés mais ils génèrent comme produits de corrosion des composés Mg-Si-O. Selon la thermodynamique, ces différentes phases peuvent être observées : $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 , Mg_2Si ou MgO .

Lorsque l'activité du Mg est plus faible, c'est-à-dire quand le Mg est un élément d'alliage, il se forme des produits de corrosion souvent semblables à ceux obtenus avec P_{Mg} élevé. Les réactions chimiques ont une force motrice moins grande et la fraction molaire de Mg dans le gaz est plus faible, ce qui diminue le transport de Mg, et par conséquent augment les contraintes cinétiques. Il semble qu'avec une pression plus basse de Mg, il est impossible d'amener la formation de Mg_2Si comme produit de corrosion. Même avec une activité du Mg plus faible, comme dans un alliage Al-5%Mg, il y a formation de liquide très riche en Al sur les réfractaires commerciales. Ce liquide pourrait s'écouler et se répartir sur une bonne partie de la surface du réfractaire. La mouillabilité de l'alliage d'Al, devant être contenu par le réfractaire, se trouve changée. En effet, lorsque de l'Al (liquide du four) arrive sur de l'Al produit par une réaction préalable d'oxydo-réduction avec le Mg gazeux, la mouillabilité devrait être très bonne. Par conséquent, une attaque préalable de Mg gazeux du réfractaire pourrait favoriser la pénétration de l'Al dans le réfractaire.

5.3 Effet du Mg en solution liquide dans les conditions immergées (faible PO₂)

5.3.1 Considérations thermodynamiques

Tel que mentionné à la *Section 5.1*, contrairement au Zn, dans les conditions complètement immergées (PO₂ faible), le Mg peut réduire l'alumine et la silice par des mécanismes d'oxydo-réduction,. C'est pour cette raison que des tests d'immersion totale sont réalisés pour étudier l'effet du Mg en solution sur la corrosion au lieu de tests semi-immergés comme dans le cas du Zn.

De nombreux tests de corrosion complètement immergés sur des matériaux de composition commerciale dans l'Al-5%Mg sont rapportés dans la littérature, ceux de Dajoux (2003) étant probablement les plus exhaustifs. Cependant, le présent travail s'attarde sur la corrosion de matériaux synthétiques comme des briques de Al₂O₃, de SiO₂ ou de Al₆Si₂O₁₃. Les Figures 5-26 à 5-28 montrent l'équilibre des phases calculé à 850°C entre l'alliage Al-5%Mg et de la silice, de l'alumine ou de la mullite.

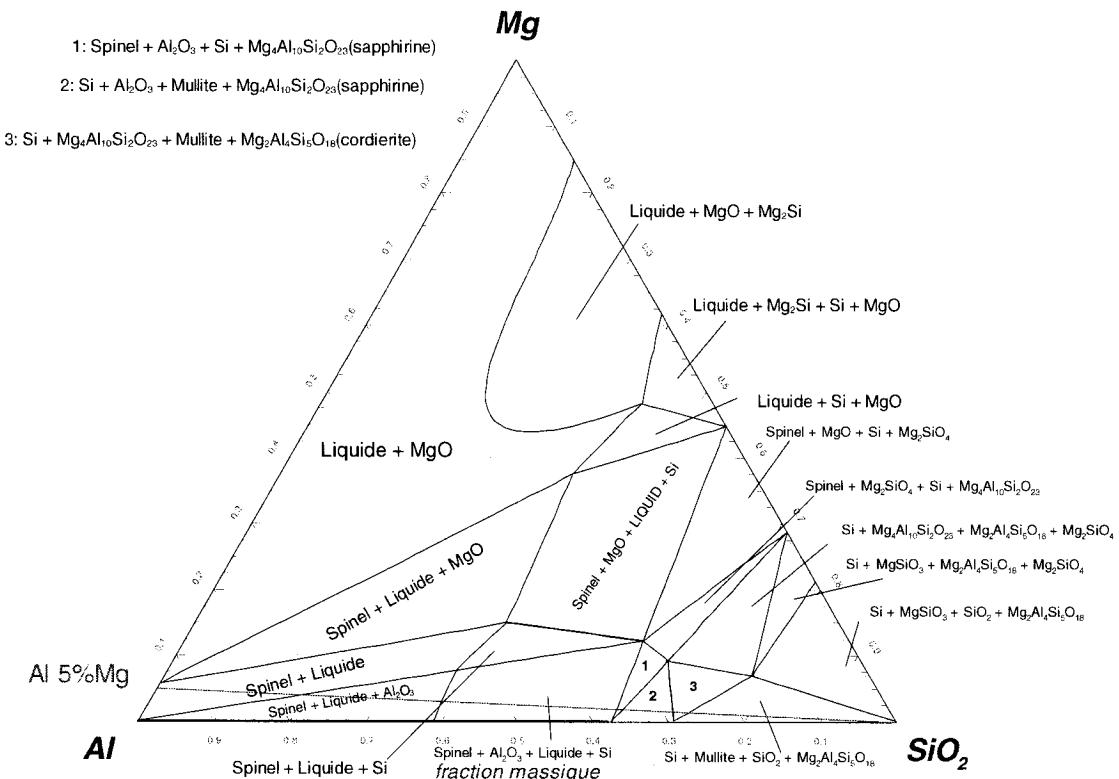


Figure 5-26 : Diagramme ternaire $Mg-Al-SiO_2$ calculé à $850^\circ C$, en fraction massique

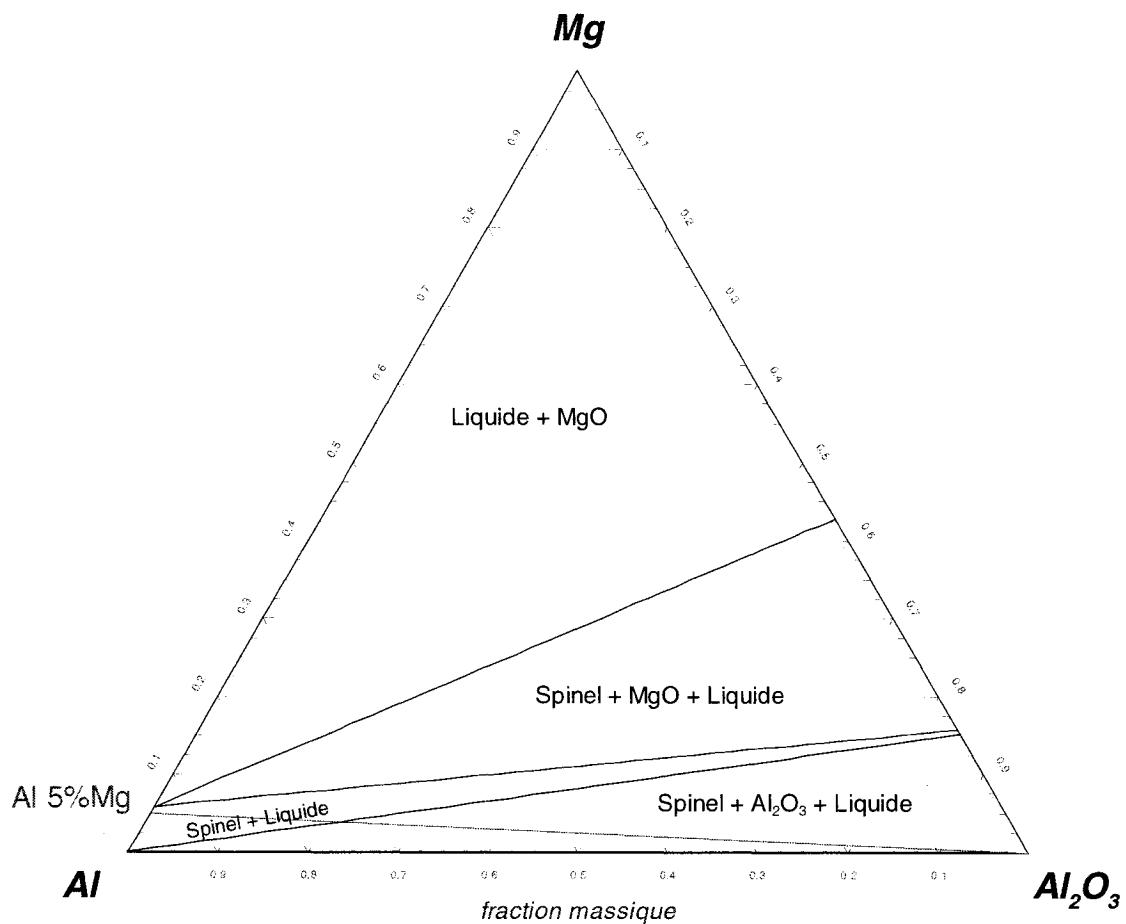


Figure 5-27 : Diagramme ternaire Mg - Al - Al_2O_3 calculé à $850^\circ C$, en fraction massique

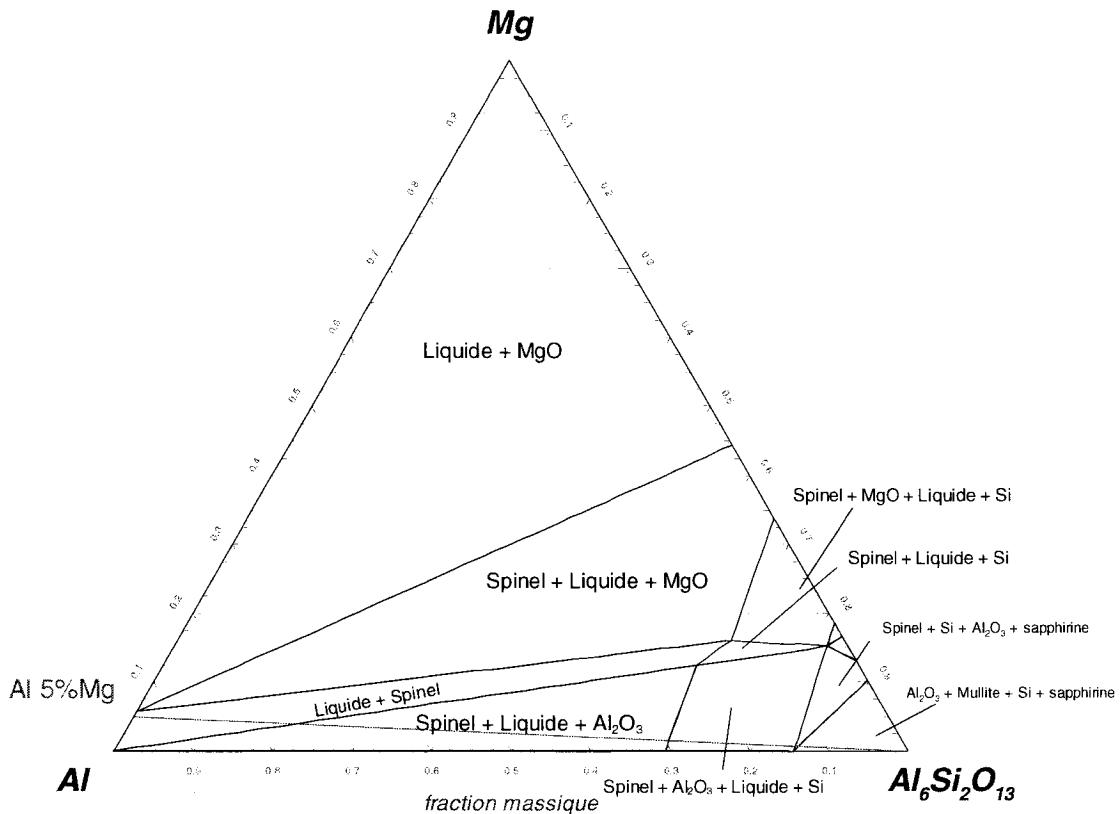
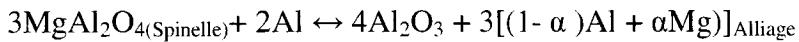


Figure 5-28 : Diagramme ternaire Mg-Al-Al₆Si₂O₁₃ calculé à 850°C, en fraction massique

À partir des Figures 5-26 à 5-28, il est possible de remarquer que dès qu'un alliage contient un peu de Mg, tous les composés du réfractaire (alumine, silice et mullite) devraient subir une transformation de phase. La ligne rouge représente le bilan de masse de la réaction entre l'alliage et le minéral du réfractaire. Ainsi, sur cette ligne, on passe d'un excès d'alliage à un excès de réfractaire. Le processus de corrosion devrait se déplacer le long de cette ligne. Dans le cas de l'alumine (voir Figure 5-27), il est possible de constater que 5% de Mg n'est pas suffisant pour amener la formation de MgO; seulement du spinelle MgAl₂O₄ semble pouvoir être formé. De plus, de l'Al₂O₃ demeure présent dans l'équilibre de phase pour un ratio alliage/alumine assez élevé. Presque 80% d'alliage sont nécessaires pour que tout l'Al₂O₃ soit transformé en spinelle. Il est aussi important de commenter la Réaction 5-6.


Réaction 5-6

A la Réaction 5-6, pour α entre 0 et 0.00047 il n'y a pas de formation de spinelle à 850°C et 1 atm, pour α supérieur à 0.00047 molaire soit 0.04% poids il y a assez de Mg dans l'alliage d'aluminium pour favoriser la réaction de formation du spinelle.

À 850°C, la Réaction 5-6 a lieu vers la droite, c'est-à-dire que l'Al réduit la spinelle en alumine pour une concentration de Mg dans l'alliage inférieure à 0.04%. Si la concentration en Mg dans l'alliage est supérieure à 0.04%, la réaction a lieu vers la gauche et le Mg attaque l'alumine pour former du spinelle. La concentration en Mg affecte le sens de la Réaction 5-6; par conséquent, la teneur en Mg des alliages impose soit une corrosion du spinelle, soit une corrosion de l'alumine. Les réfractaires faits en majeure partie d'alumine seraient donc résistants à la corrosion pour des alliages contenant très peu de Mg et beaucoup moins efficaces en présence d'alliage plus riche en Mg. Par contre, des réfractaires de spinelle (MgAl_2O_4) seraient résistants à la corrosion pour des alliages contenant au moins 0.04% Mg et déconseillés pour l'utilisation dans l'Al pur.

La Figure 5-26 montre l'équilibre entre SiO_2 et l'alliage Al-Mg. Tout le SiO_2 a disparu pour un ratio alliage/silice d'environ 30%. Lors de la corrosion de SiO_2 par Al-5%Mg, il semble possible de retrouver des composés comme la cordiérite et la saphirine, mais surtout, lors d'une corrosion avancée, du spinelle (MgAl_2O_4), de l' Al_2O_3 (corindon) et du Si dissous dans l'alliage sont prévus par ce diagramme.

Enfin, sur la Figure 5-28, la thermodynamique prévoit que pour un ratio alliage/mullite d'environ 25%, toute la mullite devrait être transformée en quelque chose d'autre. Bref, tel que mentionné dans la littérature par entre autres Allaire et Afshar^{1,2,3} la teneur en silice d'un composé semble favoriser sa corrosion par dissolution de son Si dans l'alliage.

5.3.2 Résultats Expérimentaux

5.3.2.1 Silice/Test complètement immergé/Al-5%Mg

D'abord, un test d'immersion complète (voir *Section 3.2*) est réalisé sur une brique de silice pure. La Figure 5-29 montre les résultats d'un tel test après 24 heures et après 30 minutes.

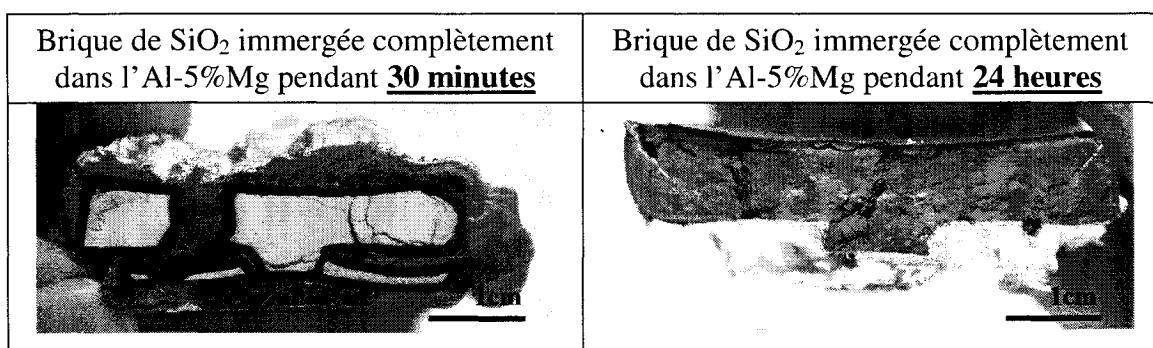


Figure 5-29 : Résultat d'un test de corrosion en immersion complète sur des briques de SiO_2 (coupes des briques)

L'analyse WDS et EDS de la brique après 24 heures révèlent que la brique est entièrement transformée en spinelle (MgAl_2O_4) et en alumine (Al_2O_3). Il reste très peu de Si dans la brique. Le Si restant semble concentré vers l'extérieur de la brique. De plus, il y a du métal dans la brique et il contient encore du Mg : du 5% initial, il en reste encore environ 1.5%. Après 24 heures, il est difficile d'évaluer le rôle joué par le Mg. Un des buts de cette expérience étant de vérifier si le Mg, peut-être sous sa forme gazeuse, amorce la corrosion. La brique exposée 30 minutes est davantage étudiée.

L'analyse EDS de la brique immergée 30 minutes est montrée à la Figure 5-30

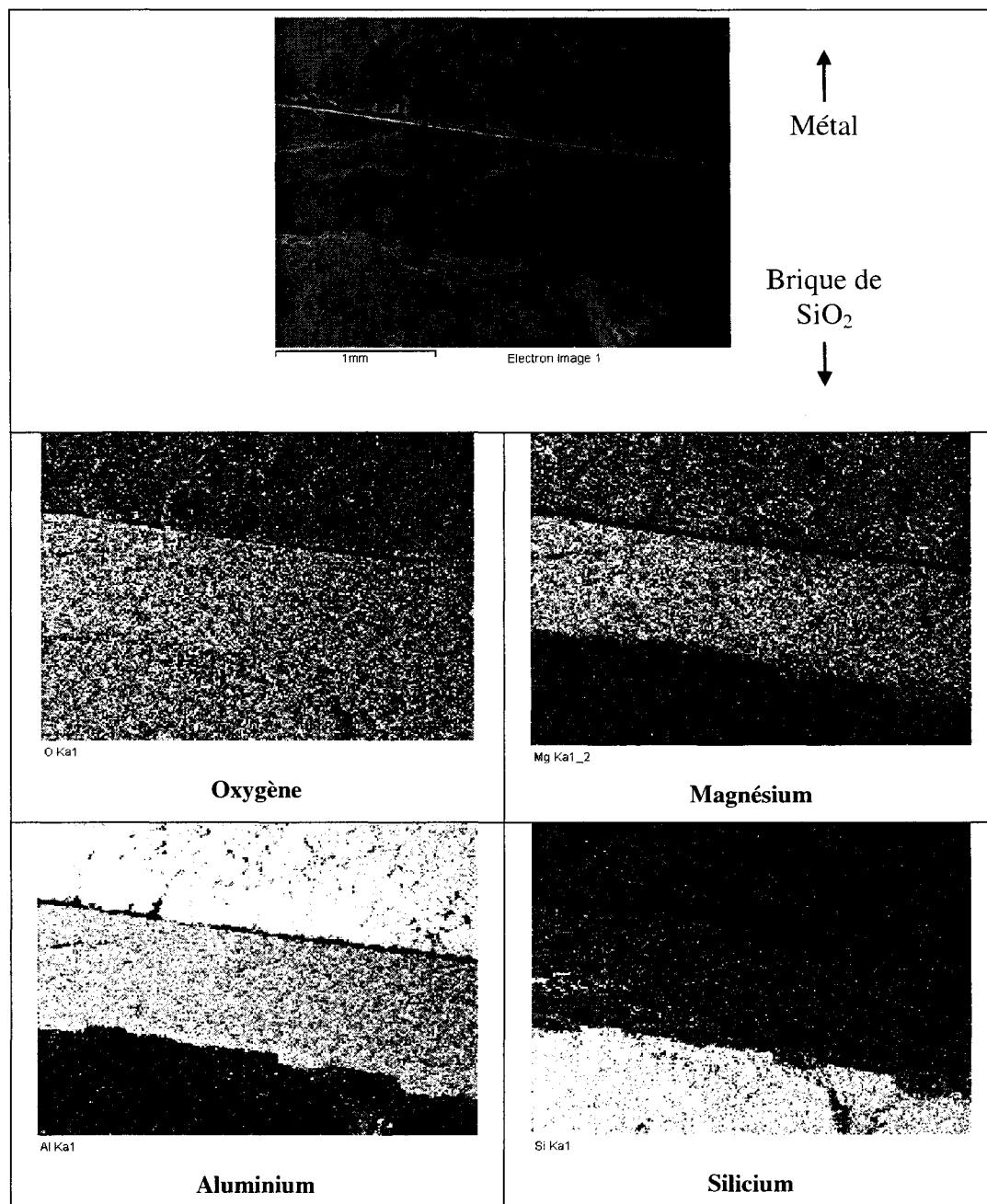


Figure 5-30 : Analyse EDS de la couche de corrosion de la brique de silice immergée 30 minutes dans Al-5% Mg

Les analyses de la Figures 5-30 montrent qu'il y a d'abord la couche de silice en bas, puis une mince couche de ce qui semble être Al_2O_3 , suivi d'une épaisse couche de spinelle, et enfin, le métal sur le dessus. L'alliage n'a pas physiquement infiltré la

brique de silice. La couche noire de corrosion, probablement du spinelle, contient plus de Mg que le métal juste à côté. Cette séquence de couches de corrosion $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (corindon)/ MgAl_2O_4 (spinelle)/métal(Al) a été observée par d'autre auteurs comme Megateli en 2004 qui en fait était dans sa thèse de doctorat entre autre à la page 162. Cependant, il est difficile de prouver que le Mg gazeux a d'abord pénétré la brique et amorcé le mécanisme de corrosion, parce qu'aucune trace de composés Mg/Si/O n'est observée.

