

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ESSAI SOUS GRADIENT THERMIQUE DU CORINDONAGE
DES RÉFRACTAIRES: APPLICATION AUX
FOURS DE TRAITEMENT DE L'ALUMINIUM

SYLVIO QUESNEL, ING.

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

DÉCEMBRE 1996



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

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

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

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

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

0-612-26506-4

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ESSAI SOUS GRADIENT THERMIQUE DU CORINDONAGE
DES RÉFRACTAIRES: APPLICATION AUX
FOURS DE TRAITEMENT DE L'ALUMINIUM

Présenté par: Quesnel Sylvio

en vue de l'obtention de Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. RIGAUD Michel, D.Sc. A., président

M. ALLAIRE Claude, Ph.D., membre et directeur de recherche

M DUBÉ Ghyslain, M.Sc.A., membre

À MA FAMILLE ...

REMERCIEMENTS

Je désire remercier le professeur Claude Allaire de m'avoir fourni l'opportunité d'effectuer mes travaux de recherche sur un sujet aussi stimulant qu'intéressant. Je le remercie aussi pour son soutien constant durant mes travaux.

Je remercie également le professeur Michel Rigaud qui m'a un peu appris mon métier d'ingénieur et de métallurgiste.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à la compagnie A.P.Green industries pour son support financier. J'ai aussi beaucoup apprécié la collaboration de leur personnel du bureau de Montréal ainsi que du laboratoire de Mexico (Missouri).

La collaboration de Monsieur Réal Duhaime de la compagnie Alcan s'est avérée précieuse, notamment pour les analyses chimiques et la documentation. Également, Madame Josée Laviolette a été grandement mise à contribution pour le développement et la digitalisation d'innombrables photos.

En un peu plus de deux ans au CIREP, j'ai connu un groupe de personnes fort sympathiques, toujours prêtes à donner un coup de main, à discuter d'un problème ou à nous replacer les idées. Pour toutes ces raisons, merci à: MM. Jean-Philippe Bouchard, Marin Lagacé, Saied Afshar, Roger Pelletier, Alain Ratle, Martin Dionne et Lionel Rebouillat.

Et bien sûr, merci à Anne, mon épouse, qui m'a supporté tout au long de ma maîtrise.

RÉSUMÉ

En raison des conditions de plus en plus sévères dans les fours de maintien et de refonte de l'aluminium, les essais classiques pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux réfractaires au contact des alliages d'aluminium liquides ne sont plus adéquats. De plus, aucun essai standard ne reproduisait jusqu'ici les conditions de la zone de corindonage des fours de traitement de l'aluminium. Les travaux, présentés dans ce mémoire, ont mené au développement de l' "essai sous gradient thermique du corindonage des réfractaires" (EGTC), qui simule adéquatement ces conditions. Cet essai utilise un montage spécial permettant de créer un profil de température qui s'apparente au profil thermique généralement observé dans les fours de traitement de l'aluminium. Son intérêt vient du fait qu'il permette de reproduire le corindonage observé dans ces fours au dessus de la ligne de métal.

La configuration de l'essai est de type creuset. La charge est constituée de 90 g d'un alliage d'aluminium à 5% p/p de magnésium additionné de 0,5 g de cryolithe. La durée de l'essai est de 4 jours avec la température du four maintenue à $1175 \pm 25^{\circ}\text{C}$. La couche d'oxydes à la surface du métal est brisée, au moyen d'une tige d'acier, au moment où la température du four atteint 1175°C et également 16 heures plus tard.

L'utilisation d'un alliage de type Al-Mg s'est avérée préférable à l'utilisation des alliages contenant à la fois du Mg et du Zn, tels que le 7075, parce que ces derniers entraînent dans nos conditions d'atmosphère et de température, la croissance excessivement rapide d'un autre type de corindon.

Le mécanisme d' "attaque par le corindon" au dessus de la ligne de métal a été mis en lumière. Il est basé sur le fort effet capillaire au sein du corindon qui se forme à la surface du bain métallique et qui vient ensuite en contact avec la paroi réfractaire.

Onze matériaux ont été testés dans l'essai EGTC. La plupart de ces matériaux ont aussi été testés dans un essai d'immersion. L'utilisation de ces deux types d'essais est complémentaire pour la sélection des matériaux réfractaires pour la zone de corindonage des fours de traitement de l'aluminium car les mécanismes de corrosion impliqués, différents selon le type d'essai, sont tous actifs dans cette zone.

ABSTRACT

The conditions in the aluminum holding and melting furnaces are becoming more and more demanding on the refractories used to line these units. Because of this, the standard tests, historically used to evaluate the resistance of refractories to corrosion by molten aluminum and aluminum alloys, are no longer satisfactory. In addition, no standard test presently reproduces the conditions encountered at the bellyband of such furnaces. This work has led to the development of a test reproducing these conditions. The test uses a special set-up allowing to reproduce the thermal profile found in aluminum melting and holding furnaces and also uses a crucible-type-test carried out under a thermal gradient. A quantity of 90 g of a 5% p/p Mg aluminum alloy is used for each test and 0.5 g of cryolite is added on the surface. The test lasts four days with the furnace temperature maintained at $1175 \pm 25^\circ\text{C}$. The surface oxide layer that forms during heat-up is broken with a steel rod once the test temperature is reached and also 16 hours later.

For several materials tested, these conditions enabled the laboratory reproduction of, the same kind of corundum that can be found at the bellyband of industrial furnaces in conjunction with corroded refractories. It was found that an Al-Mg type alloy was better suited than an Al-Mg-Zn alloy such as the 7075. The zinc bearing alloys lead to the exceedingly fast growth of a different type of corundum.

The mechanism by which the corundum attacks the refractories above the metal line has been highlighted. It is based on a strong capillary (wicking) action within the corundum forming at the surface of the melt which then comes in contact with the refractory wall.

Eleven refractory materials were tested using the new test. Most of them were also tested using a full immersion test. It is recommended that both types of tests be used for the proper evaluation and selection of refractory materials intended for usage at the bellyband of aluminum holding and melting furnaces.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT.....	viii
TABLE DES MATIÈRES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xix
LISTE DES ANNEXES.....	xx
I - INTRODUCTION	1
II - ENVERGURE DU TRAVAIL.....	3
III - ÉTAT DES CONNAISSANCES ACTUELLES	5
III.1 LES FOURS DE MAINTIEN ET DE REFONTE DE L'ALUMINIUM.....	5
III.1.1 RÔLE.....	5
III.1.2 DESCRIPTION DES FOURS	7
III.2 REVÊTEMENT	9
III.2.1 CONDITIONS DE SERVICE	10
III.2.1.1 Fond et rampes.....	10
III.2.1.2 Murs submergés (incluant la zone de corindonage)	11
III.2.1.3 Murs supérieurs et plafond	11
III.2.1.4 Portes, montants, seuils et linteaux	12
III.2.1.5 Matériaux isolants	12
III.2.2 CHOIX DES MATÉRIAUX.....	12
III.2.2.1 Généralités	13
III.2.2.2 Aluminosilicates et alumines	14
III.2.2.3 Zircon	18

III.2.2.4 Carbures de silicium	19
III.2.2.5 Spinelles.....	20
III.3 DÉGRADATION DES RÉFRACTAIRES	20
III.3.1 CROISSANCE INTERNE DE CORINDON.....	21
III.3.1.1 Oxydation directe du métal infiltré	21
III.3.1.2 Oxydoréduction.....	21
III.3.2 CROISSANCE EXTERNE DE CORINDON	22
III.4 LES ESSAIS DE CORINDONAGE.....	23
III.4.1 ESSAIS DE TYPE CREUSET	23
III.4.2 ESSAIS D'IMMERSION TOTALE.....	24
III.4.3 ESSAIS D'IMMERSION PARTIELLE	24
IV - PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	27
IV.1 ÉTUDE DES PARAMÈTRES FAVORISANT LE CORINDONAGE	27
IV.1.1 DESCRIPTION ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	28
IV.1.1.1 Échantillons pour les essais de type creuset.....	28
IV.1.1.2 Échantillons pour les essais du type immersion partielle	29
IV.1.2 MONTAGE POUR GRADIENT THERMIQUE.....	29
IV.1.3 CONSTITUTION DES CHARGES.....	33
IV.1.4 ESSAIS D'IMMERSION PARTIELLE	35
IV.1.5 ESSAIS DE TYPE CREUSET EFFECTUÉS DANS LE FOUR MOUFLE	36
IV.1.6 ESSAIS DE TYPE CREUSET EFFECTUÉS DANS LE MONTAGE À GRADIENT THERMIQUE	38
IV.1.7 CHOIX DES PARAMÈTRES DE L'ESSAI EGTC	40
IV.1.8 ESSAIS EGTC EFFECTUÉS SUR DIVERS MATÉRIAUX COMMERCIAUX.....	40
IV.1.9 RÉPÉTABILITÉ.....	41
IV.1.10 AJOUT DE SILICE.....	42
IV.1.11 ESSAI EGTC EFFECTUÉ SUR DES MATÉRIAUX EXPÉRIMENTAUX.....	42
IV.1.12 ESSAI DE TYPE CREUSET SANS GRADIENT THERMIQUE	43
IV.1.13 ANALYSE DU MÉTAL APRÈS LES ESSAIS DE TYPE CREUSET	44

IV.2 ESSAIS D'IMMERSION TOTALE.....	44
IV.2.1 PROCÉDURE DES ESSAIS D'IMMERSION	44
IV.2.2 CRITÈRES DE CLASSIFICATION DES ESSAIS D'IMMERSION TOTALE.....	45
IV.3 MESURES DE DENSITÉ ET DE POROSITÉ	48
IV.3.1 PROCÉDURE	48
IV.3.2 CALCUL DE L'INCERTITUDE	49
V - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION.....	50
V.1 ÉTUDE DES PARAMÈTRES FAVORISANT LE CORINDONAGE.....	50
V.1.1 ESSAIS D'IMMERSION PARTIELLE.....	50
V.1.1.1 Profil thermique.....	50
V.1.1.2 Essais effectués avec des alliages contenant du zinc et du magnésium.....	51
V.1.1.3 Essais avec l'alliage à 5% de magnésium	58
V.1.1.4 Interprétation de l'ensemble des résultats d'essais d'immersion partielle.....	60
V.1.2 ESSAIS CREUSETS FOUR MOUFLE	62
V.1.3 ESSAIS CREUSET EFFECTUÉS DANS LE MONTAGE À GRADIENT THERMIQUE	65
V.1.3.1 Profil thermique.....	65
V.1.3.2 Influence de la cryolithe et du bris de la surface.....	66
V.1.4 PARAMÈTRES CHOISIS POUR L'ESSAI EGTC	72
V.2 UTILISATION ET ÉVALUATION DE L'ESSAI EGTC	74
V.2.1 RÉSULTATS OBTENUS AVEC DES MATÉRIAUX COMMERCIAUX.....	74
V.2.2 CRITÈRES DE CLASSIFICATION DE L'ESSAI EGTC.....	80
V.2.3 RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES MATÉRIAUX EXPÉRIMENTAUX.....	82
V.2.4 PÉNÉTRATION SOUS LA LIGNE DE MÉTAL DANS L'ESSAI EGTC	87
V.2.5 AJOUT DE SILICE.....	88
V.2.6 RÉSULTAT DE L'ESSAI SANS GRADIENT THERMIQUE	89
V.2.7 RÉPÉTABILITÉ ET VALIDITÉ DE L'ESSAI EGTC	90
V.3 ANALYSE CHIMIQUE DU MÉTAL RÉSIDUEL DANS LES ESSAIS EGTC.....	93
V.3.1 LE MAGNÉSIMUM	95
V.3.2 LE SILICIUM.....	96

V.3.3 LE FER.....	97
V.3.4 LE ZIRCONIUM.....	97
V.3.5 LE TITANE	98
V.3.6 REMARQUES PARTICULIÈRES.....	98
V.4 RÉSULTATS DES ESSAIS D'IMMERSION.....	99
V.5 VALEURS DE DENSITÉ ET DE POROSITÉ.....	100
V.6 ANALYSE GLOBALE DES RÉSULTATS	103
V.6.1 DIFFÉRENCE DES RÉSULTATS SELON LE TYPE D'ESSAI.....	105
V.6.2 SIGNIFICATION ET LIMITATIONS DE L'ESSAI EGTC	106
VI - SYNTHÈSE.....	109
VI.1 RÉSUMÉ DES RÉSULTATS	109
VI.1.1 MÉCANISMES DE CORROSION AU ZONE DE CORINDONAGE	109
VI.1.1.1 Attaque par le corindon externe au dessus de la ligne de métal.....	109
VI.1.1.2 Attaque par le métal liquide sous la ligne de métal	111
VI.1.2 PARAMÈTRES RETENUS POUR L'ESSAI EGTC	111
VI.1.3 RÉSISTANCE À LA CORROSION DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES	112
VI.2 ORIGINALITÉ DU TRAVAIL.....	113
VI.3 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	117
RÉFÉRENCES	120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 - Classification des matériaux réfractaires aluminosilicieux	17
Tableau 3.2 - Utilisation des aluminosilicates dans les fours	18
Tableau 3.3 - Paramètres expérimentaux utilisés par divers chercheurs	25
Tableau 4.1 - Analyse chimique (en % p/p) du matériau 1	27
Tableau 4.2 - Composition (en % p/p) des creusets utilisés pour les essais d'immersion partielle.....	35
Tableau 4.3 - Conditions spécifiques aux essais de type immersion partielle.....	36
Tableau 4.4 Conditions des essais creuset effectués dans le four moufle	37
Tableau 4.5 - Conditions des essais de type creuset effectués dans le montage pour gradient thermique.	38
Tableau 4.6 - Descriptions des matériaux réfractaires commerciaux testés.....	41
Tableau 4.7 - Description des matériaux réfractaires expérimentaux testés et du mortier utilisé conjointement avec le matériau # 11.	43
Tableau 4.8 - Liste des essais de type immersion totale	45
Tableau 4.9 - Critères de classification de l'essai standard Alcan.....	46
Tableau 5.1 - Critères de classification de l'essai EGTC.....	80
Tableau 5.2 - Cotes obtenues par les matériaux commerciaux dans l'essai EGTC.....	82
Tableau 5.3 - Cotes attribuées aux matériaux expérimentaux dans l'essai EGTC.....	87
Tableau 5.4 - Résultats d'analyse chimique.	94
Tableau 5.5 - Résultats des essais d'immersion.	99
Tableau 5.6 - Mesures de densité et de porosité.	100
Tableau 5.7 - Valeurs de densité et de porosité normales selon les manufacturiers.	102

Tableau 5.8 - Résumé des résultats obtenus par les matériaux commerciaux dans l'essai EGTC et les essais d'immersion.	104
Tableau 5.9 - Résumé des résultats obtenus par les matériaux commerciaux dans l'essai EGTC et les essais d'immersion.	105
Tableau 6.1 - Caractérisation des deux types de corindon.....	115

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1 - Schéma d'un four rectangulaire, fixe , avec puits latéral	8
Figure 3.2 - Schéma d'un four basculant [5].	9
Figure 3.3 - Diagramme d'équilibre SiO_2 - Al_2O_3	16
Figure 4.1- Échantillon pour les essais de type creuset	28
Figure 4.2 - Montage pour gradient thermique réalisé pour un essai d'immersion partielle.....	30
Figure 4.3 - Montage pour gradient thermique réalisé pour un essai de type creuset	30
Figure 4.4 - Photographie du four utilisé pour obtenir le gradient thermique.....	31
Figure 4.5 - Montage de l'échantillon avant insertion "dans" le four.	32
Figure 4.6 - Ensemble échantillonnaire	32
Figure 4.7 - Schéma du four moufle.....	37
Figure 5.1 - Profil thermique obtenu pour l'essai de type immersion partielle.	51
Figure 5.2 - Corindon formé lors de l'essai # 4.....	52
Figure 5.3 - Courbe de température enregistrée lors de l'essai # 4.....	53
Figure 5.4 - Courbe de température enregistrée lors de l'essai # 7.....	54
Figure 5.5 - Courbe de température enregistrée lors de l'essai # 8.....	55
Figure 5.6 - Courbe de température enregistrée lors de l'essai # 11.....	55
Figure 5.7 - Corrosion de l'échantillon au point de contact avec le corindon.....	56
Figure 5.8 - Aspect général de l'échantillon après l'essai # 4.	56
Figure 5.9 - Dessous du corindon formé lors de l'essai # 8.	57
Figure 5.10 - Coupe longitudinale du creuset, de l'échantillon et du corindon de l'essai # 11.	57
Figure 5.11 - Petit «champignon » de corindon formé lors de l'essai # 12.....	58

Figure 5.12 - Ampleur de la corrosion associée au “champignon” de corindon lors de l’essai # 12.	59
Figure 5.13 - Coupe longitudinale de l’échantillon et du support de l’essai # 9.	60
Figure 5.14 - Coupe transversale de l’échantillon de l’essai # 16-2.	63
Figure 5.15 - Coupe transversale de l’échantillon de l’essai 16-3.	63
Figure 5.16 - Coupe longitudinale de l’échantillon de l’essai # 18-1.	64
Figure 5.17 - Coupe longitudinale de l’échantillon de l’essai # 20-2.	64
Figure 5.18 - Températures mesurées lors d'un essai de type creuset.	66
Figure 5.19 - Deux régions corrodées visibles au dessus du creuset. L'une est reliée au champignon qui s'est formé lors de l'essai.	67
Figure 5.20 - Mince couche d'oxyde reliée à une région corrodée.	68
Figure 5.21 - Essai # 23 montrant début de croissance de champignon.	68
Figure 5.22 - Petit champignon observé à la sortie du four de l’essai # 24.	69
Figure 5.23 - Essai # 24, corrosion des agrégats sous la ligne de métal.	69
Figure 5.24 - Essai # 25, champignon en contact avec région corrodée.	70
Figure 5.25 - Essai # 26 corrosion limitée aux agrégats.	71
Figure 5.26 - Essai # 33, corrosion généralisée mais plus importante au-dessus de la ligne de métal.	71
Figure 5.27 - Schéma montrant la croissance du corindon vers l'oxygène.	73
Figure 5.28 a et b - Essai # 27, matériau 2, coupes longitudinales.	74-75
Figure 5.29 - Essai # 31, matériau 3, dessus du creuset.	76
Figure 5.30 - Essai # 31, matériau 3, coupe longitudinale.	76
Figure 5.31 - Essai # 28, matériau 4, coupe longitudinale.	77
Figure 5.32 - Essai # 29, matériau 5, coupe longitudinale.	78

Figure 5.33 - Essai # 32 matériau 6, dessus du creuset.	79
Figure 5.34 - Essai # 32, matériau 6 coupe longitudinale.	79
Figure 5.35 - Essai # 30, matériau 7, coupe longitudinale.	83
Figure 5.36 - Essai # 39, matériau 8, coupe longitudinale.	84
Figure 5.37, Essai # 42, matériau 9, dessus du creuset.	85
Figure 5.38 - Essai # 42, matériau 9, coupe longitudinale.	85
Figure 5.39 - Essai # 43, matériau 10, coupe longitudinale.	86
Figure 5.40 - Essai # 43, matériau 10, dessus du creuset.	86
Figure 5.41 - Essai # 40, matériau 11, coupe longitudinale.	87
Figure 5.42 - Essai avec ajout de silice sur le matériau 3, coupe longitudinale.	89
Figure 5.43 - Essai sans gradient thermique sur le matériau 2, coupe longitudinale. .	90
Figure 5.44 - Essai # 34, matériau 2 répété, coupe longitudinale.	91
Figure 5.45 Essai # 35, matériau 2 répété, coupe longitudinale.	91
Figure 5.46 - Essai # 36, matériau 2 répété, coupe longitudinale.	92
Figure 5.47 - Essai # 37, matériau 3 répété, coupe longitudinale.	92
Figure 6.1 - Microstructure du corindon de type "grosses boules"	116
Figure 6.2 - Microstructure du corindon de type "petits champignons"	116
Figure 6.3 - Schéma du mécanisme de corindonage au dessus de la ligne de métal. 118	
Figure A-1.1 - Schéma du processus de formation d'alumine par l'oxydation de l'aluminium liquide.	121
Figure A-1.2 - a) joint de grain stable, - b) joint de grain instable.	122
Figure A-2.1 - Matériau 1, cuisson 1200°C, cote: 3	126

Figure A-2.2 - Matériau 1, cuisson 815°C, cote: 2.	126
Figure A-2.3 - Matériau 2, cuisson 1200°C, cote: 4.	127
Figure A-2.4 - Matériau 2, cuisson 815°C, cote: 4	127
Figure A-2. 5 - Matériau 3, cuisson 1200°C, cote: 4	128
Figure A-2.6 - Matériau 3, cuisson 815°C, cote: 2.	128
Figure A-2. 7 - Matériau 4, brique , cote: 6.	129
Figure A-2.8 - Matériau 5, brique, cote: 4.....	129
Figure A-2.9 - Matériau 6, cuisson 1200°C, cote: 6.	130
Figure A-2.10 - Matériau 6, cuisson 815°C, cote: 6.	130
Figure A-2.11 - Matériau 7, cuisson 1200°C, cote: 4.....	131
Figure A-2.12 - Matériau 7, cuisson 815°C, cote: 4.	131
Figure A-2.13- Matériau 8, cuisson 1200°C, cote: 1.....	132
Figure A-2.14 - Matériau 9, cuisson 1200°C, cote: 4.	133
Figure A-2.15 - Matériau 9, cuisson 815°C, cote: 3.	133
Figure A-2.16 - Matériau 10, cuisson 1200°C, cote: 4.....	134
Figure A-2.17 - Matériau 10, cuisson 815°C, cote: 4.....	134

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

TERMINOLOGIE DES RÉFRACTAIRES

- BTC** : Basse teneur en ciment
- C** : Conventionnel en ce qui a trait à la teneur en ciment
- SD** : Super Duty, approx. 45 % p/p Al_2O_3
- LP** : Lien phosphate

MESURES DE DENSITÉ ET DE POROSITÉ

- D** : Masse de l'échantillon lorsque sec
- M** : Masse de l'échantillon lorsque mouillé
- S** : Masse de l'échantillon lorsque suspendu dans l'eau
- V** : Volume extérieur de l'échantillon
- V_{OP}** : Volume occupé par la porosité ouverte
- P** : Porosité ouverte exprimée en %
- B** : Densité "Bulk" d'après la norme ASTM C-373
- I_P** : Incertitude expérimentale sur la mesure de P
- I_B** : Incertitude expérimentale sur la mesure de B

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I - PROCÉDÉ DIMOX..... 124

**ANNEXE II - PHOTOS DES ÉCHANTILLONS APRÈS LES ESSAIS
D'IMMERSION 129**

I - INTRODUCTION

Les fours de maintien et de refonte occupent une place importante dans l'industrie de l'aluminium. Diverses opérations peuvent y être effectuées. Ces fours sont généralement du type réverbère. Le revêtement réfractaire de ces fours est soumis à des sollicitations mécaniques, des chocs thermiques et à la corrosion par des processus physico-chimiques.

Les processus physico-chimiques sont particulièrement actifs à la ligne de métal, où l'on peut observer, dans certains fours, des masses relativement importantes d'oxyde d'aluminium solidement ancrées à la paroi réfractaire. Ce phénomène est généralement nommé "corindonage". L'accumulation de ce corindon ne peut être tolérée. Ceci en raison du volume que celui-ci finirait par occuper, gênant ainsi les opérations à être effectuées dans les fours. Le volume utile des fours de petites dimensions pourrait même se trouver significativement réduit. Ce corindon doit donc être retiré des parois. Il arrive cependant que, ce faisant, une partie plus ou moins importante de la paroi réfractaire soit arrachée en même temps que le corindon. L'observation du morceau de réfractaire arraché révélera que ce dernier a été corrodé. En effet, du métal liquide aura pénétré le réfractaire et aura été oxydé, du moins en partie, au contact de l'oxygène présent dans la porosité du réfractaire, ou par la réduction des oxydes du réfractaire moins stables que l'alumine et formant ainsi du corindon à l'intérieur du réfractaire.

Il existe donc un besoin pour des réfractaires pouvant mieux résister à ce corindonage. Il faut dire que le souci de productivité grandissant a fait évoluer, depuis vingt ans, les conditions dans ces fours, les rendant de plus en plus sévères pour les réfractaires, et particulièrement pour ceux situés sur les murs latéraux dans une zone de transition entre les réfractaires habituellement submergés et ceux des murs supérieurs s'étendant environ 30 cm de part et d'autre du niveau habituel de la ligne de métal. Cette zone de transition est communément nommée "zone de corindonage". Les réfractaires de cette zone ont vu

leur température d'opération augmenter à mesure que des améliorations dans la technologie des brûleurs ont permis des taux de chauffage plus élevés.

La production en plus grandes quantités d'alliages particulièrement agressifs a également contribué à accélérer la détérioration des réfractaires. Enfin, l'essor du recyclage, en particulier celui des canettes, pose un défi pour les réfractaires des fours destinés à cette opération en raison de la relative agressivité de l'alliage mais surtout à cause de l'utilisation massive de sels fluorés nécessaires pour nettoyer le métal des impuretés et pour éviter l'oxydation.

Cette évolution dans l'industrie de l'aluminium a fait en sorte que certains matériaux réfractaires, jugés adéquats par le passé, ne donnent plus satisfaction aux utilisateurs. Le développement de nouveaux produits est rendu difficile par le fait que les essais classiques, généralement utilisés pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux réfractaires au contact de l'aluminium, ne reproduisent plus adéquatement les conditions rencontrées dans les fours. De plus, il n'existe pas d'essais standards, ou du moins, rapportés dans la littérature et largement reconnus, qui tiennent compte des conditions particulières qui prévalent dans la zone de corindonage des fours de maintien et de refonte de l'aluminium.

Le présent travail a pour but de combler, en partie, cette lacune par une meilleure compréhension des phénomènes se produisant dans la zone de corindonage des fours de maintien et de refonte de l'aluminium et par le développement d'un nouvel essai de corrosion simulant fidèlement les conditions à cet endroit.

II - ENVERGURE DU TRAVAIL

Une revue de la littérature concernant le sujet a été effectuée. Plus de 50 documents ont été consultés incluant des articles de revue, des comptes rendus de conférences et des livres de référence.

La première partie expérimentale de ce travail a porté sur la mise au point de l'essai EGTC. Elle a comporté quinze essais de corrosion de type immersion partielle et douze de type creuset. Un montage spécial a dû être élaboré en utilisant un four pouvant être assimilé à un couvercle chauffant afin de reproduire le profil thermique rencontré dans les fours de maintien et de refonte de l'aluminium. La plupart des essais ont été réalisés dans ce montage mais certains, ayant pour but d'étudier, entre autres, l'influence de l'atmosphère, ont été réalisés dans un four moufle.

Une fois que les paramètres de l'essai EGTC furent établis, 11 produits réfractaires ont été testés avec ce nouvel essai. Il s'agissait de 2 briques, 8 bétons et 1 matériau composite. La préparation des échantillons de type creuset impliquait le coulage de pièces cylindriques devant être séchées, cuites, puis usinées pour leur donner la forme d'un creuset. Plusieurs de ces matériaux ont été testés à plus d'une reprise. Notamment, un des bétons a été testé 4 fois et un autre 3 fois dont une fois, avec un paramètre modifié de l'essai. Un autre béton a été testé dans les conditions standardisées de l'essai et aussi dans des conditions différentes de température.

Les 8 bétons et les 2 briques ont également été testés dans un essai de corrosion de type immersion totale. Pour tous les bétons sauf un, deux essais de ce type ont été réalisés; l'un avec une température de précuisson de 815°C et l'autre avec une précuisson à 1200°C.

En relation avec la plupart des essais de corrosion, une mesure de la densité et de la porosité des échantillons a été prise. À la fin de chaque essai EGTC ainsi que de chaque autre essai de type creuset effectué dans le four à gradient thermique, un échantillon du métal constituant la charge de l'essai a été prélevé et envoyé à un laboratoire externe pour analyse.

L'interprétation des résultats de ces essais a d'abord mené à la compréhension du mécanisme de la corrosion associée à la croissance externe de corindon qui a lieu à la zone de corindonage des fours de traitement de l'aluminium. Ensuite, l'analyse globale des résultats a mené à l'établissement de nouveaux critères de choix pour les matériaux réfractaires situés dans cette zone, basés sur l'utilisation des deux types d'essais effectués.

III - ÉTAT DES CONNAISSANCES ACTUELLES

Ce chapitre se veut une revue de la littérature concernant les fours de maintien et de refonte de l'aluminium et particulièrement en ce qui a trait à leurs revêtements réfractaires incluant les mécanismes de leur dégradation.

III.1 LES FOURS DE MAINTIEN ET DE REFONTE DE L'ALUMINIUM

Dans cette section nous traiterons du rôle de ces fours en portant attention aux opérations métallurgiques qui y sont effectuées. On décrira aussi les types de fours les plus courants.

III.1.1 RÔLE

De prime abord, on distingue les fours de maintien des fours de refonte de par le fait que les premiers reçoivent leurs charges à l'état liquide alors que les seconds doivent fondre une charge solide. Les charges de certains fours, surtout de maintien, peuvent cependant être mixtes c'est-à-dire constituées de diverses proportions de liquide et de solide.

L'industrie primaire de l'aluminium obtient le métal liquide par la réduction, dans des cellules (cuves) d'électrolyse, de l'alumine extraite de la bauxite par un procédé hydrométallurgique (procédé Bayer). L'aluminium des cuves est périodiquement siphonné dans des creusets et transféré dans des fours de maintien. Une certaine quantité d'aluminium solide provenant du recyclage interne ou des usines de transformation peut être ajoutée pour compléter la charge.

Les industries du secteur secondaire utilisent comme matière première, de l'aluminium solide provenant principalement du recyclage sous diverses formes. La récupération de l'aluminium de certains rebuts et de l'écume passe par la fusion sous des conditions

particulières dans des fours “rotatif sous sels” (rotary salt) [1]. C'est ainsi que l'on peut disposer d'une certaine quantité de métal liquide à acheminer vers les fours de fonte.

Le recyclage des canettes constitue un cas spécial puisque c'est principalement l'industrie primaire qui s'en charge [2]. L'aluminium des cuves d'électrolyse est ajouté à l'aluminium recyclé de façon à obtenir les quantités nécessaires pour fournir l'industrie de la fabrication des canettes.

Quoi qu'il en soit, ces fours occupent une place importante dans l'industrie de l'aluminium. On y règle et uniformise la température du métal liquide, on y purifie, dégaze et nettoie l'aluminium, et on y ajoute les éléments d'alliage. Pendant ces opérations ainsi que pendant la fusion, on doit, s'il y a lieu, protéger le métal contre l'oxydation et l'absorption d'hydrogène dues à l'atmosphère du four.

L'épuration consiste surtout à éliminer le calcium et le sodium [3]. Le dégazage a pour but d'enlever l'hydrogène dissous [3]. Le nettoyage réfère ici à l'enlèvement des particules non métalliques telles que l'alumine (Al_2O_3) ou la magnésie (MgO).

Pour ces opérations, on utilise des mélanges de sels chlorés et fluorés (flux) qui réagissent avec les impuretés, mouillent les particules en suspension et les font flotter à la surface. [3,4] Un écumage mécanisé de la surface complète l'opération. Indépendamment de l'utilisation de ces flux ou conjointement, on peut faire barboter un gaz inerte comme l'azote ou réactif comme le chlore, ou un mélange des deux, pour dégazer (déshydrogéner) par effet de différence de pressions partielles d'hydrogène entre les bulles générées et le métal. Ce “bullage” peut également permettre la flottation des particules solides [3].

La protection contre l'oxydation et l'absorption d'hydrogène est assurée par l'utilisation de certains flux spécifiques à cette fonction. Malgré cela, en raison de la grande affinité de l'aluminium pour l'oxygène et à l'agitation plus ou moins forte du bain liquide, il y a toujours une certaine oxydation qui conduit à la formation d'une couche d'écume

constituée d'un mélange d'oxydes de sels et de métal. Dans le but "d'assécher" l'écume, c'est-à-dire d'y diminuer la teneur en métal, on utilise des sels qui provoquent l'oxydation d'une petite partie de l'aluminium emprisonné dans l'écume, générant ainsi suffisamment de chaleur pour séparer la plus grande partie de cet aluminium que l'on récupère ainsi dans le bain [4].

III.1.2 DESCRIPTION DES FOURS

Ces fours sont principalement du type réverbère. Ils sont caractérisés par un bassin de métal liquide peu profond: environ 1 m. La plupart sont chauffés par des brûleurs à combustible fossile (e.g. gaz naturel, mazout) situés dans le haut d'un mur latéral ou au plafond. Le transfert de chaleur à la charge ou au bain métallique se fait principalement par convection et un peu par radiation de la flamme et du plafond [5]. Ces fours peuvent avoir une capacité allant de 15 000 kg à 100 000 kg.

Les fours de maintien sont généralement rectangulaires, fixes ou basculants, avec les brûleurs situés sur un des murs d'un petit côté avec la cheminée d'évacuation sur le mur opposé. De grandes portes situées sur le mur d'un grand côté permettent d'effectuer les opérations de chargement, d'écumage et de nettoyage des parois du four. Sur ce côté, la paroi inférieure du four est inclinée en forme de rampe pour le chargement. Dans le cas des fours basculants, la paroi opposée est également inclinée selon un angle permettant de vider complètement le four lors de la coulée.

Certains fours rectangulaires ont un puits de chargement latéral dans lequel la température de l'atmosphère au-dessus du bain liquide est moins élevée que dans le four lui-même. Ceci est particulièrement utile pour fondre du matériel de faible épaisseur qui pourrait avoir tendance à flotter à la surface du bain liquide, entraînant l'oxydation avant la fusion. La description précédente peut également s'appliquer aux fours de refonte. Il existe aussi, cependant, des fours de refonte circulaires à voûte mobile. Ceci permet de charger

rapidement le four de métal à fondre. Cette géométrie, sans coin difficile à atteindre, facilite l'écumage de la surface du métal ainsi que le nettoyage des murs.

Les Figures 3.1 et 3.2 montrent des schémas de fours.

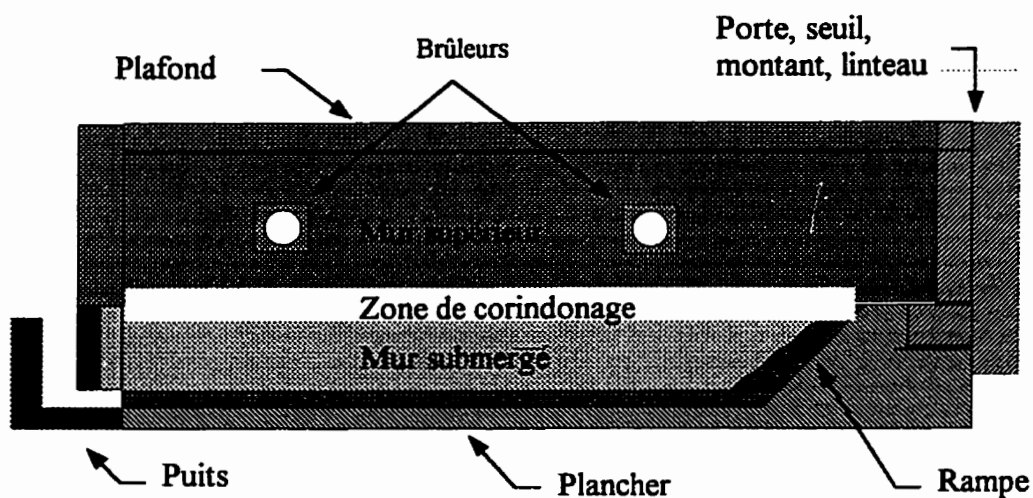


Figure 3.1 - Schéma d'un four rectangulaire, fixe , avec puits latéral.