En somme, il est possible de constater que l'Al-5%Mg corrode très facilement la silice et que les produits de corrosion, exceptions faites de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (cordierite) et de $\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$ (sapphirine), sont bien ceux prédict par la thermodynamique (voir Figure 5-26).

5.3.2.2 Alumine/Test complètement immergé/Al-5%Mg

Ensuite, un test complètement immergé est réalisé sur des briques d'alumine. La Figure 5-31 montre les résultats de ce test sur deux briques d'alumine. Les échantillons sont coupés en deux pour qu'il soit possible d'observer l'intérieur.

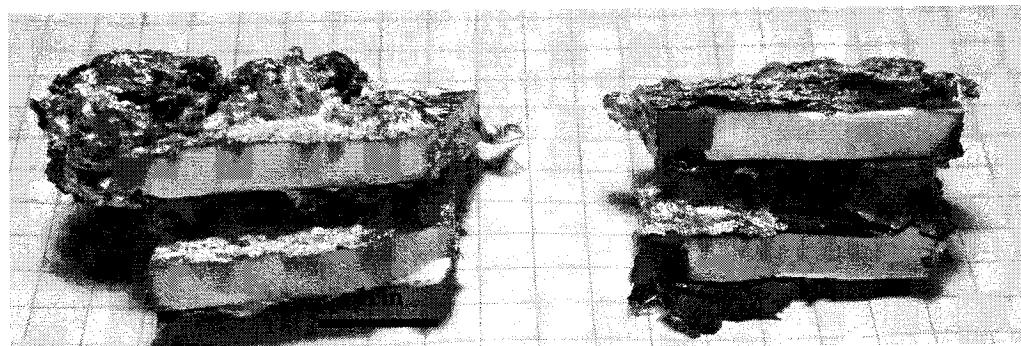


Figure 5-31: Coupes de briques d'alumine complètement immergées dans l'Al-5%Mg pendant 24 heures

Les briques d'alumine exposées à l'alliage Al-5%Mg ne montrent aucune évidence de corrosion. Le métal refroidi adhère peu à la surface des briques. Les analyses EDS

révèlent qu'il s'agit bien d'une couche de spinelle ($MgAl_2O_4$) qui recouvre la brique d'alumine. Cette couche de spinelle est estimée à l'aide des analyses EDS à environ 1 micromètre.

Le diagramme présenté à la Figure 5-27 semble indiquer qu'à la fin du processus de corrosion, c'est-à-dire en excès d'alliage sur la ligne rouge, tout l' Al_2O_3 devrait être transformé en spinelle par le Mg. Par contre, les résultats expérimentaux présentés à la Figure 5-31 montrent que l'alumine n'est pas attaquée par l'alliage Al-5%Mg. Il semble que la couche très mince de spinelle protège l'alumine contre une progression de la corrosion. Cette situation avait aussi été observée lors des réactions gaz/solide (voir *Section 5.2.1.2*). Une hypothèse intéressante à mentionner concerne la densité de la couche de spinelle formée. En effet, si la couche de spinelle n'était pas aussi dense, il serait possible d'envisager que le Mg de l'alliage ait pu transformer toute la brique en spinelle.

5.3.2.3 Mullite/Test complètement immergé/Al-5%Mg

Enfin, un test complètement immergé est réalisé sur des échantillons riches en mullite synthétique. Les échantillons de mullite sont réalisés en laboratoire en mélangeant les bonnes proportions d'alumine et de silice (voir *Section 3.4*). Le spectre XRD de ces briques riches en mullite est présenté à la Figure 3-4 du présent travail. Il s'agit d'une brique riche en mullite mais qui contient encore une quantité non négligeable d'alumine et de silice libre sous forme de cristobalite. La porosité est d'environ 40%. La brique est plongée pendant 5 heures dans l'Al-5%Mg. Les résultats du test sont présentés à la Figure 5-32.

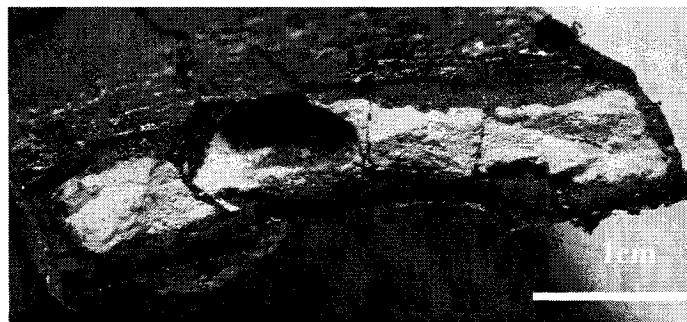


Figure 5-32 : Coupe de la brique riche en mullite plongée 5 heures dans Al-5%Mg, à 850°C

La Figure 5-32 montre bien qu'après 5 heures la corrosion est bien avancée. Il est possible de distinguer trois nouvelles couches dues à la corrosion : deux couches externes de couleur grisâtre et une plus à l'intérieur de couleur brunâtre.

Une analyse EDS est réalisée sur cette brique après le test. Plus la corrosion progresse vers le centre de la brique et plus elle appauvrit la brique en Si et l'enrichit en Mg. Cette situation est semblable à la corrosion d'une brique composée uniquement de silice (*Section 5.3.2.1*). De plus, l'analyse de la Figure 5-33 montre une des nombreuses particules d'aluminium trouvées dans la partie corrodée de la brique après le test d'immersion. Il semble que le Mg de l'alliage ait pu réduire l'alumine contenue dans la brique. Le Mg en solution liquide, avec une activité comme celle dans un alliage Al-5%Mg, peut donc réduire la mullite et/ou l'alumine et former de l'Al liquide comme produit de corrosion.

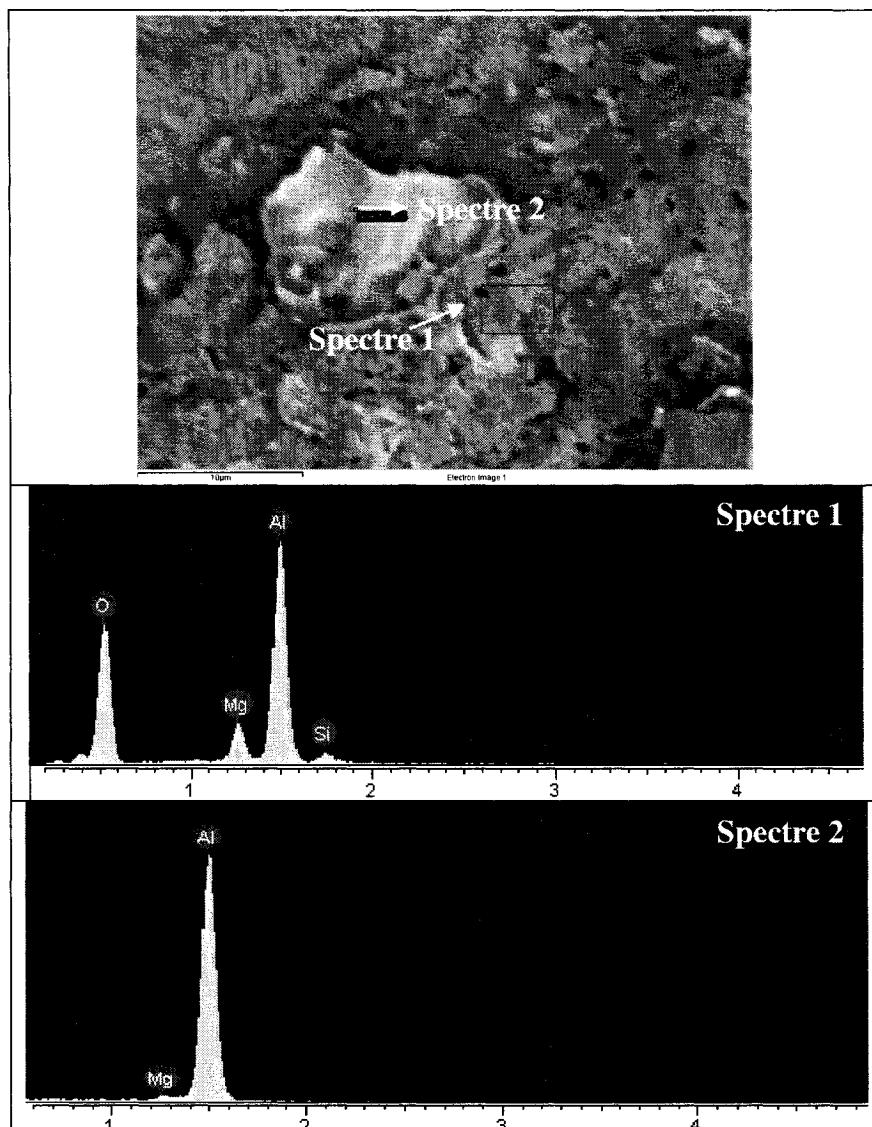


Figure 5-33 : Spectre EDS et spectres d'une des nombreuses particules d'Al trouvées dans la couche corrodée de la brique riche en mullite

Les particules d'Al trouvées dans la couche de corrosion contiennent peu de Mg et pas de Si. Le diagramme d'équilibre de la Figure 5-28 prévoit la présence d'un liquide très riche en Al. Par contre, il est étrange qu'il n'y ait pas de Si dissous dans l'aluminium liquide, tel qu'observé dans les expériences avec les réactions gaz/solide sur des matériaux commerciaux (*Section 5.2*). L'alumine semble avoir été réduite en aluminium par le Mg de l'alliage, cependant, aucune trace de MgO n'a pu être

observée. Le MgO semble lié à l'alumine ou la silice dans des composés du type $(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ comme le suggère le Spectre 1 de la Figure 5-33. Le diagramme d'équilibre de la Figure 5-28 suggère la stabilité des composés du type $(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ à 850°C. Cependant, il ne faudrait pas exclure l'hypothèse que les particules trouvées dans cet échantillon immergé dans l'alliage Al-5%Mg pourraient provenir de la simple pénétration du bain liquide dans les pores, surtout que l'échantillon en question est poreux à 40%.

5.3.3 Résumé des effets du Mg en solution dans l'Al sur la corrosion des composés Al/Si/O

Une observation intéressante de cette section concerne la vitesse avec laquelle une brique de silice est consumée par un alliage Al-5%Mg. Même une brique riche en mullite après cinq heures montre des signes majeurs de corrosion. L'alumine seule pour sa part résiste très bien à un alliage 5% Mg mais la densité très élevée de la brique pourrait y avoir joué un rôle important. De plus, la thermodynamique semble suggérer un comportement différent, peut-être plus agressif pour des alliages un tout petit peu plus riches en Mg, soit environ 8% (voir Figure 5-27). Le Mg de l'alliage d'Al a réduit des composés contenant de l'alumine dans la brique riche en mullite puisque des particules d'aluminium sont détectées à l'EDS.

Il est surprenant de constater à quel point les réfractaires commerciaux contenant de 10 à 50% de silice (voir Tableau 1-1 pour la composition) résistent mieux à une immersion dans l'Al-5%Mg que les matériaux synthétiques (voir Tableau 1-2 et Dajoux (2003) pour la corrosion). Par exemple, un réfractaire contenant 50% de silice, cuit à 815°C et immergé 4 jours dans l'Al-5%Mg, reçoit une cote « 2 » dans la classification de Dajoux (2003) (Tableau 1-2). Cette différence entre les matériaux synthétiques et commerciaux suggère fortement l'importance des agents anti-mouillant tels CaF_2 et BaSO_4 dans la résistance à la corrosion. Étudier l'effet des éléments d'alliages sur la corrosion des réfractaires alumino-silicates semble impliquer l'étude des agents anti-mouillants.

CHAPITRE 6 : EFFET DES ÉLÉMETS D'ALLIAGE (Mg ET Zn) SUR LES AGENTS ANTI-MOUILLANTS

6.1 *BaSO₄*

Dajoux (2003) a démontré expérimentalement qu'un réfractaire contenant du BaSO₄ fritté à 815°C comme à 1200°C et immergé 4 jours dans l'aluminium pur à 850°C n'est pas corrodé. Les portugais Albers et Baldo (2001). ont démontré expérimentalement que l'addition directe de BaAl₂Si₂O₈ (celsian) augmentait la résistance face à l'Al contenant très peu d'éléments d'alliage. Il est donc possible de conclure que, face à l'aluminium et sans éléments d'alliage comme le Mg, le fait de piéger la silice dans le BaAl₂Si₂O₈ (celsian) réduit la corrosion face à l'Al. Il s'agit du même phénomène que la silice liée à l'alumine dans la mullite Al₆Si₂O₁₃ qui a une cinétique de corrosion beaucoup plus lente dans l'aluminium de pureté commerciale.

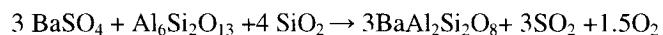
Cependant, il a été suggéré expérimentalement par Afshar et Allaire (2001) qu'un réfractaire avec du BaSO₄, fritté à une température supérieure à 1100°C et immergé dans l'Al-5%Mg, se corrode de façon importante. Il est aussi démontré par des analyses XRD que le frittage à une température supérieure à 1100°C correspond à la réaction où le BaSO₄ se transforme partiellement en BaAl₂Si₂O₈ (celsian) dans le réfractaire (Dajoux, 2003). Par contre, Afshar et Allaire (2001) et Dajoux (2003) affirment aussi que les réfractaires avec du BaSO₄ frittés autour de 800°C ont une bonne résistance à la corrosion dans l'Al-5%Mg, c'est-à-dire lorsque du BaSO₄ est toujours présent lors de la mise en service. Ensuite, Afshar, Gaubert et Allaire (2003) ont aussi démontré que l'ajout de BaSO₄ dans un réfractaire, fritté à une température inférieure à 1000°C et ne contenant pas de fumée de silice, avait une très mauvaise résistance à la corrosion dans l'Al-5%Mg. Il faut que de la fumée de silice soit présente pour que le BaSO₄ améliore la résistance à l'Al-5%Mg lorsque fritté à des température inférieures à 1000°C. Lorsque du BaSO₄ est incorporé dans des réfractaires ne contenant pas de silice et est

fritté au-dessus de 1000°C, Afshar⁵ note une amélioration de la résistance à la corrosion dans Al-5%Mg. Dès lors, pour des frittages au-dessous de 1000°C, il est possible d'émettre l'hypothèse que le BaSO₄ doit réagir avec la silice en service ou pendant la cuisson et que cette réaction protège contre le magnésium contenu dans l'alliage. Il est aussi possible d'émettre l'hypothèse que la décomposition en service du BaSO₄ puisse être liée au phénomène de résistance à la corrosion contre le Mg. Le frittage des matériaux façonnés se fait habituellement de façon indépendante, lors d'une première étape de chauffage où le réfractaire n'est pas en contact avec du métal liquide; les conditions du frittage sont oxydantes et celles de la mise en service sont réductrices.

6.1.1 Considérations thermodynamiques

6.1.1.1 Frittage de BaSO₄

La Figure 6-1 montre les calculs thermodynamiques qui simulent le frittage, sous une atmosphère de 100 moles d'air composée de 79%N₂ et 21%O₂ sous une pression totale de 1 atm. On constate que c'est seulement autour de 900°C à 1000°C que le BaSi₂Al₂O₈ (celsian) se forme par décomposition du sulfure de baryum. La présence du BaAl₂Si₂O₈ (celsian) implique aussi la formation de S₂, SO₂ et O₂ dans la phase gazeuse. Plus il y a de gaz (majoritairement S₂, SO₂ et O₂) dégagé, plus il est possible de former du BaAl₂Si₂O₈ (celsian). La Réaction 6-1 est celle qui résume les changements de phase de la Figure 6-1 (réfractaire en excès de silice, dans le domaine mullite + silice) :



Réaction 6-1

La pression d'équilibre calculée des gaz SO₂ et O₂ à 900°C est de l'ordre de 1x10⁻⁴ atm et de 4x10⁻¹ atm à 1200°C : plus de BaAl₂Si₂O₈ (celsian) est produit à 1200°C qu'à 900°C.

Enfin, la Figure 6-1 est en accord avec les analyses de Afshar et Allaire (2001) et Dajoux (2003), qui affirment qu'un réfractaire de cette composition chimique contient seulement du BaSO₄ s'il est fritté à 815°C et qu'il ne contient plus de BaSO₄ et uniquement du BaAl₂Si₂O₈ (celsian) s'il est fritté à 1200°C.

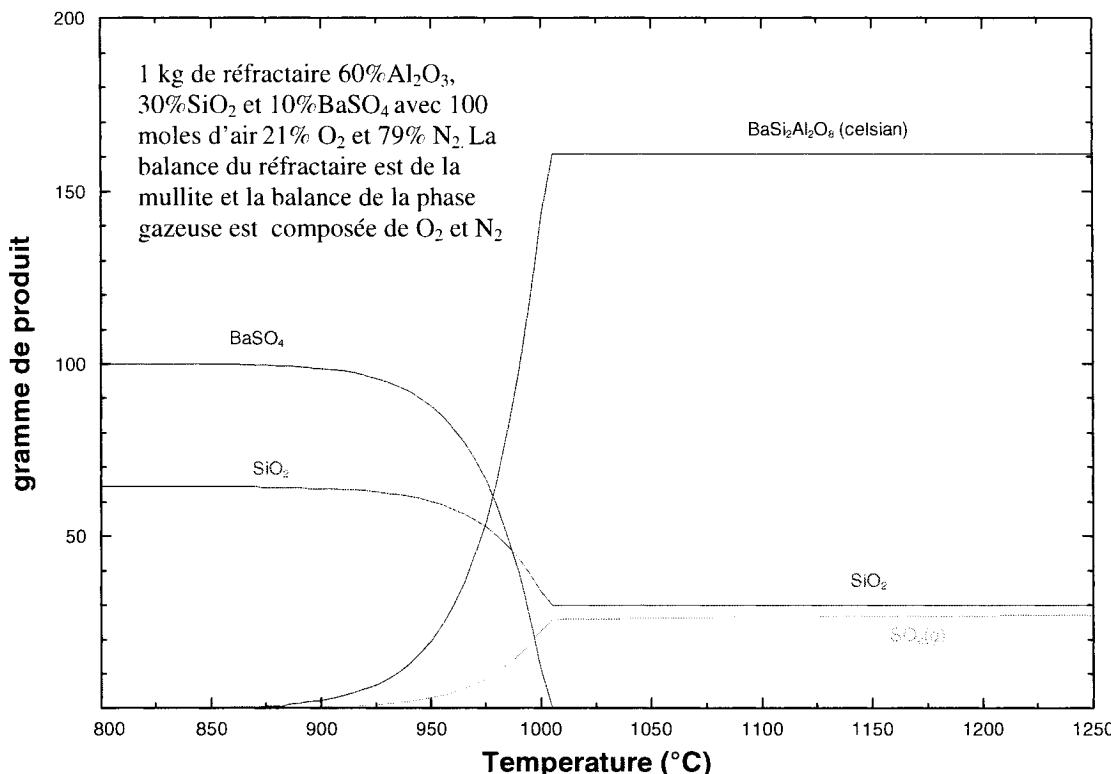


Figure 6-1 : Équilibre thermodynamique de 1000g de réfractaire dans l'air avec 21% O₂ et 79% N₂ simulant le frittage

La Figure 6-2 simule le frittage du même matériau que sur la Figure 6-1, mais cette fois sous une atmosphère composée uniquement d'argon. La Figure 6-2 révèle que le dégagement gazeux, et par conséquent l'apparition du BaAl₂Si₂O₈ (celsian), se font pour des températures plus basses sous une atmosphère d'Ar. Ce qui suggère que si l'atmosphère entourant le réfractaire lors du frittage ne contient pas d'oxygène, le celsian peut être formé pour des températures environ 100°C plus basses. Une diminution du PO₂ rend la décomposition du sulfate de baryum plus facile.