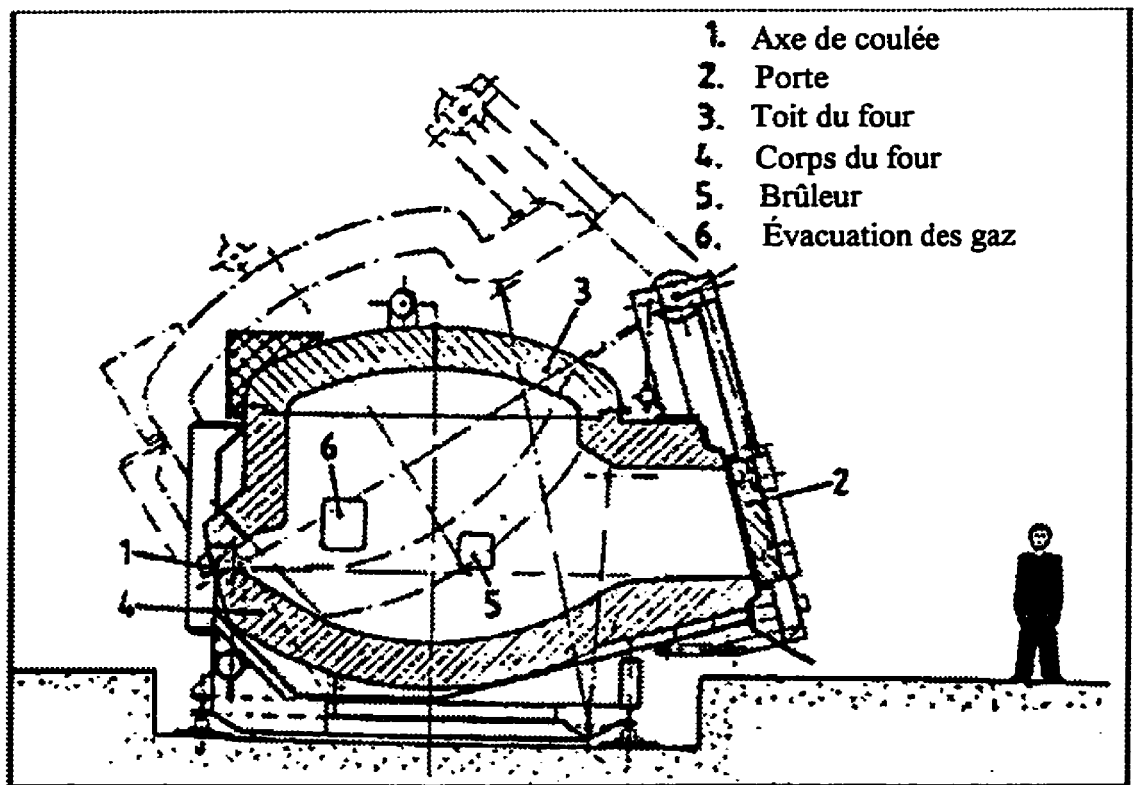


Figure 3.2 - Schéma d'un four basculant [5].

III.2 REVÊTEMENT

Ces fours sont constitués d'une structure d'acier revêtue de plusieurs couches de matériaux réfractaires. Les réfractaires isolants, situés entre les réfractaires de protection et la structure d'acier ne seront traités que brièvement. On s'intéressera surtout aux réfractaires de protection qui sont directement en contact avec le métal liquide. Les réfractaires en contact avec l'atmosphère seront aussi traités. On traitera dans cette section des conditions de service auxquelles sont soumis les réfractaires et du choix des matériaux qui s'offre aux concepteurs de fours.

III.2.1 CONDITIONS DE SERVICE

Selon les conditions de service rencontrées par ces réfractaires, on peut diviser les fours en différentes zones: le fond et les rampes, les murs submergés (incluant la zone de corindonage), les murs supérieurs et le plafond, ainsi que les portes, montants, seuils et linteaux (voir Figure 3.1).

On décrira d'abord les conditions dans chacune de ces zones et les propriétés requises de la part des réfractaires de protection pour y faire face [6] . Le cas des réfractaires d'isolation sera traité ensuite.

III.2.1.1 Fond et rampes

Tout d'abord, on doit faire la distinction entre les fours de maintien et les fours de refonte. En effet, dans ce dernier cas, les sollicitations mécaniques associées au chargement de grosses masses solides, e.g. lingots de 500 kg ou plus, sont particulièrement sévères. Selon la méthode de chargement, cette opération peut surtout causer des impacts ou de l'abrasion. Dans tous les cas, le refroidissement rapide des réfractaires chauds, mis subitement en contact avec ce métal froid, cause des chocs thermiques. Pour cet environnement, on choisit des matériaux à haute résistance mécanique et à bonne résistance aux chocs thermiques.

Dans le cas des fours de maintien où la charge est surtout liquide, les sollicitations mécaniques viennent principalement des opérations de nettoyage et d'écumage. Une bonne résistance mécanique est tout de même requise.

Étant en contact avec le bain liquide, les réfractaires de cette zone doivent faire face à des attaques de nature chimique de la part de l'aluminium allié ou non , des flux et des agents

de dégazage. On voudra donc des matériaux autant que possible chimiquement inerte face à cet environnement. De plus, pour éviter la pénétration du métal, on utilise des matériaux dont la porosité est relativement peu élevée et plutôt fine. Pour les mêmes raisons, on cherche à utiliser des matériaux non mouillés par les alliages à contenir.

III.2.1.2 Murs submergés (incluant la zone de corindonage)

Les sollicitations mécaniques sont à peu près les mêmes que dans le cas du fond et des rampes des fours de maintien. On a donc besoin d'une bonne résistance mécanique. Du point de vue de l'attaque chimique, c'est encore sensiblement la même chose avec, cependant, une particularité à la ligne de métal. À cet endroit, les conditions de température, la rencontre du bain liquide et de l'atmosphère ainsi que la présence en surface des flux, maximisent l'agressivité chimique du milieu. On observe souvent, à cet endroit, une accumulation d'écume adhérente très difficile à détacher lors du nettoyage des murs. On recherche donc pour la zone de corindonage des matériaux susceptibles de résister à cet environnement extrêmement agressif [7].

III.2.1.3 Murs supérieurs et plafond

Les sollicitations mécaniques causées par le nettoyage sont encore présentes, quoique dans une moindre mesure pour le plafond. La température y est relativement élevée. Elle peut atteindre 1500°C dans les fours de refonte et 1200°C dans les fours de maintien. De plus, la température peut varier fréquemment de façon brusque e.g. lors du départ des brûleurs. Les attaques chimiques sont causées par les vapeurs d'alcalins. On portera une attention particulière à la résistance mécanique, à la température d'opération, ainsi qu'à la résistance aux vapeurs d'alcalins.

III.2.1.4 Portes, montants, seuils et linteaux

Les sollicitations mécaniques, lors des opérations de nettoyage, sont particulièrement sévères autour des portes. De plus, les variations brusques de température y sont fréquentes. On privilégie donc les matériaux à haute résistance mécanique et bonne résistance aux chocs thermiques. Ces matériaux doivent aussi faire face à l'attaque chimique des vapeurs d'alcalins.

III.2.1.5 Matériaux isolants

En plus d'une faible conductivité thermique, les réfractaires isolants du fond et des rampes doivent posséder une certaine résistance à l'écrasement. Une certaine résistance à la pénétration par l'aluminium est également souhaitable pour tous les réfractaires isolants situés sous la ligne de métal, ceci par mesure de sécurité en cas de dégradation sévère du réfractaire de protection. Pour les parties supérieures des fours, le pouvoir isolant du réfractaire est le principal facteur technique considéré.

Il est à noter que les réfractaires de protection ont aussi avantage à être isolants. En effet, lors de la conception d'un revêtement (choix des matériaux pour les différentes couches), considérant la température à la face chaude, on doit faire en sorte que la température de solidification de l'aluminium soit atteinte dans la couche de protection [4 et 8].

III.2.2 CHOIX DES MATÉRIAUX

On effectuera la revue des matériaux réfractaires utilisés dans les fours de maintien et de refonte. On dégagera les caractéristiques associés aux différentes catégories de matériaux en portant une attention particulière à leur habileté à contenir les alliages d'aluminium. On verra que les aluminosilicates et les aluminés occupent la plus grande place. Les matériaux à liaison phosphate seront traités à part. On traitera aussi les matériaux à base de zircon et

de carbure de silicium. On présentera une section qui traitera de la question des matériaux façonnés (briques ou autres formes) versus les non façonnés (principalement bétons et mélanges plastiques). On terminera avec un tableau indiquant les types de réfractaires utilisés selon les différentes zones des fours.

III.2.2.1 Généralités

Les matériaux réfractaires peuvent venir sous diverses formes: briques, bétons, mélanges plastiques et mélanges projetables. Nous allons voir les avantages et inconvénients reliés à chaque type. Nous verrons que dans chaque type, il existe des catégories selon le type de liant.

Les briques doivent leurs bonnes propriétés mécaniques et leur haute densité au fait qu'elles sont pressées et cuites à haute température par le fabricant [9] . Les briques qui contiennent de l'argile comme liant sont susceptibles d'être pénétrées par l'aluminium, même si leur contenu en alumine est de 90% p/p [10]. Les briques à liaison phosphate résistent mieux à la pénétration par le métal quoique les performances de ces briques à cet égard varient beaucoup d'une marque à l'autre [10].

La construction d'un four en brique requiert une main-d'oeuvre spécialisée (maçons) et plusieurs formes de briques. De plus, le mortier utilisé entre les briques constitue le point faible de ces constructions parce qu'il est plus vulnérable à la pénétration par l'aluminium [9].

L'utilisation de bétons permet des économies de main d'oeuvre et évite d'avoir à emmagasiner ou à attendre les briques de forme spéciales. Les bétons contenant du ciment (à base d'aluminate de calcium) s'avèrent moins résistants que les briques dans les fours de maintien et de refonte d'aluminium. C'est que la température de cuisson requise pour obtenir le maximum de résistance mécanique n'est pas normalement atteinte dans ces fours [10]. La liaison phosphate qui se développe à plus basse température a été utilisée

avec succès notamment dans des mélanges plastiques. Des bétons à basses teneurs et ultra-basses teneurs en ciment ont été développés ayant des propriétés approchant celles des briques. Leur production et leur mise-en-oeuvre sont cependant délicates et les propriétés escomptées ne sont pas toujours au rendez-vous. Une nouvelle génération de bétons dits auto-coulants allie de bonnes performances à la facilité d'installation [6].

Des agents "anti-mouillants" sont couramment ajoutés aux bétons pour retarder la pénétration de l'aluminium [4]. Bien que certains succès aient été obtenus dans ce domaine, les phénomènes associés à ces agents ne sont pas à ce jour complètement expliqués [11].

La tendance de l'industrie est de plus en plus vers l'utilisation des bétons. Les briques peuvent être préférées aux bétons pour les rampes de chargement et le fond de certains fours de refonte où le chargement entraîne des sollicitations mécaniques particulièrement sévères.

III.2.2.2 Aluminosilicates et alumines

L'alumine et la silice sont les deux plus importants constituants de la croûte terrestre. Les propriétés de l'alumine sont particulièrement intéressantes pour la fabrication de matériaux réfractaires: point de fusion élevé (2050°C), dureté, résistance mécanique et résistance à l'abrasion élevée et bonne résistance à la corrosion chimique. De plus, l'alumine ne réagit pas avec le chlore ni le fluor [12].

Bien qu'abondante dans la nature, l'alumine ne se retrouve presque jamais à l'état pur. Elle est le plus souvent associée à la silice dans les minéraux du groupe de la silimanite ou dans les argiles réfractaires comme celles du groupe des kaolins. La teneur en alumine des matériaux fabriqués à partir d'argiles réfractaires seulement, peut être aussi basse que 25 % et ne dépasse généralement pas 45 % p/p. Le reste de la composition est principalement de la silice et les impuretés tels MgO , CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O peuvent représenter ensemble de 3 à 10 % p / p de la composition globale [13].

La formule chimique des minéraux du groupe de la silimanite (silimanite, kyanite et andalousite) est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Ceci signifie que les % p/p théoriques d'alumine et de silice sont respectivement 62,9 et 37,1. En réalité, la teneur en alumine varie de 56 à 71 % p/p et la teneur en silice varie de 23 à 41 % p / p. Les impuretés sont les mêmes que pour les argiles (surtout TiO_2 et Fe_2O_3) mais avec des teneurs ne dépassant pas 5 % p/p au total.

Les teneurs plus élevées en alumine s'obtiennent à partir de la bauxite. La bauxite est un minerai constitué de monohydrate d'alumine et / ou de trihydrate d'alumine avec comme principale impureté l'oxyde de fer (Fe_2O_3) dont la teneur peut varier de 3 à 25 % p / p. Les bauxites les plus pures peuvent être directement calcinées pour obtenir une alumine pure à 89 % contenant de l'ordre de 6 % de silice 1,3 % de Fe_2O_3 , 3 % de TiO_2 [12].

L'alumine pure à plus de 99 % est aussi obtenue à partir de la bauxite. Le procédé Bayer permet d'en extraire l'hydroxyde d'aluminium qui, lorsque calciné à environ 1200 °C donne une alumine "synthétique" qui contient généralement des traces de Na_2O . L'alumine "tabulaire" utilisée dans la fabrication de matériaux réfractaires est obtenue par frittage à environ 1800 °C de cette alumine calcinée [12].

Un autre type d'alumine est l'alumine électrofondue qui provient de la fusion dans un four à arc soit de la bauxite qui donne le corindon brun, soit de l'alumine calcinée, issue du procédé Bayer, qui donne le corindon blanc [12].

Les pourcentages d'alumine et de silice sont donnés par les fabricants de réfractaires. L'information qui n'est généralement pas donnée est à savoir sous quelles formes se trouvent ces composés dans les réfractaires. L'alumine peut se trouver sous forme de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), et la silice sous forme de tridymite, cristobalite et même de quartz. Mais l'alumine et la silice peuvent être combinées sous forme de mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ qui est un composé stable à 72 % p/p d'alumine dans le diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3 -$

SiO_2 (voir Figure 3.3). L'alumine peut aussi être combinée à des impuretés comme Na_2O ou autres sous forme de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dont la formule dans ce cas ci est $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$.

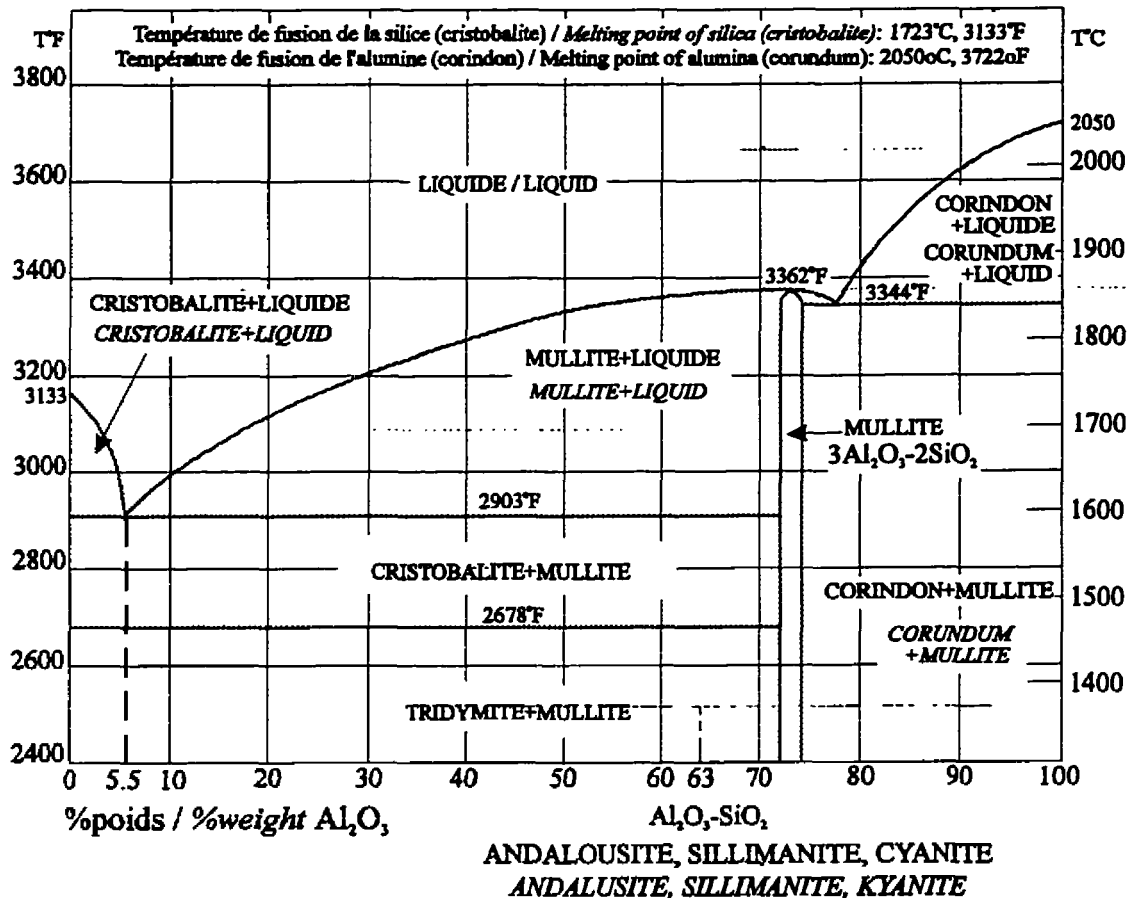


Figure 3.3 - Diagramme d'équilibre SiO_2 - Al_2O_3 .

Certains auteurs ont établi une classification des réfractaires aluminosilicieux en associant des noms de matières premières ou de composés du diagramme alumine - silice à des pourcentage d'alumine (voir tableau 3.1) [14].

Tableau 3.1 - Classification des matériaux réfractaires aluminosilicieux

Désignation	% Al_2O_3
Argiles réfractaires	25 - 45
Minéraux du groupe Sillimanite	45 - 65
Mullite	65 - 75
À base de bauxite	75 - 90
Corindon	90 - 100

D'autres classifications du même genre existent [13]. Mais comme le fait remarquer l'auteur, les noms de désignation ne reflètent pas nécessairement les matières premières utilisées ou les phases présentes.

La classification de l'ASTM [15] propose deux groupes : les argiles réfractaires (25 à 45 % Al_2O_3) et les "hautes teneurs en alumine" (50 à 100%). Dans le premier groupe, les différentes classes sont basées sur certaines propriétés physiques mais la désignation des classes (24, 30, 33, 37, 40 et 42) correspond à des pourcentage minimum d'alumine. [13]. Dans le groupe des "hautes teneurs en alumine", on retrouve sept classes désignées par un chiffre correspondant à la teneur approximative en alumine. Ces classes sont : 50, 60, 70, 80, 85, 90, et 99.

Les briques à base d'argiles réfractaires ou briques à feu des classes 40 et 42 ont été utilisées pour le revêtement des fours incluant les parties en contact avec le métal liquide jusqu'au milieu des années 50 [16]. Leur faible coût initial motivait ce choix. Par contre, ces produits sont très susceptibles à l'attaque chimique par l'aluminium liquide et ceci causait toutes sortes de problèmes. [16]. Ces matériaux ne sont donc plus utilisés de nos jours dans les parties des fours en contact avec le métal liquide. Ils peuvent être utilisés pour les murs supérieurs, le plafond et autour des portes [4].

Les réfractaires à 50 et 60 % poids d'alumine fabriqués à partir des minéraux du groupe de la Sillimanite sont surtout utilisés dans l'industrie de l'acier particulièrement pour les fours de rechauffe des lingots laminés à chaud [17].

Les réfractaires ayant des teneurs allant de 70 à 90 % poids d'alumine sont ceux que l'on utilise le plus souvent en contact avec le métal liquide [4]. Il en existe une très grande variété qui vient sous formes de briques, bétons etc. Le choix final dépendra des conditions de service qu'auront à subir les réfractaires dans une installation donnée. Le tableau 3.2 donne un aperçu de l'utilisation des aluminosilicates dans les fours [4].

Tableau 3.2 - Utilisation des aluminosilicates dans les fours

Fond et rampes	Murs submergés	Murs supérieurs et plafond
Bétons BTC 60 à 80 %	Bétons BTC 60 à 80 %	Bétons BTC SD à 80 %
Briques LP 70 à 85 %	Briques LP 70 à 85 %	Bétons C SD à 85 %
Plastiques LP 70 à 85 %	Plastiques LP 60 à 85 %	Plastiques SD à 85 %
Bétons C		Briques SD à 85 %

Dans ce tableau, les pourcentages font référence à la teneur en alumine, en poids: le suffixe BTC signifie basse teneur en ciment; SD signifie « Super Duty », approx. 45 % alumine; C signifie conventionnel en ce qui a trait à la teneur en ciment, et LP signifie lien phosphate.

III.2.2.3 Zircon

Le Zircon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) se retrouve dans la nature sous forme de sable au bord de la mer ou dans le lit des rivières. On en trouve aux États-Unis, au Brésil, en Inde et ailleurs. Aux températures normales d'utilisation (max. 760°C dans le bain et 982°C dans l'atmosphère), le zircon n'est pas mouillé par la plupart des alliages d'aluminium et résiste aux flux généralement utilisés [18]. Par contre les oxydes qui se forment à partir du métal

contenant des éléments d'alliages comme le zinc, le cuivre le fer ou le magnésium adhèrent au zircon. Ceci peut causer des problèmes, surtout en cas de surchauffe [18].

Les réfractaires à base de zircon sont surtout utilisés dans la production d'aluminium de haute pureté [18, 19]. Dans les années 40 et 50, la durée de vie de certains fours revêtus de briques à base de zircon a été de 10 ans en production d'aluminium de haute pureté alors que pour la production de certains alliages la durée de vie a été de deux ans seulement [18]. On note une faible résistance à l'attaque du métal dans le cas des alliages riches en magnésium [10]. Certaines études plus récentes font cependant état de bons résultats obtenus par des réfractaires à base de zircon dans des fours ou des essais de laboratoire en contact avec des alliages d'aluminium [20, 21].

La résistance aux chocs thermiques de ces réfractaires est bonne [18]. Leur résistance mécanique moyenne fait que l'on ne recommande pas leur utilisation dans les zones où les impacts et l'abrasion sont sévères [18, 19].

III.2.2.4 Carbures de silicium

Les carbures de silicium peuvent être utilisés pour contenir l'aluminium liquide et ses alliages car ils ne sont pas mouillés par ceux-ci [22]. Leur bonne résistance aux chocs thermiques, leur haute résistance mécanique et leur excellente résistance à l'abrasion, en font des matériaux de choix [22]. Leur prix et leur conductivité thermique élevés font en sorte que leur utilisation sera généralement limitée aux zones les plus sévèrement sollicitées comme les rampes de chargement et le plancher des fours de refonte et la zone de corindonage [22].

Trois types de carbures de silicium sont utilisés dans l'industrie de l'aluminium: ceux à liaison argileuse, à liaison carbone et à liaison nitrure [10]. Les deux premiers sont susceptibles de se dégrader si, après avoir été en contact avec l'aluminium liquide, on les laisse refroidir à l'air libre. Le mécanisme est le suivant: l'aluminium réagit avec le

carbone libre pour former du carbure d'aluminium. L'absorption d'humidité par ce carbure d'aluminium s'accompagne d'un changement de volume important qui désintègre le matériau [10]. Les matériaux à liaison nitrure ne posent pas ce problème et sont supérieurs aux autres en ce qui a trait à la non-mouillabilité, la résistance mécanique et la résistance aux chocs thermiques [10].

III.2.2.5 Spinelles

Une faible proportion des réfractaires utilisés dans les fours de maintien et de refonte de l'aluminium sont constitués de spinelle de magnésie - alumine [8]. Depuis le milieu des années 80, des fabricants de réfractaires développent des matériaux à base de spinelle dédiés à l'industrie de l'aluminium qui évalue ces matériaux.

Le spinelle est chimiquement inerte vis-à-vis l'aluminium, le magnésium et leurs oxydes. De plus, il n'est pas mouillé par le métal liquide et résiste bien à l'attaque par les alcalins. Ceci en fait un bon candidat pour être utilisé à la zone de corindonage des fours [9]. Son utilisation serait particulièrement intéressante pour contenir les alliages à haute résistance riche en magnésium et en zinc [23].

III.3 DÉGRADATION DES RÉFRACTAIRES

Dans les fours de maintien et de refonte de l'aluminium, les principales causes de détérioration des réfractaires sont les sollicitations mécaniques sous forme d'impacts ou d'abrasion, les chocs thermiques et la corrosion. Les impacts et l'abrasion peuvent avoir lieu durant le chargement, le nettoyage, l'écumage et l'injection des flux sous forme de poudre [7]. Les chocs thermiques se produisent lors du chargement, de la coulée et lors de l'allumage et l'extinction des brûleurs. La corrosion, qui sera traitée plus en détails dans les sections qui suivent, englobe les phénomènes provenant de l'interaction entre le réfractaire et les éléments en présence dans le four, en particulier, le métal liquide, l'écume

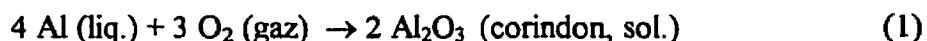
et l'atmosphère. Le phénomène de ce type qui cause le plus de problèmes est l'apparition de corindon soit au sein même du réfractaire (croissance interne), soit sous forme de protubérance adhérant fortement à la face chaude du réfractaire (croissance externe)[24, 25].

III.3.1 CROISSANCE INTERNE DE CORINDON

Deux mécanismes peuvent expliquer la présence de corindon au sein du réfractaire : l'oxydation directe du métal infiltré et une réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'aluminium s'oxyde en réduisant des oxydes moins stables du réfractaire.

III.3.1.1 Oxydation directe du métal infiltré

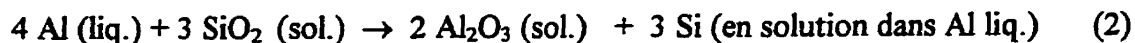
Le métal liquide peut s'infiltrer dans la porosité ouverte du réfractaire pour ensuite s'oxyder au contact de l'oxygène gazeux également présent dans la porosité. La réaction est la suivante :



Comme le volume du corindon est supérieur de 25 % à celui du métal infiltré (volume de 4 mols d'Al = 40 cm³ et volume de 2 mols d'Al₂O₃ = 51,5 cm³), ceci provoque un champ de contrainte et éventuellement la fissuration du réfractaire; s'en suit la pénétration par le métal dans les fissures, l'oxydation de celui-ci et ainsi de suite [11].

III.3.1.2 Oxydoréduction

L'aluminium peut également s'oxyder en réagissant avec certains oxydes du réfractaire. La silice par exemple est réduite selon l'équation suivante [26]:



Ici la réaction entraîne une diminution du volume des solides en présence (volume de 3 mols de $\text{SiO}_2 = 66 \text{ cm}^3$ et volume de 2 mols d' $\text{Al}_2\text{O}_3 = 51,5 \text{ cm}^3$). Ceci permet à l'aluminium de s'infiltrer dans la porosité ainsi créée et de continuer à réagir avec la silice du réfractaire. On observe donc un changement minéralogique qui conduit à un changement structural dans le réfractaire [24].

III.3.2 CROISSANCE EXTERNE DE CORINDON

Cette forme de corrosion est observée sous forme d'un dépôt sur les murs latéraux, surtout à la hauteur du niveau normal du bain liquide où les effets de l'atmosphère et des impuretés alcalines sont maximum. Cette zone ceinturant le four à peu près à mi-hauteur est d'ailleurs appelée zone de corindonage. Ce dépôt est très difficile à enlever lors du nettoyage des fours en raison de sa forte adhérence augmentée par la pénétration du réfractaire par l'aluminium [7].

Patel et Karpf [8] expliquent ainsi ce phénomène: La couche d'oxydes qui est légère et poreuse reste à la surface du bain métallique, le protégeant ainsi de l'oxydation; mais ces oxydes ont tendance à adhérer aux murs latéraux et peuvent s'y accumuler.

Une autre explication plus récente est celle de Gabis [11]: Le processus de corindonage par oxydation directe du métal infiltré "se traduit par un gonflement du réfractaire, accompagné de la formation de concrétions sur la face chaude. Ainsi donc, le réfractaire est envahi en surface et en profondeur par du corindon fortement ancré et par conséquent difficile à retirer".

Suite à ses travaux en laboratoires sur ce sujet, Davis [20] a proposé le mécanisme suivant. Le métal fondu pénètre le réfractaire poreux, migre vers le haut jusqu'à la surface du réfractaire situé au dessus de la ligne de métal. À cet endroit, le métal devient exposé à

l'atmosphère oxydante du four et le corindon se développe. La croissance de ce corindon se poursuit ensuite car du métal liquide continue d'être apporté à sa surface par capillarité (wicking action).

III.4 LES ESSAIS DE CORINDONAGE

Il existe principalement trois types d'essais pour évaluer la résistance au corindonage des réfractaires par l'aluminium et ses alliages: les essais de type creuset, les essais d'immersion totale et les essais d'immersion partielle.

III.4.1 ESSAIS DE TYPE CREUSET

L'essai standard "72-Hour Cup Test" d'Alcoa est l'un des deux essais historiquement utilisés pour l'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux réfractaires [27]. Pour cet essai, une sorte de creuset est fabriqué en usinant une cavité dans une brique ou un bloc de béton de la même forme. On verse l'alliage liquide dans cette cavité et on maintient le tout à 815°C dans un four où l'atmosphère est oxydante [28]. L'alliage utilisé est le 7075 qui contient typiquement (en poids) 2,5 % Mg, 5,5% Zn, 1,6% Cu et 0,1 % Si.

Un autre essai de ce type est celui développé par Clavaud et Jost [24]. La forme de l'échantillon-creuset n'est pas la même que dans le cas de l'essai Alcoa, et un couvercle est déposé sur la cavité contenant le métal liquide pour éviter une oxydation excessive. La température est 1000°C, la durée, 100 heures, et l'alliage utilisé est le AZ8GU dont la composition est similaire à celle du 7075, sauf pour le zinc qui est à 8 % p/p.

III.4.2 ESSAIS D'IMMERSION TOTALE

L'essai standard d'immersion Alcan a été développé dans les années 90. Deux échantillons de 25 x 25 x 51 mm sont immergés dans 2 kg d'un alliage à 5 % poids de Mg et maintenus à 850 °C dans un creuset à base de graphite et de carbure de silicium pendant quatre jours. La teneur en magnésium est maintenue par des ajouts quotidiens et l'essai est réalisé dans un four électrique dont l'atmosphère est l'air ambiant [7].

Alcoa a aussi son essai de ce type: le "Alcoa Total ("M") immersion Test" aussi connu sous le nom de "Aluminum Resistance Test" (ART) [29]. Dans cet essai, sept à dix échantillons de matériaux différents peuvent être testés simultanément. Les dimensions des échantillons sont 37 x 37 x 112 mm. Ils sont immergés dans 34 kg d'un alliage élaboré en ajoutant 3,5 % poids de magnésium à du 7075. La température du métal est maintenue à 926 °C pendant les sept jours que dure l'essai. Un couvercle est posé sur le creuset de carbure de silicium qui contient l'alliage et les échantillons. De l'argon est injecté par un trou dans le couvercle de façon à obtenir une atmosphère inerte dans le creuset. La composition de l'alliage est analysée et ajustée quotidiennement.

III.4.3 ESSAIS D'IMMERSION PARTIELLE

Les échantillons utilisés pour ce type d'essai peuvent avoir diverses dimensions pour la section mais ont presque tous une longueur de 225 mm, ce qui correspond à la longueur d'une brique standard (9 po). Le Tableau 3.3 indique les différents paramètres expérimentaux utilisés par divers chercheurs.

Tableau 3.3 - Paramètres expérimentaux utilisés par divers chercheurs

Chercheur	Poids d'Alliage Composition (% poids)	T (°C)	Durée (jours)	Atmosphère	Échantillons nombre section (mm)
Davis [20]	14 kg Al pur ou recycl. (5 Mg)	760	7	Air	12 75 x 50
Wynn[30]	90 kg 3 Mg, 3 Zn, 3Si	1100	14	produits de combustion	9 75 x 50
Gold & al [31]	1,2 kg 2,6 Mg, 8 Zn, 1,5 Cu	800	7	Argon	1 30 (Dia)
Furness [32]	750 g Aluminium pur	730 940	7	Air	1 25 x 25
Pardee [16]	545 kg 2,6 Mg, 5,5 Zn, 1,6 Cu	760	15	Air	28 56 x 62
Alcoa Oxidation- reduction test[33]	34 kg 6 Mg, 5,5 Zn, 1,6 Cu	926	7	produits de combustion	5 56 x 62
Alcoa B-immersion[27]	18 kg 2,6 Mg, 5,5 Zn, 1,6 Cu	760	7	Air	5 56 x 62

L'essai de Gold et al. a la particularité d'être un essai dynamique. L'échantillon de 150 mm de long qui est partiellement immergé est en rotation autour de son axe durant l'essai.

Dans l'essai de Wynn, la disposition des brûleurs produit un gradient thermique vertical dans le four et y favorise la circulation de l'air, essentielle à la formation de corindon [30].

Dans les essais d'Alcoa, les échantillons sont quotidiennement retirés du four d'immersion d'aluminium et placés dans un autre four où l'atmosphère est simplement l'air. Dans le cas du B-Immersion la période hors de l'aluminium est de 2 heures à 540 °C alors que dans le

cas de l'essai d'oxydation-réduction, cette période est de huit heures à 1066°C. L'essai B-Immersion a longtemps été l'un des deux essais standards utilisés par Alcoa pour l'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux réfractaires [27].

IV - PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Dans un premier temps, les paramètres favorisant le corindonage des réfractaires au dessus de la ligne de métal dans les fours de maintien et de refonte de l'aluminium ont été étudiés. Ceci a mené au développement d'un essai de corrosion de type creuset effectué sous gradient thermique nommé: "essai sous gradient thermique du corindonage des réfractaires" (EGTC). Cet essai a ensuite été utilisé pour tester plusieurs matériaux réfractaires. Des essais de corrosion conventionnels de type immersion totale ont aussi été effectués avec ces matériaux.

IV.1 ÉTUDE DES PARAMÈTRES FAVORISANT LE CORINDONAGE

Pour le développement de l'essai EGTC, un montage visant à reproduire le profil thermique auquel sont soumis les réfractaires de la zone de corindonage des fours de maintien et de refonte de l'aluminium a été élaboré. Dans le but de trouver une configuration et des paramètres conduisant à un essai reproduisant les phénomènes de corrosion associés à la présence de corindon en cet endroit, des essais d'immersion partielle ainsi que des essais de type creuset ont été réalisés dans ce montage. Le matériau réfractaire utilisé lors de ces essais de développement (matériau 1) est un béton à basse teneur en ciment et contenant un agent non mouillant. D'autres essais de type creuset ont été réalisés dans un four à température uniforme avec le même béton. Ces essais ont permis d'établir la configuration et les autres paramètres actuels de l'essai EGTC.

Tableau 4.1 - Analyse chimique (en % p/p) du matériau 1

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Alcalins	ZrO_2	L.O.I.
57.29	30.26	0.84	1.43	1.42	0.07	0.09	3.29	1.99

IV.1.1 DESCRIPTION ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

IV.1.1.1 Échantillons pour les essais de type creuset

Les échantillons ont la forme d'un creuset qui contiendra le métal liquide lors de ce type d'essais (voir Figure 4.1). Pour les bétons, la forme extérieure de l'échantillon-creuset est cylindrique avec un diamètre et une hauteur de 7,62 cm. Dans le cas des briques, la forme extérieure est celle d'un cube de 7,62 cm d'arête. Dans tous les cas, une cavité cylindrique ayant un diamètre de 3,81 cm et une profondeur de 4,8 cm forme l'intérieur du creuset.