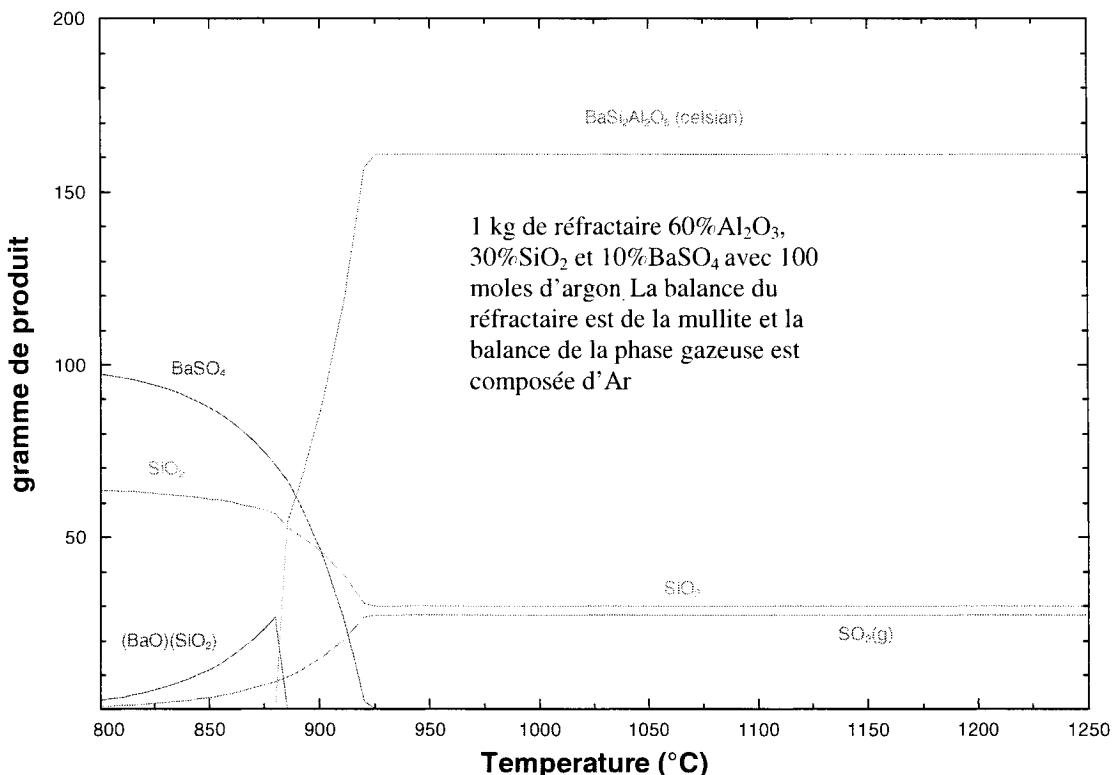
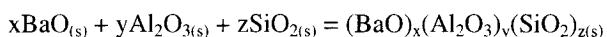


Figure 6-2 : Équilibre thermodynamique de 1000g de réfractaire, sous argon, simulant le frittage

À la Figure 6-3, l'énergie de formation des composés contenant l'oxyde de baryum est comparée. Il s'agit des composés de type $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$. Leurs énergies de formation sont obtenues en calculant le ΔG° d'une réaction du type :



Réaction 6-2

On remarque qu'à 900°C, le composé le plus stable est le BaAl₂Si₂O₈ (celsian), suivi de tous les composés ne contenant pas d'alumine ($y = 0$). Les silicates de baryum sont plus stables et peuvent donc plus facilement être formés que les aluminates de baryum ($z = 0$). C'est probablement pour cette raison que la première étape du mécanisme de formation du BaAl₂Si₂O₈ (celsian) ($x = 1, y = 1, z = 2$) comprend d'abord la formation d'un silicate de baryum et que, par la suite, l'oxyde d'aluminium viendra s'ajouter au silicate de baryum déjà formé. De nombreux auteurs tels Allameh et Sandhage (1997)

ainsi que Boskovic (1977) mentionnent ce mécanisme dans leurs publications. À la Figure 6-3 l'énergie de formation ($\Delta G^\circ_{\text{form}}$) du celsian est calculée à partir de l'optimisation présentée en Annexe du présent travail.

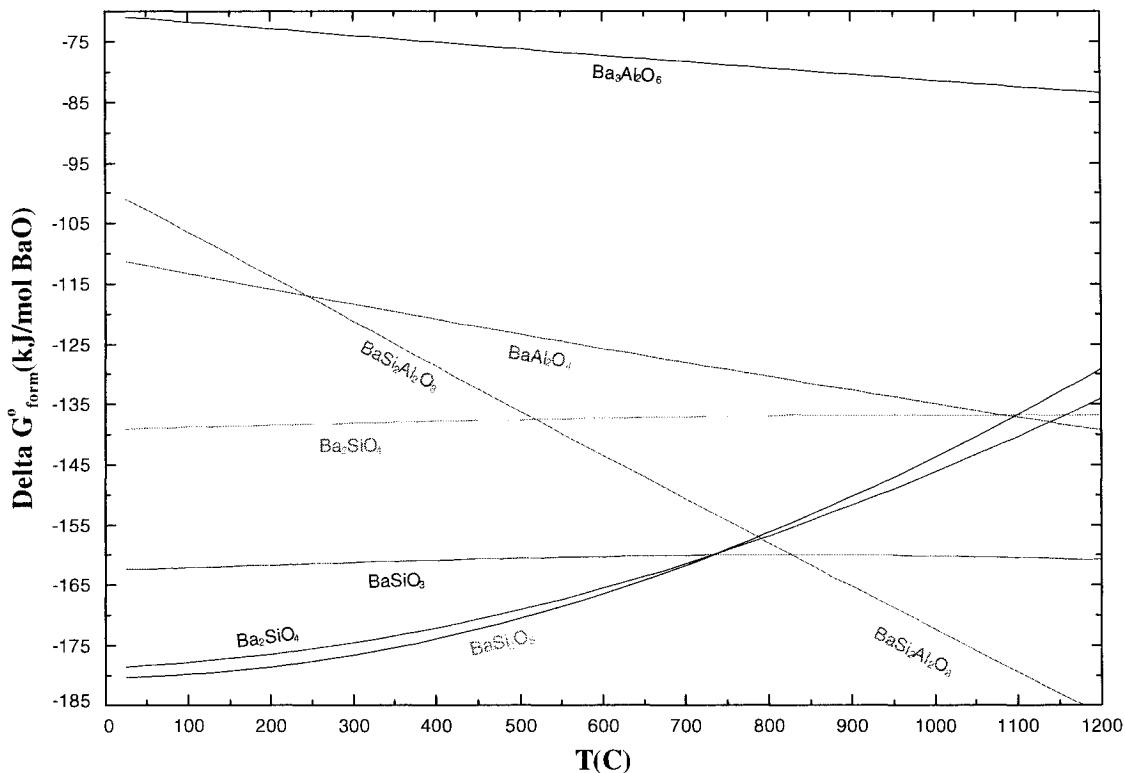


Figure 6-3: $\Delta G^\circ_{\text{form}}$ de formation des composés $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ calculé en fonction de la température, basés sur les données de *FactSage* de la base de données [FToxid] à $P=1\text{ atm}$

6.1.1.2 Mise en service de BaSO_4

La thermochimie prévoit le dégagement d'une phase gazeuse contenant O_2 et de SO_2 lors de la décomposition du sulfate de baryum. La Figure 6-4 montre les produits les plus stables thermodynamiquement lorsque de l'Al réagit avec un réfractaire contenant du BaSO_4 . Dès que le milieu est réducteur ($\text{PO}_2 \downarrow$) BaSO_4 n'est plus stable car BaSO_4 est un agent oxydant. En fait, la littérature fait souvent état de l'incompatibilité du BaSO_4 avec l'Al et des risques d'explosion qui sont présents lorsque les deux substances sont mélangées ensemble. Par exemple, l'adresse Internet : [En ligne]

<http://environmentalchemistry.com/yogi/chemicals/formula/BaSO4> (page consultée le 12 juillet 2005) réfère à un site spécialisé dans les fiches techniques des produits chimiques et fait état de l'incompatibilité entre l'Al et le BaSO₄.

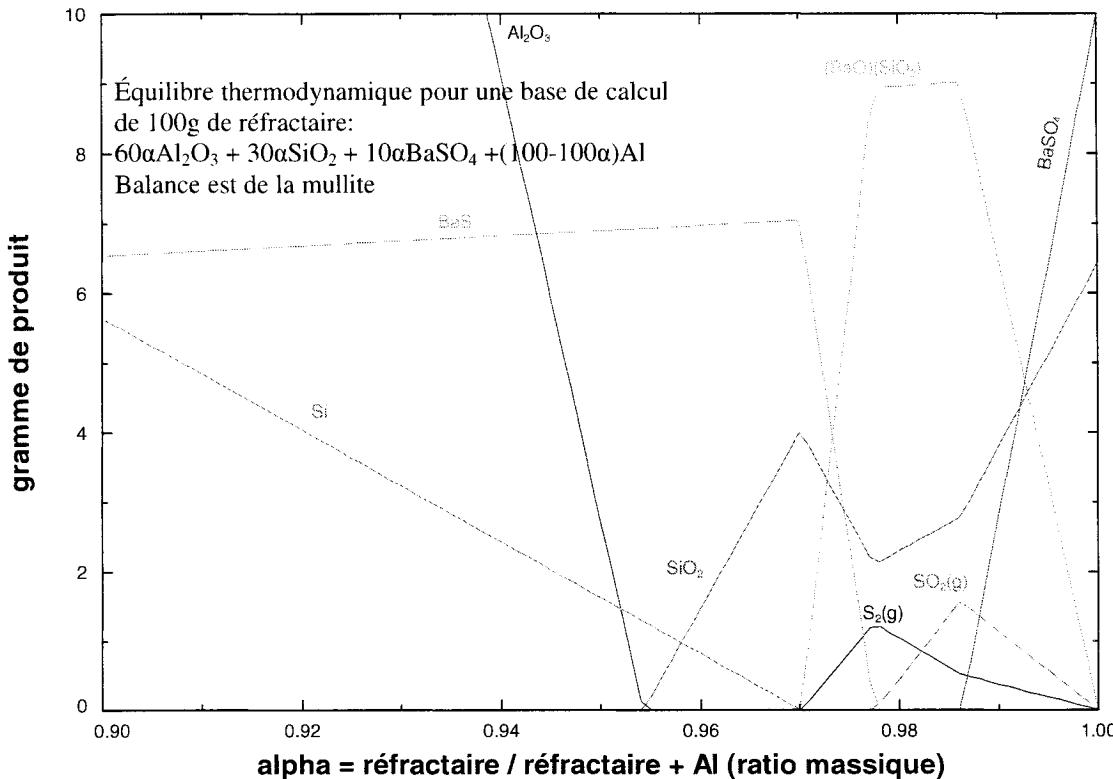


Figure 6-4 : Calcul thermodynamique des produits formés lorsque de l'Al réagit avec un excès de réfractaire contenant du BaSO₄, calculé à 850°C et P_{totale}=1atm

A la Figure 6-4, on remarque que des gaz SO₂ et S₂ peuvent être dégagés pour un certain ratio réfractaire/métal riche en réfractaire. Ensuite, il est opportun de s'attarder aux conditions qui favorisent la réaction de décomposition. De façon générale, la décomposition du sulfate de baryum peut être résumée par la Réaction 6-3.



Réaction 6-3

Selon les oxydes qui se trouvent à proximité, le composé BaO de la réaction ci-haut pourra être lié dans (BaO)(Al₂O₃) ou dans (BaO)(Al₂O₃)₃ s'il y a de l'alumine de

disponible, dans $(\text{BaO})(\text{SiO}_2)$ ou dans $(\text{BaO})(\text{SiO}_2)_3$ s'il y a de la silice à proximité de BaSO_4 ou bien, du celsian $(\text{BaO})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2$ si de la mullite, de la silice et de l'alumine sont disponibles.

À la Réaction 6-3 est associée une constante d'équilibre fonction de la température, K, qui est définie comme suit :

$$K_{équ} = \frac{a_{\text{BaO}} \times P_{\text{SO}_2} \times P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{BaSO}_4}} \quad \text{Équation 6-1}$$

où $P_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}P_{\text{SO}_2}$ si la décomposition est congruente. Par conséquent, pour un $K_{équ}$ donné (température fixée), tout composé permettant de diminuer l'activité de BaO favorisera la réaction de décomposition 6-3 et par conséquent une pression de O_2 et SO_2 plus élevée. La Figure 6-5 montre l'influence de l'activité de BaO sur la pression de SO_2 , le tout évalué à 900°C. Normalement les calculs sont réalisés à 850°C, cette fois ils sont effectués à 900°C pour que le celsian soit stable et pouvoir ainsi apprécier les activités de BaO en équilibre avec cette phase. À la Figure 6-5, le P_{O_2} est fixé par les gaz sortant du réfractaire. La Figure 6-5 permet de constater que la présence de silice amène une diminution de l'activité de BaO et d'augmenter la pression de SO_2 . Par exemple, dans l'équilibre SiO_2 , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ la pression de SO_2 à 900°C est autour de 10^{-4} atm et celle de O_2 est donc $\frac{1}{2}10^{-4}$ atm.

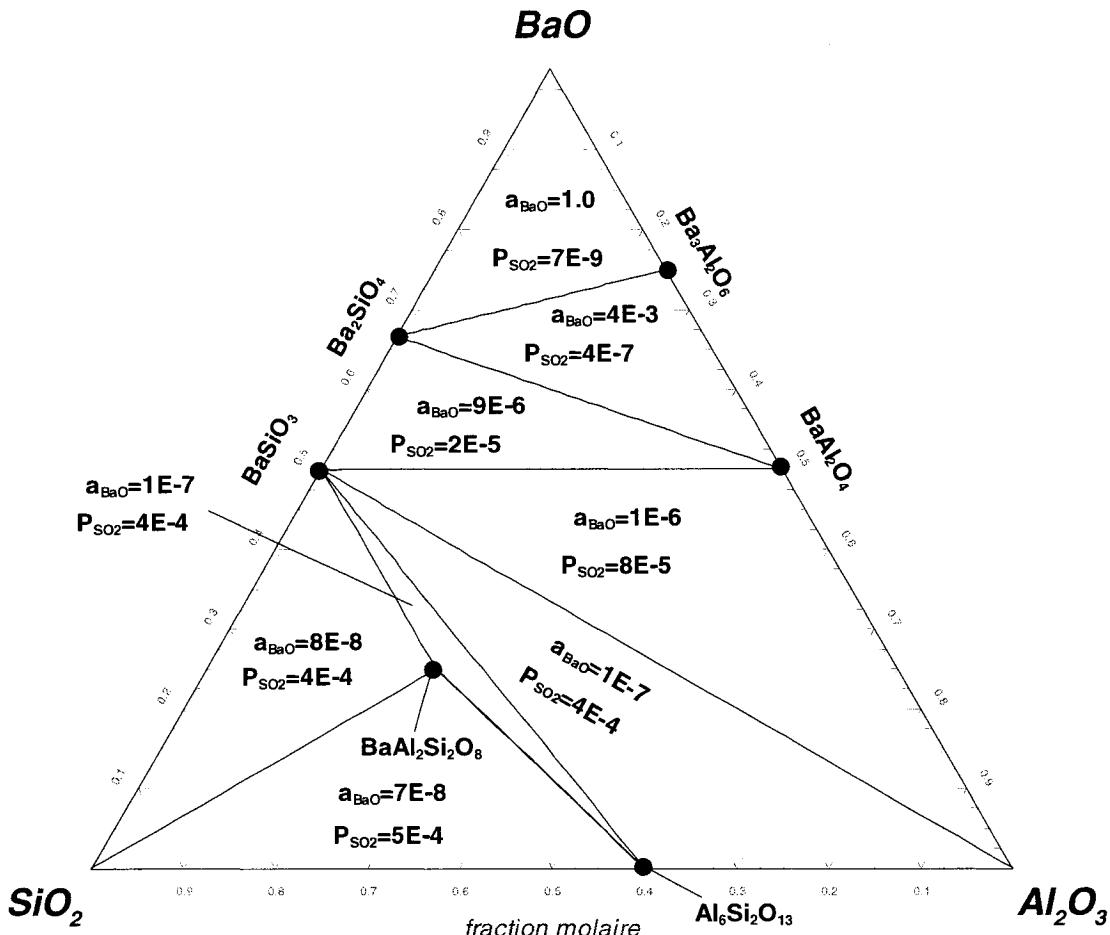


Figure 6-5 : Équilibre ternaire calculé à 900°C et $\text{P}_{\text{totale}} = 1 \text{ atm}$, les changements d'activité de BaO entraînent des variations dans les pressions de SO_2 et O_2 ($\text{PO}_2 = \frac{1}{2}\text{PSO}_2$)

En fait, pendant son utilisation, le réfractaire immergé se trouve dans des conditions réductrices (PO_2 autour de 10^{-41} atm fixé par l'alliage d'Al), ce qui favorise le dégagement du soufre dans la phase gazeuse ainsi que la formation de BaO et donc de tous les oxydes mixtes avec l'alumine et/ou la silice.

Bref, deux choses peuvent donc influencer la décomposition du sulfate de baryum : un bas PO_2 favorise la décomposition de BaSO_4 (présence de métal) et les espèces qui sont à proximité, la silice semble favoriser davantage la décomposition. En service, comme

le PO_2 est très bas le sulfate de baryum pourra être décomposé beaucoup plus facilement que pendant le frittage.

Ensuite, les Figures 6-7 et 6-8 montrent les produits de réaction formés entre les éléments d'alliage (Zn ou Mg) et un réfractaire contenant 10% poids de BaSO_4 .

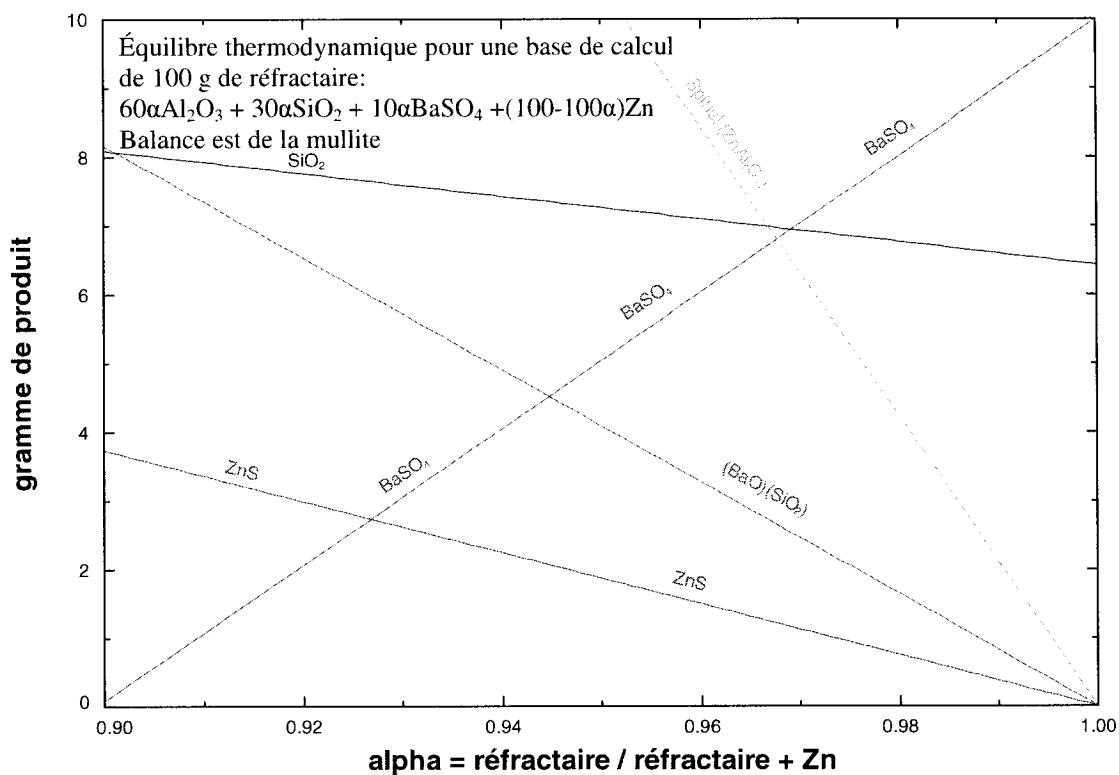


Figure 6-7 : Calcul thermodynamique des produits formés lorsque du Zn réagit avec un excès de réfractaire contenant du BaSO_4 , calculé à 850°C et $P_{\text{totale}}=1\text{atm}$

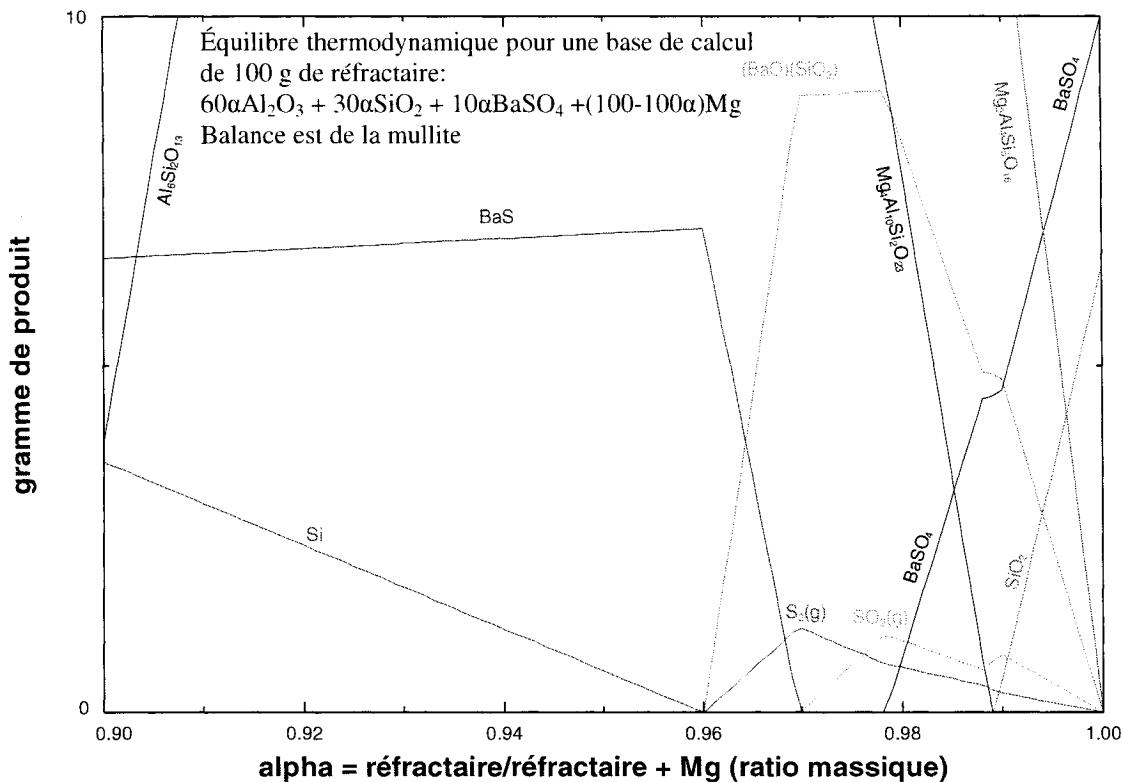


Figure 6-8 : Calcul thermodynamique des produits formés lorsque du Zn réagit avec un excès de réfractaire contenant du BaSO₄, calculé à 850°C et P_{totale}=1atm

Il semble que la situation qui représente le mieux l'utilisation de BaSO₄ dans les réfractaires frittées à basse température (< 1100°C) est celle où il reste du BaSO₄ dans le réfractaire, c'est-à-dire $\alpha > 0.9$ pour le Zn et $\alpha > 0.978$ pour le Mg. Les différences entre le Zn et le Mg sont : pour un excès de BaSO₄ par rapport au métal, le Zn produit du ZnS_(s) tandis que le Mg produit différents oxydes mixtes tels Mg₄Al₁₀Si₂O₂₃ (thermodynamiquement MgS n'est pas favorisé). De plus, avec le Zn la teneur en SiO₂ libre du réfractaire augmente alors qu'elle diminue avec le Mg. Enfin, avec le Mg il y a formation de gaz SO₂ et S₂, ce qui n'est pas le cas avec le Zn parce que le soufre réagit pour former immédiatement du ZnS. D'après les calculs de la Figure 6-8, PSO₂ + PS₂ sont égales à la pression totale, mais si le volume est fixé, elles peuvent exercer une pression sur les matériaux qui contribuent à fermer le système et fixer le volume.

6.1.2 Résultats expérimentaux

Des tests de corrosion en phase gazeuse (voir montage *Section 3.1*) ont été réalisés sur des réfractaires commerciaux contenant du BaSO₄, il s'agit du matériau C-6070-3 (Tableau 1-1), les tests sont effectués à 850°C. La Figure 6-9 montre une photo des réfractaires ainsi que de la surface du métal restant dans le creuset après le test à leur sortie du four après 72 heures.

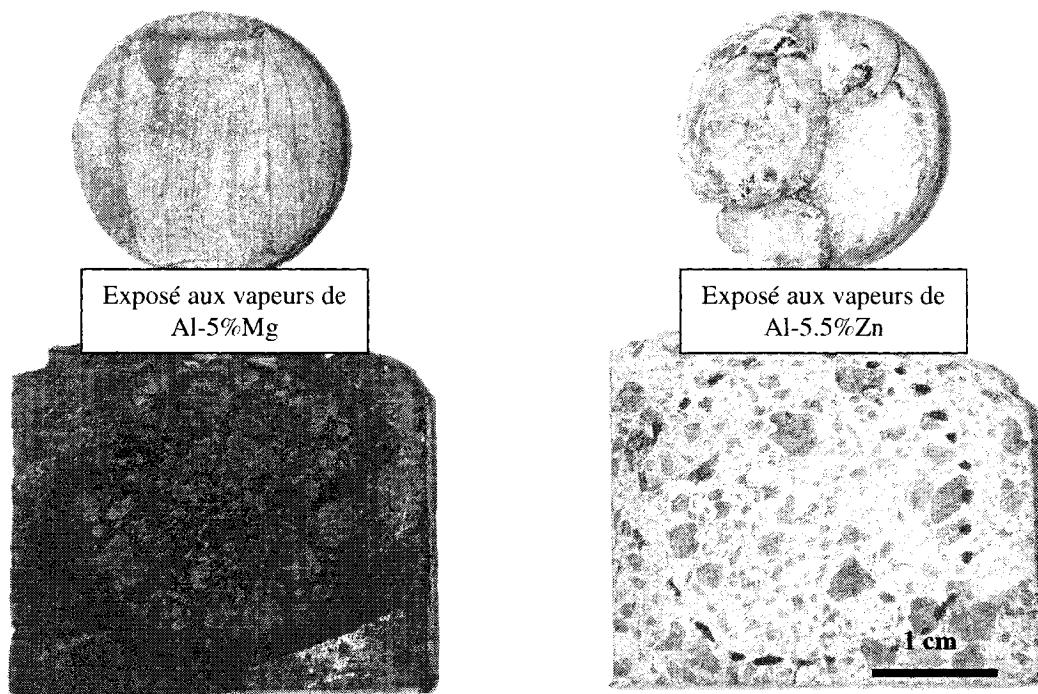


Figure 6-9 : Photo des réfractaires C-6070-3 frittés à 815°C, après 72 heures ainsi que de la surface du métal restant dans le creuset après le test de corrosion en phase gazeuse

6.1.2.1 Al-5.5%Zn

Dans le cas d'un C-6070-3 fritté à 815°C exposé aux vapeurs de Zn émanant d'un Al-5.5%Zn (72 heures) les résultats sont les suivants. Les Figures 6-10 et 6-11 montrent que la surface exposée aux Zn_(g) contient probablement des particules de ZnS. De plus, il semble demeurer en surface des particules de BaSO₄.

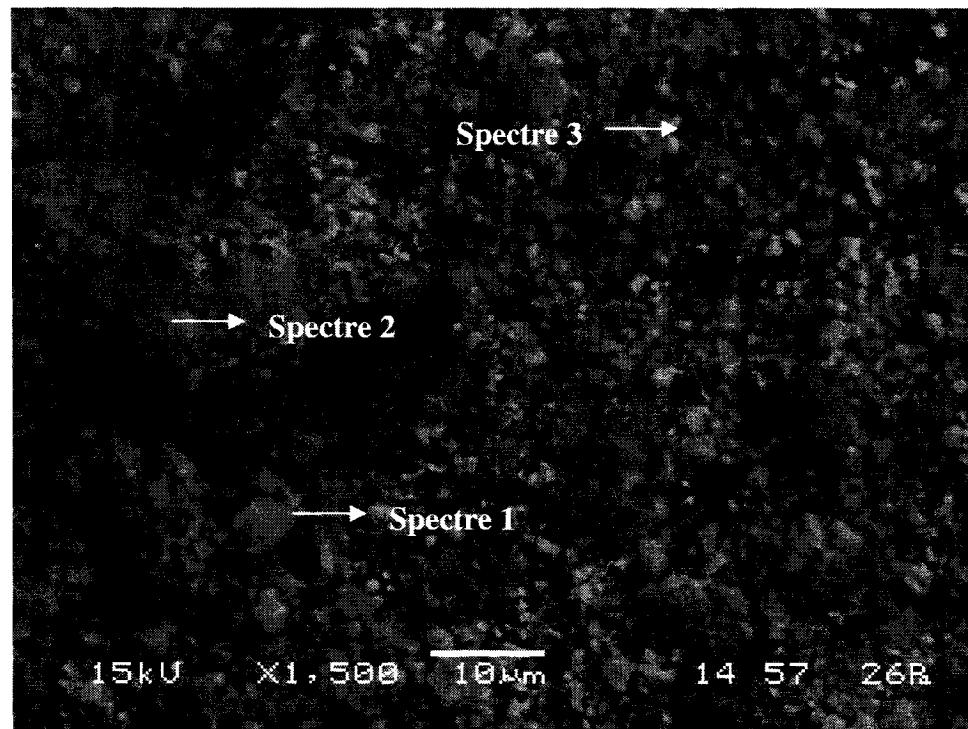


Figure 6-10 : Analyse EDS de la surface d'un réfractaire C-4060-3 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Al-5.5%Zn

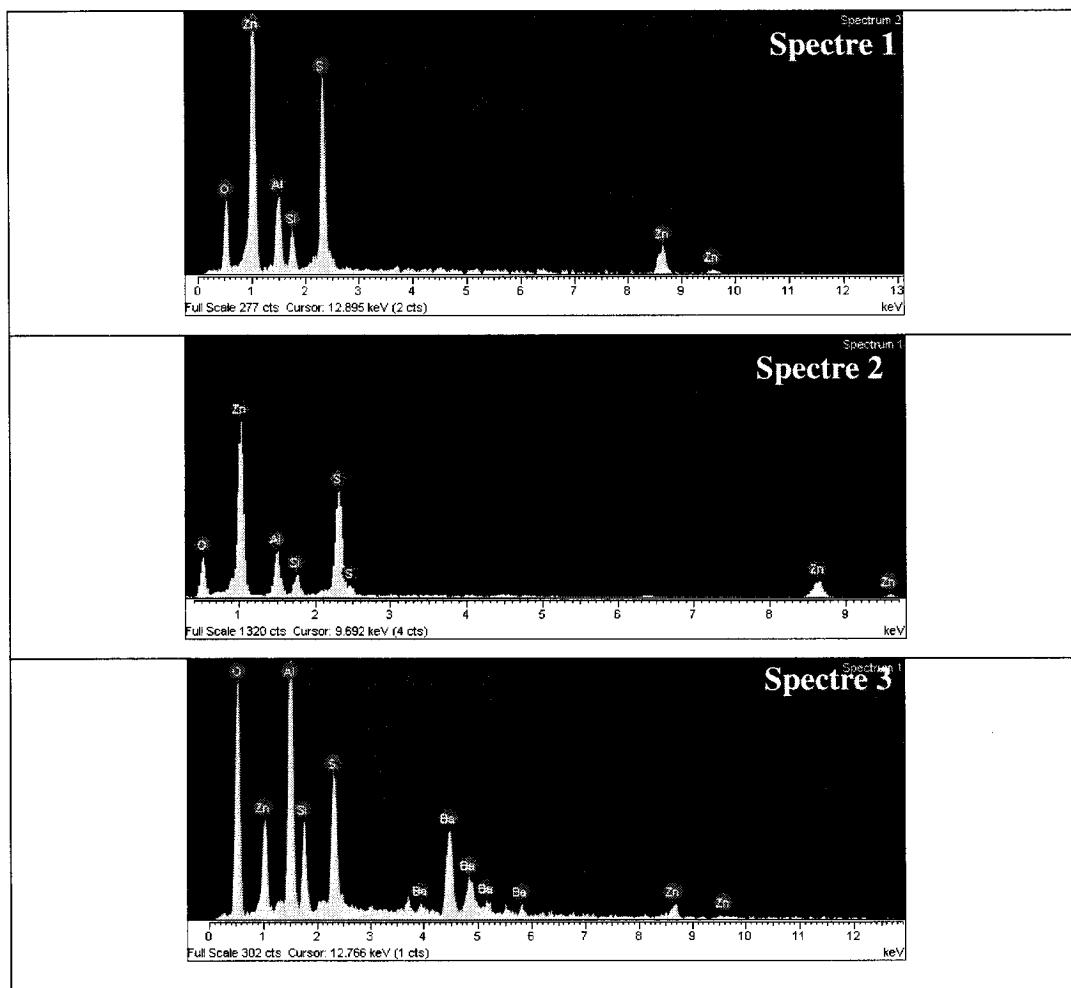


Figure 6-11 : Spectres EDS de la surface du réfractaire présentée à la Figure 6-10

Ensuite, le métal restant dans le creuset après l'expérience, situé sous le réfractaire (voir *Section 3.1*) a aussi été analysé. La Figure 6-12 montre que la surface du métal est recouverte d'oxydes de Zn et d'Al (possiblement $ZnO/Al_2O_3/ZnAl_2O_4$) de forme sphérique, mais qu'elle contient aussi des traces de S.

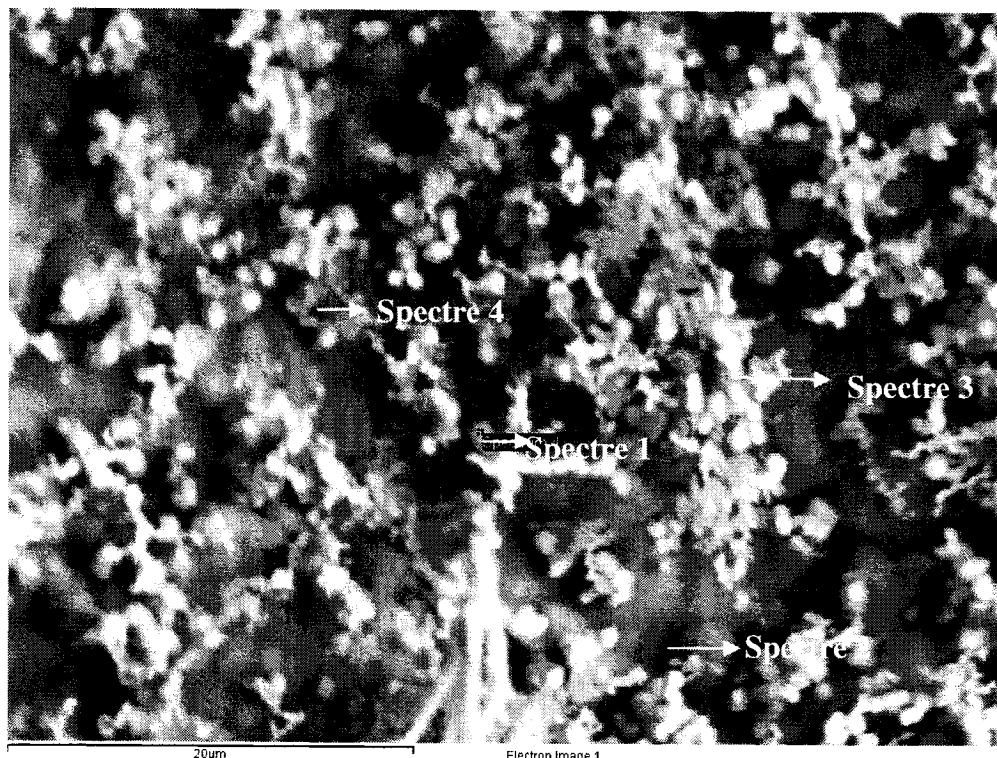


Figure 6-12 : Analyse EDS du métal Al-5.5%Zn restant dans le creuset sous le réfractaire après 72 heures de test

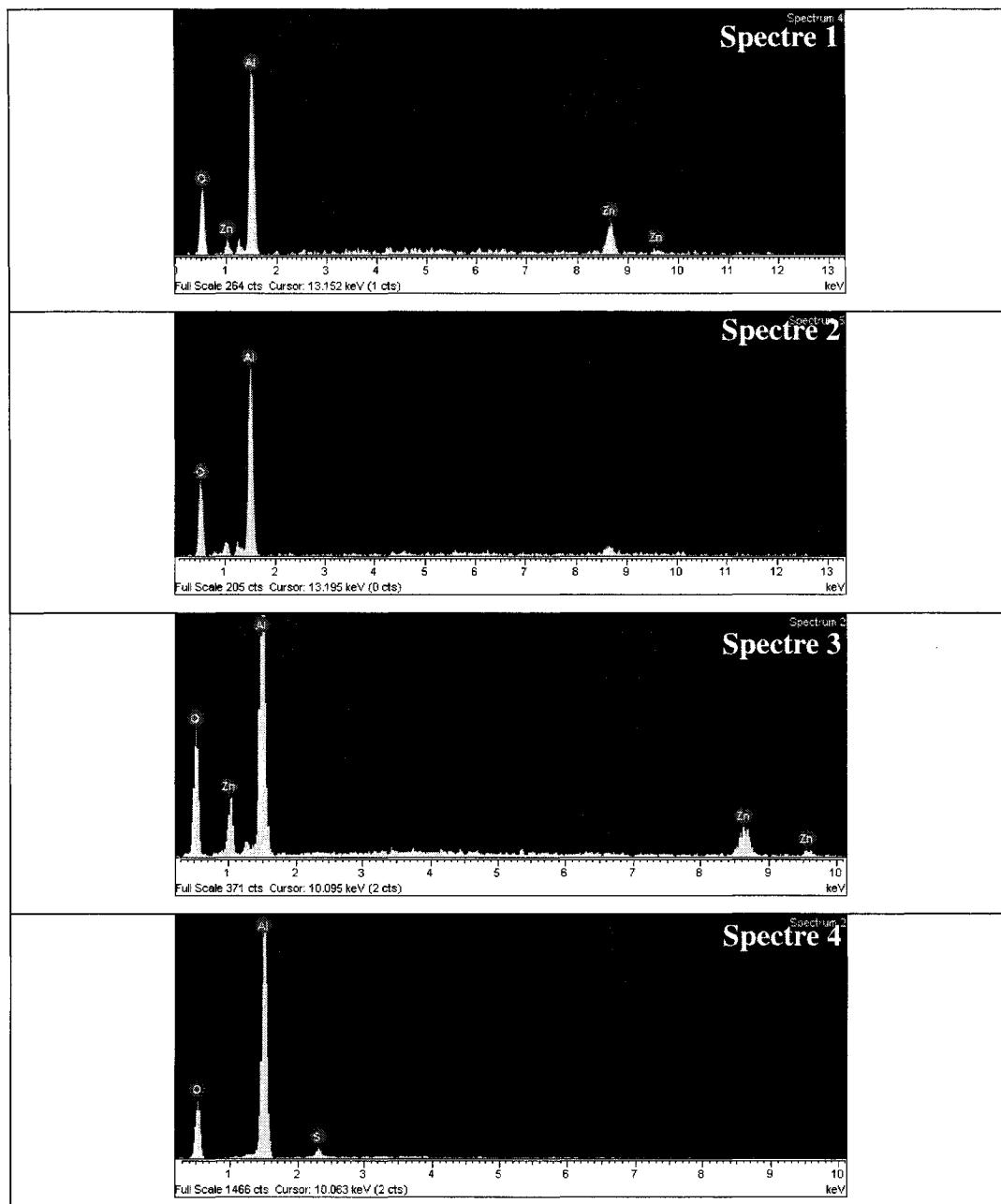


Figure 6-13 : Spectres EDS de la surface du métal restant dans le creuset présenté à la Figure 6-12

De plus, un test d'immersion totale dans l'Al-5.5%Zn a aussi été réalisé sur le matériau C-6070-3 fritté à 815°C. Après 96 heures d'immersion le réfractaire n'est pas corrodé du tout par l'alliage et le métal qui le recouvre peut être décollé à la main. Les Figures 6-14 et 6-15 montrent l'analyse de l'endos du métal qui n'a pas collé à la brique, la face analysée est celle qui touchait au réfractaire. On remarque que l'endos du métal non collé contient des évidences de ZnS et que le fond, est de couleur foncée, et probablement composé de MgO. Il y a des signes de ZnS mais aucune évidence de ZnO ou d'un composé en contenant. Il est surprenant de trouver du Mg dans cette expérience car l'alliage Al-5.5%Zn utilisé n'en contenait que très peu, environ 0.001%poids. Bref, dans cette expérience le métal non collé semble fait d'une couche de MgO avec des îlots de ZnS.