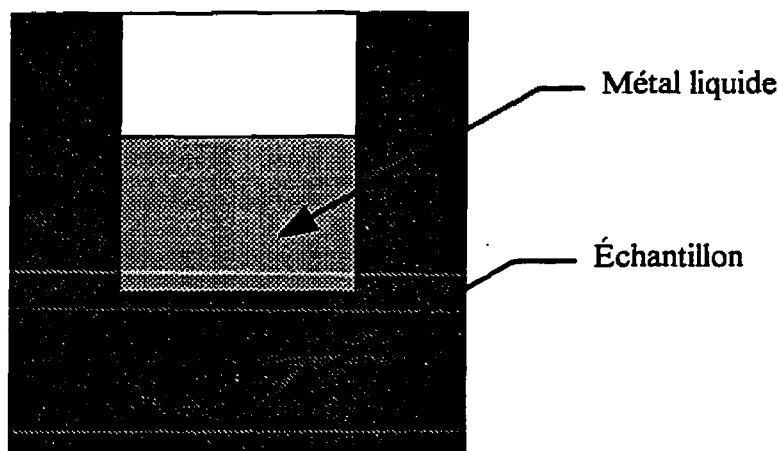


Figure 4.1- Échantillon pour les essais de type creuset.

Les échantillons de type creuset ont été préparés comme suit. Les bétons ont été coulés en forme de cylindre sur table vibrante en utilisant les quantités d'eau recommandées par les manufacturiers. Après la "prise" des bétons à température ambiante, ceux-ci ont été séchés à 120°C pendant 24 heures puis cuits à 1200°C. Ensuite, les pièces de béton cylindrique

ont été coupées et usinées avec des outils au diamant pour obtenir les échantillons décrits précédemment. Dans le cas des briques, celles-ci ont simplement été coupées et usinées.

IV.1.1.2 Échantillons pour les essais du type immersion partielle

Pour ce type d'essai, les échantillons ont la forme d'une tige à section approximativement carrée d'environ $2,54 \times 2,54 \times 22,86$ cm. Ils ont été prélevés sur des tiges cylindrique de 7,62 cm de diamètre du matériau 1, décrit au Tableau 4.1 préparés comme précédemment. Pour obtenir des échantillons avec au moins une surface non coupée, on a dû conserver une face arrondie provenant de la face originale du cylindre.

IV.1.2 MONTAGE POUR GRADIENT THERMIQUE

Un montage permettant d'obtenir une température d'au moins 1100°C dans l'atmosphère au-dessus du métal liquide, tout en maintenant celui-ci à une température ne dépassant pas 900°C , a été réalisé en utilisant un four électrique dont l'ouverture est situé en dessous de la chambre chaude. La Figure 4.2 montre le schéma du montage tel que réalisé pour un essai de type immersion partielle et la Figure 4.3 le montre tel que réalisé pour un essai de type creuset. Le four est photographié à la Figure 4.4 tandis qu'à la Figure 4.5 on voit la photographie d'un échantillon dans le montage avant un essai.

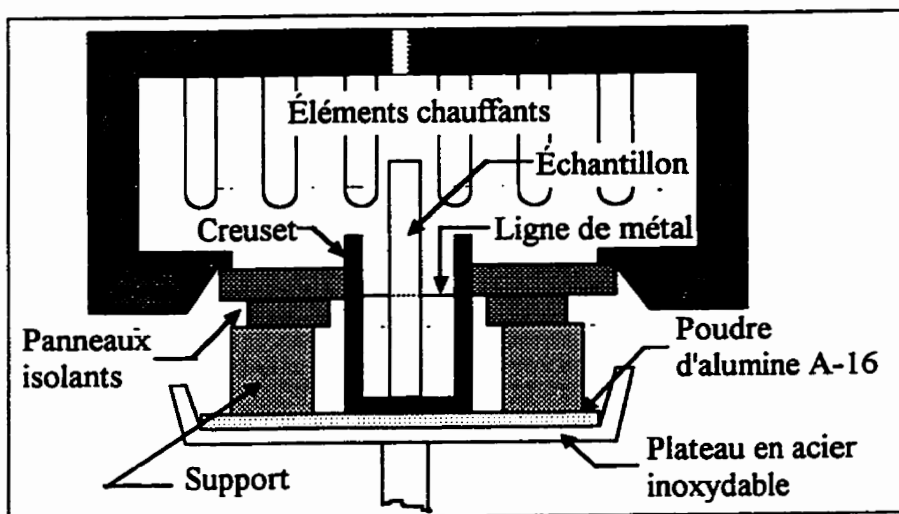


Figure 4.2 - Montage pour gradient thermique réalisé pour un essai d'immersion partielle.

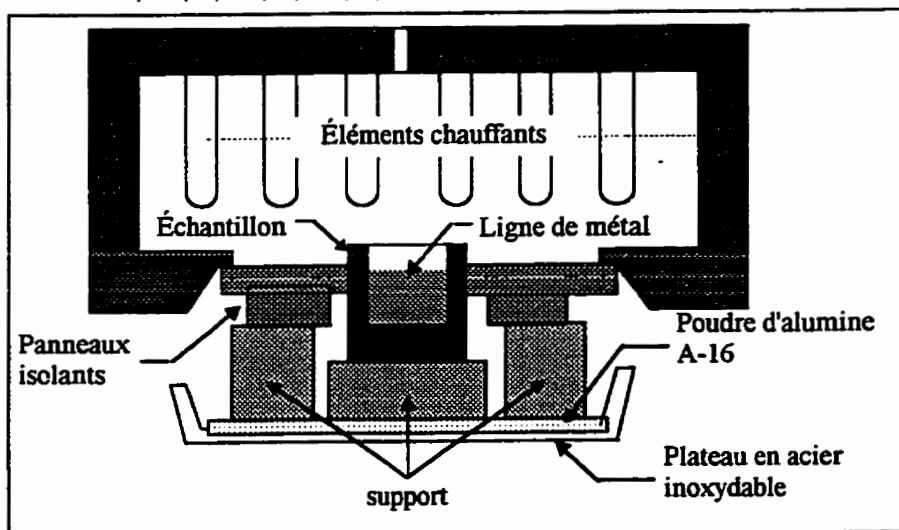


Figure 4.3 - Montage pour gradient thermique réalisé pour un essai de type creuset.

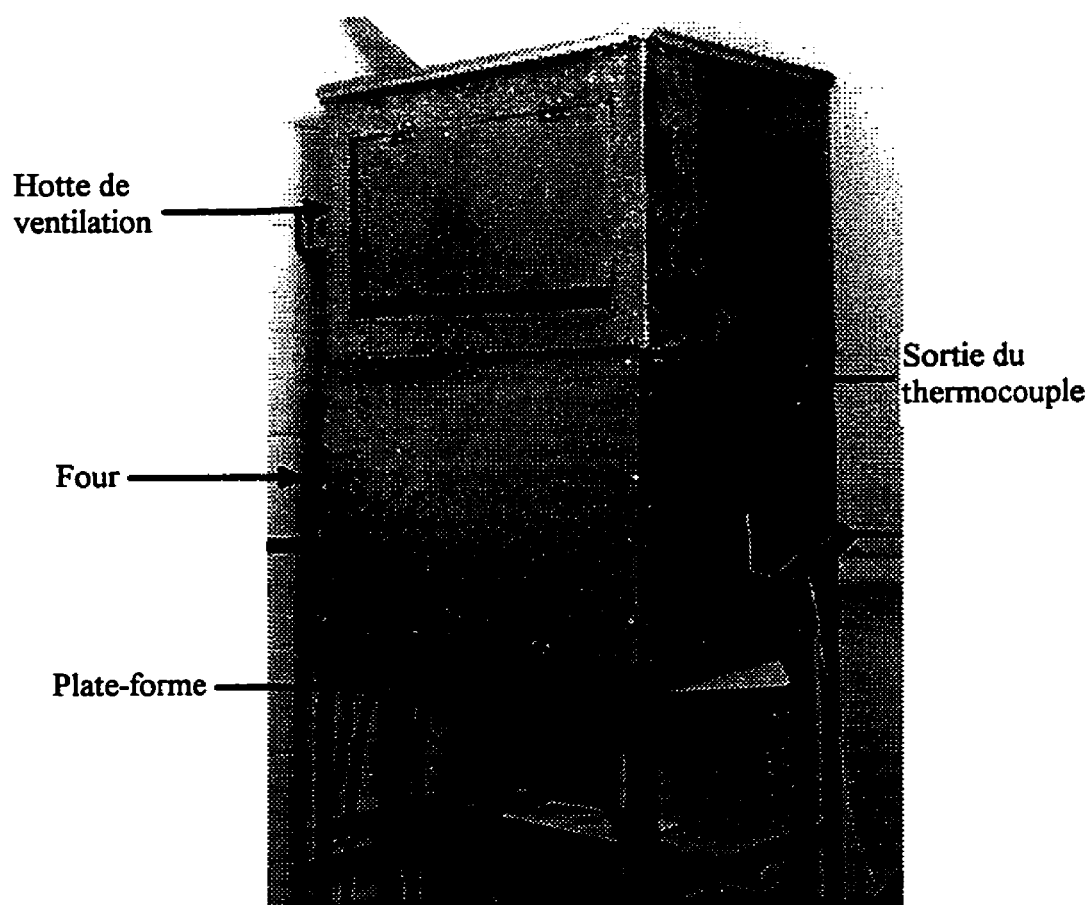


Figure 4.4 - Photographie du four utilisé pour obtenir le gradient thermique.



Figure 4.5 - Montage de l'échantillon avant insertion "dans" le four.

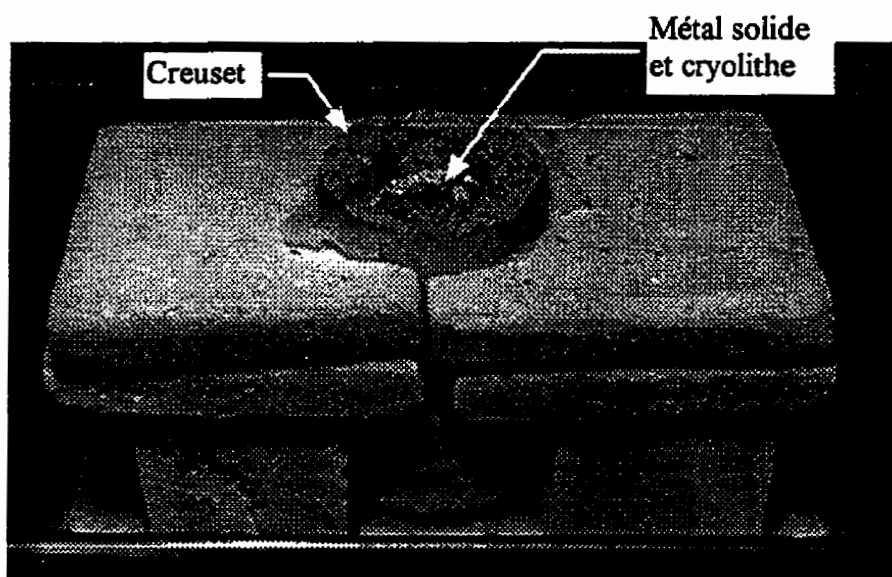


Figure 4.6 - Montage de l'échantillon (détail)

Les dimensions intérieures du four sont les suivantes: hauteur = 17 cm, largeur = 13 cm, longueur = 28 cm. L'ouverture située en dessous du four est large de 9 cm et longue de 24 cm. Le chauffage est assuré par 12 éléments en U. La tension aux éléments peut être ajustée à l'aide d'un auto transformateur (powerstat) qui permet de régler la tension aux éléments de 0 à 20 volts sur une échelle continue de 0 à 100%. L'équilibre entre les pertes thermiques du four et la puissance de chauffage débitée par les éléments contrôle la température à l'intérieur du four. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type B et enregistrée par un appareil lecteur enregistreur numérique "Rustrak Ranger II". Les données ainsi enregistrées sont récupérées sur micro-ordinateur par le logiciel "Pronto" et peuvent ensuite être transférées dans un chiffrier électronique pour générer les courbes de la température en fonction du temps. En régime stable la température peut varier d'environ $\pm 25^{\circ}\text{C}$.

Une procédure de montée en température a été établie pour obtenir un taux de chauffe moyen de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le régulateur de tension aux éléments du four est d'abord réglé à 30% de la tension maximum. Trente minutes plus tard, la tension est augmentée à 35%. Par la suite, elle est augmentée de 5% à toutes les quinze minutes jusqu'à 85%. C'est autour de cette valeur que la température de 1175°C se stabilise. Par la suite, seuls quelques ajustements mineurs seront effectués.

Le profil de température a été évalué pour les deux types d'essais à l'aide d'un thermocouple de type K. La procédure utilisée pour chaque type d'essai sera décrite dans les sections suivantes.

IV.1.3 CONSTITUTION DES CHARGES

Lors des essais, la charge était constituée d'un alliage d'aluminium avec ou sans addition d'un sel alcalin. Les compositions (exprimées en % poids) des alliages utilisés sont les suivantes:

Alliage A : Aluminium de pureté commerciale (%Al > 99,5)

Alliage B: 7075 (2,5% Mg; 5,5% Zn; 1,5% Cu; 0,1% Si; 0,2% Fe)

Alliage C: Al + 5% Mg

Alliage D: Al + 5% Mg + 5% Zn

Alliage E: 4,7% Mg, 0,15% Cu, 0,55% Zn

L'alliage C a été préparé en ajoutant à l'alliage A du Mg pur. L'alliage D a été préparé en ajoutant du Mg et du Zn purs à l'alliage A. L'alliage E a été préparé en ajoutant 10% p/p de l'alliage B (7075) à l'alliage C.

Les sels qui ont été utilisés sont les suivants:

S-1 : 50% MgCl_2 / 50 % KCl (en poids)

S-2: Cryolithe (Na_3AlF_6)

Le sel S-1 est du type de ceux utilisés comme flux de protection dans les fours industriels. Dans ces fours, la quantité de ce type de sel doit être suffisante pour obtenir une couche continue d'une certaine épaisseur. Cohérent avec ceci, les quantités de ce sel utilisés lors des essais sont exprimées, dans la section suivante, en termes de l'épaisseur de la couche à la surface du bain.

Dans les fours de maintien, la cryolithe peut être introduite avec le métal en provenance des cuves d'électrolyse. Elle est donc considérée comme un contaminant puisqu'elle contribue à augmenter la teneur en sodium dans l'aluminium. Les quantités de cryolithe ont donc été calculées en fonction d'une teneur en sodium à introduire dans l'alliage et sont

exprimées dans les sections suivantes sous forme de pourcentage par rapport au poids d'alliage. Il est à noter que la cryolithe fait aussi parti de la composition de certains flux de nettoyage (de 5 à 10 % Na_3AlF_6) utilisés entre autres dans les fours de recyclage.

IV.1.4 ESSAIS D'IMMERSION PARTIELLE

Pour cet essai, l'échantillon est déposé à la verticale au fond d'un creuset tel que montré à la figure 4.2. Dans certains cas, un support de graphite a été utilisé pour maintenir l'échantillon à la verticale.

Pour certains essais, on a utilisé des creusets à base de graphite numéro E-406 de la compagnie Morganite Thermal Ceramics Ltd. (voir Tableau 4.2) revêtu d'une couche de Micawash (un produit antimouillant de la compagnie Pyrotek). Avec ce type de creuset, l'échantillon est immergé jusqu'à une hauteur de 10 cm dans 700 g de métal liquide.

Pour d'autres essais, on a utilisé des creusets à 90 % d'alumine numéro TA-530 FMS de la compagnie Engineered Ceramics (voir Tableau 4.2) revêtu d'une couche de chromite. Avec ce type de creuset, 1 500 g de métal sont nécessaires pour immerger l'échantillon jusqu'à une hauteur de 10 cm.

Tableau 4.2 - Composition (en % p/p) des creusets utilisés pour les essais d'immersion partielle.

Désignation	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	C	SiC	Na_2O_3	K_2O
Graphite	13.0	35.0	4.0	--	--	--	35.0	12.0	--	--
Alumine	89.07	10.37	0.15	0.16	0.03	0.01	--	--	0.20	0.02

Le profil thermique pour ce type d'essais a été évalué de la façon suivante. La température a été mesurée à différentes distances du fond d'un creuset à base de graphite contenant 875 g d'alliage 7075 et 30 g d'un mélange de sels composé de 50% de KCl et 50% de $MgCl_2$. Le creuset ne contenait pas d'échantillon, le thermocouple était protégé par une gaine d'alumine et la température était maintenue à $1175 \pm 25^\circ C$.

Les essais de type immersion partielle, ont été réalisés dans le montage produisant un gradient thermique. Ces essais nous ont permis d'observer certains phénomènes reliés à l'utilisation de ce montage, dans des conditions que nous considérons, a priori, propices à l'essai de corrosion que nous voulions développer. En outre, nous avons étudié, lors de ces essais, l'effet de la composition de l'alliage utilisé et de l'addition de certains sels. Le tableau 4.3 décrit les conditions spécifiques à chaque essai.

Tableau 4.3 - Conditions spécifiques aux essais de type immersion partielle

essai no.	Creuset	Support de Graphite	Alliage	Sel	Durée
4	Graphite	Oui	B	Pas de sel	4 jours
6	Graphite	Oui	B	S-1 (10 mm)	4 jours
7	Graphite	Oui	B	S-1 (1 mm)	3 jours
8	Alumine	Oui	B	S-1 (1 mm)	1 jour
9	Alumine	Oui	C	Pas de sel	6 jours
11	Alumine	Non	D	Pas de sel	2 jours
12	Alumine	Non	C	S-2	4 jours

IV.1.5 ESSAIS DE TYPE CREUSET EFFECTUÉS DANS LE FOUR MOUFLE

Le schéma du four utilisé pour ces essais est montré à la Figure 4.7. Ces essais ont été réalisés dans le but d'étudier l'influence de l'atmosphère sur la corrosion du réfractaire #

1. L'effet de la composition de l'alliage utilisé et de l'addition de cryolithe sur l'agressivité de la charge a aussi été étudié lors de ces essais. Le Tableau 4.4 indique les conditions spécifiques à chaque essai.

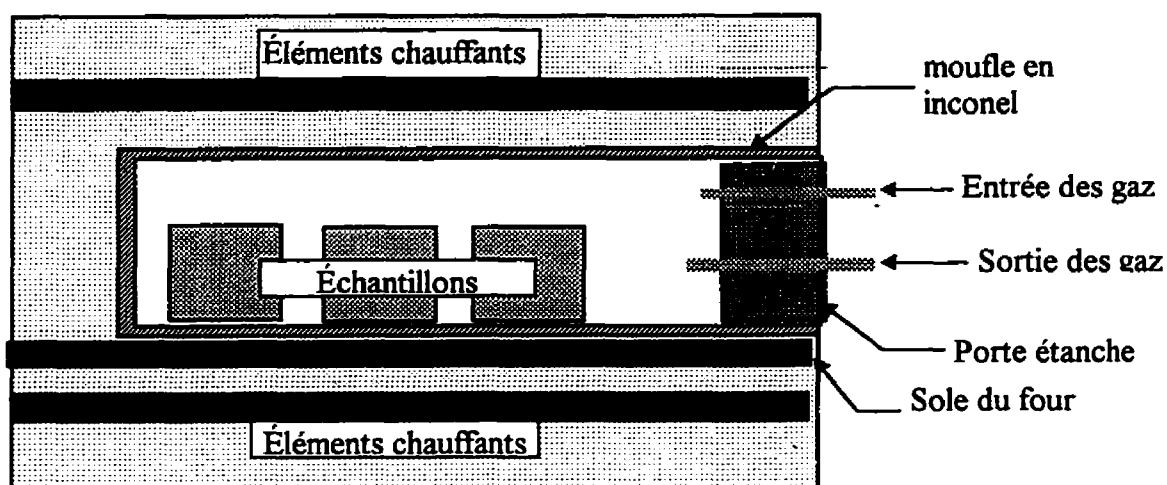


Figure 4.7 - Schéma du four moufle

Tableau 4.4 Conditions des essais creuset effectué dans le four moufle

Essai #	Alliage	Atmosphère	Cryolithe
16-1	A	AIR	OUI
16-2	C	AIR	OUI
16-3	E	AIR	OUI
18-1	C	AZOTE	OUI
18-2	E	AZOTE	OUI
20-1	A	AIR	NON
20-2	C	AIR	NON
20-3	E	AIR	NON

Les alliages utilisés pour ces essais ont été préparés dans des creusets à base de SiC. De 90 à 110 g de métal liquide était versé dans les creusets-échantillons. La quantité de cryolithe utilisée dans certains essais représentait 0,5% du poids de métal. Celle-ci était ajoutée sous forme de granules à la surface du métal solidifié. Les échantillons étaient introduits dans le four à la température ambiante, puis amenés à 1050°C à un taux de chauffe ne dépassant pas 2°C / min. La température de 1050°C était maintenue pendant quatre jours après quoi, les échantillons étaient refroidis au four jusqu'à l'ambiante. Jusqu'à trois échantillons ont pris place dans le four lors d'un même essai. C'est ainsi que, par exemple, les essais 16-1, 16-2 et 16-3 ont été effectués dans la même fournée. Lors de l'essai # 18 (1 et 2) un vide partiel été fait dans le four avant de commencer la circulation de l'azote prépurifié.

IV.1.6 ESSAIS DE TYPE CREUSET EFFECTUÉS DANS LE MONTAGE À GRADIENT THERMIQUE

Ces essais ont été réalisés pour étudier les conditions pouvant mener à la formation d'un type de corindon semblable à celui que l'on retrouve dans les fours industriels et susceptible de contribuer à la corrosion des échantillons de réfractaires. Lors de ces essais, l'influence de l'utilisation d'une technique consistant à briser la couche d'oxydes, se formant initialement à la surface du métal, a été étudiée en conjonction avec l'effet de la cryolithe

Pour ces essais, 90 g d'un alliage d'aluminium à 5% de magnésium était mis dans le creuset sous forme solide. Dans certains cas, de la cryolithe a été ajoutée sur le dessus. Ensuite, le creuset était installé dans le montage et la température du four élevée à 1175°C à un taux de chauffe de 5°C / min à partir de l'ambiante. Dans certains cas, la couche d'oxydes à la surface du métal a été brisée intentionnellement lors de l'essai. La durée des essais a varié de 1 à 4 jours. La description de chaque essai se trouve au tableau 4.5 et dans les paragraphes suivants.

Tableau 4.5 - Conditions des essais de type creuset effectués dans le montage pour gradient thermique

Essai #	Cryolithe	Surface brisée	Durée (jours)
22	OUI - 0,6 %	OUI	1
23	OUI - 0,6 %	NON	3
24	OUI - 2,2 %	OUI	2
25	OUI - 0,6 %	OUI	4
26	NON	OUI	4
33	OUI - 0,6 %	OUI	4

Lors de l'essai # 22, des mesures de température ont été effectuées pour déterminer le profil thermique associé à la configuration de ce type d'essai. Ces mesures ont été effectuées 16 heures après que le four ait atteint la température de 1175°C avec un thermocouple de type K, protégé par une gaine en alumine. La température a été mesurée au fond du creuset, un peu plus haut dans le métal et aussi dans l'atmosphère au-dessus du métal. La couche d'oxydes primaires a été brisée par la gaine de protection du thermocouple lors des mesures de température du métal liquide. Des mesures ont aussi été effectuées sur la paroi extérieure de l'échantillon. Le thermocouple du four indiquait 1190°C au moment où ces mesures ont été effectuées.

Lors des essais # 25 et 26, la couche d'oxydes a été brisée, une fois seulement, à plusieurs endroits, au moyen d'une tige d'acier, 16 heures après que le four ait atteint la température de 1175°C. Dans le cas de l'essai # 33, la couche d'oxyde a été brisée au moment où la température atteignait 1175°C et rebrisée 16 heures plus tard.

Lors de l'essai # 24, la couche d'oxyde a été brisée avec une tige d'acier, 16 heures après que le four ait atteint la température de 1175°C, mais seulement de façon à y percer un trou de 2 à 3 mm de diamètre.

IV.1.7 CHOIX DES PARAMÈTRES DE L'ESSAI EGTC

Suite à ces essais, dont les résultats sont présentés au chapitre suivant, les paramètres de l'essai EGTC ont été fixés. La configuration retenue est celle avec l'échantillon de type creuset dans le montage produisant un gradient thermique. La charge est constituée de 90 g d'un alliage d'aluminium à 5% p/p de magnésium additionné de 0,5 g de cryolithe. La durée de l'essai est de 4 jours avec la température du four maintenue à $1175 \pm 25^\circ\text{C}$. La couche d'oxydes à la surface du métal est brisée, au moyen d'une tige d'acier, au moment où la température du four atteint 1175°C et également 16 heures plus tard. À la fin de l'essai un échantillon de métal est prélevé pour fin d'analyse et l'échantillon-creuset est refroidi à l'air.

IV.1.8 ESSAIS EGTC EFFECTUÉS SUR DIVERS MATÉRIAUX COMMERCIAUX

Une fois les paramètres de l'essai EGTC établis, cet essai a été utilisé pour tester plusieurs matériaux. Ceux-ci sont décrits au Tableau 4.6. Tout comme le matériau # 1, ces matériaux sont disponibles commercialement et recommandés par leur fabricant pour le revêtement des fours de maintien et de refonte de l'aluminium. Par leur diversité, ils représentent assez bien la gamme des matériaux utilisés pour cette application. Tout en vérifiant la résistance à la corrosion de ces matériaux on s'assurait de la sévérité réelle de l'essai. On retrouve aussi au tableau 4.6, les numéros des essais correspondant à chaque matériau.

Tableau 4.6 - Descriptions des matériaux réfractaires commerciaux testés

Produit #	2	3	4	5	6
Type de produit	Béton	Béton	Brique	Brique	Béton
Composition chimique (% p/p)					
Al ₂ O ₃	60.00	69.10	81.75	90.70	6.20
SiO ₂	32.50	24.40	9.75	9.00	34.00
Fe ₂ O ₃	0.75	1.00	1.50	0.10	0.10
TiO ₂	1.40	1.60	2.50	Trace	0.50
CaO	3.25	2.60	0.13	0.10	0.80
MgO	0.05	0.10	0.13	Trace	---
Alcalins	0.35	0.20	0.20	0.10	0.10
ZrO ₂	---	---	---	---	58.30
P ₂ O ₅	---	---	4.25	---	---
Agent non mouillant	Oui	Oui	Non	Non	Non
Essai #	27	31	28	29	32

IV.1.9 RÉPÉTABILITÉ

Une nouvelle série d'essais a ensuite été réalisée avec les bétons # 1 et 3 pour évaluer la répétabilité de l'essai. L'essai # 33 avait déjà été effectué avec le béton # 1 en respectant tous les paramètres de l'essai. Trois autres essais ont été réalisés avec ce même béton dans les mêmes conditions: soit les essais 34, 35 et 36. L'échantillon pour l'essai # 34 était du même lot que celui de l'essai # 33 c'est-à-dire qu'ils ont été coulés et cuits ensemble. Les échantillons pour les essais # 35 et 36 provenaient d'un nouveau lot. L'essai # 37 réalisé

avec le béton # 3 répétait les conditions de l'essai # 31 et les deux échantillons provenaient d'un même lot.

IV.1.10 AJOUT DE SILICE

L'essai # 38 a également été réalisé avec le béton # 3. Dans ce cas, la procédure a été modifiée par l'ajout de 1g de poudre de SiO_2 sur le métal solide. Le but de cette addition était de vérifier si une telle addition aurait pour effet de la formation de champignons de corindon lors des essais. L'ajout de silice lors de certaines études [41] sur l'oxydation de l'aluminium a eu pour effet de supprimer la période d'incubation, autrement observée, précédant le début du processus d'oxydation (voir annexe I).

IV.1.11 ESSAI EGTC EFFECTUÉ SUR DES MATÉRIAUX EXPÉRIMENTAUX

Les matériaux # 7, 8, 9 et 10 font parties d'une même famille de bétons. Le matériau # 7 est le matériau de base et les autres sont des variantes élaborées dans le but d'en améliorer la résistance à la corrosion. En fait, le matériau 8 est le même produit que le matériau 7 mais mis en forme par un procédé spécial. Dans le cas du matériau 9, la composition chimique est sensiblement différente de celle du matériau 7 dû à l'ajout d'un agent antimouillant. Dans le cas du matériau 10, c'est l'ajout de spinelle qui constitue la modification. Le matériau 11 n'est pas à proprement parlé un réfractaire.

La composition de ces matériaux est indiquée au 4.7 où l'on trouve aussi les numéros d'essais correspondants. Il n'a pas été possible de fabriquer des creusets à partir du matériau # 11 étant donné sa nature. Le fabricant nous a fourni deux tubes de 52 mm de diamètre extérieur avec une paroi épaisse de 5 mm et une hauteur de 51 mm, et des pièces du béton # 2 ayant une cavité dans laquelle on pouvait encastrer ces tubes. Le jointolement entre les deux parties a été réalisé à l'aide d'un mortier à base de carbure de silicium également décrit au Tableau 4.7.

Tableau 4.7 - Description des matériaux réfractaires expérimentaux testés et du mortier utilisé conjointement avec le matériau # 11.

produit #	7	8	9	10	11	---
Type de produit	Béton vibré	Béton spécial	Béton vibré	Béton vibré	Composite céramique	Mortier
Composition chimique (% p/p)						
Al ₂ O ₃	98,1	98,1	95,3	92,2	30	0,4
SiO ₂	0,1	0,1	0,1	0,2	---	5,6
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1	---	---	0,2
TiO ₂	0,2	0,2	0,2	---	---	---
CaO	1,4	1,4	3,0	1,4	---	0,2
MgO	---	---	---	5,2	---	---
Alcalins	0,1	0,1	0,2	---	---	0,1
SiC	---	---	---	---	65	87
Al	---	---	---	---	5	---
Autres	---	---	1,1	---	---	6,5
Agent non mouillant	Non	Non	Oui	Non	Non	Non
Essai #	30	39	42	43	40	40

IV.1.12 ESSAI DE TYPE CREUSET SANS GRADIENT THERMIQUE

Un essai supplémentaire (# 41) a été réalisé avec le béton # 2 dans le four utilisé pour l'essai EGTC mais sans utiliser le montage produisant le gradient thermique. C'est-à-dire que cette fois-ci, l'échantillon en entier a été introduit dans le four, évitant ainsi de produire un gradient thermique entre le métal liquide et l'atmosphère environnante. Le reste des conditions étaient les mêmes que celui de l'essai EGTC.

IV.1.13 ANALYSE DU MÉTAL APRÈS LES ESSAIS DE TYPE CREUSET

Après chaque essai de type creuset, effectué dans le four à gradient thermique, un échantillon de métal a été prélevé pour analyse chimique. Pour ce faire, une ouverture était pratiquée dans la couche d'oxydes superficielle et le métal liquide était versé dans un creuset en graphite pour y être solidifié. Les échantillons ainsi obtenus ont la forme d'un disque d'environ 48 mm de diamètre ayant une épaisseur variant de 5 à 10 mm. L'analyse de ces échantillons a été effectuée par spectroscopie au laboratoire du centre de recherche Arvida de l'Alcan à Jonquière.

IV.2 ESSAIS D'IMMERSION TOTALE

IV.2.1 PROCÉDURE DES ESSAIS D'IMMERSION

Les essais d'immersion ont été réalisés selon la procédure de l'essai standard Alcan [7] que l'on résume ici. Deux échantillons de réfractaire dont les dimensions sont 25 x 25 x 51 mm sont immergés dans 2,1 kg d'un alliage d'aluminium à 5% de magnésium pendant 4 jours à 850°C dans un creuset à base de carbure de silicium. La teneur en magnésium est maintenue par des additions quotidiennes.

Certains échantillons de bétons ont été préparés par nous comme dans le cas des essais d'immersion partielle. D'autres ont été coulés, séchés et coupés par le manufacturier. Tous les échantillons fabriqués à partir de bétons ont été cuits par nous. Deux températures de cuisson ont été utilisées : 815°C et 1200°C. Les échantillons de briques ont tous été coupés par nous. Le tableau 4.8 décrit ces conditions.

Tableau 4.8 - Liste des essais de type immersion totale

Essai #	Produit #	Temp. cuisson (°C)	mis en forme par
Alc 2	1	1200	Nous
Alc 3	6	1200	Nous
Alc 5	3	1200	Nous
Alc 6	2	1200	Manuf.
Alc 7	8	1200	Manuf.
Alc 8	5	≅ 1600	Manuf.
Alc 9	4	1600	Manuf.
Alc 10	7	1200	Manuf.
Alc 11	1	815	Nous
Alc 12	2	815	Manuf.
Alc 13	6	815	Nous
Alc 14	7	815	Manuf.
Alc 15	9	1200	Nous
Alc 16	9	815	Nous
Alc 17	10	1200	Nous
Alc 18	10	815	Nous

IV.2.2 CRITÈRES DE CLASSIFICATION DES ESSAIS D'IMMERSION TOTALE

Le Tableau 4.9 indique les critères de classification pour l'essai standard Alcan. Ce sont ces mêmes critères qui ont été utilisés pour coter les matériaux testés dans les essais d'immersion. Les critères de l'essai EGTC qui sont basés sur ceux de l'essai Alcan mais adaptés à la configuration creuset seront présentés parmi les résultats à la section 5.2.2.

Tableau 4.9 - Critères de classification de l'essai standard Alcan

Cote	Catégorie	Observations
1	"BONNE" résistance	- Faible adhérence - Pas d'infiltration - Absence de friabilité et de fissuration
2	résistance "BONNE À MOYENNE"	- Forte adhérence - Pas d'infiltration - Absence de friabilité et de fissuration
3	résistance "MOYENNE"	- Forte adhérence - Infiltration peu profonde - Absence de friabilité et de fissuration
4	résistance "MOYENNE À FAIBLE"	- Forte adhérence - Infiltration profonde - Absence de friabilité et de fissuration
5	résistance "FAIBLE"	- Forte adhérence - Infiltration profonde - Friabilité et / ou fissuration mineures
6	résistance "NULLE"	- Forte adhérence - Infiltration profonde - Friabilité et / ou fissuration majeures

Nous précisons ici la signification des termes utilisés dans la section "observations" du tableau 4.9

- Faible adhérence: La couche de métal recouvrant l'échantillon peut être enlevée en frottant avec les doigts.

- Forte adhérence: La couche de métal recouvrant l'échantillon ne peut pas être enlevée en frottant avec les doigts.
- Pas d'infiltration: Aucun signe d'infiltration n'est visible à l'oeil nu sur la section longitudinale de l'échantillon.
- Infiltration peu profonde: Des signes d'infiltration sont visibles à l'oeil nu sur la section longitudinale de l'échantillon mais leur profondeur moyenne est inférieure à 1 mm.
- Infiltration profonde: Des signes d'infiltration sont visibles à l'oeil nu sur la section longitudinale de l'échantillon et leur profondeur moyenne est supérieure à 1 mm.
- Pas de friabilité: La surface de la section longitudinale de l'échantillon est lisse et ne se désagrège pas lorsqu'on la frotte avec les doigts.
- Friabilité mineure: La surface de la section longitudinale de l'échantillon est rugueuse mais ne se désagrège pas lorsqu'on la frotte avec les doigts.
- Friabilité majeure: La surface de la section longitudinale de l'échantillon est rugueuse et se désagrège par endroits lorsqu'on la frotte avec les doigts.
- Pas de fissuration: Aucun signe de fissuration n'est visible à l'oeil nu, ni sur les faces extérieures, ni sur la section longitudinale des échantillons.
- Fissuration mineure: Des signes de fissuration sont visibles à l'oeil nu sur les faces extérieures et seulement à la périphérie de la section longitudinale des échantillons.

- **Fissuration majeure:** Des signes de fissuration sont visibles à l'oeil nu sur les faces extérieures et s'étendant jusqu'à l'axe de symétrie de la section longitudinale des échantillons.

IV.3 MESURES DE DENSITÉ ET DE POROSITÉ

La notation qui sera utilisée ici est celle de la norme ASTM C-373. Le terme "densité" se réfère au terme "Bulk density" de cette norme. Des mesures de densité ont été effectuées sur des parties d'échantillon utilisés dans les essais de corrosion ou sur des pièces élaborées en même temps. En comparant les valeurs obtenues avec celles publiées par le fabricant, on obtient une indication de la conformité du béton qui a été coulé. Des mesures de porosité ouverte ont aussi été effectuées. Ceci dans le but de pouvoir analyser l'influence de ce facteur dans nos essais de corrosion.