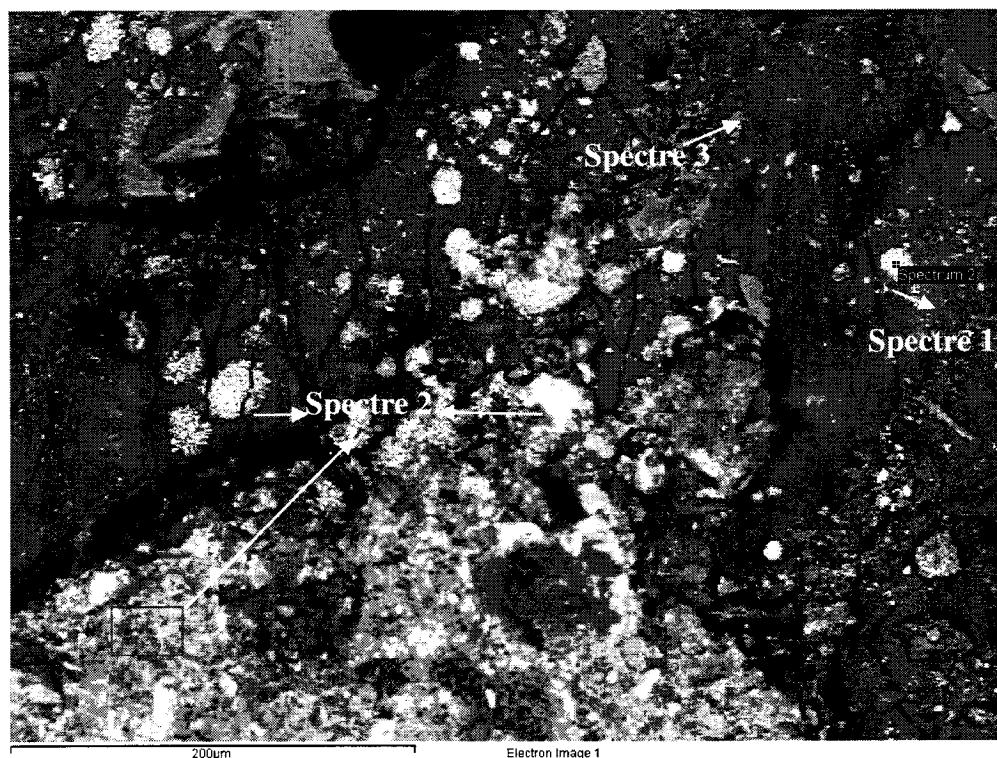


Figure 6-14 : Analyse EDS du métal non collé après un test d'immersion de 96 heures sur un réfractaire C-6070-3 fritté à 815°C

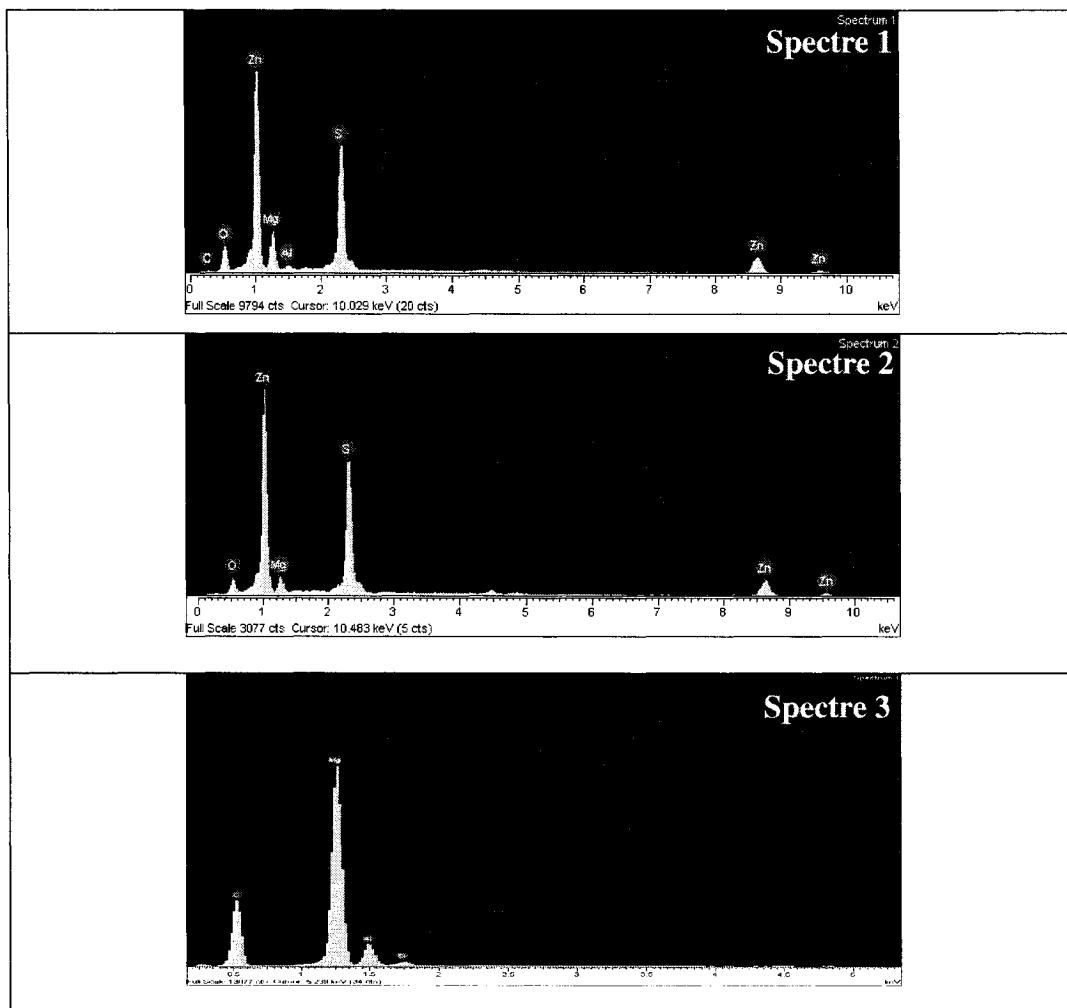


Figure 6-15 : Spectres EDS de la surface du métal non collée au réfractaire après le test d'immersion présentée à la Figure 6-14

Le test immergé 96 heures dans l’Al-5.5%Zn est effectué sur le même matériau C-6070-3 (avec BaSO₄) mais cette fois fritté à 1200°C. Fritté à cette température, il ne reste plus de sulfate dans le réfractaire (décomposition de BaSO₄ selon Réaction 6-3), pendant le frittage le soufre s'est volatilisé sous forme de SO₂. Après le test, le réfractaire fritté à 1200°C est semblable à celui fritté à 815°C, c'est-à-dire qu'il n'est absolument pas corrodé et que le métal ne colle pas à sa surface. L'endos de ce métal non collé est analysé aux Figure 6-16, 6-17.

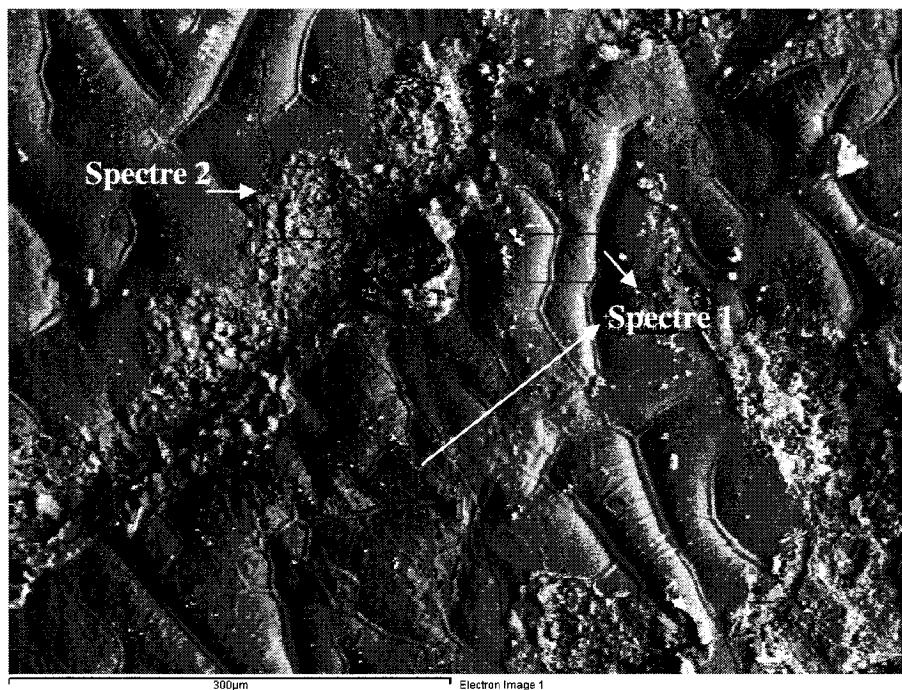


Figure 6-16 : Analyse EDS du métal non collé après un test d'immersion de 96 heures sur un réfractaire C-6070-3 fritté à 1200°C

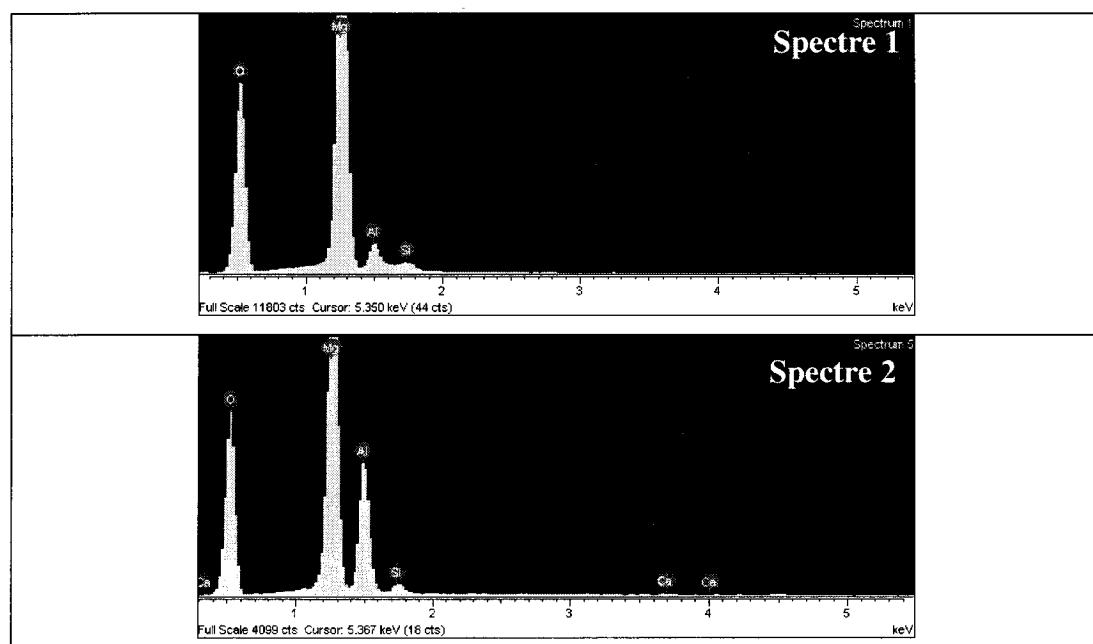


Figure 6-17 : Spectres EDS de la surface du métal non collée au réfractaire après le test d'immersion présenté à la Figure 6-16

Encore une fois, sur la Figure 6-16 il y a présence de MgO sur l'endos du métal non collé. Comme dans le cas du réfractaire fritté à 815°C il semble que ce qui empêche l'alliage Al-5.5%Zn de mouiller le réfractaire est la couche riche en MgO qui semble lisse, continue et homogène sur la Figure 6-16. Au Spectre 2 de la Figure 6-17 il est possible de remarquer une brisure dans la couche de MgO qui apparaît comme étant une formation de spinelle ($MgAl_2O_4$). La résistance à la corrosion des réfractaires face à des alliages contenant du Zn et de très faibles quantités de Mg est assez bien documenté expérimentalement; Allaire (2001) et Dajoux (2003) en font entre autre mention dans leur publication. Les analyses du présent travail suggèrent que la formation d'une couche riche en MgO protège contre l'avancé des alliages d'aluminium dans les réfractaires. Thermodynamiquement, à des teneurs aussi faibles de Mg (0.001% poids), l'oxyde stable ne devrait pas être MgO. Le phénomène semble à l'encontre des prédictions thermodynamiques pour une oxydation directe de l'alliage liquide, mais pourrait être validé par la thermodynamique si l'oxydation avait lieu en phase gazeuse. Enfin, aucune trace de soufre ou de ZnS n'a été observée sur ce réfractaire fritté à 1200°C.

6.1.2.2 Al-5%Mg

La Figure 6-18 montre les résultats d'un test de corrosion en phase gazeuse pour un réfractaire C-6070-3 fritté à 815°C et exposés aux vapeurs au dessus d'un alliage Al-5%Mg. Les analyses montrent que la matrice de la surface exposée, s'avère être probablement un mélange complexe de Mg/Al/Si/Ba/O/S. Tel que suggéré à la Figure 6-8, les phases pourraient être des oxydes mixtes de Mg/Al/Si tels $Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$ et $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ avec du $(BaO)(SiO_2)$ et du $BaSO_4$ restant.

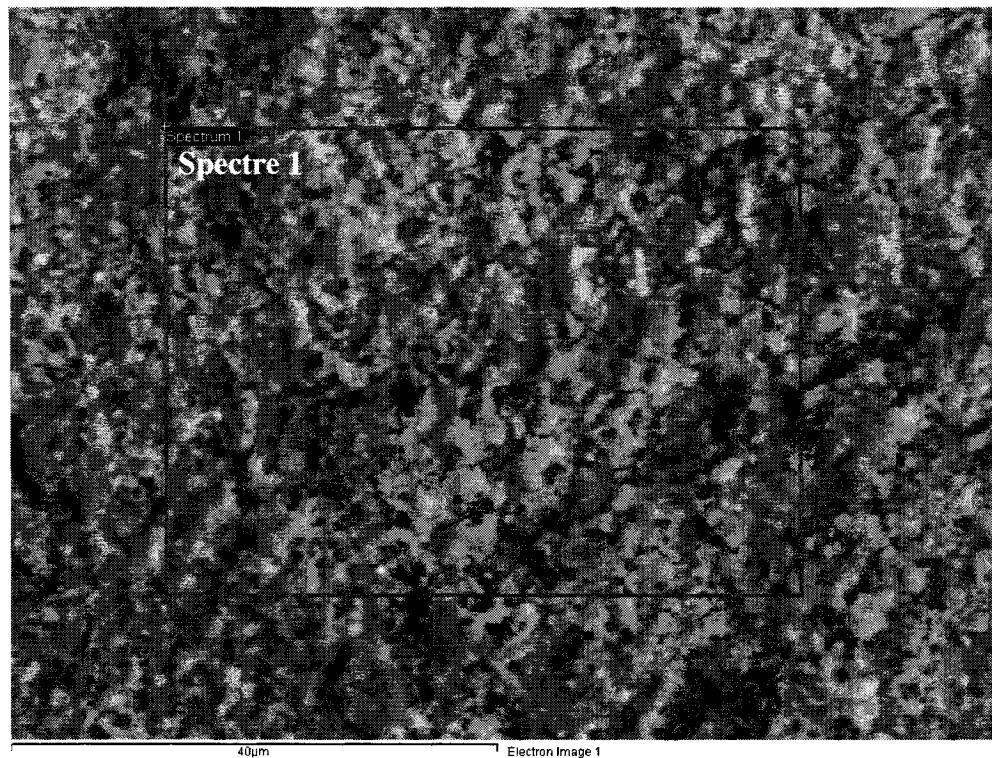


Figure 6-18 : Analyse EDS de la matrice du réfractaire C-6070-3 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Al-5% Mg

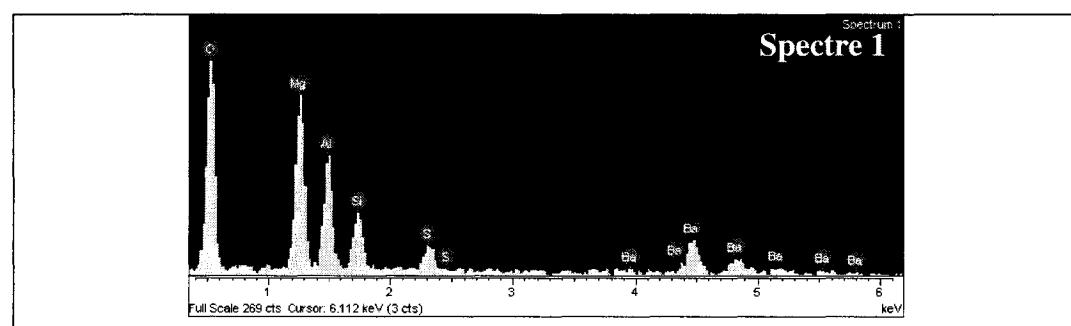


Figure 6-19 : Spectres EDS de le surface du réfractaire présentée à la Figure 6-18

La Figure 6-20 représente l'analyse de la surface d'un agrégat du C-6070-3 fritté à 815°C exposé aux vapeurs de Mg. L'agrégat contient du soufre mais ne contient pas de baryum. Le S a pu pénétrer dans le réfractaire par l'entremise de la phase gazeuse (S_2 ou SO_2). Avant le test, il serait étonnant que les agrégats aient contenus du soufre.



Figure 6-20 : Analyse EDS d'un agrégat du réfractaire C-6070-3 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Al-5% Mg

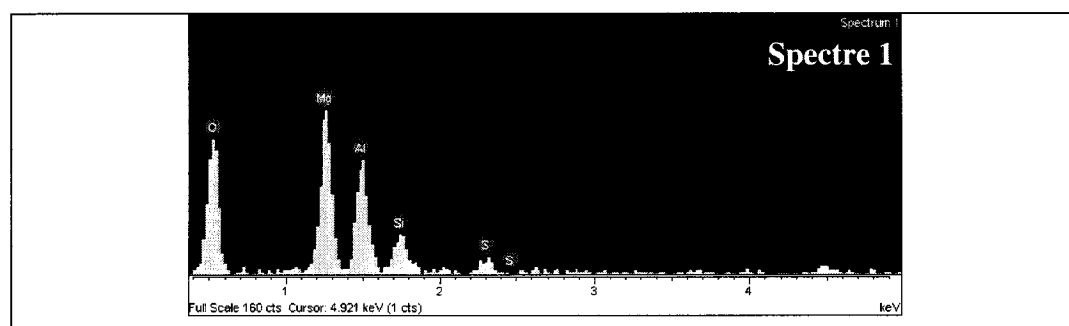


Figure 6-21 : Spectres EDS de la surface du réfractaire présentée à la Figure 6-20

Enfin, la surface du métal restant dans le creuset sous le réfractaire, de laquelle émanaient les vapeurs de Mg est analysée à la Figure 6-22. La surface du métal semble contenir plus de S que celle de l'expérience avec l'Al-5.5%Zn. Le S a pu se rendre sur le métal par le biais d'une phase gazeuse. Les calculs thermodynamiques (Figure 6-8) prévoient une phase gazeuse en présence de Mg. De plus, la pression partielle de Mg au

dessus de Al-5%Mg à 850°C est plus faible que celle du Zn au dessus de Al-5.5%Zn à la même température ($P_{\text{Zn}}=0.025\text{atm}$ et $P_{\text{Mg}}=0.004\text{atm}$). Le flux de Mg sortant de l'alliage est plus faible, et peut permettre à une phase gazeuse émanant du réfractaire de descendre plus bas dans le creuset vers le métal. La surface du métal Al-5%Mg restant dans le creuset sous le réfractaire après 72 heures de test est entièrement recouverte de MgO/MgS, les particules micrométriques ont une forme sphérique. Cette couche semble dense et plutôt épaisse puisqu'on ne détecte pas l'Al qui se trouve en dessous, ce n'était pas le cas avec l'alliage Al-5.5%Zn (comparer Figures 6-11 et 6-22).

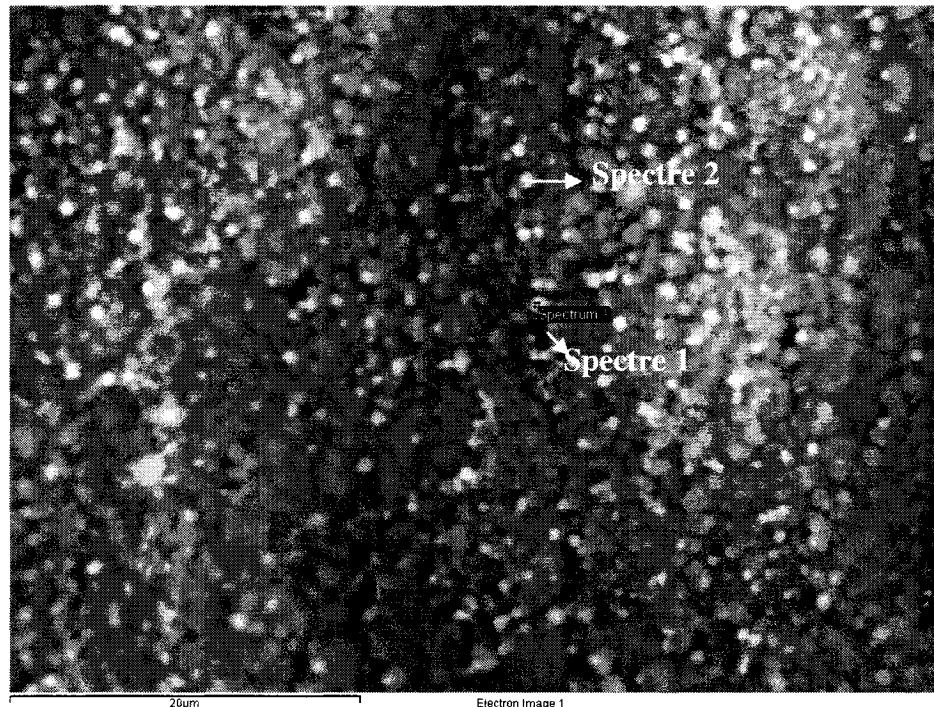


Figure 6-22 : Analyse EDS du métal Al-5% Mg restant dans le creuset sous le réfractaire après 72 heures de test

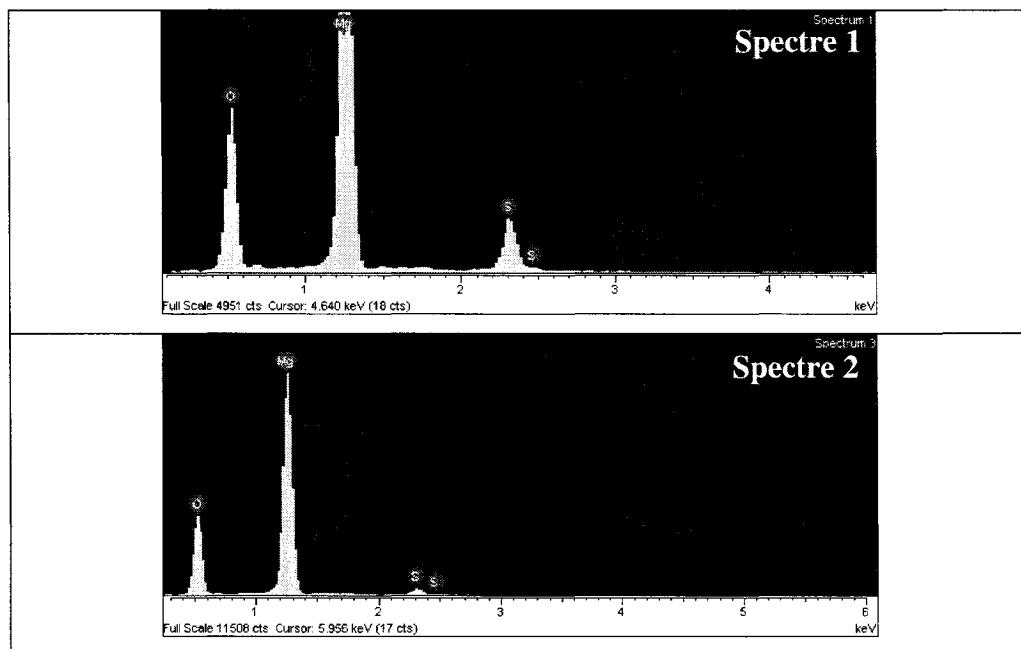


Figure 6-23 : Spectres EDS de la surface du métal restant dans le creuset présenté à la Figure 6-22

Enfin, dans l'exposition au $Mg_{(g)}$ comme dans celle au $Zn_{(g)}$, les particules d'oxydes ou de sulfures sur la surface du métal situé sous le réfractaire sont de forme sphérique, ce qui suggère une réaction gaz + gaz = solide, le solide tombe ensuite sur la surface du liquide. Bref, tel que montré aux Figures 6-7 et 6-8, le ZnS est une phase stable lorsque du Zn réagit avec des réfractaire contenant du $BaSO_4$. Par contre, lorsque du Mg réagit à la surface du réfractaire contenant $BaSO_4$, il n'y a pas de MgS comme c'est le cas avec le Zn, une phase gazeuse contenant S_2 et SO_2 peut cependant être produite. On observe sur la surface du métal situé en dessous du réfractaire pendant le test avec $Mg_{(g)}$ une couche de MgO/MgS beaucoup plus épaisse qu'avec le Zn et contenant plus de sulfures.

6.2 CaF_2

Le CaF_2 est un agent anti-mouillant très utilisé, mais son mécanisme de protection est mal connu dans la littérature. Jusqu'à maintenant, ce qui a été publié au sujet de CaF_2 concerne l'amélioration des propriétés chimiques du réfractaire avec une élévation de la température de frittage. Ceci semble concorder avec une plus grande proportion d'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dans le réfractaire (Afshar et Allaire, 2001 et Dajoux, 2003).

6.2.1 Considérations thermodynamiques

La Figure 6-17 montre les résultats d'un calcul thermodynamique qui simule le frittage d'un réfractaire 50% Al_2O_3 , 40% SiO_2 et 10% CaF_2 , composition du C-4060-2, sous une atmosphère de 100 moles d'air composée de 79% N_2 et 21% O_2 sous une pression totale de 1 atm. On remarque à la Figure 6-24 qu'une température élevée favorise la formation d'anorthite. La Figure 6-24 est en accord avec les analyses de Dajoux (2003) et Afshar et Allaire (2001), qui affirment qu'un réfractaire avec cette composition chimique contient seulement du CaF_2 s'il est fritté à 815°C et qu'il ne contient plus de CaF_2 et uniquement du $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ s'il est fritté à 1200°C.

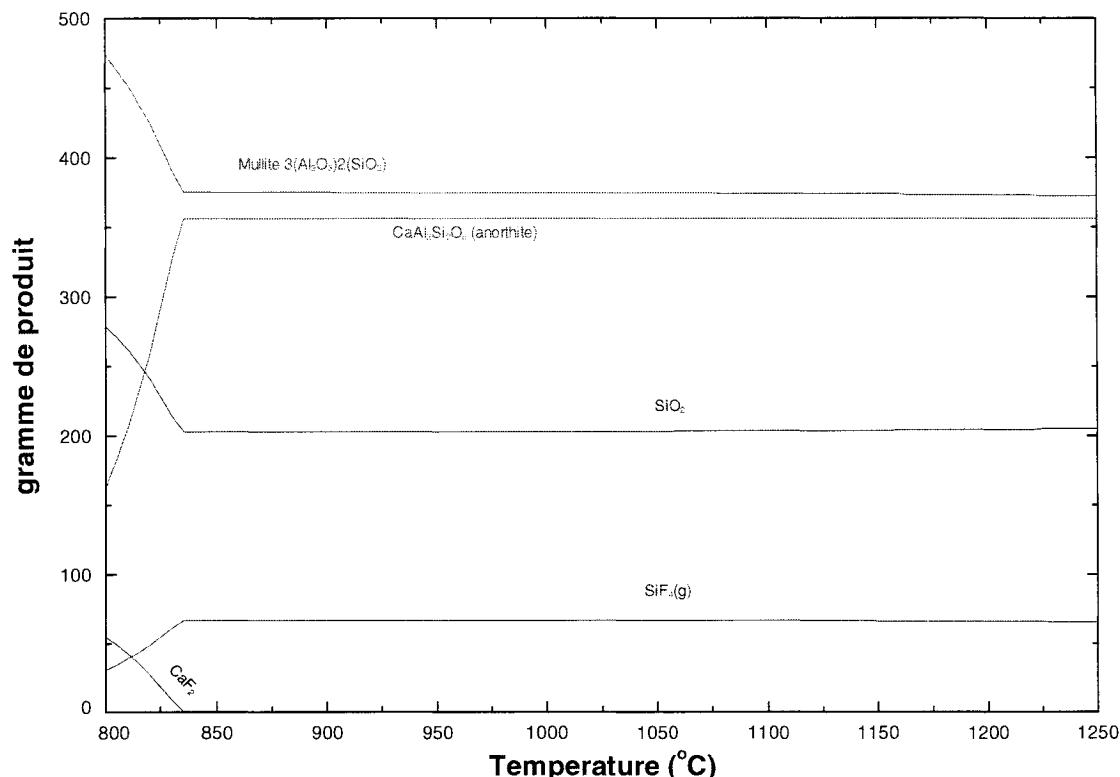


Figure 6-24 : Équilibre thermodynamique simulant le frittage, sous atmosphère contenant 100 moles d'air 21% O₂ et 79% N₂, P_{totale}=1atm, base de calcul de 1kg de réfractaire 50% SiO₂, 40% Al₂O₃ et 10% CaF₂

L'anorthite a probablement une cinétique de corrosion plus lente que celle de la silice libre. L'anorthite agit probablement de la même façon que la mullite, améliorant la résistance à la corrosion par diminution de la silice libre.

La Figure 6-24 montre que CaF₂ n'est pas thermodynamiquement stable en présence de SiO₂ + Al₂O₃, les produits de réactions sont l'anorthite et SiF_{4(g)}. La formation d'un gaz SiF₄, mérite qu'on s'y attarde. La production de SiF₄ selon la Réaction 6-4 pendant le frittage pourrait évacuer du silicium sous forme de SiF₄ de la brique ce qui assurerait une diminution de la silice libre dans le réfractaire. La Figure 6-25 montre l'évolution des tensions de vapeur de SiF₄ en équilibre avec mullite/alumine/CaF₂ et mullite/silice/CaF₂ en fonction de la température. Comme on l'a vu à la Figure 6-24, si

une phase gazeuse est présente, ces tensions de vapeur seraient assez importantes pour envoyer une masse considérable de fluorure dans l'atmosphère.

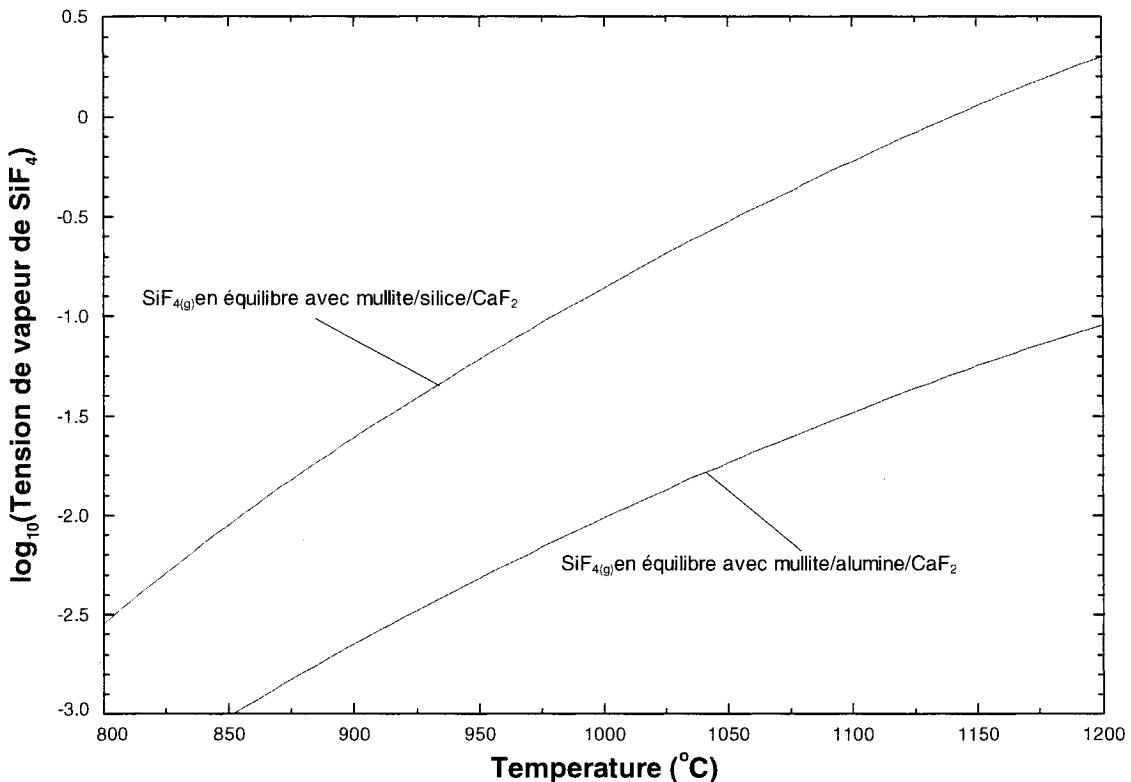
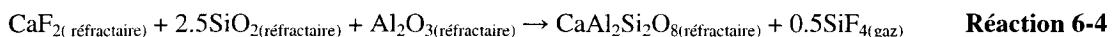


Figure 6-25 : Tension de vapeur de SiF₄ en fonction des températures possibles de frittage



La silice libre a une très faible résistance à la corrosion dans les alliages d'Al. De plus, le SiF₄ pourrait permettre le transport de matière à l'intérieur du réfractaire. Il serait donc possible de retrouver du fluor ailleurs dans le réfractaire loin des particules de CaF₂. Ce gaz pourrait se promener dans le réfractaire et réagir avec d'autres substances du réfractaire (Réactions 6-5 et 6-6 pourraient se produire dans le réfractaire):





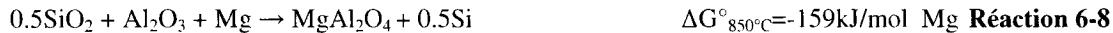
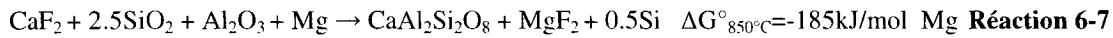
Les Réactions 6-5 et 6-6 suggèrent que SiF_4 pourrait aider à la mullitisation ou encore favoriser une régénération du CaF_2 ailleurs dans le réfractaire.

Ensuite lors de la mise en service, avec des vapeurs provenant de l'alliage liquide. Ce faisant, il est possible de déduire une autre raison pourquoi il pourrait être souhaitable de friter un réfractaire avec CaF_2 à haute température avant sa mise en service. Il semble néfaste de conserver des fluorures dans le réfractaire.

Contrairement au BaSO_4 , le même matériau avec CaF_2 fritté sous atmosphère d'argon au lieu de sous atmosphère d'oxygène (air) donne exactement la même figure que celle présentée à la Figure 6-24. Il n'y a pas d'oxygène dans la phase gazeuse produite lors de la décomposition de CaF_2 (voir Réaction 6-4) ce qui n'était pas le cas pour la décomposition du BaSO_4 où le gaz produit était SO_2/O_2 . En effet, qu'il y ait ou pas déjà de l' O_2 de présent dans l'air n'affecte en rien la quantité de SiF_4 dégagé. Cette dernière affirmation suggère que la décomposition de CaF_2 et la production d'un gaz contenant des fluorures pourraient tout aussi bien se faire pendant le frittage que lors de la mise en service.

Ensuite, les Réactions 6-7 à 6-12 montrent que lorsqu'il y a du Mg en présence, la réaction la plus stable implique la transformation du CaF_2 en MgF_2 et anorthite. Cette réaction est plus thermodynamiquement favorisée que la réduction de la silice ou de l'alumine par le Mg. Par opposition, la réaction la plus stable (i.e. le ΔG° le plus négatif) lorsque l'alliage contient seulement de l'Al est celle de la réduction de la silice (Réaction 6-11), et pas celle de la transformation de CaF_2 en AlF_3 et anorthite (Réaction 6-12).

S'il y a du Mg dans l'alliage :



Si l'alliage contient seulement de l'Al :



Bref, les calculs thermodynamiques suggèrent que le CaF₂, qui n'a pas été transformé au cours du frittage et qui est mis en contact avec de l'alliage lors de la mise en service préfère réagir avec le Mg plutôt qu'avec l'Al.

En terminant, comme la décomposition du CaF₂ au cours du frittage en anorthite et en SiF₄ gazeux semble bénéfique, probablement majoritairement parce que l'anorthite piège la silice libre, il est opportun de s'intéresser aux conditions de frittage qui pourraient faciliter cette transformation. Le calcul thermodynamique de la Figure 6-26 montre l'influence de l'humidité relative de l'air sur la transformation du CaF₂ pendant le frittage. La présence de H₂O dans le gaz amène la formation de HF gazeux. En effet, lorsqu'on introduit de l'eau dans le calcul d'équilibre, le fluor passe dans la phase gazeuse par le biais de HF et non plus de SiF₄. Le HF étant stable pour de plus faibles températures que le SiF₄, le CaF₂ se décompose en anorthite et une phase gazeuse pour des températures plus basses. En somme, ces calculs thermodynamiques prédisent que la présence d'humidité dans l'atmosphère de frittage favorise la décomposition de CaF₂ et la formation de la phase anorthite. Par contre, la quantité de silice libre n'est pas autant diminuée, parce qu'il n'y a pas de perte de Si dans le gaz SiF₄. La silice libre est uniquement consommée par la formation de l'anorthite.

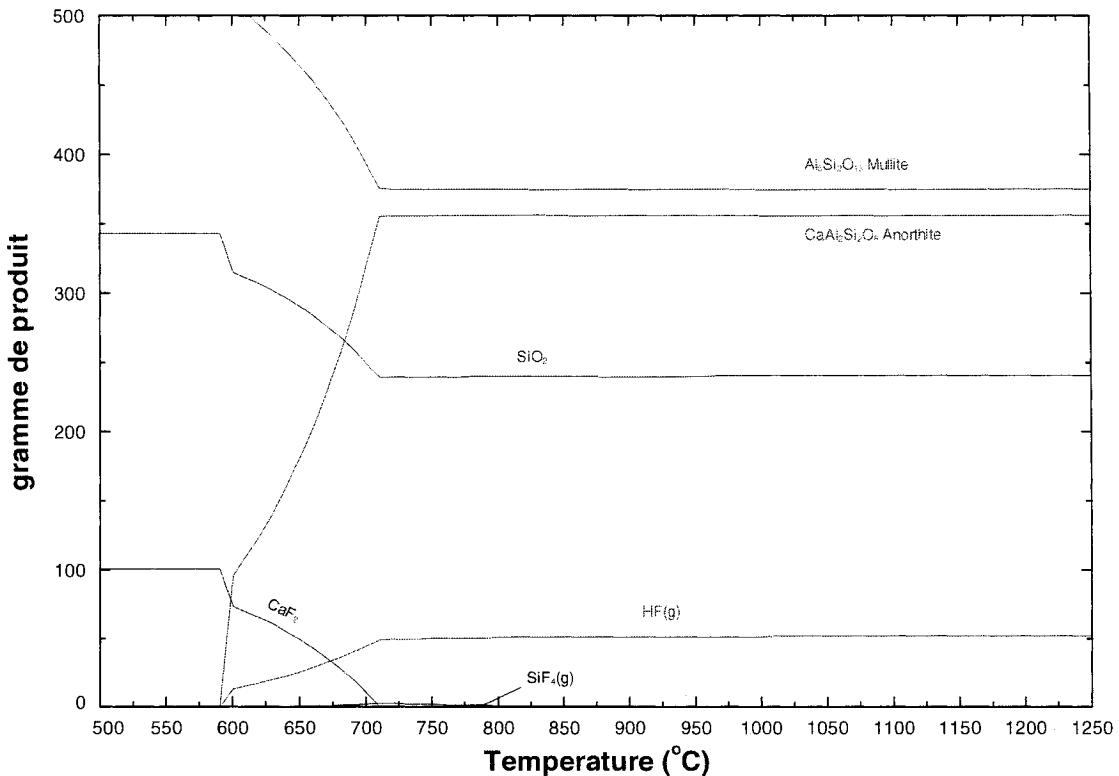


Figure 6-26 : : Équilibre thermodynamique simulant le frittage, sous atmosphère contenant 100 moles d'air avec 10% H₂O, P_{totale}=1atm, base de calcul de 1kg de réfractaire 50% SiO₂, 40% Al₂O₃ et 10% CaF₂

6.2.2 Résultats expérimentaux

6.2.2.1 CaF₂/vapeurs de Mg

Dans le but de vérifier les calculs thermodynamiques, un test de corrosion en phase gazeuse est réalisé sur un réfractaire commercial contenant du CaF₂ comme agent antimouillant (C-4060-2). Le matériau C-4060-2 est exposé 72 heures aux vapeurs émanant d'un alliage Al-5%Mg, la Figure 6-27 montre les analyses EDS de la surface exposée. Le même test a aussi été réalisé pour un temps plus court, soit 24 heures, et les résultats étaient exactement les mêmes. Dans le présent travail, seuls les résultats après 72 heures d'exposition sont présentés.