IV.3.1 PROCÉDURE

Les mesures ont été effectuées par la méthode Archimède. Les échantillons ont d'abord été saturés en eau en les immergeant dans une cloche sous vide pendant 20 minutes. Deux séries de mesures ont ensuite été effectuées: celle du poids des échantillon suspendus dans l'eau (S), puis celle de la masse des échantillon mouillé (M) directement sur la balance. Ensuite, les échantillons ont été séchés et la masse des échantillons secs a été mesurée.

Puisque la densité de l'eau égale à 1 g/cm^3 , les relations suivantes s'appliquent.

Le volume extérieur (V) en cm^3 , est calculé de la façon suivante:

$$V = M - S$$

Le volume de la porosité ouverte (V_{OP}) en cm^3 , est calculé par:

$$V_{OP} = M - D$$

Ainsi, la porosité (P) ouverte exprimée en % est calculée par :

$$P = (V_{OP} / V) \times 100$$

La densité en (B) en g / cm³ , est quant à elle calculée par:

$$B = D / V$$

IV.3.2 CALCUL DE L'INCERTITUDE

Les incertitudes sur les mesures de D, S et M ont été évaluées à $\pm 0,05$ pour D, $\pm 0,02$ pour S et $0,05$ pour M. La plus grande incertitude pour M vient du fait que pour l'obtenir, on doit essuyer l'échantillon de façon à ce qu'il n'y ait plus d'eau en surface sans retirer l'eau absorbée dans la porosité. La difficulté de cette opération augmente donc sensiblement l'incertitude sur cette mesure effectuée avec une balance précise à $\pm 0,01$ g. L'incertitude sur la mesure de la porosité ouverte (I_P) est donc calculée par

$$I_P = [(0,7/V) + (0,055 / V_{OP})] \times P$$

et l'incertitude sur la densité (I_B) est calculée par:

$$I_B = [(0,05 / D) + (0,07 / V)] \times B$$

V - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

V.1 ÉTUDE DES PARAMÈTRES FAVORISANT LE CORINDONAGE

V.1.1 ESSAIS D'IMMERSION PARTIELLE

Le profil thermique obtenu avec cette configuration est d'abord présenté, suivi des observations macroscopiques effectuées après les essais d'immersion partielle. L'interprétation qui s'en suit est surtout dans l'optique du développement d'un essai pouvant reproduire les phénomènes de corrosion associés au corindon que l'on retrouve à la ligne de métal des fours de maintien et de refonte de l'aluminium.

V.1.1.1 Profil thermique

Les mesures de température effectuées pour établir le profil thermique de l'essai de type immersion partielle sont représentées au graphique de la Figure 5.1. On note que la température dans le métal est partout inférieure à 900°C alors que dans l'atmosphère au dessus, la température passe de 950°C à 1 cm de la surface du liquide à 1100°C seulement 4 cm plus haut. Ce profil, avec des températures plus élevées dans l'atmosphère que dans le métal, correspond bien à celui retrouvé dans les fours réverbères de maintien et de refonte de l'aluminium. La température du métal mesurée ici n'est que légèrement supérieure à la température maximale du métal des fours industriels. Quant à la température de l'atmosphère, elle est tout-à-fait dans la gamme de température de l'atmosphère des fours de maintien (1050°C à 1200°C) et légèrement en dessous de celle des fours de refonte (1150°C à 1350°C).

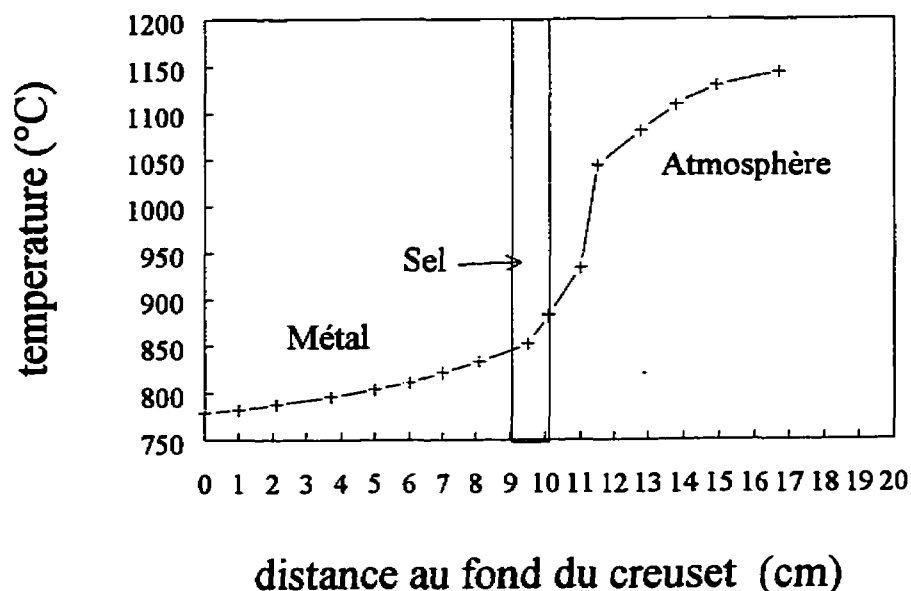


Figure 5.1 profil thermique obtenu pour l'essai de type immersion partielle.

V.1.1.2 Essais effectués avec des alliages contenant du zinc et du magnésium

Lors des essais # 4, 7, 8 et 11, on a observé que de grosses masses de corindon (de l'ordre 60 cm^3) se formaient rapidement aux dépens du bain métallique par oxydation de celui-ci. Ce corindon paraissait débordé du creuset (Figure 5.2). Ce phénomène étant hautement exothermique, on a pu déterminer le moment du début et de la fin de cette croissance de corindon grâce à l'enregistrement de la température en fonction du temps (Figures 5.3 à 5.6).



Figure 5.2 - Corindon formé lors de l'essai # 4.

Dans le cas de l'essai # 4, vingt heures après que le plateau de 1175°C ait été atteint, on observe une montée de la température de l'ordre de 100°C qui s'échelonne sur 7 heures suivie d'un retour à la normale en 2 heures (Figure 4). Le délai entre l'atteinte de la température nominale de l'essai et le moment où la température commence à grimper définit la période d'incubation. La période entre le moment où la température commence à grimper et celui où elle commence à chuter définit la période de croissance.

Cette augmentation de la température dans le four s'explique par deux faits:

- 1) Le four est équipé d'un système permettant de contrôler la puissance débitée par les éléments du four et non d'un contrôleur de température.
- 2) La réaction d'oxydation de l'aluminium est très exothermique. En effet, pour la réaction:



le ΔH à la température de 1000°C et à la pression de 1 atm est de - 833,2 k J/mol d'Al.

Pour obtenir une augmentation de la température de 100°C (autour de 1150°C), il faut augmenter la puissance aux éléments d'environ 7%. Considérant que la puissance maximum du four est de 3 000 W, ceci constitue une augmentation de puissance de 210 W. Prenons le cas de l'essai # 4, où la croissance s'est poursuivie pendant 7 heures. La quantité d'énergie requise pour générer une puissance de 210 W pendant 7 heures est de 5 292 000 Joules. Connaissant le ΔH de la réaction on calcule qu'un tel dégagement d'énergie serait générer par l'oxydation de 171g d'aluminium, formant ainsi 326 g d'alumine, ce qui est dans l'ordre de grandeur de nos observations. Ce calcul démontre que l'exothermicité de la réaction d'oxydation de l'aluminium peut avoir, dans le four, le même effet sur la température que d'augmenter la puissance aux éléments de 7%.

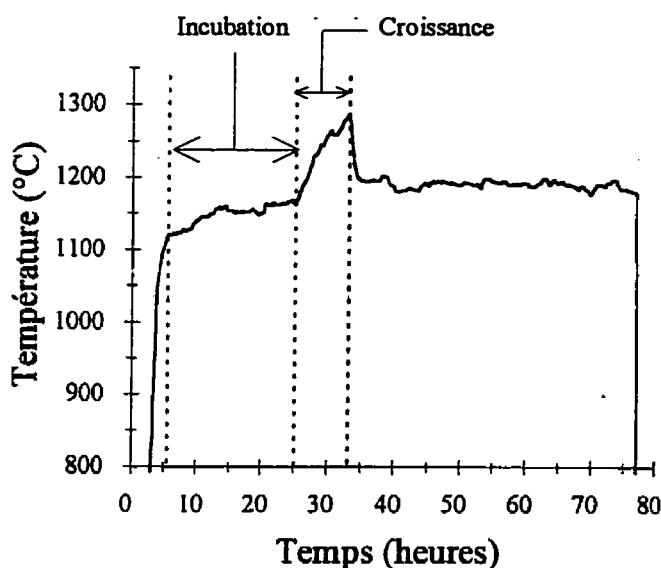


Figure 5.3 - Courbe de température enregistrée lors de l'essai # 4.

L'enregistrement de l'essai # 7 est un peu plus difficile à interpréter dû à l'absence d'un véritable plateau lors de la période d'incubation, mais il indique une période d'incubation d'environ 9 heures suivie d'une période de croissance de 8 heures menant encore, à une

augmentation de température d'environ 100°C (Figure 5.4). Les essais # 8 et 11 ont eu des périodes d'incubation de 13 heures (Figures 5.5 et 5.6). Ces deux essais ont été interrompus avant la fin de la croissance du corindon pour éviter que ce dernier ne vienne en contact avec les éléments du four, ce qui aurait pu les endommager. On a laissé cet essai se poursuivre pendant 25 heures dans le cas de l'essai # 8 et 30 heures dans le cas de l'essai # 11. Les périodes de croissance plus longues observées lors des essais # 8 et 11 viennent du fait que ces essais ont été réalisés avec des creusets de plus grands diamètres et contenant une plus grande quantité de métal liquide. Quant aux différentes longueurs des périodes d'incubation, elles peuvent être gouvernées par la germination, probablement hétérogène, des premiers cristaux d'oxydes formés.

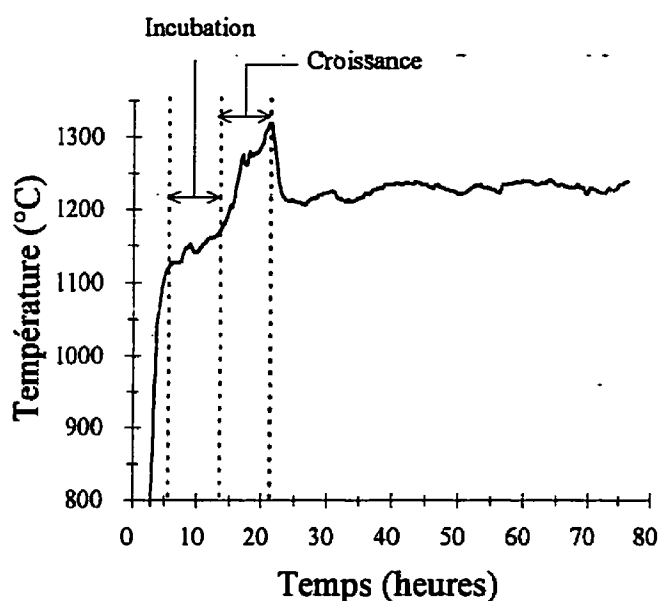


Figure 5.4 - Courbe de température enregistrée lors de l'essai # 7.

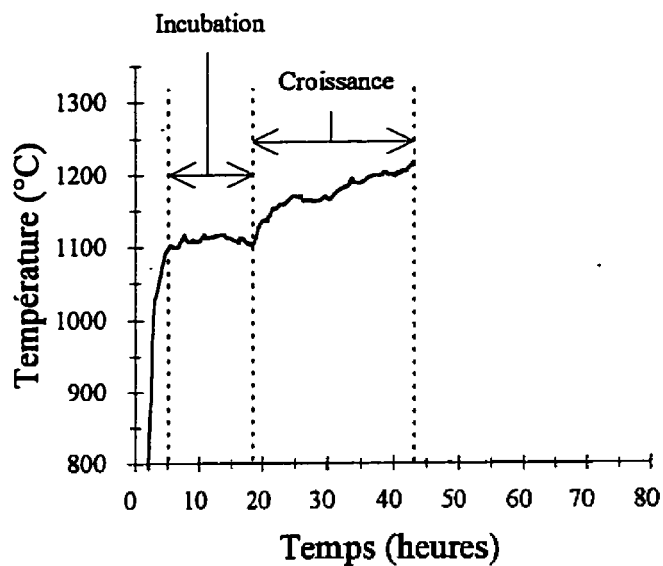


Figure 5.5 - Courbe de température enregistrée lors de l'essai # 8.

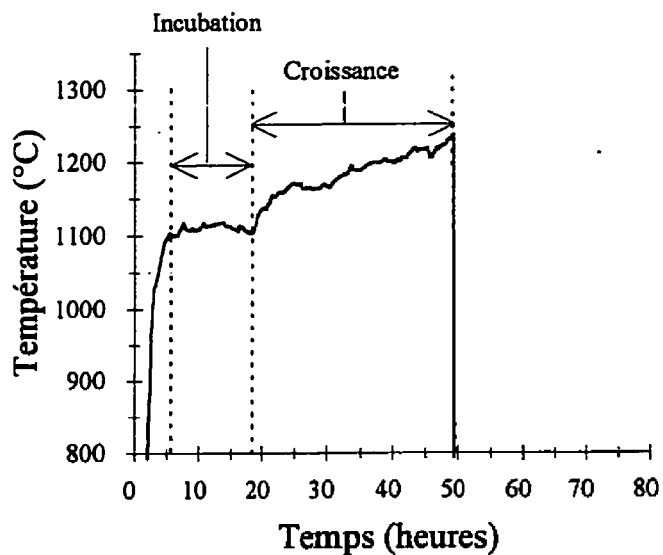


Figure 5.6 - Courbe de température enregistrée lors de l'essai # 11.

Dans le cas de l'essai 4, l'échantillon n'était pas resté à la verticale lors de l'essai et s'appuyait sur le bord du creuset (Fig. 5.2). Le corindon était surtout adhérent au creuset mais il était aussi relié à l'échantillon à l'endroit où celui-ci touchait le creuset. Comme on peut le voir sur la Figure 5.7, l'échantillon était corrodé en cet endroit. La Figure 5.8 montre que le reste de l'échantillon n'était pas corrodé.

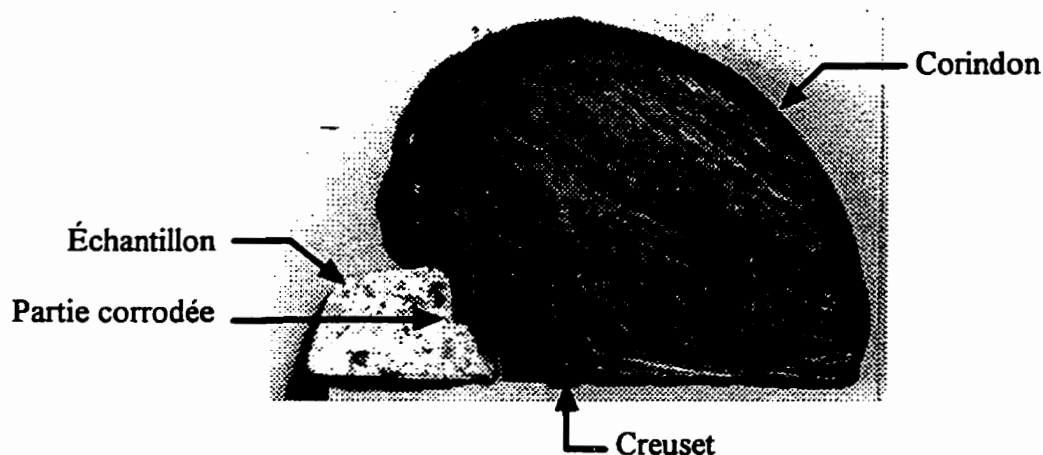


Figure 5.7 - Corrosion de l'échantillon au point de contact avec le corindon.

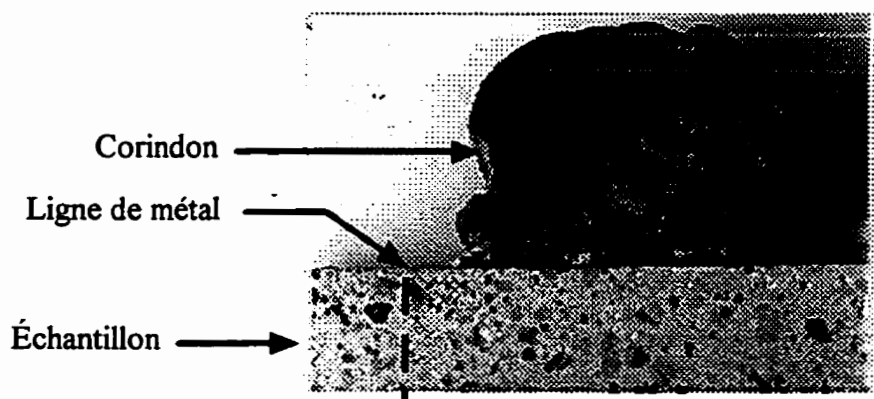


Figure 5.8 - Aspect général de l'échantillon après l'essai # 4.

Les échantillons des essais # 7, 8 et 11 n'ont pas été corrodés. L'observation du dessous du corindon de l'essai # 8 (Figure 5.9) nous permet de déterminer qu'il s'est formé

directement à partir du bain métallique et non pas à partir de l'échantillon réfractaire ou du creuset à la suite de la pénétration du métal dans ceux-ci. Lors de l'essai # 11, le creuset a été corrodé, surtout près de la ligne de métal (Figure 5.10).



Figure 5.9 - Dessous du corindon formé lors de l'essai # 8.

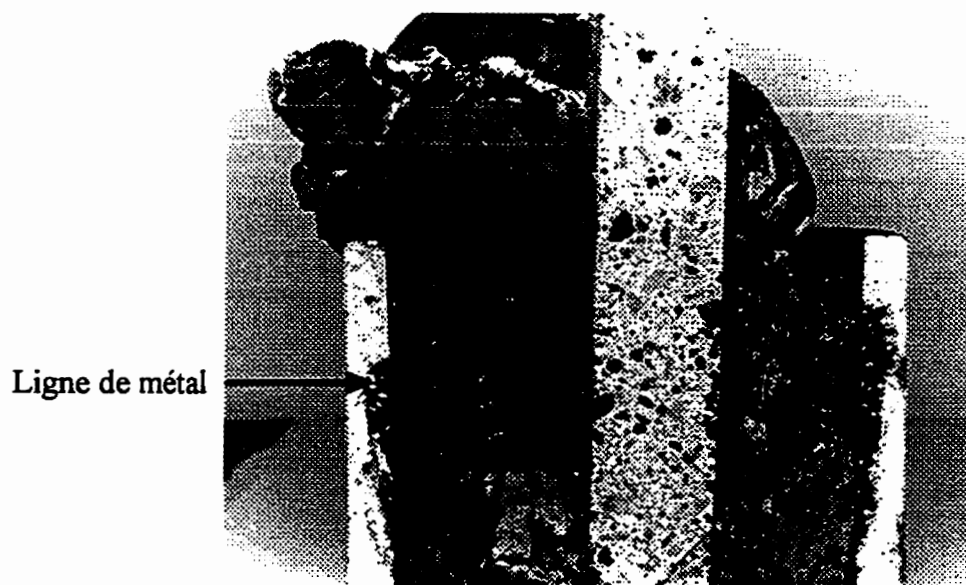


Figure 5.10 - Coupe longitudinale du creuset, de l'échantillon et du corindon de l'essai # 11.

V.1.1.3 Essais avec l'alliage à 5% de magnésium

À la fin de l'essai # 12, un petit « champignon » de corindon était observé émergeant du bain métallique et venant en contact avec l'échantillon réfractaire bien au dessus de la ligne de métal (Figure 5.11). À cet endroit, l'échantillon a été sérieusement corrodé (Figure 5.12). Aucun autre signe de corrosion n'a été observé sur l'échantillon. Ce résultat est important car il montre clairement que la croissance du corindon peut être initiée à la surface du métal liquide et se poursuivre ensuite au sein d'un matériau réfractaire, corrodant ainsi ce dernier.

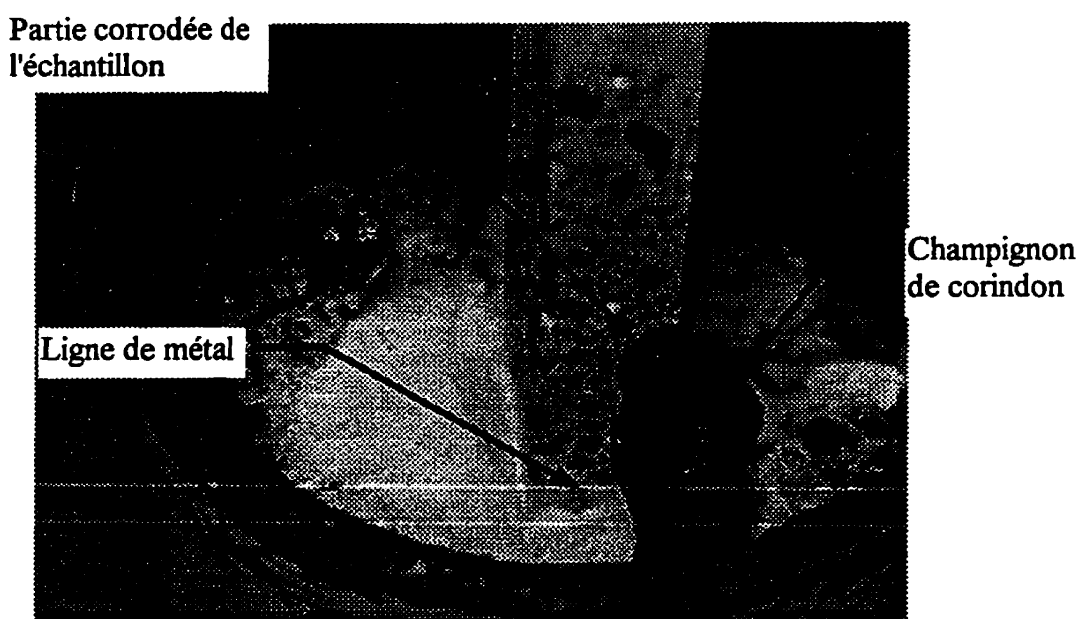


Figure 5.11 - Petit «champignon » de corindon formé lors de l'essai # 12.

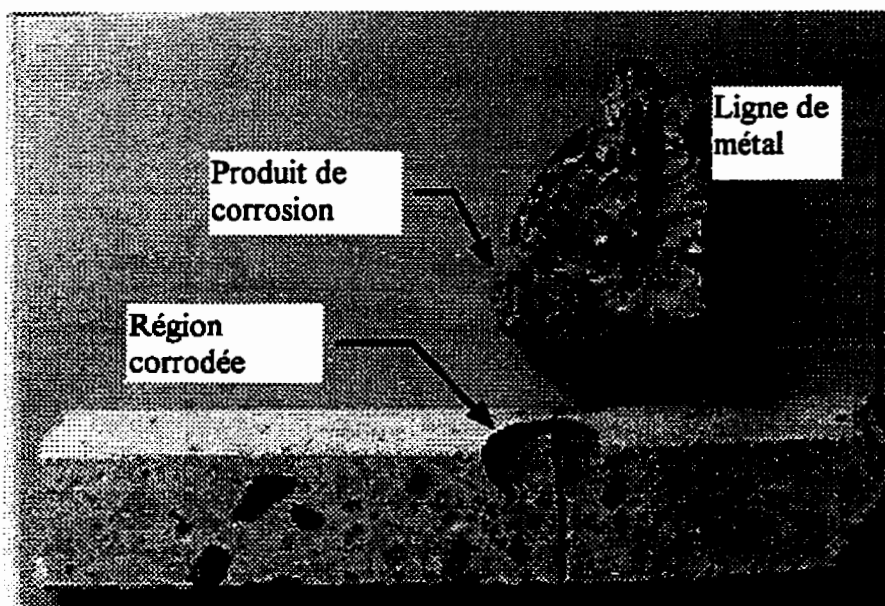


Figure 5.12 - Ampleur de la corrosion associée au " champignon " de corindon lors de l'essai # 12.

Lors des essais 6 et 9, aucun corindon ne s'est formé. Dans le cas de l'essai 9 (Figure 5.13), une certaine écume s'est formée à la surface du bain liquide et a adhéré au réfractaire. L'échantillon a été corrodé de façon importante, à un endroit situé bien en dessous de la ligne de métal. Près de cette dernière, l'échantillon n'a pas été corrodé. Dans le cas de l'essai 6, l'échantillon n'a pas du tout été corrodé et la surface du bain était occupée par la couche de sel liquide, simplement.

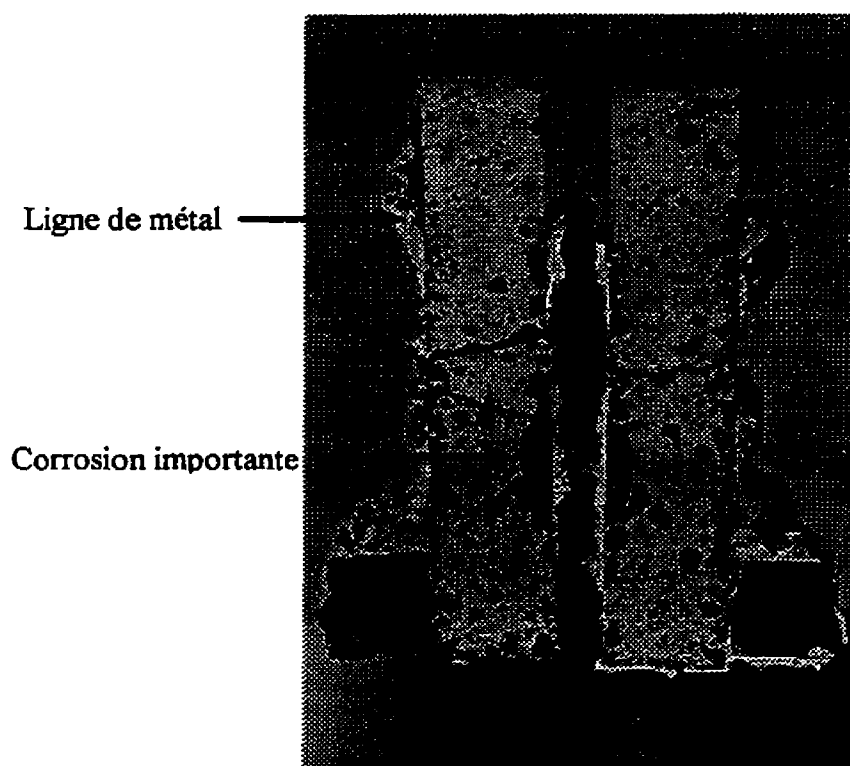


Figure 5.13 - Coupe longitudinale de l'échantillon et du support de l'essai # 9.

V.1.1.4 Interprétation de l'ensemble des résultats d'essais d'immersion partielle

L'utilisation pour la charge d'un alliage complexe comme le 7075 dans nos conditions de température et d'atmosphère, sans addition de sel ou avec une mince couche superficielle ($\cong 1$ mm) de mélange 50 % p/p $MgCl_2$, 50 % p/p KCl , conduit à la croissance rapide d'un composite métal / oxyde. Cette croissance consomme la quasi totalité du bain métallique en moins de 24 heures. Le produit d'oxydation ainsi formé ne semble pas avoir tendance à adhérer aux échantillons. Ceci ne favorise pas la corrosion du réfractaire et n'est donc pas souhaitable pour un essai de corrosion. Un alliage à 5 % p/p Mg et 5% p/p Zn conduit au même problème.

L'influence de la présence d'un mélange à 50% de $MgCl_2$, 50% KCl (en poids) peut être déduite de nos résultats. Le fait qu'aucune croissance de corindon ne se soit produite lors de l'essai # 6 indique qu'une épaisseur de 10 mm de ce mélange inhibe la réaction d'oxydation de l'aluminium par l'oxygène de l'air ambiant. Une telle couche serait imperméable à l'oxygène de l'air et protégerait le bain contre l'oxydation. Bien que ce type de mélange de sels soit utilisé dans les fours de maintien et de refonte de l'aluminium, une telle condition n'est pas souhaitable dans le cas d'un essai visant reproduire les phénomènes se produisant dans la zone de corindonage. Ceci fait en sorte que, dans nos essais de laboratoire, l'interface triple, réfractaire - métal liquide - atmosphère, ne soit pas réalisée; alors que dans les fours industriels, l'agitation qui règne à certains moments empêche ces flux de protection de jouer leur rôle aussi parfaitement.

Par contre, les périodes d'incubation relativement courtes observées lors des essais 7 et 8 semblent indiquer que la présence de ces sels, mais en quantité insuffisante pour former une couche protectrice, peut en fait accélérer l'initiation de la croissance de corindon.

Le résultat de l'essai # 9 indique que l'utilisation pour la charge d'un alliage à 5% p/p Mg (sans autres éléments d'alliage), peut provoquer la corrosion de notre réfractaire et n'est pas sujet à l'oxydation rapide des alliages de type Al-Mg-Zn. Par contre, cette corrosion n'a pas eu lieu à la ligne de métal, mais bien au dessous. Ceci indique que les phénomènes associés à la zone de corindonage ne sont pas présents en ce cas ci.

Lors de l'essai # 12, l'addition d'une quantité de cryolithe équivalent à 0,5% du poids de métal à la surface de la charge semble avoir donné lieu aux phénomènes associés à la zone de corindonage. En effet, la présence au dessus de la ligne de métal d'un oxyde dont la cinétique de croissance apparaît de l'ordre de quelques mm d'épaisseur / jour et qui au contact de l'échantillon réfractaire provoque la corrosion de celui-ci, s'apparente tout à fait à la croissance de corindon observée sur les murs latéraux au dans la zone de corindonage des fours de maintien et de refonte de l'aluminium.

Malgré trois tentatives, ce résultat n'a pas pu être reproduit. Une cause possible nous est apparue plus tard, après certains essais de type creuset. Lors de l'essai # 12, la couche d'oxydes se formant lors de la montée initiale en température a probablement été brisée pour, par exemple, vérifier si la charge était fondue. Malheureusement, aucune note n'aurait été prise à ce moment, de sorte que nous ne pouvons certifier que cette opération a bel et bien été effectuée. L'importance d'une telle opération ne nous étant apparue que plus tard, elle n'a donc pas été effectuée lors des essais subséquents visant à reproduire les résultats de l'essai # 12.

V.1.2 ESSAIS CREUSETS FOUR MOUFLE

Ces essais avaient pour but d'étudier l'influence de la composition de l'alliage utilisé pour la charge, de l'addition de cryolithe et de l'atmosphère environnant sur la corrosion du réfractaire.

Le seul essai qui a conduit à une corrosion profonde sur une surface importante du réfractaire a été celui effectué sous air, avec un alliage d'aluminium à 5% p/p de magnésium additionné de cryolithe (essai # 16-2 Tableau 4.4). Dans ce cas, à la ligne de métal, la profondeur de corrosion était de 7 à 10 mm sur deux tiers de la périphérie et de 2 mm sur le reste (Figure 5.14). Dans les mêmes conditions, lorsque l'alliage E, plus complexe, a été utilisé, on a observé une corrosion uniforme profonde de 2 mm sur toute la surface du réfractaire exposée au métal, et une petite région corrodée jusqu'à une profondeur de 7 mm. Cette région située près de la ligne de métal s'étend sur un sixième de la périphérie (Figure 5.15). Lorsque l'aluminium non allié a été utilisé, la corrosion se limitait aux agrégats situés près de la surface exposée au métal. La Figure 5.16 montre le résultat de l'essai # 18-1 effectué sous atmosphère d'azote et la Figure 5.17 montre le résultat de l'essai # 20-2 effectué avec l'air comme atmosphère mais sans cryolithe.



Figure 5.14 - Coupe transversale de l'échantillon de l'essai # 16-2.

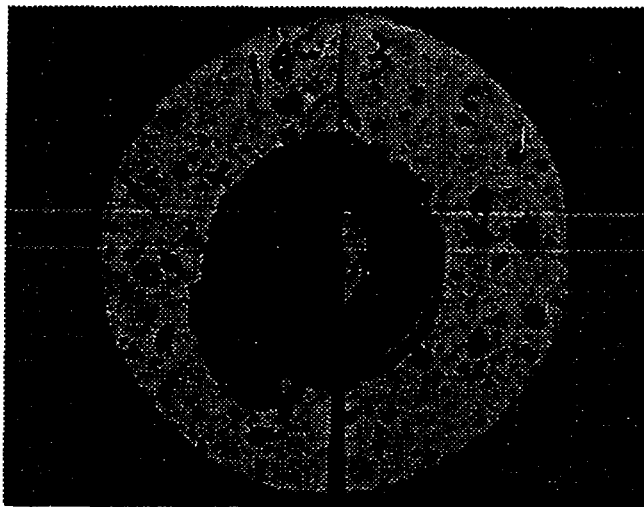


Figure 5.15 - Coupe transversale de l'échantillon de l'essai 16-3.



Figure 5.16 - Coupe longitudinale de l'échantillon de l'essai # 18-1 effectué avec cryolithe sous atmosphère d'azote.



Figure 5.17 - Coupe longitudinale de l'échantillon de l'essai # 20-2 effectué sans cryolithe sous air ambiant.

Ces résultats indiquent que l'utilisation d'un alliage à 5% p/p de magnésium additionné de cryolithe comme charge lors d'un essai de corrosion effectué dans l'air à 1000°C produit

des conditions suffisamment agressives pour corroder le réfractaire # 1. L'ajout de faible quantités d'autres éléments d'alliage ne semble pas augmenter l'agressivité de la charge. L'utilisation d'aluminium pur additionné de cryolithe n'apparaît pas adéquat ni l'utilisation d'un alliage à 5% p/p de Mg sans addition de cryolithe. La suppression de l'oxygène dans l'atmosphère environnante empêche la corrosion, même lorsque le magnésium et la cryolithe font partie de la charge.

V.1.3 ESSAIS CREUSET EFFECTUÉS DANS LE MONTAGE À GRADIENT THERMIQUE

V.1.3.1 Profil thermique

La Figure 5.18 indique les mesures de températures effectuées pour déterminer le profil thermique de l'essai de type creuset dans le montage à gradient thermique. Notons d'abord que la température du métal liquide est inférieure à 900°C sauf très près de la surface. Cette température est supérieure à ce qui est observé généralement dans les fours de maintien et de refonte. Ceci est normal pour un essai de laboratoire où l'on désire accélérer certains phénomènes dont notamment ceux reliés à la corrosion. Par contre, il ne faut pas s'éloigner des conditions réels d'utilisation des réfractaires au point où des phénomènes absents ou marginaux dans ces conditions deviennent dominants en laboratoire. À cet égard, notre température de métal peut être considérée comme raisonnable et est tout à fait comparable à celle de plusieurs autres essais répertoriés au chapitre III.

Considérons maintenant la température mesurée dans l'atmosphère et sur le réfractaire au dessus de la ligne de métal. Celles-ci sont respectivement de 1100 et 1160°C. Ceci est tout à fait dans la gamme des températures maximales rencontrées par les réfractaires situés au dessus de la ligne de métal dans les fours de maintien de l'aluminium.

Une caractéristique intéressante des essais de type creuset est le profil de température obtenu au travers de l'échantillon. En effet, la présence d'un gradient de température entre

une face chaude, en contact avec le métal et une face extérieure plus froide est une condition rencontrée dans les fours. Cette condition est dans une certaine mesure reproduite avec la présente configuration, mais pas dans l'essai d'immersion partielle traité précédemment ni dans aucun autre essai répertorié dans la littérature.

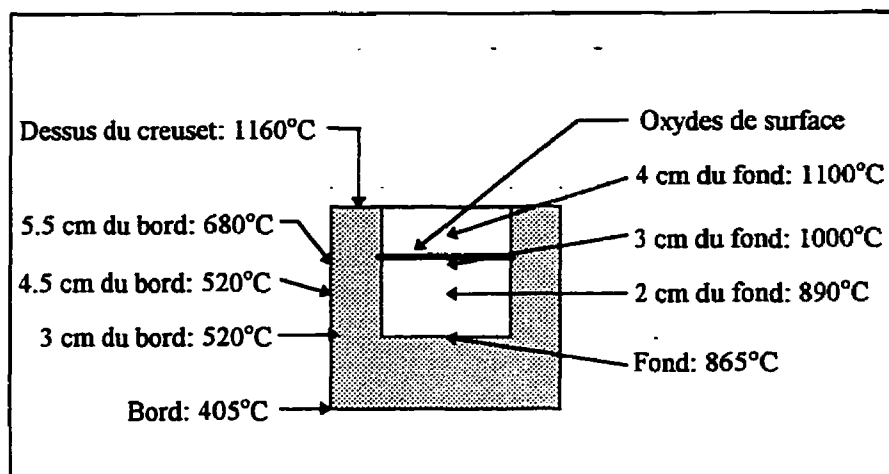


Figure 5.18 - Températures mesurées lors d'un essai de type creuset.

V.1.3.2 Influence de la cryolithe et du bris de la surface

C'est lors de l'essai # 22, alors que la charge contenait de la cryolithe que la couche superficielle d'oxydes a été brisée par la gaine du thermocouple utilisé pour évaluer le profil thermique de l'essai. Les Figures 5.19 et 5.20 montrent deux régions corrodées situées au dessus de la ligne de métal. La région A, est reliée à un "champignon", tandis que la région B, est reliée à une mince couche d'oxydes.



Figure 5.19 - Deux régions corrodées visibles au dessus du creuset

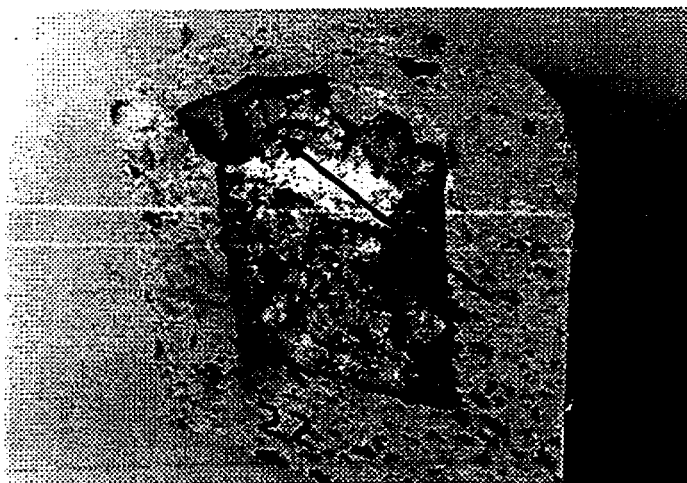


Figure 5.20 - Mince couche d'oxyde reliée à une région corrodée.

La Figure 5.21 montre que lors de l'essai # 23, seulement les agrégats en contact avec l'alliage ont été corrodés. On y voit aussi un début de croissance de champignon mais qui est resté principalement métallique, c'est-à-dire qu'il y a eu formation d'une bulle de métal qui a été oxydée seulement en surface.



Figure 5.21 - Essai # 23 montrant un début de croissance de champignon.

Lors de l'essai # 24, effectué avec 2 g de cryolithe, un petit champignon s'est formé dès qu'un petit trou a été percé dans la couche superficielle d'oxydes par la tige d'acier. C'est pourquoi nous n'avons pas brisé davantage la couche d'oxydes. La Figure 5.22 montre ce petit champignon près de la paroi de l'échantillon à la sortie du four avant que l'on prélève l'échantillon de métal pour analyse chimique. Le champignon n'était que faiblement adhérent à l'échantillon qui n'était pas corrodé à la ligne de métal. Sous la ligne de métal, on observe à la Figure 5.23, la corrosion habituelle des agrégats.

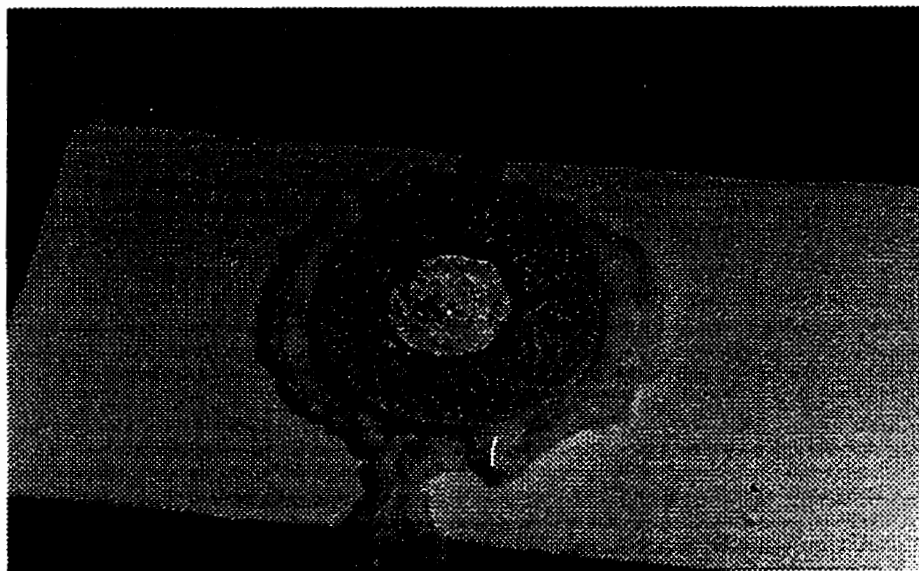


Figure 5.22 - Petit champignon observé à la sortie du four de l'essai # 24.

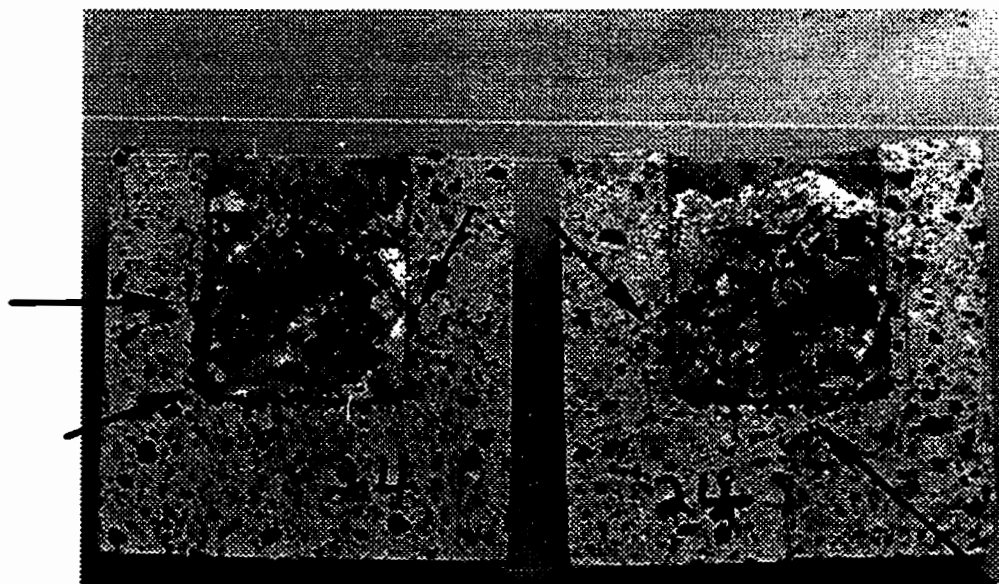


Figure 5.23 - Essai # 24, corrosion des agrégats sous la ligne de métal.

Lors de l'essai # 25 qui contenait 0,5 g de cryolithe, peu de temps après que la couche d'oxydes ait été brisée, durant le premier jour de l'essai, un petit "champignon" est apparu près du bord de l'échantillon-creuset. Le jour suivant, ce "champignon" avait grossi et un autre était apparu au centre du creuset. Au troisième jour, le premier champignon avait encore grossi quoique légèrement. Le champignon n'a pas sensiblement grossi entre le troisième et le quatrième jour. Par contre, à l'endroit du champignon, on pouvait nettement voir la corrosion de l'échantillon sur une profondeur de 7 mm (Figure 5.24).



Figure 5.24 - Essai # 25, champignon en contact avec région corrodée.

Dans le cas où la charge ne contenait pas de cryolithe, et où la surface a été brisée (essai # 26), aucun champignon ne s'est formé et la corrosion était limitée aux agrégats (Figure 5. 25).

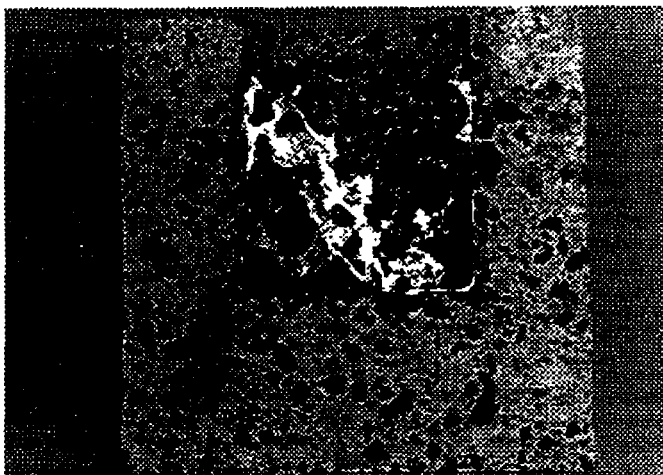


Figure 5.25 - Essai # 26, corrosion limitée aux agrégats.

La Figure 5.26 montre la corrosion généralisée de l'échantillon lors de l'essai # 33. Le champignon qui s'est formé est constitué d'un coeur d'apparence métallique d'environ 8 mm d'épaisseur recouvert d'une couche d'oxyde de 2 mm d'épaisseur. Vis-à-vis du champignon, au dessus de la ligne de métal, la corrosion est plus profonde que sous la ligne de métal et que sur le coté opposé au dessus et au dessous de la ligne de métal.

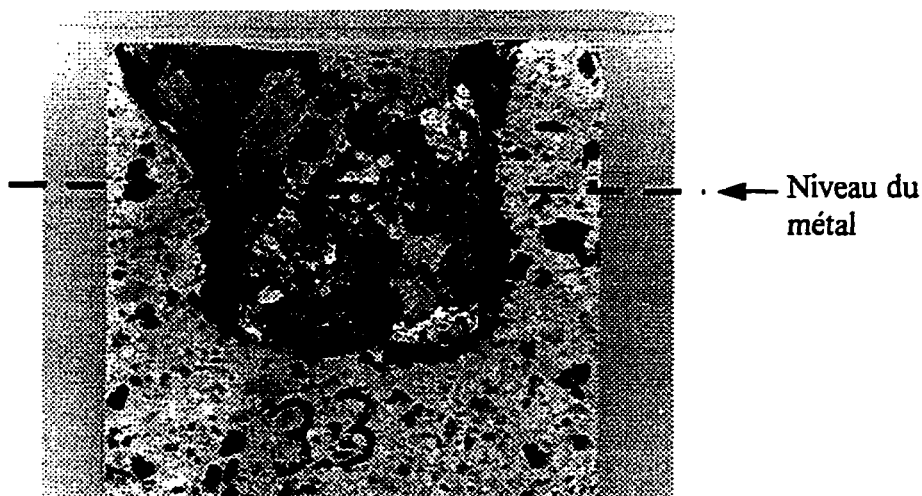


Figure 5.26 - Essai # 33, corrosion généralisée mais plus importante au dessus de la ligne de métal.

V.1.4 PARAMÈTRES CHOISIS POUR L'ESSAI EGTC

Les résultats obtenus dans le montage à gradient thermique indiquent que la corrosion associée à la croissance de corindon qui a lieu dans les fours de maintien et de refonte de l'aluminium peut être reproduite dans un essai de type creuset en utilisant pour la charge 90 g d'un alliage à 5% p/p de Mg additionné de 0,5 g de cryolithe et en brisant la couche d'oxyde primaire au moment où la température nominale de 1175°C est atteinte et aussi 16 heures plus tard. Ce sont donc ces paramètres que nous avons choisis avec une durée de 4 jours.

La combinaison d'un alliage à 5% p/p de Mg avec addition de cryolithe a été choisie de préférence aux autres combinaisons d'alliage et de sel parce que c'est avec cette dernière que l'on a observé la formation de corindon à la surface du métal et venant ensuite causer le corindonage de l'échantillon réfractaire. De plus, l'utilisation d'un sel fluoré comme la cryolithe est représentative de la situation dans les fours de recyclage de canettes, un endroit où le problème de corindonage des réfractaires est particulièrement important.

La configuration de type creuset a été préférée à celle de type immersion partielle pour les raisons suivantes. Lors des essais d'immersion partielle, on a souvent remarqué que le creuset était corrodés alors que l'échantillon demeurait intact ou presque. En général, on a observé que la croissance du corindon s'effectuait à partir de la surface du métal vers le creuset et dépassant ensuite à l'extérieur de celui-ci. Ceci ne favorise pas la corrosion de l'échantillon dans le cas de l'essai d'immersion partielle, où l'échantillon est placé au centre du creuset. En revanche, la configuration de type creuset apparaît idéale puisque dans ce cas, l'échantillon entoure le métal et se trouve sur le chemin privilégié de la croissance du corindon.

La direction de croissance du corindon telle qu'illustré à la Figure 5.27 peut s'expliquer de la façon suivante. La réaction produisant cette croissance est l'oxydation de l'aluminium. L'alimentation en oxygène étant en provenance de l'extérieur, la cinétique de croissance est favorisée dans cette direction. S'ensuit la croissance du corindon débutant à la surface du bain métallique vers le haut et l'extérieur du creuset. La Figure 5.27 illustre ce phénomène.

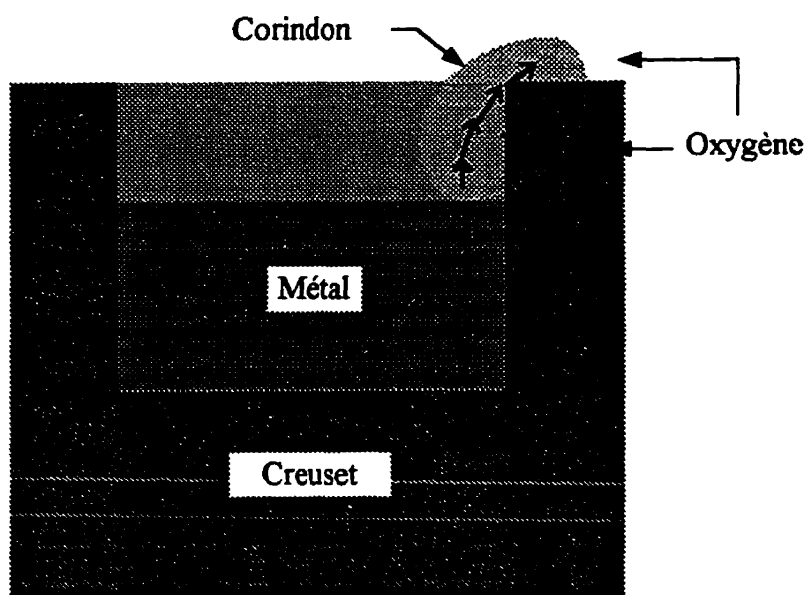


Figure 5.27 - Schéma montrant la croissance du corindon vers l'oxygène.

La nécessité de briser la couche d'oxydes primaires vient probablement de ce que cette couche, s'étant formée en partie lorsque le métal était encore à l'état solide, empêche le mélange de la cryolithe au métal liquide. Le rôle de la cryolithe serait de fournir du sodium. Ainsi, au lieu du système Al - Mg - O on doit considérer le système Al - Mg - Na - O. La présence du sodium peut modifier la nature des oxydes se formant. L'alumine-

Béta par exemple pourrait se former au lieu du corindon de façon à ce qu'aucune couche passive ne se forme [34]. Ainsi, le processus d'oxydation peut se poursuivre.

Une autre hypothèse concernant l'effet du sodium serait à l'effet que sa présence en solution dans l'alliage d'aluminium pourrait modifier la tension superficielle de ce dernier, modifiant ainsi les conditions de mouillage entre le métal liquide et l'oxyde solide formé.

V.2 UTILISATION ET ÉVALUATION DE L'ESSAI EGTC

V.2.1 RÉSULTATS OBTENUS AVEC DES MATÉRIAUX COMMERCIAUX

Les Figures 5.28 à 5.33 montrent les résultats des essais effectués sur les matériaux # 2 à 6.

Lors de l'essai avec le matériau # 2, deux champignons du même genre que celui de l'essai # 33 effectué dans les mêmes conditions avec le matériau # 1 se sont formés. La partie oxydée du champignon est cependant plus importante ici par rapport à la partie métallique (voir Figure 5.28 a). Chacun de ces champignons est relié et cohérent avec une région corrodée de façon importante située au dessus de la ligne de métal. On peut remarquer des fissures à l'interface entre la partie corrodée et la partie saine du réfractaire (Figure 5.28 b). La cohésion entre ces deux parties est en fait très faible.

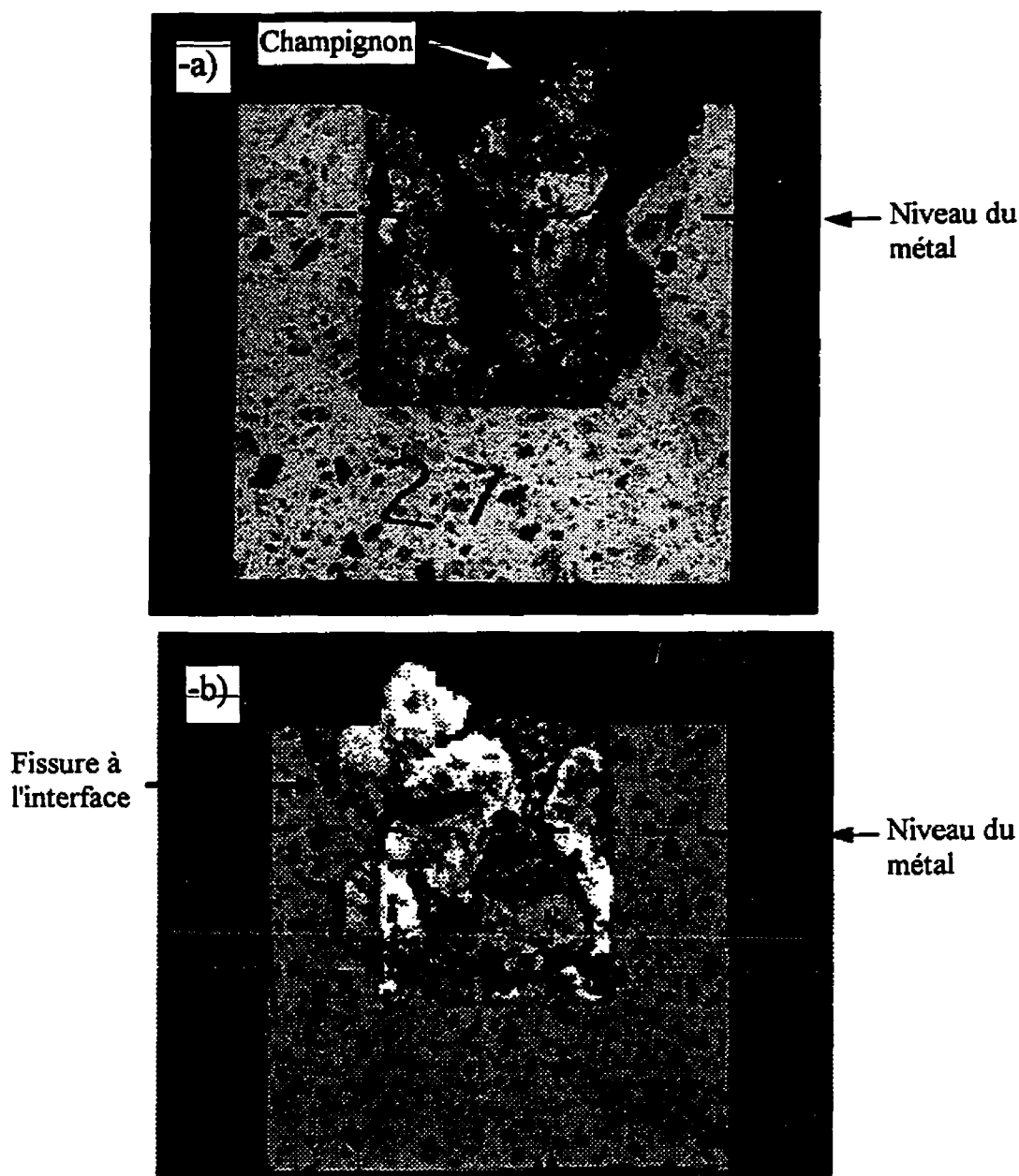


Figure 5.28 a et b - Essai # 27, matériau 2, coupes longitudinales.

Les champignons qui se sont formés lors de l'essai avec le matériau # 3 sont différents de ceux observés auparavant. L'un d'entre eux est constitué d'une mince couche d'oxyde formant une coquille vide. L'autre est constitué d'une bulle de métal recouverte d'une mince couche d'oxyde dont l'épaisseur a été visuellement évaluée à moins de 0,5mm.

Aucun signe d'infiltration n'est visible. Le métal et les oxydes qui sont demeurés dans le creuset peuvent être retirés presque complètement à l'aide d'un tournevis plat.

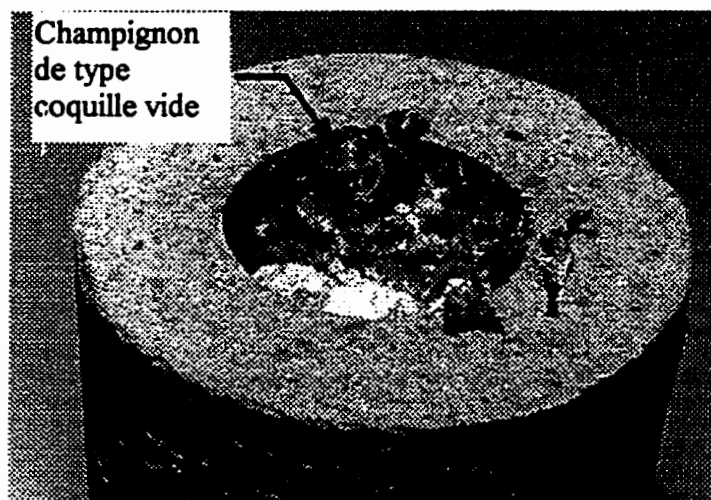


Figure 5.29 - Essai # 31, matériau 3, dessus du creuset.

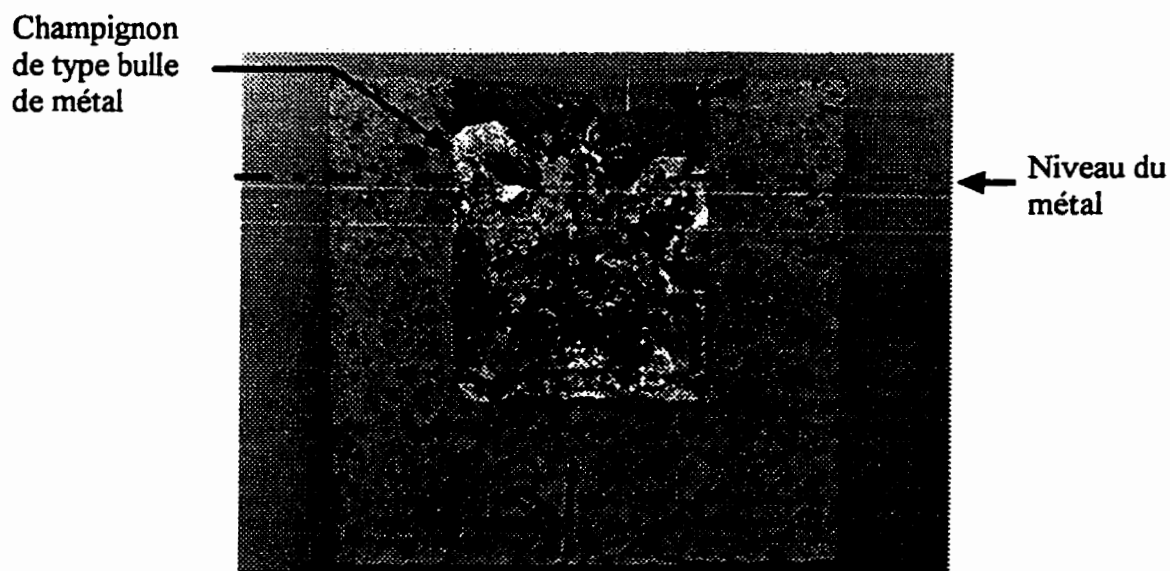


Figure 5.30 - Essai # 31, matériau 3, coupe longitudinale.

Lors de l'essai avec le matériau # 4, il y a eu formation de champignons semblables à ceux qui se sont formés lors des essais avec les matériaux # 1 et 2. Les signes d'infiltration adjacents aux champignons ont une profondeur moyenne inférieure à 2 mm. Aucun signe de fissuration n'est apparent.

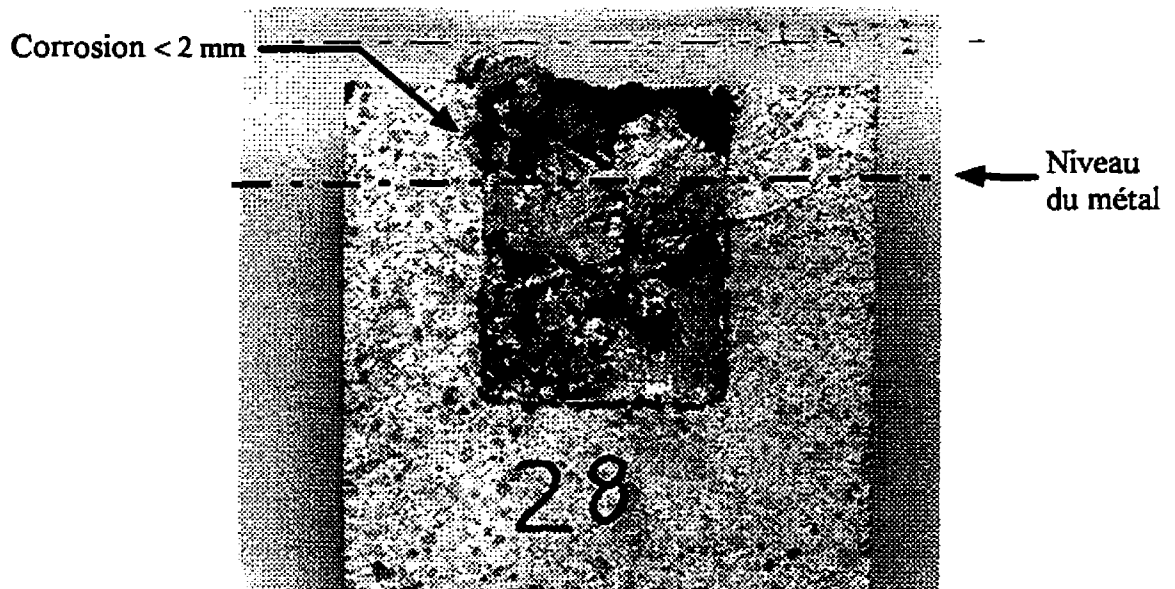


Figure 5.31 - Essai # 28, matériau 4, coupe longitudinale.

On peut voir sur la Figure 5.32 que lors de l'essai avec le matériau #5, un tout petit champignon s'est formé cohérent avec une zone infiltrée profonde de 4 mm. Du côté gauche, la zone infiltrée, profonde de 12 mm est en contact avec du métal. Cette infiltration peut être attribuée à un phénomène de mouillage dû au bris de la couche d'oxydes dans cette région et à la présence de cryolithe. Sur la surface exposée à l'air de la zone infiltrée, s'est formée une couche d'oxyde épaisse d'environ ½ mm. Aucun signe de fissuration n'est apparent.

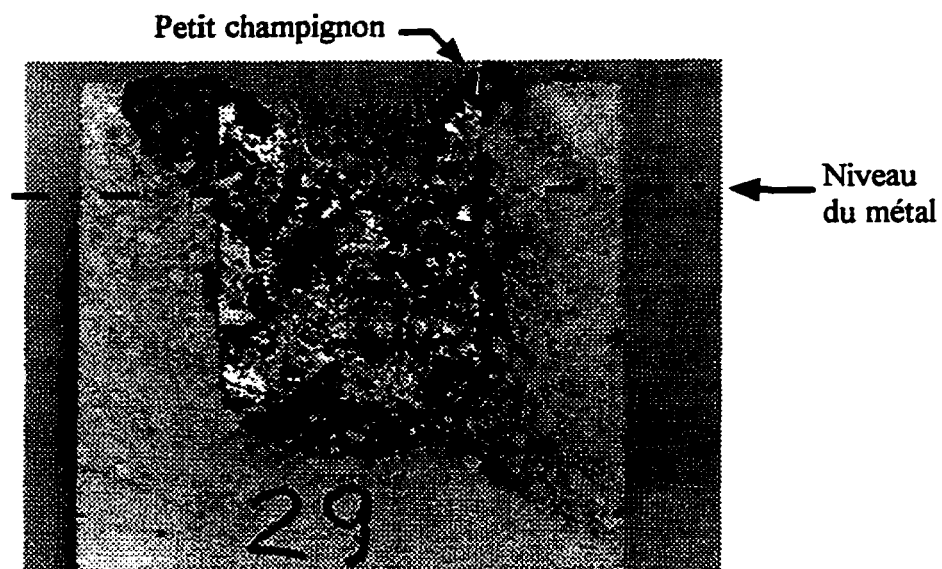


Figure 5.32 - Essai # 29, matériau 5, coupe longitudinale.

Le résultat de l'essai avec le matériau 6 est assez semblable à celui de l'essai avec le matériau 3. On observe un champignon de type "coquille vide" et deux de type "bulle de métal". En plus, on observe de minces plages d'oxydes mélangés avec le métal. Aucun signe d'infiltration n'est visible. Le métal et les oxydes qui sont demeurés dans le creuset peuvent être partiellement retirés à l'aide d'un tournevis plat.

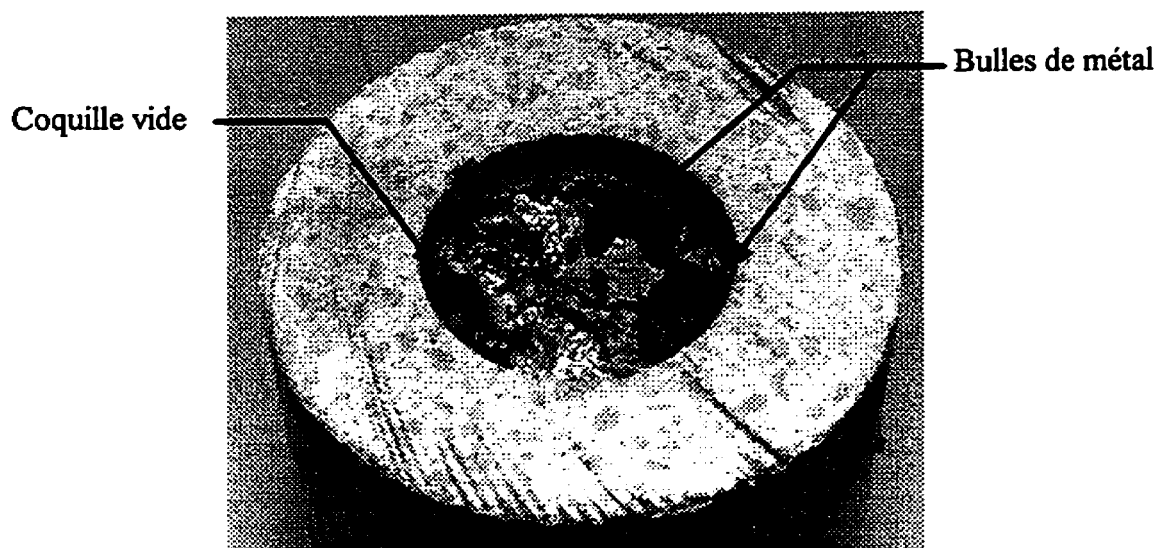


Figure 5.33 - Essai # 32 matériau 6, dessus du creuset.

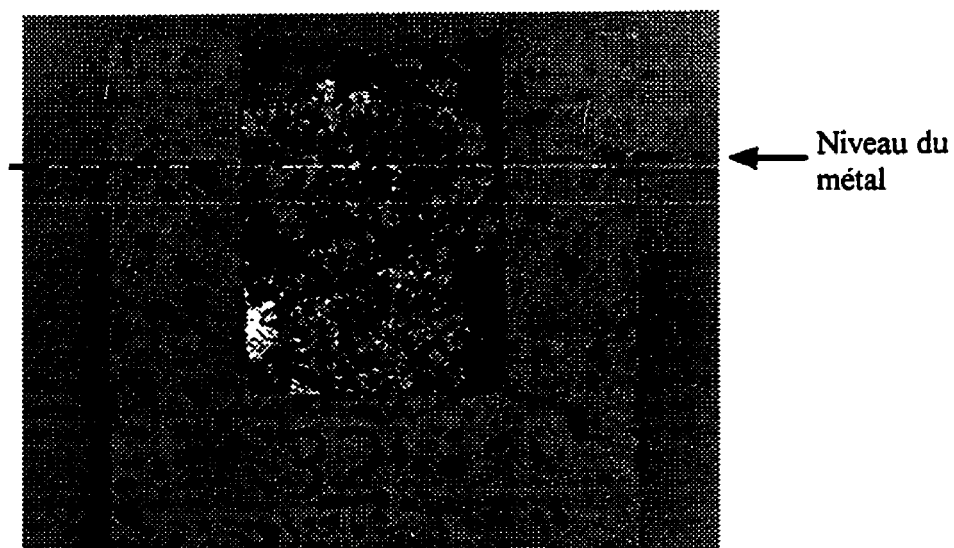


Figure 5.34 - Essai # 32, matériau 6 coupe longitudinale.

V.2.2 CRITÈRES DE CLASSIFICATION DE L'ESSAI EGTC

Suite à ces observations, et en s'inspirant des critères de classification de l'essai Alcan, On peut énoncer les critères de classification de l'essai EGTC.

Tableau 5.1 - Critères de classification de l'essai EGTC.

Cote	Catégorie	Observations à et / ou au dessus de la ligne de métal
1	"BONNE" résistance	- Faible adhérence - Pas d'infiltration - Absence de friabilité et de fissuration
2	résistance "BONNE À MOYENNE"	- Forte adhérence - Pas d'infiltration - Absence de friabilité et de fissuration
3	résistance "MOYENNE"	- Forte adhérence - Infiltration peu profonde - Absence de friabilité et de fissuration
4	résistance "MOYENNE À FAIBLE"	- Forte adhérence - Infiltration profonde - Absence de friabilité et de fissuration
5	résistance "FAIBLE"	- Forte adhérence - Infiltration profonde - Friabilité et / ou fissuration mineures
6	résistance "NULLE"	- Forte adhérence - Infiltration profonde - Friabilité et / ou fissuration majeures

On retrouve dans les paragraphes suivants la signification contextuelle des "observations" du Tableau 5.1.

- Faible adhérence: Le métal et les oxydes qui sont demeurés dans le creuset peuvent être retirés complètement à la main une fois que le creuset a été coupé longitudinalement.
- Forte adhérence: Le métal et les oxydes qui sont demeurés dans le creuset ne peuvent pas être retirés à la main une fois que le creuset a été coupé longitudinalement
- Pas d'infiltration: Aucun signe d'infiltration n'est visible à l'oeil nu sur la section longitudinale de l'échantillon.
- Infiltration peu profonde: Des signes d'infiltration sont visibles à l'oeil nu sur la section longitudinale de l'échantillon mais leur profondeur maximum est inférieure à 2 mm.
- Infiltration profonde: Des signes d'infiltration sont visibles à l'oeil nu sur la section longitudinale de l'échantillon et leur profondeur maximum est supérieure à 2 mm.
- Absence de friabilité: La surface de la section longitudinale de l'échantillon est lisse et ne se désagrège pas lorsqu'on la frotte avec les doigts.
- Friabilité mineure: La surface de la section longitudinale de l'échantillon est rugueuse mais ne se désagrège pas lorsqu'on la frotte avec les doigts.