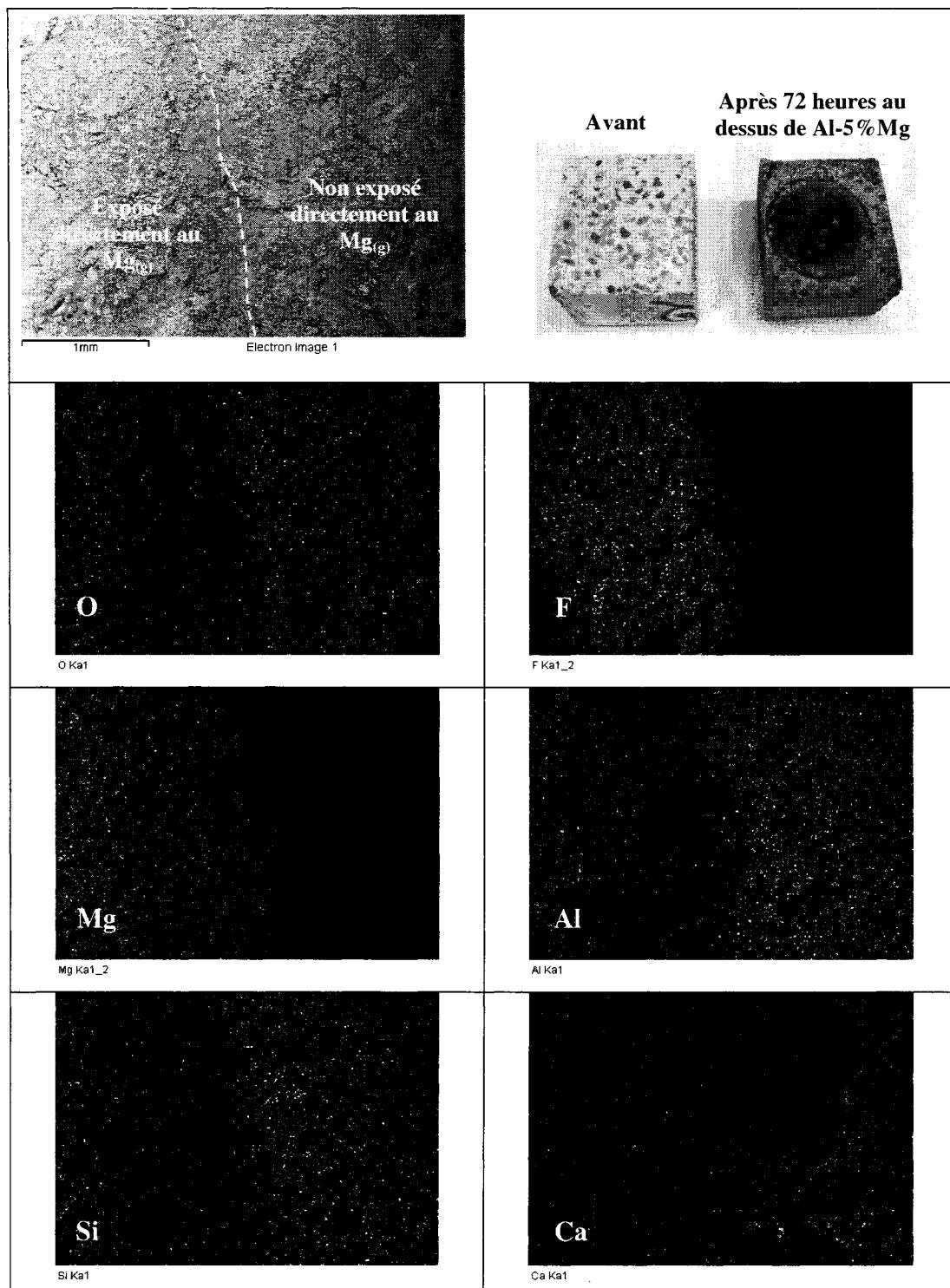


Figure 6-27 : Analyse EDS, de l'échantillon C-4060-2 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Mg au-dessus de Al-5%Mg

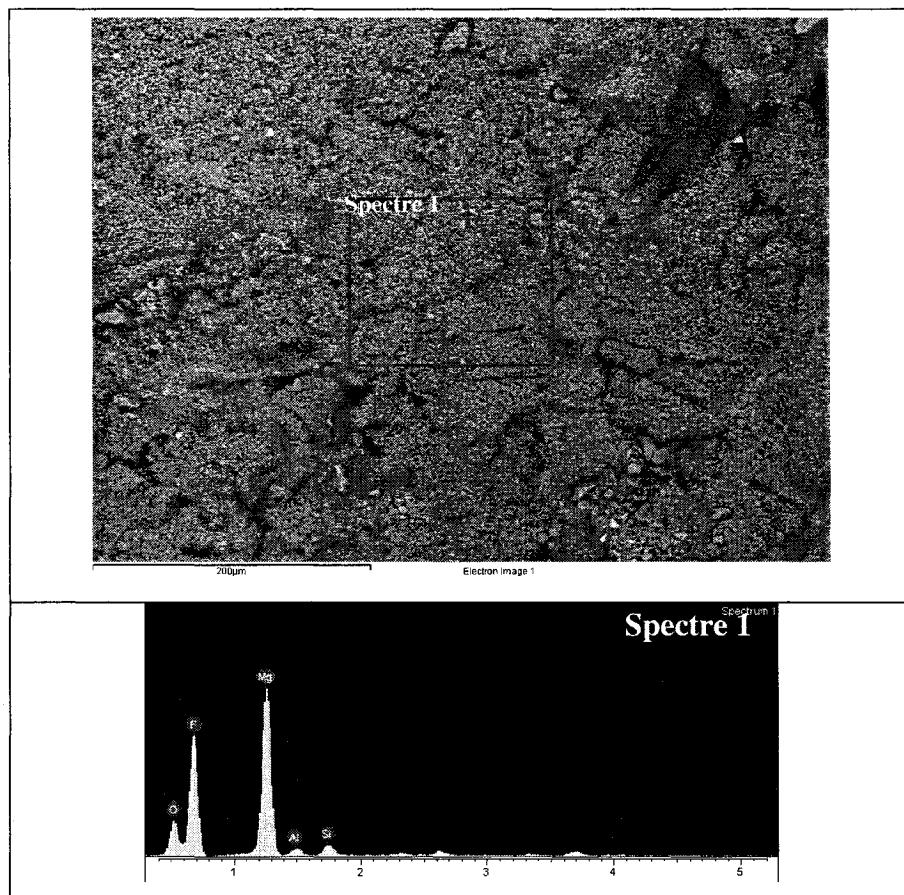
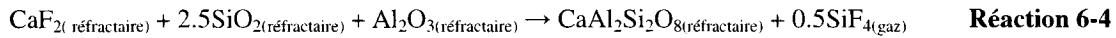


Figure 6-28 : Analyse et spectre EDS de la surface exposée, de l'échantillon C-4060 fritté à 815°C exposé 72 heures aux vapeurs de Mg au-dessus de Al-5%Mg

Aux Figures 6-27 et 6-28, il est intéressant de constater que toute la couche de corrosion de couleur brune est en fait du MgF_2 . Le fluor de ce produit de corrosion ne peut provenir que de l'additif CaF_2 ajouté au C-4060-2 (Tableau 1-1). Il semble que cet additif joue un rôle important dans la corrosion. Le $Mg_{(g)}$ semble d'abord s'attaquer à un composé contenant du F avant de réagir avec la silice ou l'alumine. Il est intéressant de noter que le signal de F est élevé dans la couche de corrosion brune, mais qu'il n'y a pratiquement plus de trace de ce fluor dans la partie non exposée directement au flux de Mg (Figures 6-27 et 6-28). De plus, à la Figure 6-27, le signal EDS des autres éléments

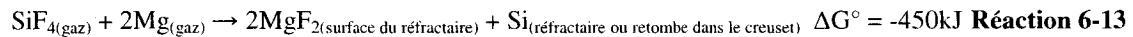
comme Si, Al, O est atténué probablement à cause de la couche de MgF₂ qui les recouvre. La thermodynamique suggère l'explication suivante.

Dans la zone où il n'y a plus de fluor il est possible que la Réaction 6-4 se soit produite.

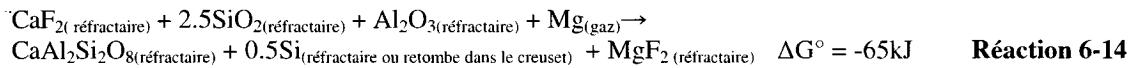


A 850°C, le ΔG de cette réaction devient positif lorsque la pression partielle de SiF₄ est de l'ordre de 10⁻² atm (voir aussi Figure 6-25). Il s'agit d'une pression de SiF₄ assez importante pour permettre une certaine perte en fluorure de la surface non exposée.

Ensuite, dans la région directement exposée au flux de Mg_(g) la Réaction 6-4 a pu avoir lieu suivi de la Réaction 6-13 pour permettre la formation de MgF₂.



Ce qui revient globalement à la Réaction 6-14.



Le Si métallique n'a pas été observé sur la surface corrodée, mais il est fort possible qu'il soit retombé dans le creuset. De petites plaquettes métalliques ont été observées après l'expérience dans le creuset, mais non malheureusement pas été analysées.

Enfin, une autre hypothèse intéressante à soulever concerne le fait qu'il n'est pas possible de savoir, à partir des analyses EDS, si la surface exposée au Mg contient plus de fluorures qu'initialement. Il est peut-être possible que les fluorures perdus à la surface non exposée au Mg se soient déplacés vers la surface exposée au Mg par gradient de pression partielle de SiF₄, engendré par la consommation par le Mg_(g)

(Réaction 6-13). Ce faisant, le Mg pourrait agir comme une pompe à SiF₄. Cependant, il est aussi possible que le fluor dégagé à la surface non exposée au Mg ce soit simplement évacué dans l'argon.

6.2.2.2 Corrosion de l'anorthite CaSi₂Al₂O₈

Des tests de corrosion immersés tel qu'expliqués à la *Section 3.2* ont été réalisés sur des briques d'anorthite synthétisées en laboratoire. La méthode pour fabriquer de telles briques ainsi que le spectre XRD qui y est associé sont présentés à la *Section 3.4.2* du présent travail. Selon les analyses XRD (Figure 3-5) il semble que la brique soit entièrement constituée d'anorthite. La porosité mesurée par la méthode d'Archimède est d'environ 40%. La Figure 6-28 montre des photographies de ces briques d'anorthite après des tests de corrosion immersés. Après 24 heures à 850°C, la brique immergée dans l'aluminium ne présente aucun signe de corrosion, même que le métal adhère très peu à la surface. Par contre, la brique immergée dans l'Al-5%Mg a entièrement changé de couleur. Elle est maintenant de couleur brun foncée et le métal adhère fortement à toutes ses surfaces. De plus, l'anorthite corrodée semble avoir une très faible résistance aux chocs thermiques. En effet, les briques d'anorthites plongées dans l'Al-5%Mg se sont fissurées sur toute la longueur lorsqu'elles ont été sorties du métal liquide. Bref, lorsqu'un alliage contient du Mg, la formation de la phase anorthite n'est probablement pas la meilleure protection contre la corrosion.

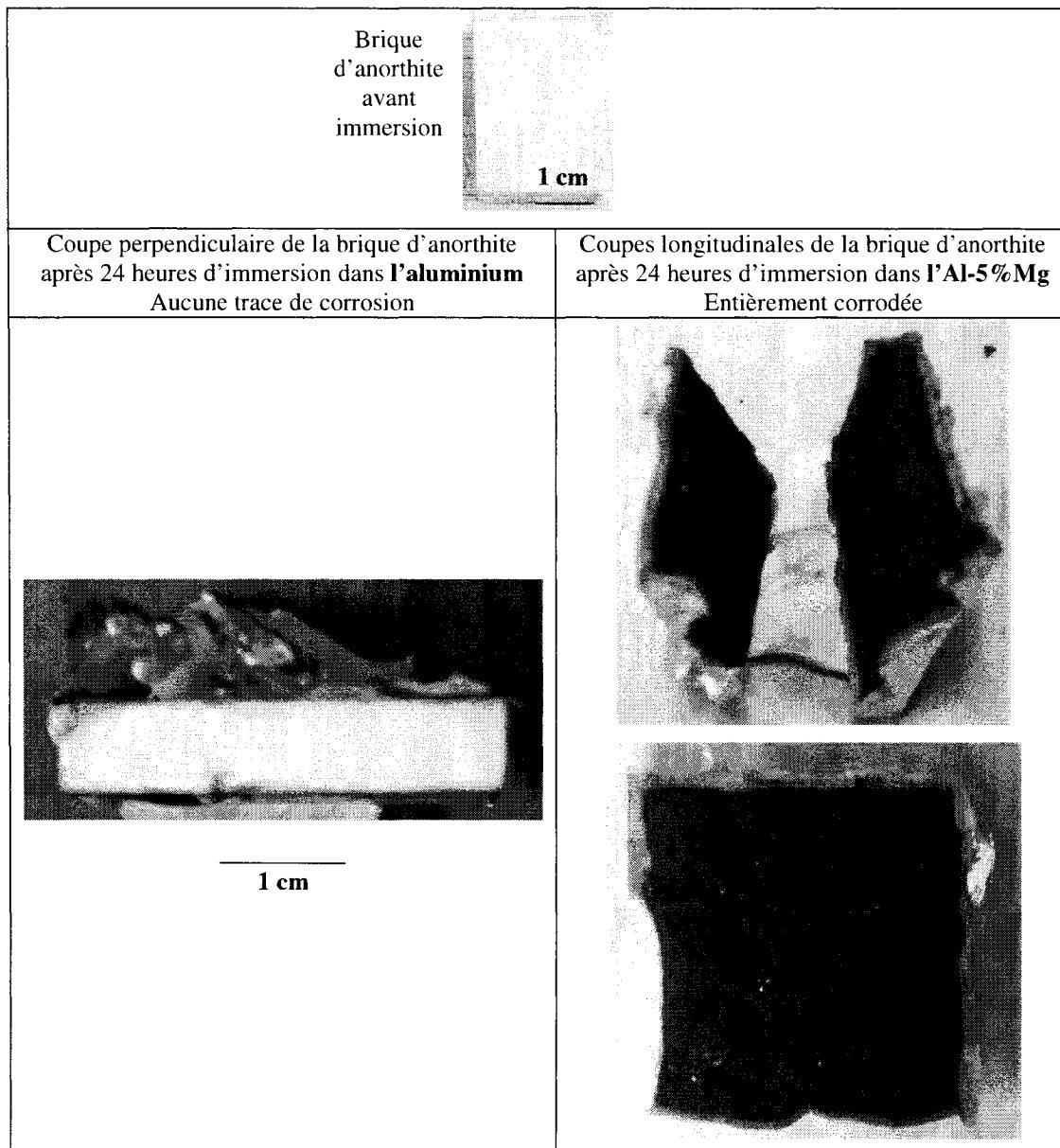


Figure 6-28 : Brique d'anorthite après 24 heures d'immersion dans des alliages d'aluminium à 850°C

Enfin, de la même façon qu'à la Figure 6-3, la Figure 6-29 peut aussi être calculée avec les données thermodynamiques du système *FactSage* i.e. FTOXID et FACT53 ([En ligne]. <http://www.factsage.com> (page consultée le 25 mai 2005)). La Figure 6-29 montre l'énergie de Gibbs standard de formation pour les différents composés du type $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$. Il est possible de réaliser que comme dans le cas des composés de types $(\text{BaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ (voir Figure 6-3) les silicates sont plus stables que les alumates. Les composés formés de CaO ont aussi une énergie de formation beaucoup plus négatives que ceux générés à partir de BaO.

Il existe des contraintes cinétiques liées entre autre à l'accessibilité des réactifs pour la formation des oxydes triples tel l'anorthite ou la gehlenite. Ce faisant, il est thermodynamiquement plus probable que la première étape du mécanisme de formation de l'anorthite ou de la gehlenite soit d'abord la formation d'un silicate de calcium auquel de l'alumine viendra s'ajouter par la suite, comme dans le cas de la formation du celsian (Allameh et Sandhage, 1997 et Boskovic, Kosanovic et Bahloul-Hourlier, 1999). La wollastonite (CaSiO_3) est le silicate le plus sable, il est probablement le premier composé formé lorsque du CaO, du SiO₂ et de l'Al₂O₃ sont chauffés ensemble.

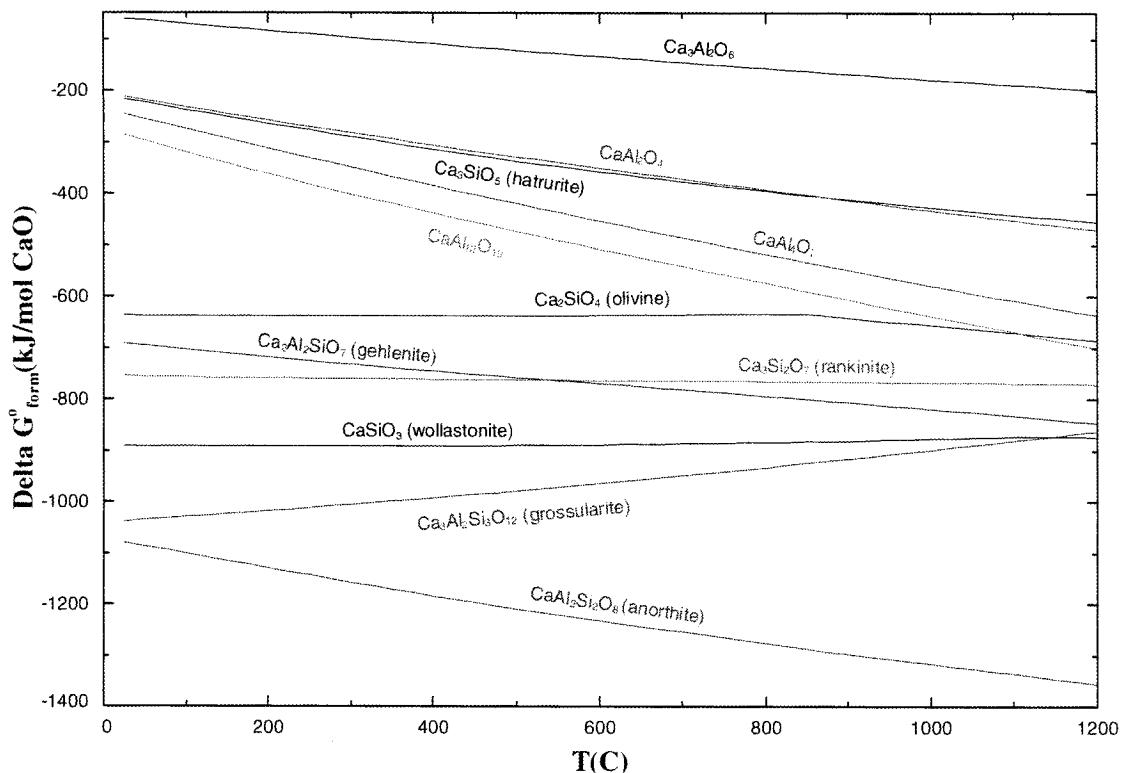


Figure 6-29: $\Delta G^{\circ}_{\text{form}}$ de formation des composés $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ calculé en fonction de la température, basés sur les données de *FactSage*, à $P=1\text{atm}$

6.3 Résumé des effets du Zn et Mg sur les additifs BaSO₄ et CaF₂

Il existe des évidences expérimentales qui suggèrent que lorsqu'un réfractaire contient BaSO₄ alors qu'il est exposé aux vapeurs de Zn émanant d'un alliage d'Al, il y a formation de ZnS de façon prioritaire face à tous composés contenant des oxydes de Zn. Ceci a été suggéré et validé par des calculs thermodynamiques. Parce que le Zn réagit immédiatement avec le soufre, il semble y avoir très peu de gaz contenant du soufre de produit. Par contre, il y a des évidences théoriques et expérimentales qui montrent que le BaSO₄ d'un réfractaire exposé aux vapeurs de Mg provenant d'un alliage d'Al permet la production d'une phase gazeuse contenant du soufre. Enfin, la décomposition du sulfate de baryum peut se produire à 850°C dans les conditions réductrices, tandis qu'elle nécessite une température beaucoup plus élevée pour avoir lieu pendant le frittage. La silice pourrait aussi favoriser la décomposition.

De plus, il existe des évidences thermodynamiques et expérimentales qui suggèrent que lorsqu'un réfractaire contient du CaF₂ alors qu'il est exposé aux vapeurs de Mg, il y a formation d'une couche de MgF₂ sur toute la surface exposée. Il semble aussi que pour une température de 850°C il y a dégagement d'un gaz contenant du fluor, probablement SiF₄. Thermodynamiquement, le dégagement de SiF₄ peut avoir lieu dans des conditions oxydante ou réductrice, c'est-à-dire autant pendant le frittage que pendant la mise en service dans un alliage d'Al.

Ces expériences et calculs amènent de nouvelles informations pour étudier l'effet des additifs sur la résistance à la corrosion. En effet, nulle part dans la littérature il est mentionné que les agents anti-mouillants peuvent amener le dégagement de phases gazeuses dans les conditions d'utilisation (T~850°C), c'est-à-dire lorsqu'ils servent à contenir des alliages d'aluminium. Il est fort probable que les gaz produits par la présence d'agent anti-mouillant réagiront préférentiellement avec les espèces volatiles

provenant de l'alliage comme le Mg et le Zn. Comment la production de ces gaz à partir de CaF_2 ou BaSO_4 agit sur la résistance à la corrosion n'est pas clairement définie, mais la conversion de la silice libre peut faire partie de ces mécanismes. Cependant, elle met en évidence qu'il est possible de transporter « facilement » (phase gazeuse très mobile et cinétique de réaction élevée) à l'intérieur et à l'extérieur du réfractaire des espèces comme du soufre, de l'oxygène, du fluor ou du silicium.

CONCLUSION

Afin de prévoir la durée de vie d'un revêtement de fours et aussi de s'assurer de la bonne qualité de leurs produits, il est primordial pour les alumineries modernes de mieux comprendre les mécanismes et l'influence sur la corrosion du Mg et du Zn comme éléments d'alliage dans l'aluminium. Les éléments d'alliage principaux que sont Mg et Zn ont des tensions de vapeur élevées aux températures d'opération. Une des hypothèses importantes du présent travail est de supposer que les gaz sont les premiers à réagir avec les réfractaires. Pour vérifier cette hypothèse, deux outils sont utilisés. Premièrement, les calculs thermodynamiques sont employés afin d'identifier et de prévoir certaines réactions chimiques. Deuxièmement, un nouveau test expérimental a été élaboré pour étudier l'effet des vapeurs sur les réfractaires indépendamment du liquide. Les calculs thermochimiques, couplés à des manipulations en laboratoire, peuvent s'avérer un outil efficace pour décrire, comprendre et envisager des solutions aux problèmes de détérioration des réfractaires dans les alumineries.