- **Friabilité majeure:** La surface de la section longitudinale de l'échantillon est rugueuse et se désagrège par endroits lorsqu'on la frotte avec les doigts.
- **Pas de fissuration:** Aucun signe de fissuration n'est visible à l'oeil nu sur la section longitudinale des échantillons.
- **Fissuration mineure:** Des signes de fissurations sont visibles à l'oeil à l'interface entre la partie infiltrée et la partie saine de l'échantillon.
- **Fissuration majeure:** la fissuration reliée à l'infiltration amène le creuset à se disloquer.

Selon cette classification, les cotes attribuées aux différents matériaux commerciaux suite à nos essais sont indiquées au Tableau 5.2.

Tableau 5.2 - cotes obtenues par les matériaux commerciaux dans l'essai EGTC.

Matériau #	1	2	3	4	5	6
Essai #	33	27	31	28	29	32
Cote	5	5	2	3	4	2

V.2.3 RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES MATÉRIAUX EXPÉRIMENTAUX

Les Figures 5.35 à 5.41 montrent les résultats obtenus avec les matériaux # 7 à 11. Dans le cas du matériau 7 (Figure 5.35), les champignons étaient constitués de bulles de métal recouvertes d'une mince couche d'oxydes. On voit qu'il n'y a pas d'infiltration dans la partie du creuset située au dessus de la ligne de métal. Selon nos critères, l'infiltration profonde observée exclusivement sous la ligne de métal n'influence pas la cote attribuée au matériau.



Figure 5.35 - Essai # 30, matériau 7, coupe longitudinale.

Le champignon obtenu lors de l'essai avec le matériau # 8, mis en forme par un procédé spécial, est du type coquille vide. Il n'y a aucun signe d'infiltration (voir Figure 5.36) mais il y a forte adhérence du métal et des oxydes.

Lors de l'essai avec le matériau # 9, contenant un agent antimouillant, il y a eu formation d'un champignon de type coquille vide, pas d'infiltration et une forte adhérence (Figures 5.37 et 5.38).

La Figure 5.39 montre le résultat de l'essai avec le matériau 10 qui contient environ 5% p/p de MgO. Tout comme pour le matériau 7, l'infiltration a eu lieu exclusivement sous la ligne de métal. L'adhérence du métal et des oxydes au creuset est forte.

La Figure 5.41 montre que lors de l'essai avec le matériau 11, il n'y a pas eu d'infiltration. Encore ici, l'adhérence était forte.

À la fin des essais # 39, 40 et 43; une certaine quantité de poudre blanche a pu être recueillie. L'analyse par diffraction-X (XRD) de la poudre de l'essai # 40 a révélé la présence des composés suivants: Al_2O_3 corindon, MgO periclase, MgAl_2O_4 spinelle, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ alumine-béta et/ou $\text{NaAl}_7\text{O}_{11}$ oxyde d'aluminium et de sodium.

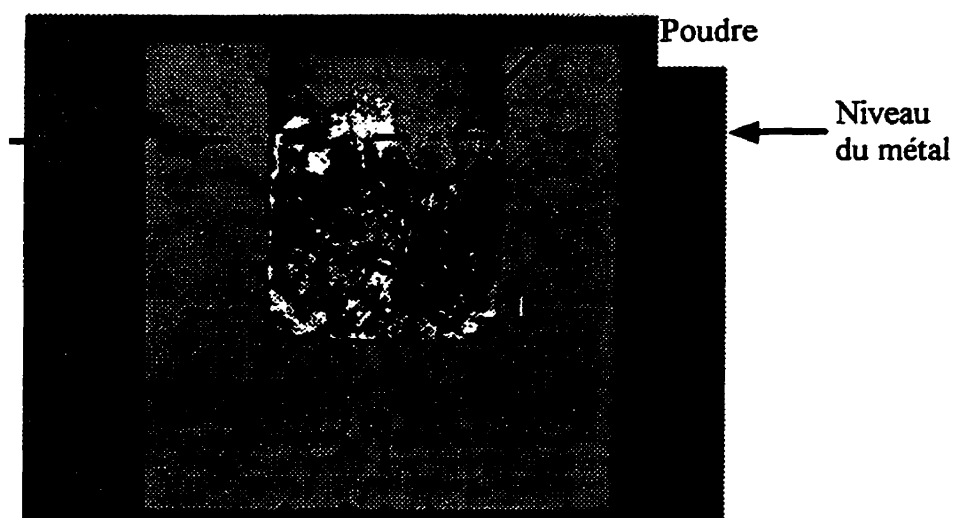


Figure 5.36 - Essai # 39 , matériau 8, coupe longitudinale.

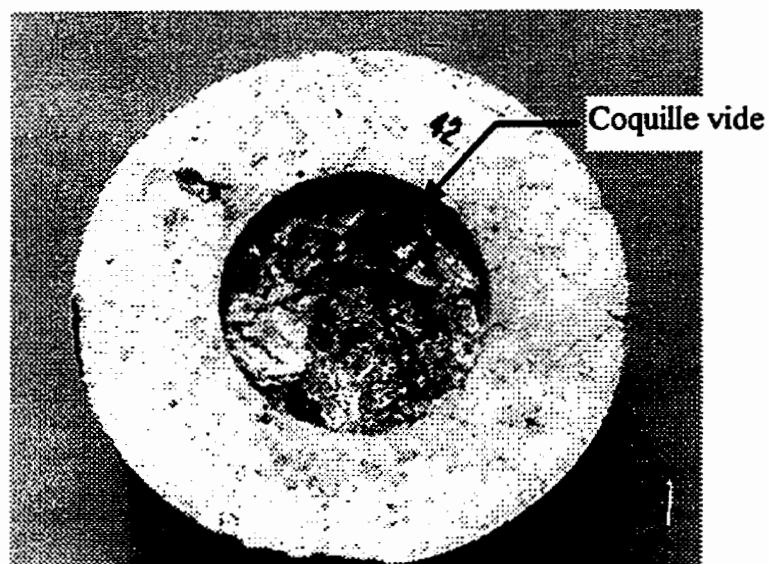


Figure 5.37, Essai # 42, matériau 9, dessus du creuset.

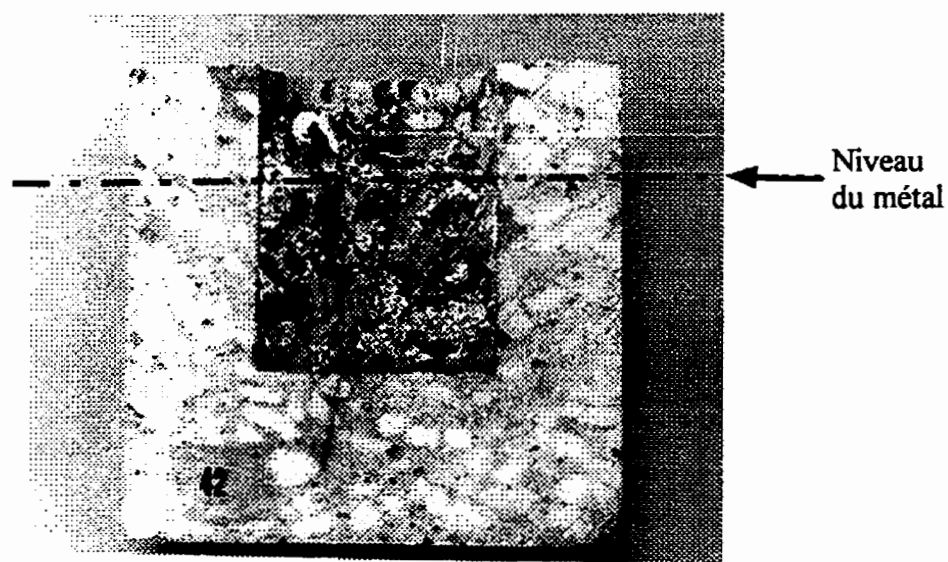


Figure 5.38 - Essai # 42, matériau # 9, coupe longitudinale.

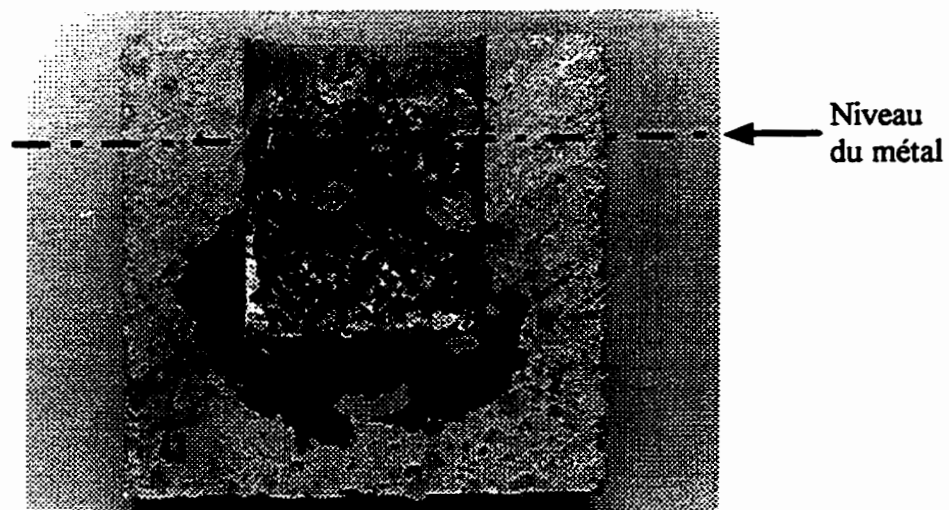


Figure 5.39 - Essai # 43, matériau 10, coupe longitudinale.

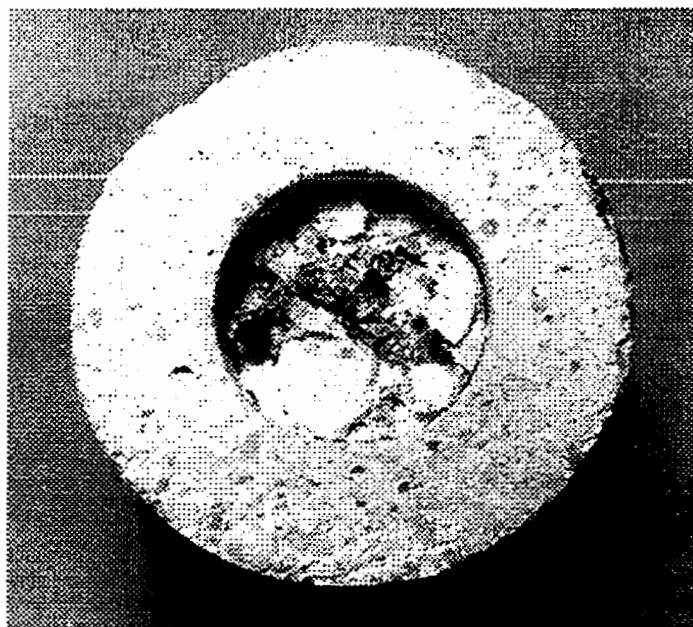


Figure 5.40 - Essai # 43, matériau 10, dessus du creuset.



Figure 5.41 - Essai # 40, Matériau 11 coupe longitudinale.

Suite à ces observations et selon nos critères de classification, les cotes attribuées aux différents matériaux expérimentaux sont indiquées au Tableau 5.3.

Tableau 5.3 - Cotes attribuées aux matériaux expérimentaux dans l'essai EGTC.

Matériau #	7	8	9	10	11
Essai #	30	39	42	43	40
Cote	2	2	2	2	2

V.2.4 PÉNÉTRATION SOUS LA LIGNE DE MÉTAL DANS L'ESSAI EGTC

L'essai EGTC a été conçu pour mettre en évidence les phénomènes se produisant à l'interface triple métal - réfractaire - atmosphère. Les conditions sous la ligne de métal dans cet essai étaient, a priori, jugées peu sévères étant donné la perte relativement rapide du magnésium, par évaporation, et la température modérée du métal liquide. La pénétration sous la ligne de métal observée suite aux essais avec les matériaux # 7 et 10, présentés à la

section précédente, indiquent cependant une condition qui peut être sévère pour certains matériaux.

Étant donné que l'extérieur du creuset est exposé à l'air libre, il apparaît évident que le rôle de l'oxygène qui peut migrer jusqu'à l'interface avec le métal liquide est prédominant. Cet effet sera d'autant plus important que la porosité du matériau sera favorable au passage de l'oxygène.

Pour tenir compte de ce phénomène, il convient d'attribuer une cote correspondant aux observations de la section des échantillons située sous la ligne de métal. Cette cote sera attribuée selon les critères de l'essai EGTC mais appliqués au dessous de la ligne de métal. La raison de ce choix vient du fait que les critères de l'essai EGTC sont mieux adaptés à la configuration d'échantillon de type creuset que les critères de l'essai d'immersion Alcan. Dans le cas des matériaux # 7 et 10, la cote pour la partie submergée dans l'essai EGTC est 4. On retrouvera donc à la section 5.11, intitulée: "Analyse globale des résultats", aux Tableaux 5.8 et 5.9 qui résument les résultats des essais, deux cotes pour l'essai EGTC: l'une correspondant aux observations relevées près de la ligne de métal et l'autre correspondant à celles relevées sur les parties submergées des échantillons.

V.2.5 AJOUT DE SILICE

La Figure 5.42 montre le résultat de l'essai # 38 pour lequel on a ajouté à la charge 1 g de SiO_2 sous forme de poudre. Rappelons que le but de cette addition était de vérifier si une telle addition aurait pour effet de favoriser la formation de champignons de corindon lors des essais.

La différence observée entre le résultat de cet essai et ceux des essais # 31 et 37 effectués avec le même matériau est en ce qui a trait à l'adhérence du métal et des oxydes restant dans le creuset après l'essai. Dans ces deux derniers cas, l'adhérence était forte alors que

dans le cas présent, l'adhérence est faible. Pour le reste, les trois résultats sont semblables. L'ajout de silice à la charge n'a pas entraîné la formation de champignons semblables à ceux observés avec les matériaux # 1, 2 et 4.

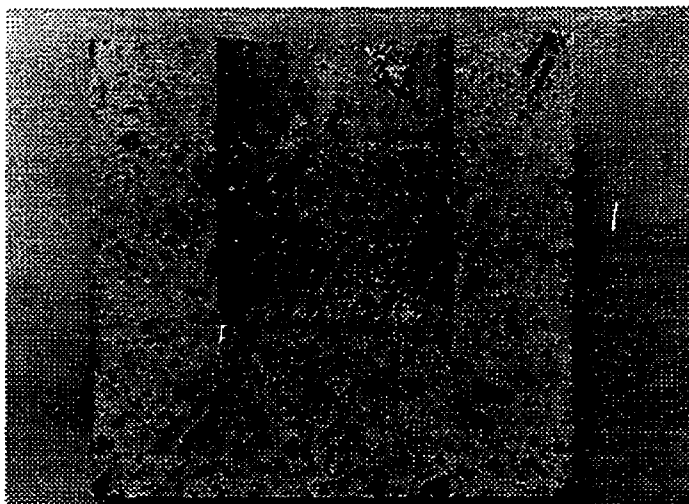


Figure 5.42 - Essai avec ajout de silice sur le matériau 3, coupe longitudinale.

V.2.6 RÉSULTAT DE L'ESSAI SANS GRADIENT THERMIQUE

La Figure 5.43 montre le résultat de l'essai effectué avec l'échantillon placé complètement dans le four à 1175 °C. Cet essai a été réalisé avec le matériau # 2. Si l'on compare avec l'essai # 27 on trouvera que du point de vue de la formation de champignons et de la corrosion au dessus de la ligne de métal les deux résultats sont semblables. Par contre, en ce qui a trait à la corrosion sous la ligne de métal, on remarquera que dans le cas de l'essai sans gradient thermique la corrosion est plus importante. En fait, la corrosion au fond de l'échantillon semble avoir été favorisée par rapport à la corrosion au dessus de la ligne de métal. Cette situation n'est pas souhaitable dans notre essai qui vise à mettre en évidence les phénomènes se produisant près de la ligne de métal et particulièrement au dessus de celle-ci.

De plus, le fait de chauffer le métal liquide à 1175°C induit une condition excessivement sévère qui pourrait mener à déclasser un matériau réfractaire adéquat pour être utilisé à la zone de corindonage. En effet, la pénétration par un métal chaud suivi de la formation de corindon selon le modèle de Davis [20] pourrait entraîner une cote de 5 alors qu'avec une température de métal plus réaliste, la cote pourrait être de 3 ou 2.

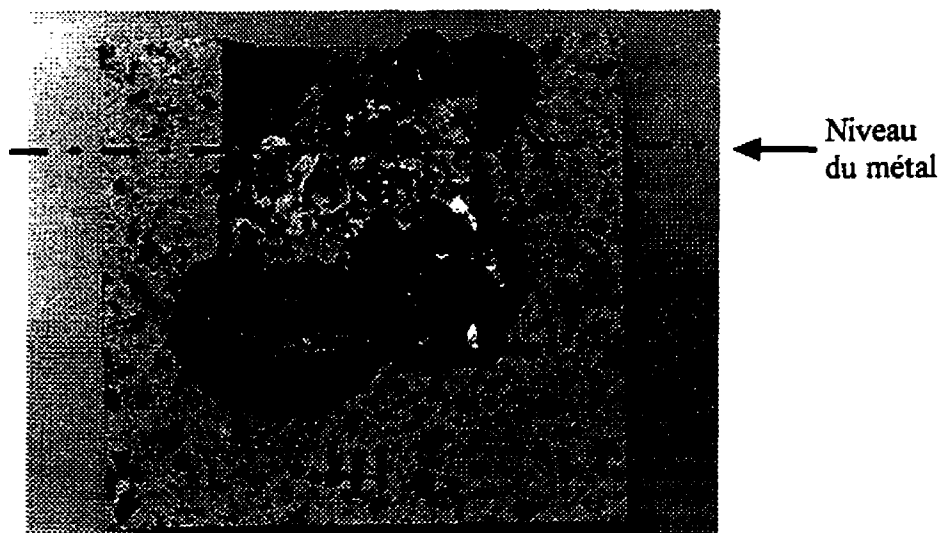


Figure 5.43 - Essai sans gradient thermique sur le matériau 2, coupe longitudinale.

V.2.7 RÉPÉTABILITÉ ET VALIDITÉ DE L'ESSAI EGTC

Les Figures 5.44, 5.45 et 5.46 montrent les résultats des essais # 34, 35 et 36 effectués avec le matériau # 1 selon la même procédure que l'essai # 33. Le résultat de l'essai # 34 est très semblable à celui de l'essai # 33. Les résultats des essais # 35 et 36 qui sont semblables entre eux sont cependant sensiblement différents des résultats des deux essais précédents. Selon nos critères, le matériau # 1 recevrait la cote 5 suite aux essais # 33 et 34 et la cote 4 suite aux essais # 35 et 36.

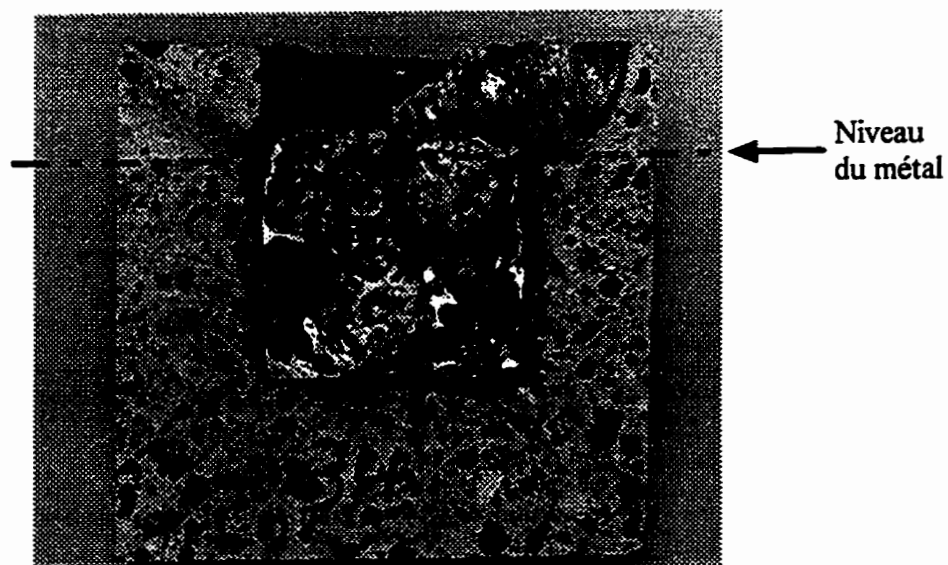


Figure 5.44 - Essai # 34, matériau 1 répété, coupe longitudinale.

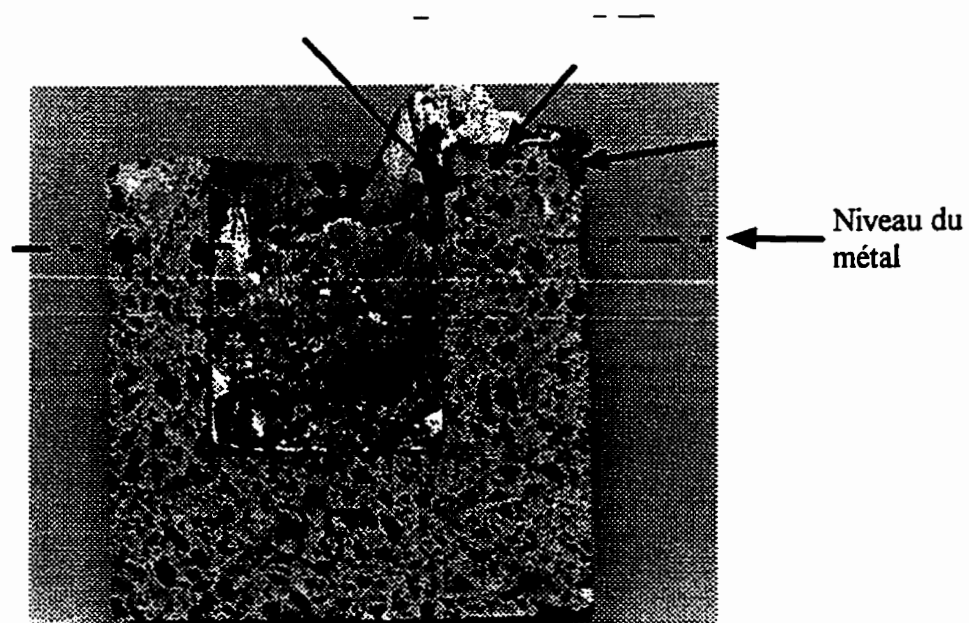


Figure 5.45 Essai # 35, matériau 1 répété, coupe longitudinale.

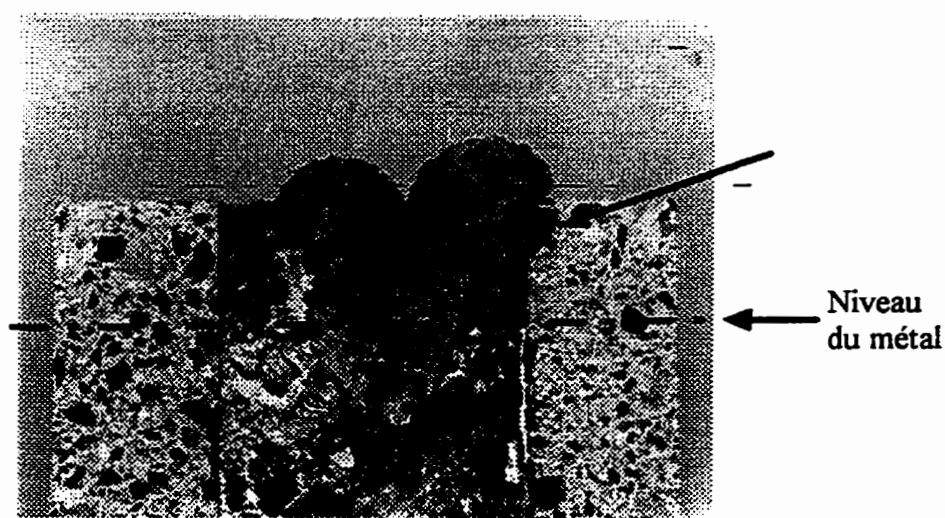


Figure 5.46 - Essai # 36, matériau 2 répété, coupe longitudinale.

La Figure 5.47 montre le résultat de l'essai # 37 qui a été effectué avec le matériau # 3 tout comme l'essai # 31. Les deux résultats sont semblables, la cote 2 est attribuée dans les deux cas.

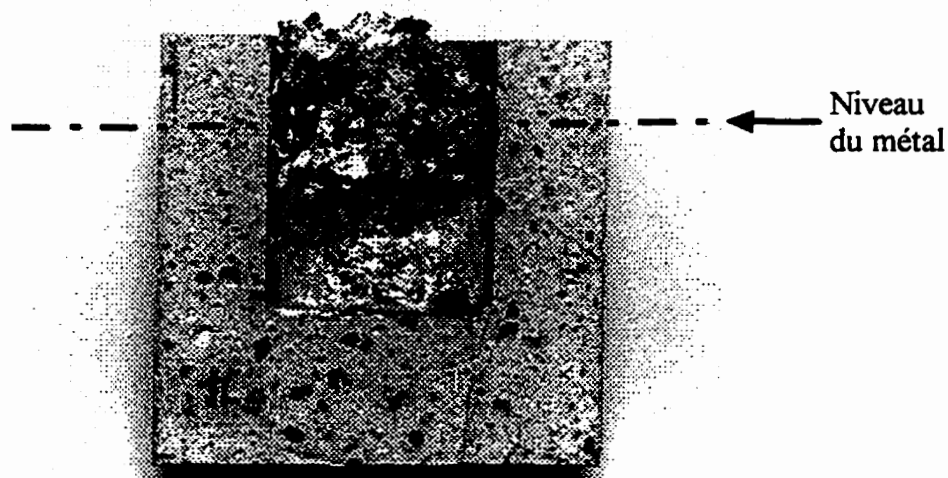


Figure 5.47 - Essai # 37, matériau 3 répété, coupe longitudinale.

On constate que pour deux échantillons de bétons élaborés ensemble, les résultats dans l'essai EGTC sont semblables. Une variation sensible des résultats a cependant été observée lorsque des échantillons provenant de lots différents du matériau # 1 ont été testés. Cette variation est surtout attribuée à la ségrégation des particules de différentes tailles lors de la préparation des bétons plutôt qu'à l'essai lui-même. La proportion de fines peut avoir varier sensiblement d'un lot d'échantillon produit à l'autre. Considérant que la différence de cote est seulement de 1 entre les deux lots, et prenant en compte les autres résultats obtenus avec ce matériau durant le développement de l'essai (Essai # 22 et 25) et la cohérence de l'ensemble de nos résultats avec d'autres matériaux, l'essai de corrosion tel que développé est fiable et significatif.

De plus les résultats des présents travaux confirment, ceux obtenus par Davis [20] et Vezza [35] dans la mesure où eux aussi font état d'une bonne résistance au corindonnage de certains matériaux à base de zircon et d'autres à 98 % d'alumine et d'une faible résistance dans le cas des aluminosilicates contenant de la silice libre dans la matrice.

V.3 ANALYSE CHIMIQUE DU MÉTAL RÉSIDUEL DANS LES ESSAIS EGTC

Le Tableau 5.4 fournit les résultats de l'analyse chimique effectuée sur les échantillons de métal prélevés à la fin des essais de type creuset. On y retrouve aussi l'analyse du métal de base utilisé pour les essais. Dans ce tableau et dans l'interprétation qui suit, toutes les teneurs sont exprimées en % poids.

Tableau 5.4 - Résultats d'analyse chimique.

		% Fe	% Mg	% Si	% Ti	% Zr
Avant les essais		0,011	4,69	0,06	0,001	0,000
Matériau	Après l'essai #					
1	22	0.150	0.070	1.080	0.038	0.007
1	23	0.190	0.040	2.070	0.110	0.015
1	24	0.180	0.010	1.490	0.060	0.019
1	25	0.200	0.120	2.690	0.100	0.016
1	26	0.220	1.330	3.720	0.130	0.019
1	33	0.370	0.025	8.260	0.200	0.190
1	34	0.200	0.070	3.530	0.085	0.040
1	35	0.180	0.360	1.470	0.025	0.007
1	36	0.180	0.390	1.590	0.028	0.007
2	27	0.150	0.050	1.730	0.013	0.001
2	41	0.240	0.090	3.100	0.140	0.007
3	31	0.120	0.021	0.063	0.002	0.001
3	37	0.150	0.037	0.091	0.002	0.000
3	38	0.140	2.700	0.150	0.001	0.000
4	28	0.230	0.500	0.480	0.030	0.003
5	29	0.140	0.080	1.230	0.003	0.001
6	32	0.110	0.080	0.080	0.002	0.026
7	30	0.120	0.044	0.064	0.002	0.000
8	39	0.140	0.050	0.070	0.002	0.000
9	42	0.140	0.040	0.070	0.002	0.000
10	43	0.130	0.040	0.070	0.002	0.001
11	40	0.130	0.180	1.160	0.002	0.001

La teneur en silicium dans le métal suite à un essai de type creuset est souvent utilisé pour caractériser la résistance à la corrosion [28]. Ici on étudie les teneurs en Si, Fe, Ti et Zr en relation avec la corrosion des matériaux, mais aussi en relation avec leur teneur en oxyde de ces mêmes métaux.

V.3.1 LE MAGNÉSIUM

Les teneurs en Mg dans le métal, suite à nos essais, varient de 0,01 à 2,7 %. Une baisse de la teneur en magnésium due à l'évaporation était prévisible étant donné la tension de vapeur élevée de ce métal (point d'ébullition = 1097°C) à la température de l'essai. La variation obtenue dans nos résultats peut s'expliquer en fonction de la formation ou non d'une couche continue d'oxydes solides empêchant l'évaporation. En effet, les valeurs plus élevées ont été obtenues dans deux essais particuliers avec des conditions autres que celles de l'essai standardisé. La teneur de 2,7 % a été enregistrée suite à l'essai # 38 où l'on avait ajouté de la silice à la charge tandis que la teneur de 1,3 % a été enregistrée suite à l'essai # 26 effectué sans cryolithe. L'absence de cryolithe a sans doute permis la formation d'une couche protectrice. Par ailleurs, même en présence de cryolithe, la formation de la couche d'oxydes en surface impliquant la réduction de la silice par l'aluminium a pu donner lieu à une couche continue et protectrice.

À l'autre extrémité, la plus basse teneur en Mg est celle de l'essai # 24 effectué avec 2 g de cryolithe plutôt que 0,5 g dans l'essai standardisé. À la fin de cet essai, la surface du métal était recouverte d'un poudre blanche (voir section V.2.3). Sous cette forme les oxydes formés n'offrait pas de résistance à l'évaporation du magnésium.

On remarque aussi des teneurs en Mg résiduel relativement élevé (0,36 à 0,50 %) lors des essais # 28, 35 et 36. Ces trois essais ont aussi en commun le fait d'avoir produit des champignons fortement oxydés avec des échantillons peu corrodés. Ces cas représentent la situation intermédiaire où la surface était, en partie, recouverte par les champignons de

corindon. Les teneurs modérées de magnésium s'expliqueraient ici par une surface d'évaporation moindre.

Notons cependant qu'il est possible que d'autres phénomènes soient à l'origine de la variation de la teneurs en magnésium résiduel dans nos essais étant donné la forte réactivité chimique de ce métal.

V.3.2 LE SILICIUM

La teneur en Si suite aux essais avec les matériaux # 7, 8, 9 et 10 est inférieure ou égale à 0,07 %. Ceci constitue une augmentation négligeable par rapport à la composition initiale du métal qui est de 0,06 %. Ceci était à prévoir puisque ces matériaux ne contiennent que 0,2 % de SiO_2 . Le résultat de 0,08 % obtenu par le matériau # 6 est concordant avec la bonne cote obtenue par ce matériau malgré sa teneur en SiO_2 de 34% qui inclue environ 10% de SiO_2 libre, c'est-à-dire non associée au ZrO_2 , sous forme de zircon, ni à l' Al_2O_3 sous forme de mullite.

Dans le cas du matériau # 3, les teneurs en Si mesurées suite aux essais # 31 et 37 reflètent aussi la bonne performance du matériau dans l'essai. La valeur plus élevée associée à l'essai # 38 vient certainement de la réduction de la silice ajoutée à la charge pour cet essai seulement.

Il apparaît intéressant de comparer les teneurs en Si mesurées après les essais des matériaux # 4 et 5. Ce sont deux briques qui contiennent chacune environ 9% de SiO_2 . Encore ici, les teneurs en Si semblent être en relation avec la cote obtenue. L'infiltration peu profonde observée à la ligne de métal du matériau # 4 est consistante avec une teneurs en Si modéré alors que l'infiltration profonde typique des briques de haute alumine à lien argileux, observée de part et d'autre de la ligne de métal, est corroborée par une teneur en Si relativement élevé.

Les teneurs en Si relativement élevées obtenues avec les matériaux # 1 et 2 indique que la corrosion dans ces matériaux qui a été observée de part et d'autre de la ligne de métal, se fait au moins en partie par la réduction de la silice que contiennent ces matériaux.

V.3.3 LE FER

Les teneurs en Fe suivent la tendance du Si. Pour les matériaux # 5 à 11, la teneur en Fe est inférieure ou égal à 0,15 % ce qui est une augmentation négligeable par rapport à 0,11 % dans le métal de départ. Ceci est tout à fait normal même pour les matériaux assez fortement corrodés puisqu'aucun de ces matériaux ne contient plus de 0,10 % Fe_2O_3 .

Les teneurs en Fe suite aux essais avec le matériau # 3 reflètent aussi sa bonne performance. Pour le matériau # 4, la teneur en Fe indique une certaine dissolution du Fe_2O_3 contenu dans ce réfractaire.

Pour le matériau # 1, les teneurs en Fe les plus élevées correspondent aux échantillons les plus corrodés sous la ligne de métal. Dans le cas du matériau # 2, la teneur en Fe est relativement basse pour l'essai # 27 effectué sous gradient et parmi les plus élevés pour l'essai # 41 effectué à température uniforme. Ceci suggère deux mécanismes différents pour la corrosion selon le profil thermique de l'essai.

V.3.4 LE ZIRCONIUM

D'après les fiches techniques, seuls les matériaux # 1 et 6 contiennent du ZrO_2 . Pour le matériau # 1, les teneurs en Zr sont en relation avec l'importance de la corrosion. Dans le cas du matériau # 6, la teneur en Zr indique une certaine dissolution du ZrO_2 contenu dans le réfractaire malgré l'absence de signes d'infiltration observés sur l'échantillon (Figure 5.34).

La teneur en Zr mesuré suite à l'essai # 41 laisse supposer que le matériau # 2 contient aussi un peu de ZrO_2 . Il est possible que la fiche technique ne contienne pas d'indication à cet égard mais que le produit renferme une teneur infime en ZrO_2 .

V.3.5 LE TITANE

C'est seulement à la suite des essais réalisés avec les matériaux # 1, 2 et 4 que l'on a enregistré des teneurs en Ti significativement élevés (0,013 à 0,200 %). Par ailleurs, c'est uniquement avec ces mêmes matériaux (# 1, 2 et 4) que l'on a observé des champignons dont la partie oxydée était importante. Dans les autres cas, les champignons étaient du type coquille vide ou bulle de métal recouverte d'une mince couche d'oxyde.

V.3.6 REMARQUES PARTICULIÈRES

L'analyse du métal suite aux essais avec le matériau # 3 n'indique aucune dissolution des oxydes contenus dans ce réfractaire. Ceci tend à confirmer la résistance globale (i.e. de part et d'autre de la ligne de métal) à la corrosion de ce matériau tel que déterminée par l'observation des sections longitudinales des échantillons suite à l'essai EGTC.

Lors des essais # 30 et 43, effectués avec les matériaux # 7 et 10, on a observé une certaine infiltration du métal sous la ligne de métal. La teneur en oxydes moins stable que l'alumine de ces réfractaires est cependant très faible. Si bien que l'analyse du métal n'indique aucun gain en Si, Fe, Ti ou Zr. Ceci indique que l'infiltration a surtout eu lieu par capillarité dans la porosité du réfractaire plutôt que par dissolution de la matrice ou des agrégats.

V.4 RÉSULTATS DES ESSAIS D'IMMERSION

Le Tableau 5.5 indique les résultats obtenus lors des essais d'immersion totale selon la procédure de l'essai Alcan. Ce tableau indique aussi le numéro de figure où l'on peut voir la photo correspondante à l'annexe II.

Tableau 5.5 - Résultats des essais d'immersion.

Matériau	Cuisson (°C)	Essai #	Cote	Figure #
1	1200	Alc 2	3	1
1	815	Alc 11	2	2
2	1200	Alc 6	4	3
2	815	Alc 12	4	4
3	1200	Alc 5	4	5
3	815	Alc 20	2	6
4	1600	Alc 9	6	7
5	≅ 1600	Alc 8	4	8
6	1200	Alc 3	6	9
6	815	Alc 13	5	10
7	1200	Alc 10	4	11
7	815	Alc 14	4	12
8	1500	Alc 7	1	13
9	1200	Alc 15	4	14
9	815	Alc 16	3	15
10	1200	Alc 17	4	16
10	815	Alc 18	4	17

V.5 VALEURS DE DENSITÉ ET DE POROSITÉ

Le Tableau 5.6 indique les valeurs mesurées de densité et de porosité ouverte pour la plupart des échantillons testés.

Tableau 5.6 - Résultats des mesures de densité et de porosité.

Matériau #	Cuisson (°C)	Essai #	Por ouv. (%)	incertitude Por.ouv.	Densité (g/cc)	incertitude Densité
1	1200	25	14.309	0.021	2.663	0.004
1	1200	33	15.165	0.030	2.618	0.005
1	1200	34	15.251	0.031	2.642	0.005
1	1200	35	13.321	0.025	2.702	0.005
1	1200	36	13.998	0.034	2.679	0.007
1	1200	Alc 2	17.117	0.025	2.585	0.004
1	815	Alc 11	14.854	0.023	2.644	0.004
2	1200	27	13.771	0.020	2.651	0.004
2	1200	41	14.158	0.031	2.646	0.006
2	1200	Alc 6	13.278	0.021	2.493	0.004
2	815	Alc 12	16.042	0.028	2.538	0.004
3	1200	31	11.532	0.018	2.681	0.004
3	1200	37	11.064	0.021	2.683	0.005
3	1200	38	11.330	0.018	2.676	0.004
4	n.d.	28	13.116	0.014	2.915	0.003
4	n.d.	Alc 9	14.105	0.031	2.871	0.006
5	n.d.	29	14.645	0.024	3.006	0.005
5	n.d.	Alc 8	14.826	0.027	3.006	0.005

Tableau 5.6 - Résultats des mesures de densité et de porosité (suite)

Matériau	Cuisson	Essai	Por ouv.	incertitude	Densité	incertitude
#	(°C)	#	(%)	Por.ouv.	(g/cc)	Densité
6	1200	32	18.846	0.032	3.445	0.006
6	1200	Alc 3	18.651	0.038	3.418	0.007
6	815	Alc 13	16.279	0.041	3.542	0.009
7	1200	30	17.035	0.036	3.099	0.006
7	815	Alc 14	17.120	0.031	3.049	0.005
8	1500	39	18.092	0.022	3.090	0.004
8	1500	Alc 7	17.696	0.045	3.179	0.008
9	1200	42	17.906	0.026	3.045	0.004
9	1200	Alc 15	18.740	0.046	3.024	0.008
9	815	Alc 16	18.129	0.053	3.057	0.009
10	1200	43	17.422	0.037	3.035	0.006
10	1200	Alc 17	16.231	0.040	3.079	0.008
10	815	Alc 18	14.831	0.030	3.087	0.006

La fiche technique des matériaux indique toujours la densité. Dans le cas des bétons, la densité est indiquée pour différentes température de cuisson. Les valeurs de porosité ne sont pas toujours fournies sur les fiches techniques. Pour pouvoir comparer les valeurs fournies aux mesures effectuées sur nos échantillons on a besoin d'une gamme de valeurs à l'intérieur de laquelle devrait se situer nos résultats. Malheureusement, pour les bétons, seules les valeurs nominales sont données. Pour les briques par contre, les valeurs sont, soit accompagnées d'un écart type soit exprimées sous forme d'une gamme. D'après ces valeurs, répertoriées sur les fiches techniques de briques de quatre compagnies, il apparaît que pour la porosité apparente une variation pouvant aller jusqu'à $\pm 2 \%$ autour de la valeur nominale serait acceptable. Pour la densité, une variation de $\pm 0,075 \text{ g/cm}^3$ autour

de la valeur nominale semble être le standard. Le Tableau 5.7 indique les valeurs minimum et maximum de densité et de porosité auxquelles on devrait s'attendre d'après les informations fournies par les manufacturiers.

Tableau 5.7 - Valeurs de densité et de porosité selon les spécifications des manufacturiers.

Matériau	Cuisson (°C)	P min. (%)	P max.(%)	Densité min. (g/cc)	Densité max. (g/cc)
1				2.616	2.766
2	815			2.445	2.595
3	815	10	14	2.635	2.785
3	1095	9	13	2.585	2.735
3	1370	13	17	2.565	2.715
4	1600	12	16	2.82	2.92
5	≅ 1600	13,6	17,6	2.92	3.07
6	815	17	21	3.465	3.615
6	1095	16	20	3.435	3.585
6	1370	18	22	3.365	3.515
7	1095			2.885	3.035
7	1370	18,3	22,3	2.935	3.085
8	1500	17,1	21,1	3.025	3.175
9	815			2,965	3,115
9	1370	19,8	22,8	2,915	3,065
10	815	18,8	22,8	2.935	3.085

En comparant les valeurs des Tableaux 5.6 et 5.7, on peut dire qu'au point de vue densité et porosité les matériaux testés sont généralement conformes.

Pour le matériau # 1 les valeurs de porosité varient passablement d'un échantillon à l'autre. Pour ce matériau, les échantillons ayant les plus hautes valeurs de porosité sont également les plus corrodés dans l'essai EGTC.

Le matériau # 3 est celui avec la plus faible porosité. Ceci peut expliquer en partie sa bonne résistance à l'attaque par le corindon. Par contre le matériau # 2 dont la porosité figure parmi les plus faibles, est l'un des matériaux les moins résistants du groupe évalué. De plus, le matériau # 6 qui apparaît résistant dans l'essai EGTC est l'un dont la porosité est parmi les plus élevées.

Les valeurs de porosité élevées des échantillons des essais # 30 et 43 tendent à confirmer que l'infiltration sous la ligne de métal a pu se produire surtout par capillarité. Par contre, les matériaux # 8 et 9 (essais # 39 et 42) ont des porosités similaires mais n'ont pas été infiltrés. Dans le cas du matériau # 8 coulé par un procédé spécial, la porosité apparaît plus fine à l'oeil nu. La mesure de la distribution de la taille des pores pourrait nous éclairer d'avantage à ce sujet. Dans le cas du matériau # 9, l'ajout d'un agent antimouillant peut avoir fait la différence. En général on ne s'attend pas tellement à ce genre d'infiltration sous la ligne de métal étant donné les conditions relativement peu agressives en cet endroit dans l'essai EGTC.

V.6 ANALYSE GLOBALE DES RÉSULTATS

Les Tableaux 5.8 et 5.9 résument les résultats obtenus par nos matériaux dans l'essai EGTC et dans l'essai d'immersion avec deux températures de pré cuisson dans le cas des bétons. Les résultats pour les briques et pour le béton # 8 qui nous ont été fournis, déjà cuits à une température supérieure à 1200°C, sont rapportés dans la rangée des résultats obtenus avec une pré cuisson à 1200°C.

**Tableau 5.8 - Résumé des résultats obtenus par les matériaux commerciaux
dans l'essai EGTC et les essais d'immersion totale.**

Produit no. Type de produit	1 Béton	2 Béton	3 Béton	4 Brique	5 Brique	6 Béton
composition chimique (% p/p)						
Al ₂ O ₃	57.29	60.00	69.10	81.75	90.70	6.20
SiO ₂	30.26	32.50	24.40	9.75	9.00	34.00
Fe ₂ O ₃	0.84	0.75	1.00	1.50	0.10	0.10
TiO ₂	1.43	1.40	1.60	2.50	Trace	0.50
CaO	1.42	3.25	2.60	0.13	0.10	0.80
MgO	0.07	0.05	0.10	0.13	Trace	---
Alcalins	0.09	0.35	0.20	0.20	0.10	0.10
ZrO ₂	3.29	---	---	---	---	58.30
P ₂ O ₅	---	---	---	4.25	---	---
Agent antimouillant	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non
Cote essai EGTC ligne de métal	5	5	2	3	4	2
Cote essai EGTC partie submergée	4	4	2	3	4	2
Cote essai immersion précuisson 1200°C	3	4	4	3	4	6
Cote essai immersion précuisson 815°C	2	4	2	n/d	n/d	5-6

Tableau 5.9 - Résumé des résultats obtenus par les matériaux commerciaux dans l'essai EGTC et les essais d'immersion.

produit no.	7	8	9	10	11
Type de produit	Béton	Béton	Béton	Béton	Composite
Composition chimique (% p/p)					
Al ₂ O ₃	98,1	98,1	95,3	92,2	30
SiO ₂	0,1	0,1	0,1	0,2	---
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1	---	---
TiO ₂	0,2	0,2	0,2	---	---
CaO	1,4	1,4	3,0	1,4	---
MgO	---	---	---	5,2	---
Acalins	0,1	0,1	0,2	---	---
SiC	---	---	---	---	65
Al	---	---	---	---	5
Autres	---	---	1,1	---	---
Agent antimouillant	Non	Non	Oui	Non	Non
Cote essai EGTC ligne de métal	2	2	2	2	2
Cote essai EGTC partie submergée	4	2	2	4	2
Cote essai immersion précuisson 1200°C	4	1	4	4	n/d
Cote essai immersion précuisson 815°C	4	n/d	3	4	n/d

V.6.1 DIFFÉRENCE DES RÉSULTATS SELON LE TYPE D'ESSAI

On remarque que pour certains matériaux, la cote obtenue dans un type d'essai est significativement différente de la cote obtenue dans les autres. Par exemple, le matériau # 1 qui a obtenu d'assez bons résultats dans les essais d'immersion s'est avéré peu résistant dans l'essai EGTC. Pour le matériau # 6, c'est le contraire qui s'est produit. De plus, certains matériaux ayant obtenus le même résultat dans un type d'essais ont obtenu des

résultats très différents dans l'autre type d'essais. C'est le cas des matériaux # 2 et 3 qui ont tous les deux obtenus une cote de 4 dans l'essai d'immersion lorsque préculs à 1200°C alors qu'ils ont reçu des cotes de 5 et 2 respectivement dans l'essai EGTC. Aussi, les matériaux # 3 et 6 tous les deux cotés 2 dans l'essai EGTC ont été cotés 4 et 6 respectivement dans l'essai d'immersion lorsque préculs à 1200 °C et cotés 2 et 6 respectivement lorsque préculs à 815 °C.

Le fait que plusieurs matériaux réagissent différemment selon qu'ils sont testés dans l'essai EGTC ou dans un essai d'immersion indique que les propriétés requises d'un matériau réfractaire pour résister à l'attaque du corindon au à la zone de corindonage ne sont pas les mêmes que celles requises pour résister à la pénétration sous la ligne de métal.

Pour les essais d'immersion, on remarque que les matériaux apparaissent plus résistants à la pénétration dans cet essai lorsque préculs à 815°C que lorsqu'ils sont préculs à 1200 °C. Ceci est particulièrement le cas des matériaux contenant un agent antimouillant. L'état de la technologie de ces agents fait en sorte que ceux-ci perdent leur efficacité lorsque chauffé à des températures dépassant 1100°C.

V.6.2 SIGNIFICATION ET LIMITATIONS DE L'ESSAI EGTC

La configuration et les paramètres de l'essai EGTC, tels que décrits à la section IV.1.7, reflètent bien les conditions sévères qui favorisent le corindonage près de la ligne de métal d'un four de maintien ou de refonte de l'aluminium. Ces conditions sont:

- La présence d'une interface triple - métal liquide - réfractaire - atmosphère.
- Une température plus élevée au dessus de la ligne de métal qu'au dessous de celle-ci.

- La présence de magnésium dans l'alliage et l'addition d'un sel alcalin fluoré.
- Une certaine agitation dont on tient compte en brisant les premières couches d'oxyde formées.

La formation de champignons de corindon observés lors de nos premiers essais avec les matériaux # 1, 2 et 4 semblait indiquer que toutes les conditions nécessaires pour former du corindon susceptible d'attaquer un échantillon réfractaire étaient réunies dans les paramètres de l'essai. Ceci concordait d'ailleurs avec les informations recueillis dans la littérature concernant le procédé DIMOX (Voir ANNEXE I). Par contre, lors des essais avec d'autres matériaux réfractaires, on a pas observé de champignon de corindon comme tel. Suite à l'ensemble de nos essais, il apparaît claire que le réfractaire testé joue un rôle important dans la formation ou non de champignons de corindon.

Ce rôle, on a d'abord pensé que les réfractaires considérés pouvait le jouer en libérant par dissolution du silicium dans le métal. Cet élément a souvent été utilisé pour accélérer l'initiation du procédé DIMOX. Le résultat de l'essai # 38 où l'on a ajouté de la silice à la charge ne confirme pas cette hypothèse. En scrutant bien les résultats de l'analyse du métal, suite à tous nos essais creusets effectués sous gradient thermique, on peut se demander si le titane libéré par les réfractaires ne jouerait pas, dans certains cas, un rôle important. Cette hypothèse reste à être vérifier.

Notre essai permet donc de déterminer, dans des conditions assez semblables à celles rencontrées à la zone de corindonage des fours de maintien et de refonte de l'aluminium, quels réfractaires ont tendance à contribuer à la formation de corindon externe au réfractaire. Dans les cas où le corindon se forme, on peut en outre évaluer la résistance du matériau à l'attaque par ce corindon externe.

Dans les cas où il n'y a pas formation de corindon, l'interprétation du résultat est plus délicate. Le fait qu'un réfractaire n'ait pas tendance à contribuer à la formation de

corindon dans l'essai EGTC est certes un bon point en sa faveur. Par contre, on peut se demander si la résistance à l'attaque par le corindon qui pourrait se former dans un four où les conditions seraient propices à sa formation (e.g. four de recyclage de canettes) a réellement été évaluée lors de cet essai.

Notons d'abord que, lors de l'essai # 22, on a observé une zone corrodée en contact avec une mince couche d'oxyde. De plus, lors de certains travaux semblables aux nôtres, Afshar a observé une zone corrodée sur un creuset à base de graphite, dont la composition est donnée au tableau 4.2, en contact avec un champignon de type coquille vide. Ces résultats indiquent que dans l'essai EGTC, les champignons de corindon qui ont un aspect massif, ne sont pas les seuls vecteurs de la corrosion au dessus de la ligne de métal. La sévérité de l'essai ne repose donc pas uniquement sur la formation de ces champignons. Néanmoins, au moment de choisir un matériau réfractaire pour le revêtement d'un four où les conditions seraient propices à la formation de corindon, il serait certes plus rassurant de voir le résultat d'un essai où il y a eu formation de corindon à proximité du réfractaire sans entraîner la corrosion de celui-ci.

VI - SYNTHÈSE

VI.1 RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

VI.1.1 MÉCANISMES DE CORROSION AU ZONE DE CORINDONAGE

Rappelons que la zone de corindonage est une zone ceinturant le four s'étendant environ 30 cm de part et d'autre du niveau habituel de la ligne de métal. Nos résultats indiquent qu'il y a deux mécanismes de corrosion actifs dans cette région. Au dessus de la ligne de métal on aura l'attaque par le corindon externe et en dessous, l'attaque par le métal liquide.

VI.1.1.1 Attaque par le corindon externe au dessus de la ligne de métal

Nos résultats démontrent que le corindon observé à l'extérieur d'un réfractaire se forme, au moins en partie, avant la pénétration du réfractaire par le métal et qu'en fait, le métal passe par ce corindon pour ensuite pénétrer le réfractaire, au dessus de la ligne de métal. Ceci explique l'attaque observée par Davis [20] sur certains matériaux mis en contact avec du corindon dont la croissance s'était étendue à partir d'un échantillon adjacent. Les travaux de Afshar et al [36] indiquent également que la pénétration d'un réfractaire donné peut être provoquée, ou du moins grandement accélérée, par le contact du réfractaire avec un produit de corrosion s'étant formé à l'extérieur de celui-ci.

Plusieurs auteurs suggèrent un fort effet de capillarité ("wicking action") au sein du corindon formé à l'intérieur ou à l'extérieur d'un réfractaire [20, 37, 38]. Par ailleurs, lors de certains de nos essais, le métal pénétré semble avoir été injecté dans le réfractaire via le champignon de corindon s'étant préalablement formé à proximité de celui-ci.

Déoulant de ces observations, l'explication suivante peut être avancée. corindon formé peut, si Lorsque le corindon vient à adhérer au réfractaire, l'effet de capillarité observé au sein du corindon peut être transmis au réfractaire à celui-ci par la pression capillaire.

Cette pression peut être relativement élevée, même plus élevée que la pression exercée par l'aluminium au fond ou près du fond d'un four.

En effet, la pression exercée par l'atmosphère plus une colonne d'un mètre d'aluminium est d'environ 1,26 atm. La pression (suction) qui s'exerce sur un liquide mouillant un capillaire solide est estimée par la formule suivante [39]

$$\Delta P = \frac{4\sigma \cos\Theta}{d}$$

avec σ = tension superficielle de l'alliage

d = diamètre du capillaire

Θ = angle de mouillage

Ainsi avec un diamètre de capillaire de 1 micron et $\sigma = 483$ dynes / cm [24,39] la pression capillaire générée correspondant à un angle de mouillage de 73 degrés [11] serait de 5,6 atm. La pression de 1,26 atm équivalente à celle exercée par l'aluminium au fond du four serait atteinte avec un angle de mouillage de 86,25 degrés. Ceci signifie que le métal qui vient en contact avec la paroi réfractaire via le corindon, au dessus de la ligne de métal, peut en fait, être soumis à une pression plus grande que le métal directement en contact avec le réfractaire, même au fond du four.

La pression influence la vitesse de pénétration [29]. Ceci sera d'autant plus vraie que cette pression s'exerce sur un métal relativement peu visqueux à cause de la température élevée qui règne à la zone de corindonage.

VI.1.1.2 Attaque par le métal liquide sous la ligne de métal

La zone se trouvant immédiatement sous le niveau habituel de la ligne de métal est généralement en contact avec du métal liquide. Ce qui différencie cette zone des autres parties submergées c'est qu'étant proche de la surface elle est plus susceptible d'être surchauffée. Ainsi lorsqu'il s'agit de bétons cuits en service, la partie relativement proche de la surface sera cuite à plus haute température. Ceci peut avoir une certaine influence sur la résistance à la corrosion du béton, particulièrement si celui contient un agent antimouillant.

Les phénomènes de corrosion sont donc, dans ce cas, fondamentalement les mêmes que ceux ayant lieu dans les parties submergées loin de la surface mais s'exercent sur un réfractaire cuit à plus haute température.

VI.1.2 PARAMÈTRES RETENUS POUR L'ESSAI EGTC

La configuration retenue est celle avec l'échantillon de type creuset dans le montage produisant un gradient thermique. La charge est constitué de 90 g d'un alliage d'aluminium à 5% p/p de magnésium additionné de 0,5 g de cryolithe. La durée de l'essai est de 4 jours avec la température du four maintenue à $1175 \pm 25^\circ\text{C}$. Il s'en suit une variation moyenne de température d'environ 1100°C à 900°C (voir Figure 5.18) au travers de la ligne de métal. La couche d'oxydes à la surface du métal est brisée, au moyen d'une tige d'acier, au moment où la température du four atteint 1175°C et également 16 heures plus tard.

VL1.3 RÉSISTANCE À LA CORROSION DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES

Les matériaux # 1 et 2 sont deux bétons à 60% d'alumine et environ 30% de silice contenant un agent antimouillant. Ces deux matériaux se sont avérés peu résistants dans l'essai EGTC. Le point faible du matériau # 1 semble être la vulnérabilité de ses agrégats qui contiennent de la silice, réductible par l'aluminium et non protégé par l'agent antimouillant qui paraît cependant assez efficace pour protéger la matrice. La composition réductible et l'inefficacité de l'agent antimouillant dans les conditions de l'essai sont sans doute responsable de la faible résistance du matériau 1.

Le matériau 3 a un rapport alumine / silice équivalent à celui de la mullite. C'est un béton de type autocoulant contenant un agent antimouillant. Son bon résultat dans l'essai EGTC peut être dû à la combinaison d'une composition chimique ne contenant théoriquement pas de silice libre, d'un agent antimouillant efficace et d'une faible porosité.

Le matériau 4 est une brique à plus de 80 % d'alumine. Ce matériau a démontré une résistance moyenne dans l'essai EGTC. Le degré relativement élevé d'impuretés (1,5 % Fe_2O_3 et 2,5 % TiO_2) contribue fort probablement à diminuer la résistance à la corrosion de cette brique.

Le matériau 5 est une brique à 90,7 % d'alumine et 9% de silice. Sa résistance faible à l'infiltration dans nos essais vient du fait que la silice se trouve probablement entièrement dans la matrice. C'est le cas classique des matériaux à 90 % d'alumine à lien argileux.

Le matériau 6 est un béton à base de zircon. On note une bonne résistance dans l'essai EGTC et une résistance très faible dans les essais d'immersion. Ceci est probablement dû à l'agressivité envers le zircon beaucoup plus grande de l'alliage de l'essai d'immersion dont la teneur en magnésium est maintenue près de 5% p/p durant la durée complète de l'essai.

Les matériaux 7, 8, 9 et 10 présentent de par leur composition une certaine inertie chimique par rapport à l'aluminium. En effet, ils ne contiennent, à toute fin pratique, pas d'oxyde susceptible d'être facilement réduit par l'aluminium. La présence de magnésium dans l'alliage pourrait éventuellement causer la réduction de l'alumine pour former MgO ou MgAl_2O_4 mais ce phénomène n'est généralement pas celui qui inquiète.

La porosité relativement élevée de ces matériaux fait en sorte qu'ils peuvent être susceptibles d'être pénétrés par l'aluminium liquide qui peut s'oxyder au contact de l'oxygène gazeux aussi présent dans la porosité. C'est le cas, particulièrement des matériaux 7 et 10 qui ont été coulés de manière conventionnelle sur table vibrante. Ces deux matériaux ont été profondément infiltrés sous la ligne de métal dans l'essai EGTC.

Le matériau 9, contenant un agent antimouillant n'a pas eu ce genre de problème dans l'essai EGTC mais a tout de même été pénétré dans les essais d'immersion. Le matériau 8, ayant été élaboré par un procédé spécial visant à produire un béton avec une porosité plus fine, s'est bien tiré d'affaire dans toutes les situations.

Donc pour améliorer la performance sous la ligne de métal des bétons à 98 %p/p d'alumine, la meilleure méthode semble être celle qui consiste à réduire la taille des pores. L'ajout d'un agent antimouillant peut également aider si l'alliage n'est pas trop agressif. Le remplacement d'environ 5% p/p d'alumine par de la magnésie ne semble pas modifier la résistance à la pénétration par le métal liquide de ce type de réfractaire.

VL2 ORIGINALITÉ DU TRAVAIL

L'un des aspects particuliers des présents travaux est la réalisation et l'utilisation d'un montage permettant de réaliser des essais de corrosion en soumettant l'échantillon à un fort gradient thermique. À notre connaissance, aucun autre essai n'utilise ce type de

configuration. Le rôle du gradient thermique est de favoriser l'attaque au dessus de la ligne de métal par une température élevée en cet endroit, sans surchauffer exagérément le métal. On évite ainsi de créer sous la ligne de métal une condition excessivement sévère puisque peu réaliste.

Les présents travaux nous ont également amené à distinguer deux types de corindon pouvant se former dans les fours désignés dans les présents travaux par les termes "grosses boules" (Figures 5.2, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10) et "petits champignons" (Figures 5.11, 5.12, 5.19, 5.24 etc.). Ces derniers se sont formés lors des essais avec des conditions s'apparentant à celles dans les fours de maintien servant à la production des alliages au magnésium ou dans les fours de refonte de canettes recyclées. Par ailleurs, le corindon de type "grosses boules" s'est formé lors des essais effectués avec des alliages contenant du zinc et du magnésium.

Le Tableau 6.1 résume les caractéristiques observées de ces deux formes de corindon. Les Figures 6.1 et 6.2 montrent la microstructure de chacune de ces deux formes de corindon. On notera que lorsque l'alliage contient du zinc, le bris de la couche primaire d'oxydes n'est pas nécessaire et que la période d'incubation peut être plus ou moins longues selon certaines conditions.

Les différences observées laissent supposer que ces deux types de corindon peuvent agir différemment en ce qui a trait à la corrosion des réfractaires des fours industriels. Le problème de corindon peut donc être passablement différent selon que l'on traite ou non des alliages contenant du zinc.

Tableau 6.1 - Caractérisation des deux types de corindon.

	"Petits champignons"	"Grosses boules"
Dimension:	3-15 mm.	10-15 cm.
Conditions de la germination:	Al - 5% Mg + cryolithe Bris des premières couches d 'oxydes	Al + Mg + Zn Incubation : 1 jour sans sel 4 hr avec 1 mm de sel
Vitesse estimée de la croissance:	Quelques millimètres d'épaisseur par jour.	Quelques millimètres d'épaisseur par heure.
Exothermicité de la réaction:	Non détectée.	Augmentation de la température, de plus de 150°C, détectée lors des essais
Microstructure:	Composite (métal-oxyde) grossier. Diamètre des canaux métalliques: 2-3 μm .	Composite (métal-corindon) plus fin + présence d'une couche de spinelle (environ 1 mm d'épaisseur) entre le bain liquide et le corindon. Diamètre des canaux métalliques: environ 1 μm .

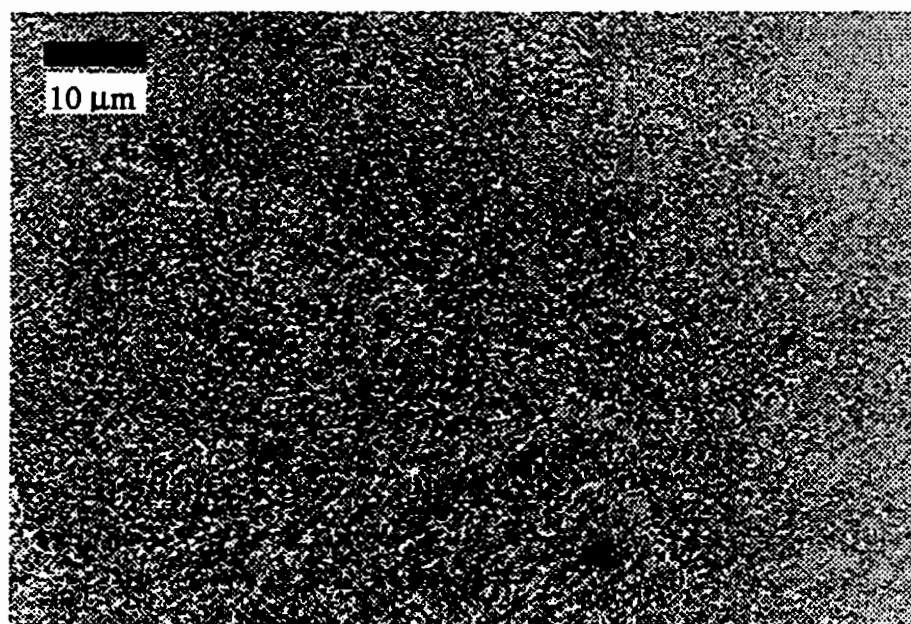


Figure 6.1 - Microstructure du corindon de type "grosses boules".

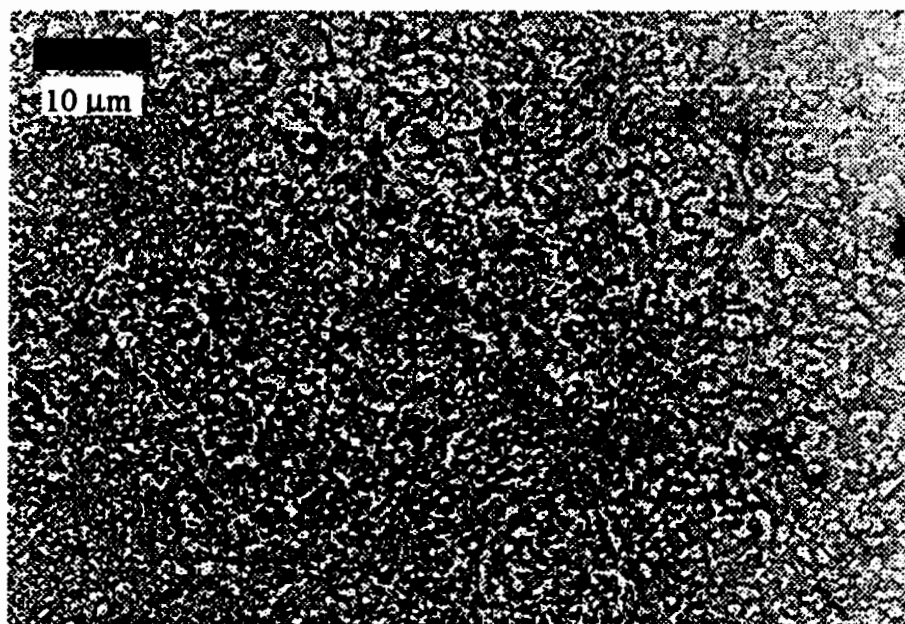


Figure 6.2 - Microstructure du corindon de type "petits champignons".

Un autre aspects particulier des présents travaux est l'utilisation de trois essais pour caractériser la résistance à la corrosion des matériaux réfractaires au contact de l'aluminium liquide. De cette manière, il a été démontré que des matériaux ayant une bonne résistance à la pénétration sous la ligne de métal peuvent ne pas être aussi résistants au dessus de cette dernière. Il a aussi été démontré que l'utilisation d'une température de pré cuisson de 1200°C au lieu de 815°C pouvait entraîner des résultats fort différents lors d'essais effectués sur certains bétons.

VL3 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Le mécanisme suivant a été proposé pour expliquer le problème du corindon fortement ancré à la paroi réfractaire, juste au dessus de la ligne de métal, dans les fours de maintien et de refonte de l'aluminium. Le "corindon" qui se forme à la surface du bain métallique est en fait un produit composite constitué d'alumine et de microcanaux d'aluminium (voir Figures 6.1 et 6.2). Lorsque ce produit composite vient en contact avec la paroi réfractaire au dessus de la ligne de métal, la température élevée en cet endroit rendant le métal très peu visqueux, combinée à un fort effet de capillarité, favorise la pénétration dans le réfractaire (voir Figure 6.3).

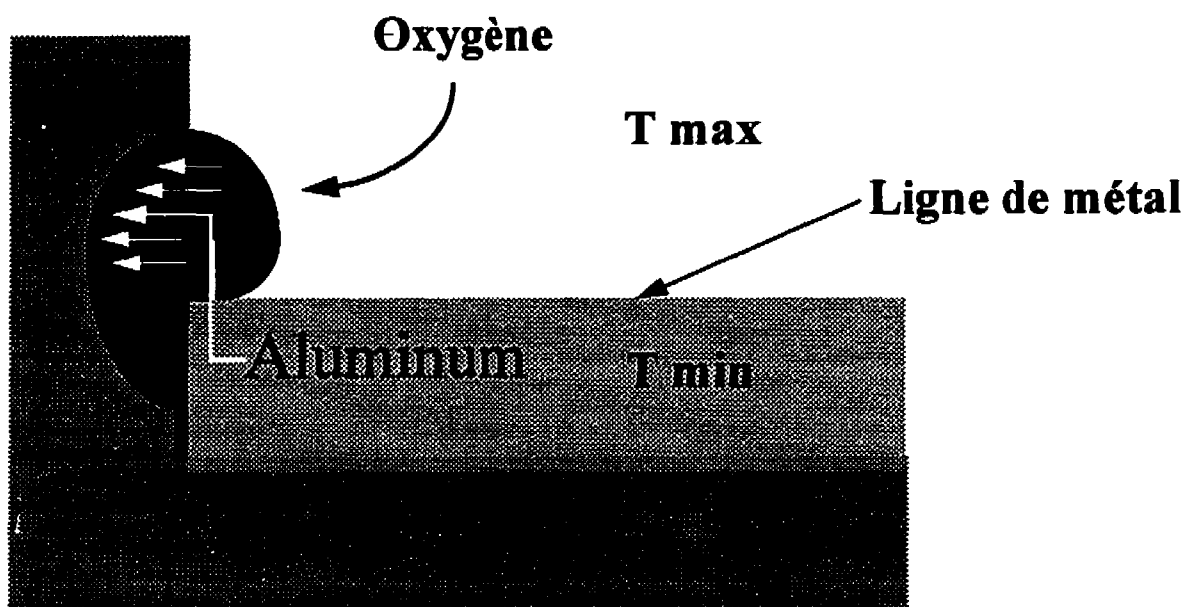


Figure 6.3 - Schéma du mécanisme de corindonage au dessus de la ligne de métal.

L'utilisation d'un essai reproduisant ce phénomène apparaît nécessaire pour bien évaluer les réfractaires destinés à la zone de corindonage des fours industriels. Dans les conditions actuelles de l'essai EGTC, le réfractaire testé joue un rôle déterminant dans la formation ou non du corindon à la surface du métal liquide. Les paramètres de l'essai devraient être modifiés de façon à obtenir, indépendamment du réfractaire testé, formation de champignons de corindon. L'ajout dans le creuset d'une petite tige formée à partir d'un réfractaire propice à la formation de corindon permettrait probablement d'atteindre cet objectif.

Une meilleure compréhension des conditions menant à la formation de corindon dans les fours de production et en laboratoire serait utile pour le développement de matériaux résistant à l'attaque du corindon. Le rôle du TiO_2 pourrait être investigué en utilisant cet oxyde comme dopant de surface dans l'essai EGTC. Le NaOH pourrait être essayé pour remplacer la cryolithe comme source de sodium. Une version de l'essai avec un alliage

contenant du zinc en plus du magnésium pourrait permettre d'étudier plus à fond l'influence de cet élément d'alliage.

Puisque la sévérité de l'essai EGTC réside dans le mécanisme d'attaque par le corindon, il apparaît nécessaire d'utiliser les essais d'immersion pour caractériser le comportement des matériaux réfractaires sous la ligne de métal. Pour les matériaux situés près de la ligne de métal, une précuisson des échantillons à 1200°C est préférée.

Pour les utilisateurs de réfractaires, l'intérêt d'un essai de corrosion est fonction de son habileté à prévoir les performances dans un four industriel. En un mot, la corrélation des résultats de laboratoire avec les performances en usine est recherchée. Suite à des travaux antérieurs, une compagnie d'aluminium a fait le revêtement de certains de ses fours de recyclage avec un béton à 98 % p/p d'alumine. Des réparations majeures ont été nécessaires au bout d'un an. Celles-ci ont été effectuées depuis peu au moyen d'un béton à base de zircon. On aura donc dans un certain temps, une bonne idée de la performance de ce type de réfractaire dans ce genre d'applications. Suite à une partie des présents travaux, le revêtement complet d'un autre four a été fait avec le matériau 3 qui est un béton autocoulant à 70% p/p d'alumine et contenant un agent antimouillant. Encore là, il faudra voir combien de temps ce matériau résistera. On pourrait aussi recommander le béton à 98% p/p d'alumine élaboré par un procédé spécial (matériau 8) puisqu'il apparaît résistant dans les trois types d'essais effectués.