Ce travail a montré pour la première fois que dans les conditions immergées (pression d'oxygène très faible provenant uniquement des oxydes du réfractaire), les vapeurs de Zn ne corrodent pas l'alumine et la silice qui composent majoritairement les réfractaires. Le Zn peut attaquer l'alumine ou la silice seulement s'il peut indépendamment être oxydé en ZnO lors d'une réaction d'oxydo-réduction avec des impuretés ou des additifs. C'est seulement après la formation de ZnO que celui-ci peut réagir avec l'alumine et former un spinelle de type $ZnAl_2O_4$. Le PO_2 semble avoir un effet sur le pouvoir de corrosion du Zn. Enfin, comme le zinc est très volatile, il permet de former une phase gazeuse qui pourrait transporter plus profondément dans le réfractaire d'autres éléments volatiles plus agressifs comme le Mg.

Il y a aussi des évidences thermodynamiques et expérimentales qui suggèrent que le Mg gazeux corrode l'alumine et la silice des réfractaires. Contrairement au Zn, le Mg n'a pas besoin d'oxygène pour réduire le réfractaire dans les conditions immergées : il le fait directement. Les minéraux avec Al_2O_3 et SiO_2 sont réduits par Mg et forment un alliage liquide à des pressions partielles de Mg correspondant à la tension de vapeur d'un alliage contenant au moins 5% Mg. Cet alliage liquide à 850°C peut contenir beaucoup d'éléments provenant du réfractaire tels Al-Si-Ti-Ca. En s'écoulant dans le réfractaire, ce liquide de corrosion pourrait changer la mouillabilité face à l'alliage d'aluminium au front de pénétration du métal liquide. Il s'agit clairement de réactions d'oxydo-réductions puisque du Si et des oxydes de base du Mg ont été observés. Ensuite, les minéraux contenant seulement SiO_2 sont aussi corrodés mais ils génèrent comme produits de corrosion des composés Mg-Si-O sous forme solide.

Ces expériences et calculs amènent aussi de nouvelles connaissances pour étudier l'effet des additifs CaF_2 ou BaSO_4 sur la résistance à la corrosion. En effet, nulle part dans la littérature il n'est mentionné que les agents anti-mouillants peuvent amener le dégagement d'espèces gazeuses ($P_i > 10^{-3}$ atm pour $T = 850^\circ\text{C}$) lorsqu'ils servent à contenir des alliages d'aluminium ou lors de leur frittage. Il est fort probable que les gaz produits par la présence d'agents anti-mouillants réagiront préférentiellement avec les espèces volatiles provenant de l'alliage comme le Mg et le Zn. Comment la production de ces gaz à partir de CaF_2 ou BaSO_4 agit sur la résistance à la corrosion n'a pas été clairement définie. Cependant, cette étude met en évidence la possibilité de transporter « facilement » (phase gazeuse très mobile et cinétique de réaction élevée) à l'intérieur et à l'extérieur du réfractaire des espèces comme du soufre, de l'oxygène (SO_2), du fluor ou du silicium(SiF_4).

En terminant, ce travail apporte de nouvelles connaissances spécialement en ce qui concerne les interactions réfractaire / gaz, où les gaz proviennent des éléments d'alliage volatiles ou des additifs. Cependant, il reste à découvrir comment ces informations

pourraient être utilisées pour améliorer concrètement la résistance à la corrosion des réfractaires en service dans l'industrie de l'aluminium.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFSHAR, S., ALLAIRE, C. (1996). The Corrosion of Refractories by Molten Aluminum. *JOM*. 48 : 5. 23-27.
- AFSHAR, S., QUESNEL, S., ALLAHVERDI, M., ALLAIRE, C.. (1996). Corrosion des réfractaires aluminosiliceux au contact de l'aluminium liquide. *Al 13, le Magazine de l'Aluminium*, 2 : 2. 19-36.
- AFSHAR, S., ALLAIRE, C.. (2000). Corrosion of Refractory Aggregates by Molten Aluminum. *JOM*. May. 43-46.
- AFSHAR, S., ALLAIRE, C.. (2001). Furnaces: Improving Low Cement Castables by Non-Wetting Additive. *JOM*. August. 24-27.
- AFSHAR, S., GAUBERT, C., ALLAIRE, C. (2003). Effects of Fumed Silica and Barite on the Chemical and Mechanical Resistance of a High Alumina Castable for Aluminum Industry Application. *JOM*. November. 66-69.
- ALBERS, A.P.F., BALDO, J.B.. (2001). Improving the Corrosion Resistance of Low Cement Aluminum Silicate Refractory Castable in Contact with Molten Alloyed Aluminum. *Light Metal Age*. October. 34-41.
- ALLAMEH, S., SANDHAGE, K.. (1997). Synthesis of Celsian ($BaAl_2Si_2O_8$) from Solid Ba-Al-Al₂O₃-SiO₂ Precursors: I, XRD and SEM/EDX Analyses of Phase Evolution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 : 12. 3109-3126.

- ALLAIRE, C. (2000). Mechanism of Corundum Growth in Refractories Exposed to Al-Mg Alloys. *Aluminium Transaction*. 3 : 1. 105-120.
- ALLAIRE, C.. (2001). *Métallurgie de l'aluminium partie II: les réfractaires dans l'industrie de l'aluminium*. 2ième ed. Montréal : École Polytechnique de Montréal. 505p
- ANDERSSON, J.O., HELANDER, T., HOGLUND, L., SHI, P., SUNDMAN, B.. (2002). Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Science. *Calphad Journal*, 26 : 2, June., 273-312.
- ANTOLIN, S. NAGELBERG, A.S., CREBER, D.K.. (1992). Formation of Alumina/Metal Composites by the Directed Oxidation of Molten Aluminum-Magnesium-Silicon Alloys. Part I. Microstructural Development. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 : 2. 447-454.
- BALE, C.W., CHARTRAND, P., DEGTEROV, S.A., ERIKSSON, G., HACK, R., BEN MAHFOUD, R., MELANCON, J., PELTON, A.D., PETERSEN, S.. (2002). FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad Journal*, 26 : 2, June., 189-228.
- BARIN, I.. (1989). *Thermochemical Data of Pure Substances*. Vol 1-2. Weinheim; Basel [Switzerland].VCH.
- BOSKOVIC, S., KOSANOVIC, D., BAHLOUL-HOURLIER, Dj.. (1999). Formation of Celsian from Mechanically Activated BaCO₃-Al₂O₃-SiO₂ Mixtures. *Journal of Alloy and Compounds*, 290. 230-235.

BRONDYKE, J.. (1953). Effect of Molten Aluminum on Alumina-silica Refractories. *J. Am. Ceram. Soc.*, 36 : 5. 171-174.

CHASE, M.W., DAVIS, C.A., DOWNEY, J.R., FRURIP, D.J. McDONALD, R.A., SYVERUD, A.N., (1985). *JANAF Thermochemical Tables*. 3rd Edition.

CHEN, S.L., DANIEL, S., ZHANG, F., CHANG, Y.A., YAN, F.Y., XIE, X.Y., SCHMID-FETZER, R.. (2002). The PANDAT Software Package and its Applications. *Calphad Journal*, 26 : 2, June. 175-188.

CHEYNET, B., CHEVALIER, P.Y., FISCHER, E.. (2002). Thermosuite. *Calphad Journal*, 26 : 2, June. 167-174.

COST 507. (1998). *Thermochemical database for light metal alloys*. Edited by I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand.

DAJOUX, É. (2003). *Influence des éléments d'alliage et des sels sur la résistance à la corrosion des réfractaires aluminosiliceux par l'aluminium liquide*. 132p. Mémoire en génie métallurgique, École Polytechnique de Montréal.

DAVIES, R.H., DINSDALE, A.T., GISBY, J.A., ROBINSON, J.A.J., MARTIN, S.M.. (2002). MTDATA - Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory. *Calphad Journal*, 26 : 2, June., 229-271.

DROUZY, M., RICHARD, M.. (1974). Oxidation of Molten Aluminum Alloys- Reaction with Refractories. *Fonderie*, Mars : 332. 121-128.

GABIS, V.. (1995). Refractories in Aluminum Foundry a Fundamental Approach. *Al 13, Le Magazine de l'Aluminium*. 1 : 1. 18-32.

GARCIA-CORDOVILLA, C., LOUIS, E. PAMIES, A.. (1986). The Surface Tension of Liquid Pure Aluminum and Aluminum-Magnesium Alloy. *J. Mater. Res.*, 21 : 8. 2787-2792.

GEIGER, G.H., POIRIER, D.R.. (1994). *Transport Phenomena in Materials Processing*, published by TMS. 564-565.

HANABE, M., JAYARAM, V., BHASKARAN, T.A.. (1996). Growth of Al₂O₃/Al Composites from Al-Zn Alloys. *Acta. Mater.* 44 : 2. 819-829.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. (2001). [Genève] ISO/R836-68.

KNACKE, O., KUBSCHEWSKI, O., HESSELMANN, K.. (1991). *Thermochemical Properties of Inorganics Substances*. 2nd ed.. Vol. :1-2. Springer-Verlag.

KORNILOVICH, B.U., OVRAMENKO, N.A., OVCHARENKO, F.D., (1979). Compounds Form in BaO-Al₂O₃-SiO₂ System. *Unkrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 45. 427-431.

MASLENNIKOVA, G.N., FOMINA, N.P., HAIDENOVA, G.A.. (1973). Synthesis of Celsian Ceramics. *Sci. Ceram. Productions*. 9. 607-609.

MEGATELI, R. (2005). *Étude des verres et vitrocéramiques cordériques pour applications dans l'industrie de l'aluminium*. 260p. Thèse de doctorat en génie métallurgique, École Polytechnique de Montréal.

- NAGELBERG, A.S., ANTOLIN, S. URQUHART, A.W.. (1992). Formation of Alumina/Metal Composites by the Direct Oxidation of Molten Aluminum-Magnesium-Silicon Alloys. Part II. Growth Kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.* 75 : 2. 455-462.
- NEWKIRK, M.S., URQUHART, A.W., ZWICKER, H.R.. (1986). Formation of Lanxide Ceramic Composite Materials. *J. Mater. Res.* 1 : 1. 81-89.
- O'BRIEN, M.H.. (1990). Effect of Rare Earth on Aluminum Corrosion Resistance in Refractories. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 : 3. 491-495.
- PELTON, A.D.. (2001). Thermodynamics and Phase Diagrams of Materials. *Phase Transformations in Materials*, edited by Gernot Kostorz. pp.1-80.
- QUESNEL, S., ALLAIRE, C., AFSHAR, S.. (1998). Additives and the Corrosion Resistance of Aluminosilicate Refractories in Molten Al-5 Mg. *Light Metal*. 1391-1402.
- RICHARD, M., EMERY, R.. (1997). Corrosion des réfractaires aluminosiliceux par l'aluminium. *Fonderie*. Décembre : 373. 389-396.
- RIGAUD, M.. (2000). *Uhlig's Corrosion Handbook*. 2ième ed. John Wiley & Sons, Inc. 395-409.
- RIGAUD, M.. (2000). *Uhlig's Corrosion Handbook*. 2ième ed. John Wiley & Sons, Inc. 1165-1168.
- SCIENTIFIC GROUP TRHERMODATA EUROPE (SGTE). [En ligne]. <http://www.sgte.org> (page consultée le 25 mai 2005).

SCHMUTZLER, H.J., SANDHAHE, K.. (1995). Transformation of Ba-Al-Si Precursors to Celsian by High-Temperature Oxidation and Annealing. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26 : B. 135-148.

SILJAN, O.J., RIAN, G., SOLHEIM, A., GRANDE, T., SCONING, C.. (2002). Refractories for Molten Aluminum Contact Part I: Thermodynamics and Kinetics *Refractories Applications and News*, 7 : 6. 17-25.

TOMISKA, J.. (2002). ExTHERM: the Interactive Support Package of Experimental Thermodynamics. *Calphad Journal*, 26 : 2, June. 143-154.

WASHBURN, E.W.. (1921). Dynamics of Capillary Flow. *Phys.Rev.* 273-283.

WEIRAUCH, D.A.. (1988). Interfacial Phenomena Involving Liquid Metals and Solid Oxides in the Magnesium-Aluminum-Oxygen System. *J. Mater. Res.* 3 : 4. 729-739.

YOKOKAWASHIGERU, H., MATSUMOTO, Y., (2002). Thermodynamic database MALT for Windows with gem and CHD. *Calphad Journal*, 26 : 2, June. 155-166.

ANNEXE : PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU COMPOSÉ PUR BaAl₂Si₂O₈

Plusieurs calculs du présent travail impliquent le composé stoechiométrique BaAl₂Si₂O₈. Ce composé peut être formé dans les réfractaires lorsque ceux-ci contiennent l'agent anti-mouillant BaSO₄. Ce composé n'était pas inclus dans les bases de données initiales du logiciel *FactSage*. Les propriétés thermodynamiques de l'allotrope solide BaAl₂Si₂O₈ appelé celsian ont été optimisées dans le but d'être incorporées dans les bases de données de *FactSage*, puis utilisées pour les calculs de la présente étude. L'hexacelsian qui n'est stable qu'au dessus d'environ 1590°C n'est pas considérés dans ce travail. Les paramètres de la fonction d'énergie de Gibbs (G) associés BaAl₂Si₂O₈ ont dû être évalués.

Dans son article de 1995, Schmutzler et Sandhage donnent un graphique de ΔG° [kJ/mole] en fonction de 1000/T [1/K] pour différentes réactions de formation de BaAl₂Si₂O₈. Il s'agit d'une compilation de plusieurs références bibliographiques qui contient les données de Barin (1989), Knacke, Kubschewski et Hesselmann (1991), Maslennikova, Fomina et Haidenova (1973) et de Kornilovich, Ovramenko et Ovcharenko (1979), ces références sont présenté dans les *Références Bibliographiques* du présent travail. La réaction BaO+Al₂O₃+2SiO₂=BaAl₂Si₂O₈ est la plus stable, c'est-à-dire que c'est celle qui présente les énergies de Gibbs de formation les plus basses à toutes températures. C'est à partir des données de ΔG° contenues dans l'article de Schmutzler et associés (1995) que les paramètres de la fonction de G sont déterminés. Sachant que l'énergie de Gibbs (G) d'une phase stoechiométrique est donnée par la relation

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ$$

où H est l'enthalpie, S est l'entropie et T est la température absolue (K). L'enthalpie et l'entropie standards d'une espèce *i* varient avec la température selon :

$$H_i^0 = H_{298.15K}^0(i) + \int_{298.15K}^T Cp(i)dT$$

où $H_{298.15K}^0$ est l'enthalpie du composé à 298.15 K relatif à l'enthalpie des éléments purs à 298.15K.

$$S_i^0 = S_{298.15K}^0(i) + \int_{298.15K}^T \frac{Cp(i)}{T} dT$$

où $S_{298.15K}$ est l'entropie absolue (3^e loi de la thermodynamique) de la phase celsian.

On peut exprimer le Cp, la capacité calorifique selon le polynôme typique suivant :

$$Cp(T) = A + BT + CT^2 + DT^{-1} \dots$$

$H_{298.15K}^0$, $S_{298.15K}^0$ et les paramètres de $Cp=f(T)$ sont optimisables et sont sauvegardés dans une base de données du système **FactSage**.

Dans le cas de BaAl₂Si₂O₈ les paramètres de Cp en fonction de T sont obtenus à partir des paramètres des Cp déjà connus dans la base de données de **FactSage** des composés purs. Le Cp du celsian est donc fixé égal à :

$$Cp(BaAl_2Si_2O_8) = Cp(BaO)_s + Cp(Al_2O_3)_{s,corindon} + 2Cp(SiO_2)_{s,quartz}$$

Ensuite, les valeurs de $H_{298.15K}^0$ et $S_{298.15K}^0$ de la phase celsian du composé BaAl₂Si₂O₈ sont obtenues de façon à reproduire les données du graphiques de Schmutzler et associés (1995). Les valeurs de ΔG° de 600°C à 1200°C de Schmutzler et associés. (1995) sont assez bien reproduites par la combinaison des paramètres de $H_{298.15K}^0$, $S_{298.15K}^0$ et Cp montrée à la Figure A-1. La Figure A-2 compare l'optimisation aux

valeurs de ΔG° de Schmutzler. Les paramètres obtenus sont valides entre 600°C et 1200°C.

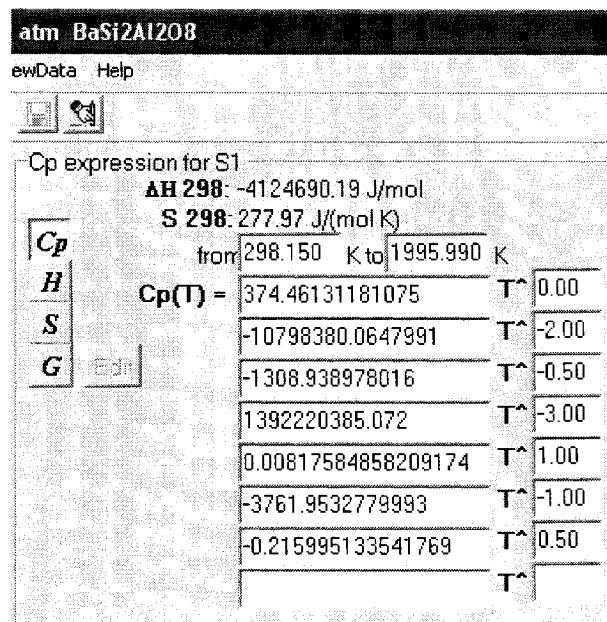


Figure A-1 : Valeurs des paramètres de $H^\circ_{298.15K}$, $S^\circ_{298.15K}$ et $Cp(T)$ optimisés pour la phase celsian du composé $BaAl_2Si_2O_8$, entrés dans le logiciel *FactSage*

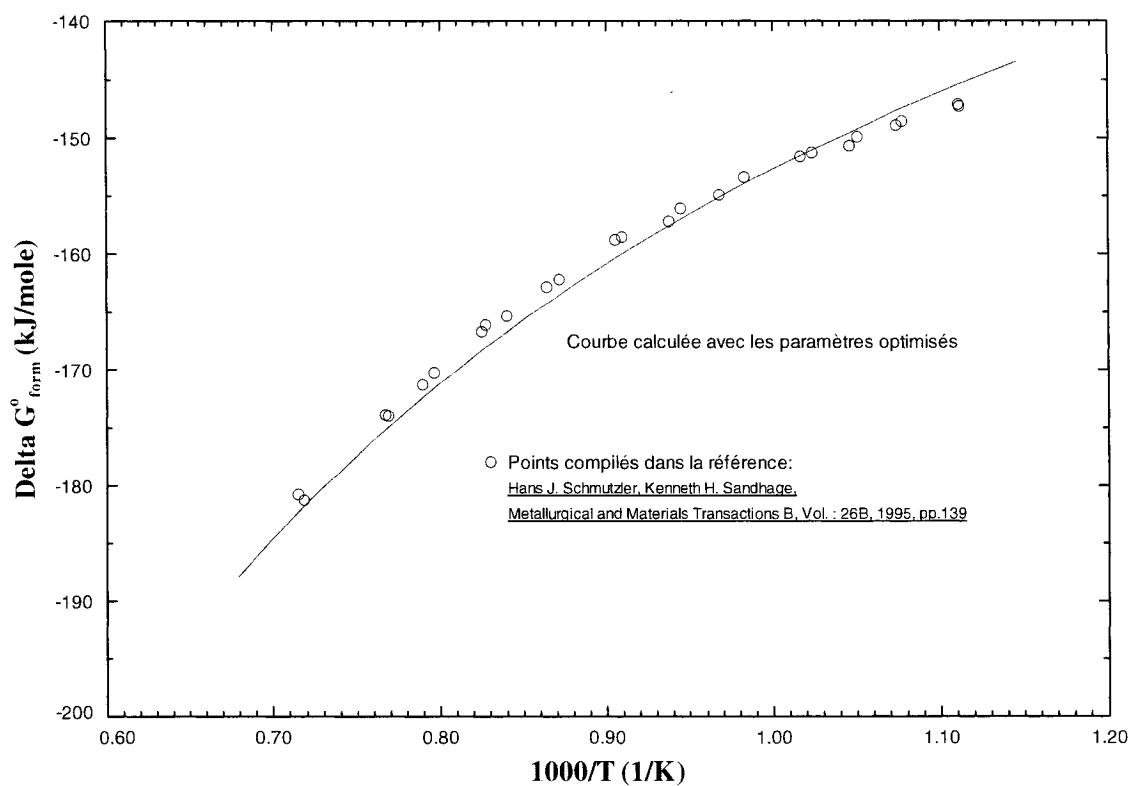


Figure A-2 : Fonction de $G^\circ_{\text{form}} = f(T)$ associé à $\text{BaO}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s, \text{corindon})} + 2\text{SiO}_{2(s, \text{quartz})} = \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{8(s, \text{celsian})}$, optimisée pour le présent travail comparé aux valeurs de l'article de Schmutzler et associés (1995)