RÉFÉRENCES

- 1) Villand, J. S. (1990) A Secondary's View of Recycling. Light Metals 1990, Proc. of the Technical Sessions, TMS Light Metals Committee, 119 th TMS Annual Meeting, Feb. 1990, 669-673
- 2) Van Linden, J. H. L. (1990) Aluminum recycling - Everybody's Business, Technological Challenges and Opportunities, Light Metals 1990, Proc. of the Technical Sessions, TMS Light Metals Committee, 119 th TMS Annual Meeting, Feb. 1990 675-681
- 3) Barraud, P et Gadeau, R et al. (1964) L'Aluminium, ed. Eyrolles, chap. IV sec.1 497-576
- 4) Fisher , R. E. et al. (1993) Refractory Usage in Non-Ferrous Metallurgy Application. Proc. of UNITECR' 93 Congress, Third Biennial Worldwide conference on refractories, 131-171
- 5) Schmitz, C. (1992) Improved Technology for Quick Melting and Holding Furnaces for Non-Ferrous Alloys. Light Metals 1992, Proc. of the Technical Sessions, TMS Light Metals Committee, 121 th TMS Annual Meeting, 1992, 881-887
- 6) Moreau, G. ET Munday, L. (1994) A.P. Green Castable Line Presentation, Séminaire technique présenté au CIREP, École Polytechnique, Montréal , 8 Nov. 1994
- 7) Allaire, C. (1992) Refractories for the Lining of Holding and Melting Furnaces, Proc. Int. Symp. On Advances in Production and Fabrication of Light Metals and Metal Matrix Composites, Aug. 1992 1-12
- 8) Patel, D. G. Et Karpf, L.H. (1989) Application of Bricks, Shapes, and Monolithics based on High Alumina and Zircon Material in the Aluminum Industry. Proc. of UNITECR' 89 First Biennial Worldwide conference on refractories, 881-894
- 9) Gladfelder, L. A. (1987) Refractories for Aluminum-Containing Furnaces. Die Casting Engineer , Vol 31 No. 4, 20-24

- 10) Hess, P.D. et Caprio, M. J.(1969) Refractories for Aluminum Melting Operations, American society meeting October 1969
- 11) Gabis, V (1995) Comportement des réfractaires au contact de l'aluminium et de ses alliages. Al 13, Le magazine de l'aluminium, Vol.1 No.1, Mars 1995 18-22
- 12) Plibrico, (1984) Technology of Monolithic Refractories Plibrico Japan Company Limited. Part 2 chapt. 2 34-127
- 13) Carniglia, S. C. et Barna, G. L. (1992) Handbook of Industrial Refractories Technology, Principles, Types, Properties and Applications., Noyes Publications chap. VIII, 271-305
- 14) Chester, J. H. (1973) Refractories Production and Properties Iron & Steel Institute, Chapt. 6 262-324
- 15) ASTM (1995) Standard Classification of Fireclay and High-Alumina Refractory Brick (C-27), 1995 Annual Book of ASTM Sandards ASTM 12-13
- 16) Pardee, R.E. (1966) Refractories and Furnace Design for Primary Aluminum Melting Furnaces, J.Inst. Met. Vol. 94 55-60
- 17) Landy, Richard, Cours sur les réfractaire aluminosilicieux donné au CIREP, École Polytechnique, Montréal, Avril 1996
- 18) Thomas, E. A. (1957) Zircon refractories for Reverberatory Type Aluminum Furnaces. Presented at the Extractive Metallurgy Division of AIME feb. 1957
- 19) Schweinsberg, C. H. & Dolph, J. L. (1961) Aluminum Furnace Refractories. Trans. American Foundrymen's Soc. Vol. 69, No 1 377-382
- 20) Davis, E. G. (1987) Evaluation of Refractories for Aluminum Recycling Furnaces, Paper Presented at ACS Rev. Div. Meet. Oct. 1987 Bureau of Mines
- 21) Furness, A. G.(1988) Zircon Furnace Refractories for Continuous Aluminium Melting Light Metals 1988, Proc. of the Technical Sessions, TMS Light Metals Commitee, 117 th TMS Annual Meeting, Jan. 1988 399-412
- 22) Davies, L.J. et McCollum, J. M. (1988) Refractory Selection for Non-Ferrous Smelting Applications, Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, Proc. Met Soc. CIM Vol. 4, Pergamon Press 195-214

- 23) Furness, A.G. The Importance of Refractory Materials in Aluminium Production. Proc. International Symp. on Refractories 1988, 539-548
- 24) Clavaud, B. & Jost, V, (1981) Refractories used in melting furnaces for aluminum alloys. Interacram Proceedings XXXIII Intl. Colloquium on Refractories .Sept. 1980 306-314
- 25) Neff, D. V. & Teller, R. G. (1989) Corundum Formation in an Alloy Melting Furnace, The Die Casting Engineer, Vol. 33 No. 6, Nov-Dec 1989 32-38
- 26) Brondyke, K.J. Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories J. Am. Ceram. Soc. Vol. 36 No. 3 (1953) 171-174
- 27) DeLiso, E. M. & Hammersmith, V. L. (1983) Testing Refractories for Molten Aluminum Contact. Ceramic Bulletin, Vol. 62 No. 7 1983 804-808
- 28) Milauskas, R. J. (1991) Alcoa 72 Hr Cup Test Specification for Refractory Testing Revision 91-04-17, Alcoa procedures
- 29) Hammersmith & Dulberg, J. New Refractory Test Duplicates Aluminium Furnace Conditions Trans. Am. Foundrymen's Soc. Vol 69 No.1 377-382 (1961)
- 30) Wynn, A. M. (1992) Testing of Castable Refractories for resistance to Molten Aluminium Alloys. Br. Ceram. Trans. J. Vol. 91 No. 5 , 1992, 153-158
- 31) Gold, D. & Fouletier, M. (1991) Selective, Accelerated Test for Evaluation of Refractory Lifetime in Contact with Aluminium Alloys. Proc. of UNITECR' 91 Second Biennial Worldwide conference on refractories, 55-59
- 32) Furness, A. G. & Pygall, C.F. (1983) Hot Face Refractory Failure in Aluminium Melting and Holding Furnaces. Trans. J. Br. Ceram. Soc. 82, 213-215
- 33) Alcoa Standard test procedures
- 34) Allaire, C et Desclaux, P. Effect of Alkalies and of a Reducing Atmosphere on the Corrosion of Refractories by Molten Aluminum. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 74 No. 11 2781 -2785 (1991)
- 35) Vezza, T.F. The Resistance of Refractories to Corundum Penetration ACS Paper Refractory Ceramics Meeting Oct. 11-13, 1990 Mount Airy Lodge, Pocono, PA
- 36) Afshar, S. et Allaire, C. The Corrosion of Refractories by Molten Aluminum. JOM Mai 1996, 23-27

- 37) Meunier, P. Investigation of Methods for Evaluating Monolithic Refractories for Molten Aluminum Containment. Report No. 032 of the NSERC Chair on Refractory Materials Dept, of Metallurgy and Materials Engineering, École Polytechnique de Montréal Nov. 92
- 38) Nagelberg A. S. et al Formation of Al_2O_3 /Metal Composites by the Directed Oxidation of Molten Aluminum-Magnesium-Silicon alloys; part II: Growth Kinetics. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 75 No. 2 (1992) 455-462
- 39) Geirnaert, G. Céramiques - métaux liquides, compatibilité et angles de mouillage. Bulletin de la société Française de céramique No. D 77
- 40) Newkirk, M. S. & al Formation of Lanxide Ceramic Composite Materials J. Mater. Res. Vol.1 No.1 81-89 (1986)
- 41) Nagelberg, A. S. Observations on the Role of Mg and Si in the Directed Oxidation of Al-Mg-Si Alloys. J. Mater. Res. Vol.7 No.2 265-268 (1992)
- 42) Sala & al. Early Stages of Composite Formation by Oxidation of Liquid Aluminum Alloys J. AM. Soc. Vol.78 No.3 609-622 (1995)
- 43) Xiao, P. & Derby, B. Al_2O_3 /Al Composites Formed by the Directed Oxidation of an Al-Mg-Zn Alloy. J. Eur. Ceram. Soc. Vol.12 No.3 185-195 (1993)
- 44) Xiao, P. & Derby, B. Alumina/Aluminum Composites Formed by the Directed Oxidation of Aluminum Using Magnesia as a Surface Dopant J. Am. Ceram. Soc. Vol.77 No.7 1761-1770 (1994)
- 45) Xiao, P. & Derby, B. Alumina/Aluminum Composites Formed by the Directed Oxidation of Aluminum Using Sodium Hydroxide as a Surface Dopant J. Am. Ceram. Soc. Vol.77 No.7 1771-1776 (1994)
- 46) Sinden, M & al. Influence of Magnesium-Aluminum Spinel on the Directed Oxidation of Molten Aluminum Alloys. J. AM. Soc. Vol.73 No.9 2615-2618 (1990)
- 47) Manor, E & al. Microstructure Evolution of $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ - Alloy Composites Produced by Melt Oxidation. J. AM. Soc. Vol.76 No.7 1777-1787 (1993)
- 48) Nagelberg A.S. Growth Kinetics of Al_2O_3 /Metal Composites from a Complex Aluminum Alloy. Solid State Ionics 32/33 783-788 (1989)

ANNEXE I

PROCÉDÉ DIMOX

Certains essais ont mené à une croissance très rapide de corindon. Ce phénomène s'apparente de très près au procédé DIMOX^{*} utilisé dans la production de matériaux composites. Ce procédé consiste à faire croître l'oxyde dans une direction déterminée à partir d'un bain liquide constitué d'un alliage d'aluminium au dessus duquel l'atmosphère est oxydante.

Une revue de la littérature depuis 1986 nous permet de corréler nos résultats à ceux obtenus par des chercheurs travaillant à la compréhension de ce procédé. Ce phénomène a surtout été étudié dans la gamme de température variant de 1100 à 1400 °C et principalement avec des alliages du système Al-Mg-Si. Certains chercheurs ont aussi réalisés des travaux avec des alliages plus complexes contenant notamment du zinc. D'autres ont travaillé avec de l'aluminium pur mais en ajoutant à la surface du bain des dopants non métalliques comme MgO ou NaOH.

Les premiers travaux [40] indiquaient que pour que le phénomène se produise, la présence du magnésium et du silicium ou d'un autre élément du groupe IVA du tableau périodique était nécessaire. Des travaux subséquents [41] ont montré que si on brisait mécaniquement la couche d'oxyde protectrice qui se forme initialement lors de la montée en température, il n'y avait pas besoin d'autres éléments d'alliage que le magnésium. L'utilisation d'une mince couche de silice permet aussi, selon ces travaux, d'initier la croissance d'oxyde à partir de la surface d'un alliage Al-Mg. Encore plus récemment, Salas et al.[42] font mention de travaux où la croissance des composites a été réalisée à partir d'alliage Al-Mg sans bris de la couche d'oxyde primaire et sans additions de dopant;; ceci par contre, plus lentement et de façon moins reproductible que dans le cas des alliages Al-Mg-Si.

Parallèlement, Xiao et Derby [43] réalisaient une étude avec un alliage d'aluminium contenant 2,2 % at Mg et 2,2% at Zn indiquant que la croissance d'oxydes réalisée avec

^{*} DIMOX marque déposée de Lanxide Corporation, Newark, Delaware

cet alliage se produisait de façon similaire sous plusieurs aspects au cas des alliages Al-Mg-Si. Ces mêmes auteurs ont également réalisé la croissance d'oxydes à partir d'aluminium pur à 99,99% p/p en utilisant comme dopant de surface le MgO [44] et le NaOH [45].

Par ailleurs, les travaux de Sindel et al [46] indiquent que dans le système Al-Mg-Si-Zn, la croissance d'oxydes se produit lorsque les trois éléments sont présents mais ne se produit pas si le magnésium fait défaut.

Les travaux de Manor et al [47] ainsi que des travaux de Nagelberg [48] portant sur des alliages complexes contenant entre autres du zinc démontrent que cet élément, en conjonction avec le magnésium, peut accroître la cinétique par rapport au cas où seul le magnésium est présent.

Avant d'aller plus loin dans la considération du rôle possible que peuvent jouer les différents éléments chimiques sur la croissance des oxydes, il serait bon d'énoncer le mécanisme proposé par Nagelberg et al [48] pour cette réaction.

Lorsque de l'aluminium liquide est exposé à l'air, une mince couche protectrice d'alumine se forme à la surface du liquide et l'oxydation du métal se limite à cette mince couche. Dans le cas d'un alliage d'aluminium contenant du magnésium, à des températures dépassant 900 ° C, et sous certaines conditions, on observe l'oxydation continue du métal liquide produisant la croissance d'un composite Al_2O_3 / Al dirigée vers l'atmosphère. D'où le nom du procédé DIMOX ("Directed Melt Oxidation").

Dans ce cas, on propose la formation de plusieurs couches d'oxydes non protectrices et permettant à la réaction d'oxydation de se produire. Ces différentes couches sont illustrées à la Figure A-1.1. La couche de magnésie n'est pas protectrice parce qu'elle permet le passage de l'oxygène. La formation d'alumine se poursuit donc selon le mécanisme suivant: La magnésie (métastable) se dissocie à l'interface avec l'aluminium liquide,

libérant de l'oxygène qui passera en solution dans l'aluminium, diffusera jusqu'à l'interface métal / alumine où la précipitation d'alumine aura lieu. Le Mg, également issu de cette dissociation, diffuse vers la surface exposée à l'air où il sera réoxydé. Cet enchaînement de réactions explique la direction de croissance de l'oxyde vers la source d'oxygène.

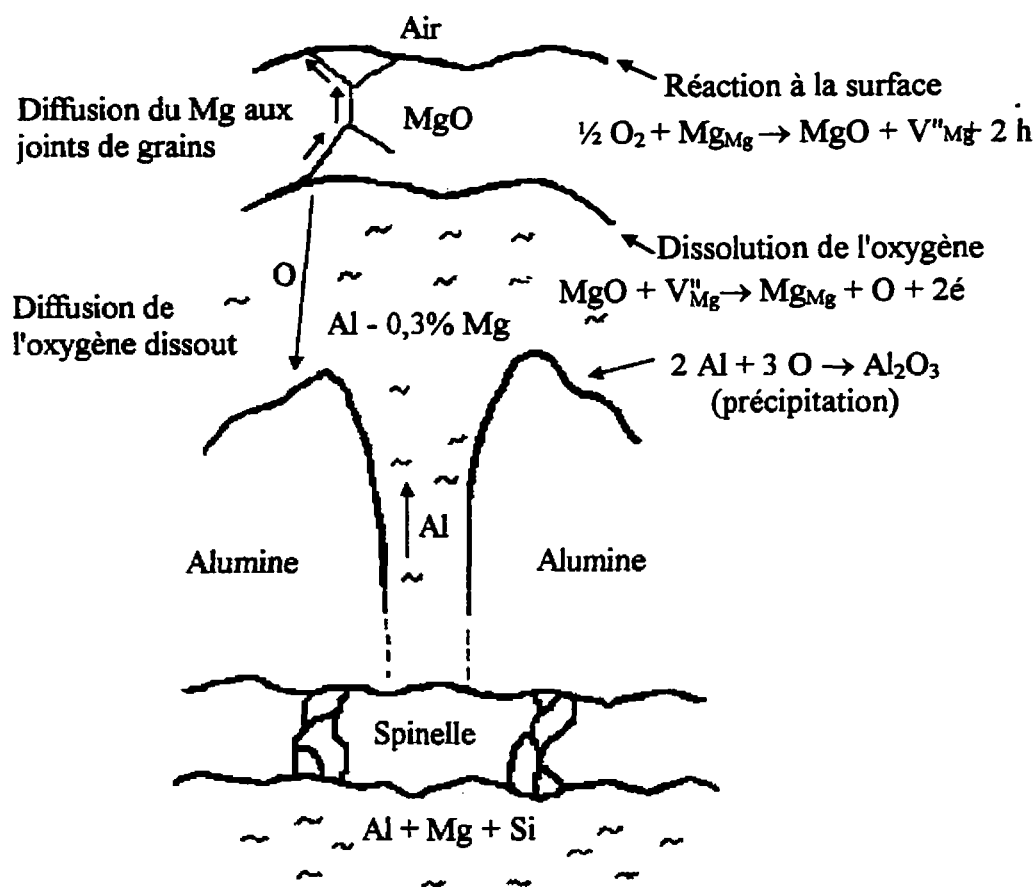


Figure A-1.1 - Schéma du processus de formation d'alumine par l'oxydation de l'aluminium liquide.

Pour que l'oxydation se poursuive, il faut encore, selon ce mécanisme, que l'alumine produite permette le passage de l'aluminium liquide vers la couche de magnésie via un réseau (interconnecté) de canaux microscopique. Ceci est possible lorsque les conditions

de mouillage entre l'alumine produite et l'alliage liquide engendrent l'instabilité des joints de grains (voir Figure A-1.2). Le joint de grain est instable lorsque l'énergie du joint de grain (γ_B) est supérieur à deux fois l'énergie d'interface solide-liquide (γ_{SL}) et que l'énergie d'interface solide-liquide est inférieure à l'énergie d'interface solide-gaz (γ_{sv}).

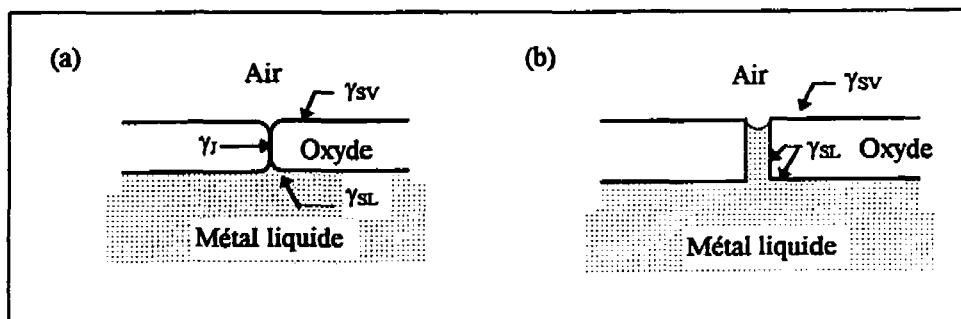


Figure A-1.2 - a) joint de grain stable, - b) joint de grain instable.

Il a été observé que lorsque l'alliage contient du zinc, la couche de MgO est remplacée par une couche de ZnO. Ceci pourrait expliquer la cinétique plus rapide de la réaction en présence de zinc. Dans le système Al-Mg-Si-Zn, le magnésium reste cependant un élément essentiel. Une teneur en Mg de l'ordre de 0,1% p/p dans l'alliage peut être suffisante. Le magnésium joue donc un rôle déterminant dans les conditions de mouillage entre l'aluminium liquide et l'alumine produite.

D'après Xiao et Derby [42], le sodium peut aussi faire en sorte qu'il ne se forme pas de couche protectrice d'alumine en raison de la formation d'un composé de type $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$. Le sodium pourrait aussi rendre l'alumine formée suffisamment mouillable par l'aluminium liquide pour permettre le transport de celui-ci.

Enfin, notons que lorsqu'un alliage d'aluminium contenant du magnésium est oxydé, le spinelle se formera d'abord jusqu'à ce que localement la teneur de l'alliage soit inférieure à environ 0,3% p/p Mg, l'alumine se formant ensuite. C'est ce qui explique la présence de la couche de spinelle sur la figure A-1.1. Encore ici il faut que ce spinelle laisse passer l'alliage liquide. Le modèle d'instabilité des joints de grains s'applique ici aussi.

ANNEXE II

PHOTOS DES ÉCHANTILLONS APRÈS LES ESSAIS D'IMMERSION

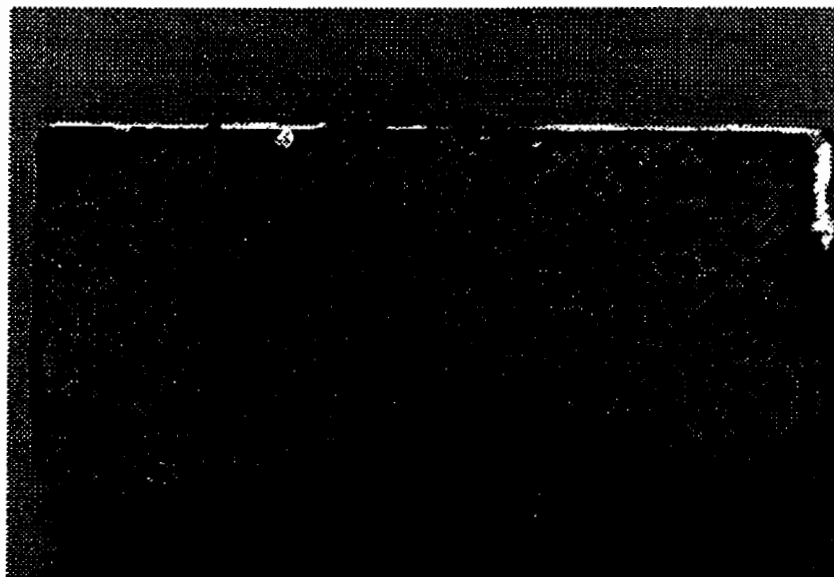


Figure A-2.1 - Matériau 1, cuisson 1200°C, cote: 3

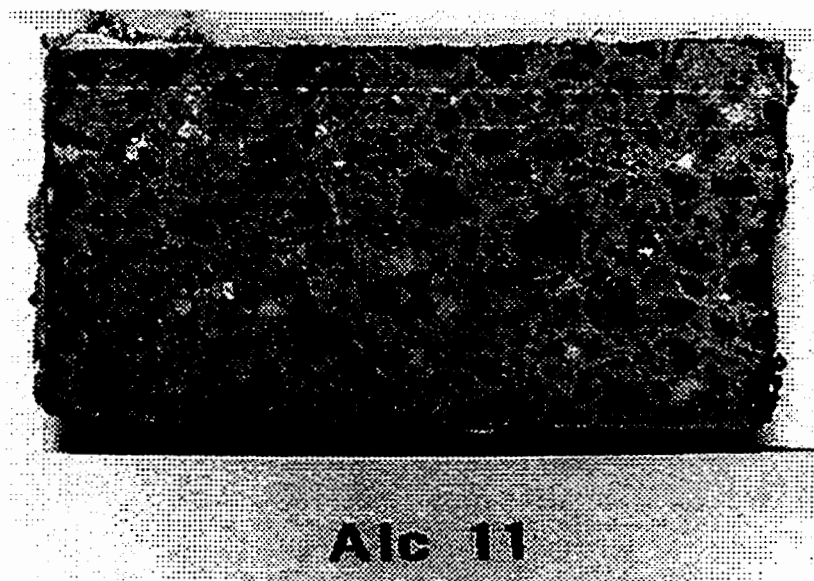


Figure A-2.2 - Matériau 1, cuisson 815°C, cote: 2.

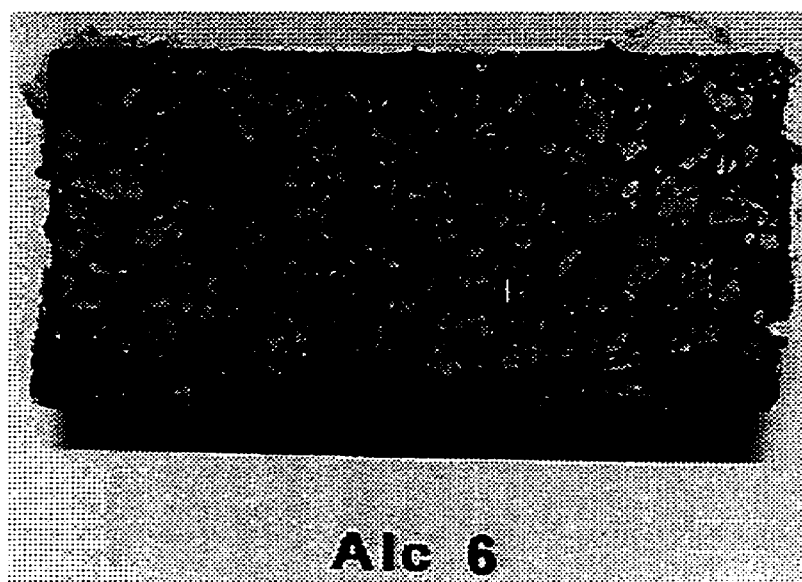


Figure A-2.3 - Matériau 2, cuisson 1200°C, cote: 4.

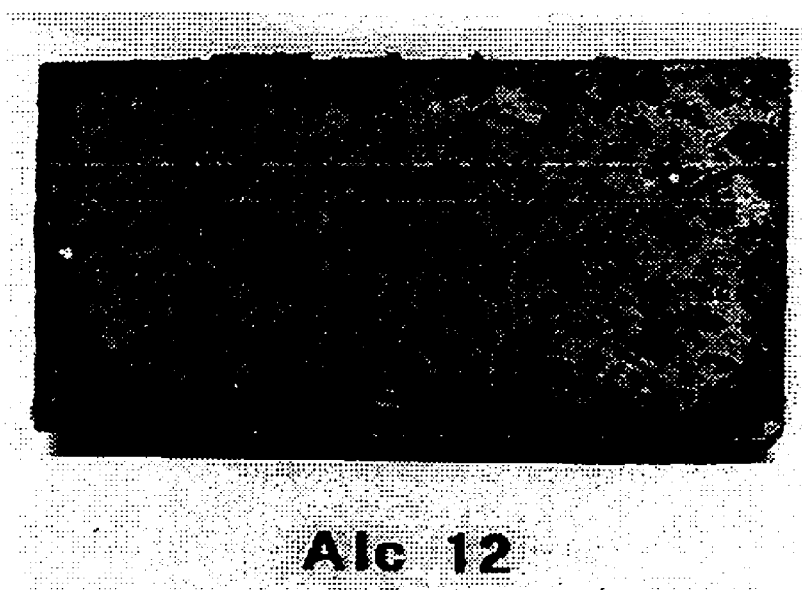


Figure A-2.4 - Matériau 2, cuisson 815°C, cote: 4

**Ale 5**

Figure A-2. 5 - Matériau 3, cuisson 1200°C, cote: 4



Figure A-2.6 - Matériau 3, cuisson 815°C, cote: 2.

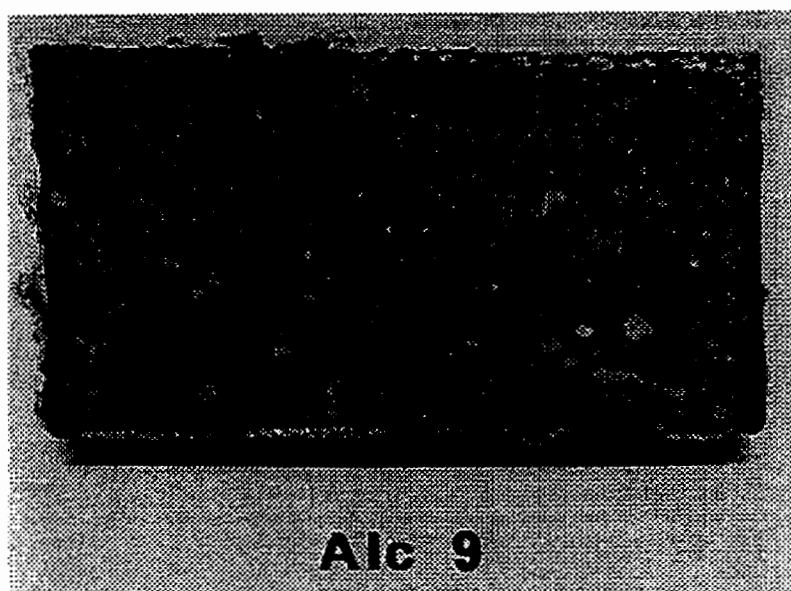


Figure A-2. 7 - Matériau 4, brique , cote: 6.

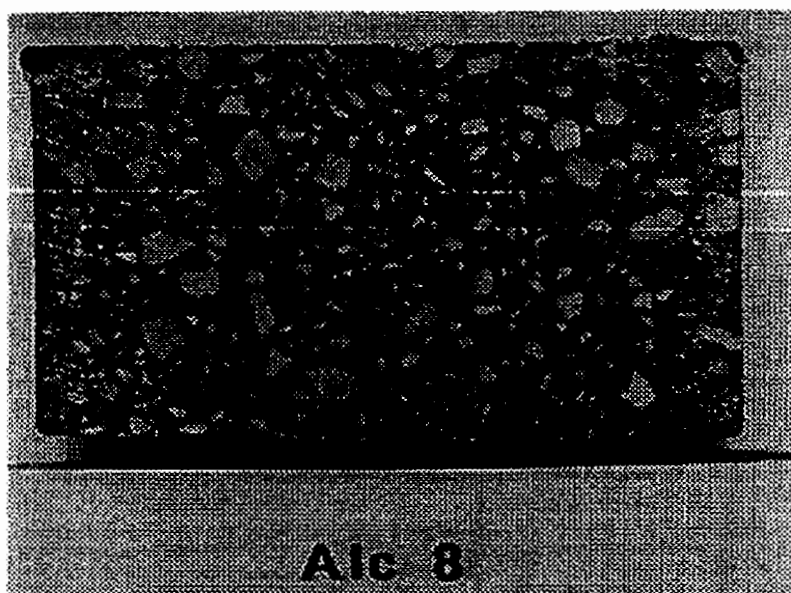


Figure A-2.8 - Matériau 5, brique, cote: 4.



Figure A-2.9 - Matériau 6, cuisson 1200°C, cote: 6

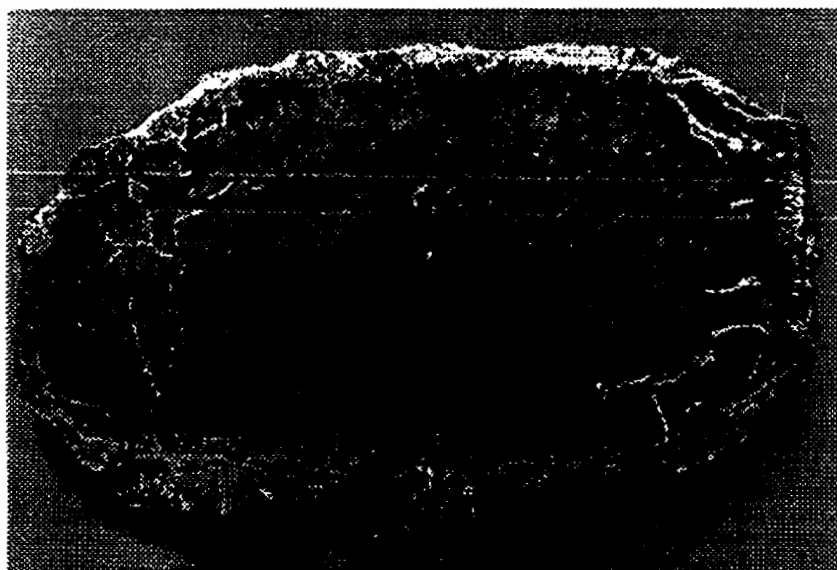


Figure A-2.10 - Matériau 6, cuisson 815°C, cote: 6.

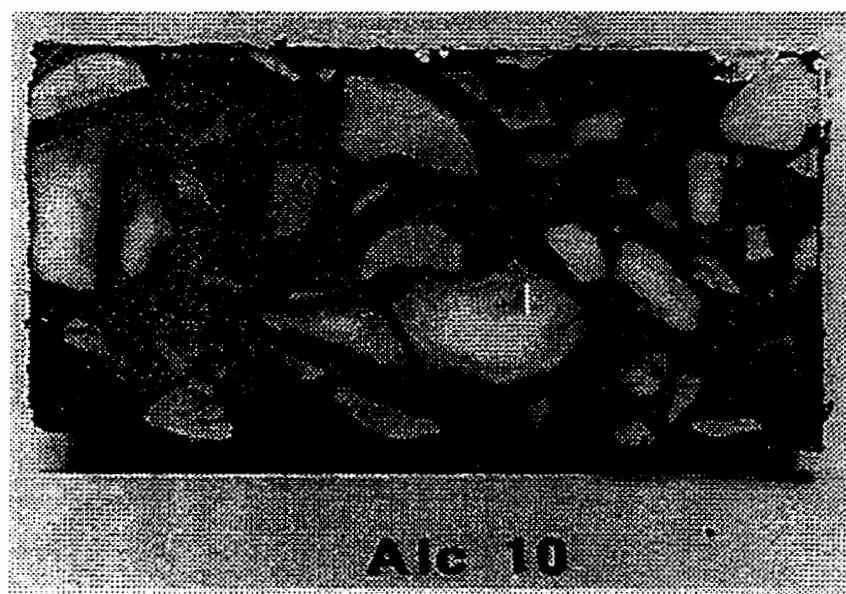


Figure A-2.11 - Matériau 7, cuisson 1200°C, cote: 4.



Figure A-2.12 - Matériau 7, cuisson 815°C, cote: 4.



Figure A-2.13- Matériau 8, cuisson 1200°C, cote: 1.

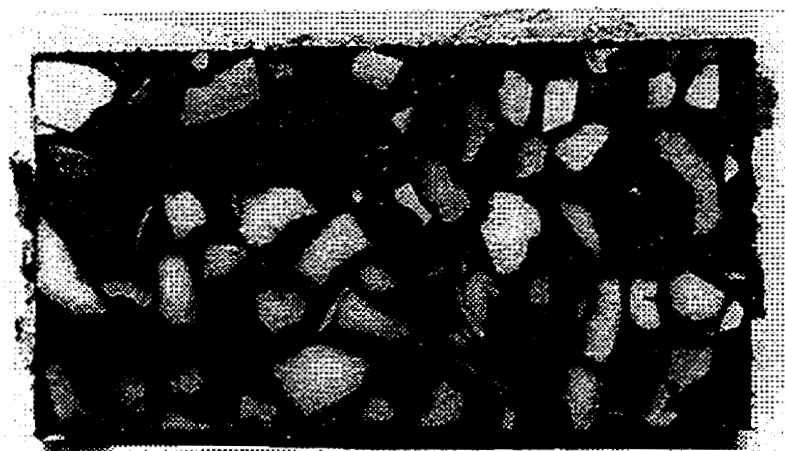
**Alc 15**

Figure A-2.14 - Matériau 9, cuisson 1200°C, cote: 4.

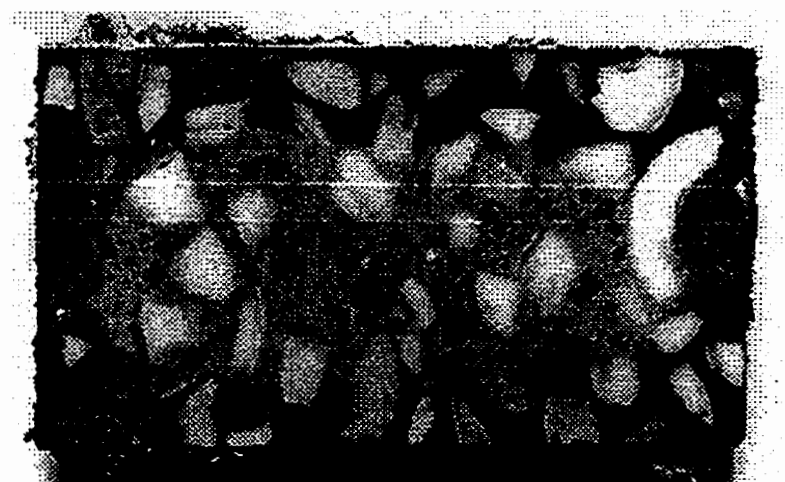
**Alc 16**

Figure A-2.15 - Matériau 9, cuisson 815°C, cote: 3.

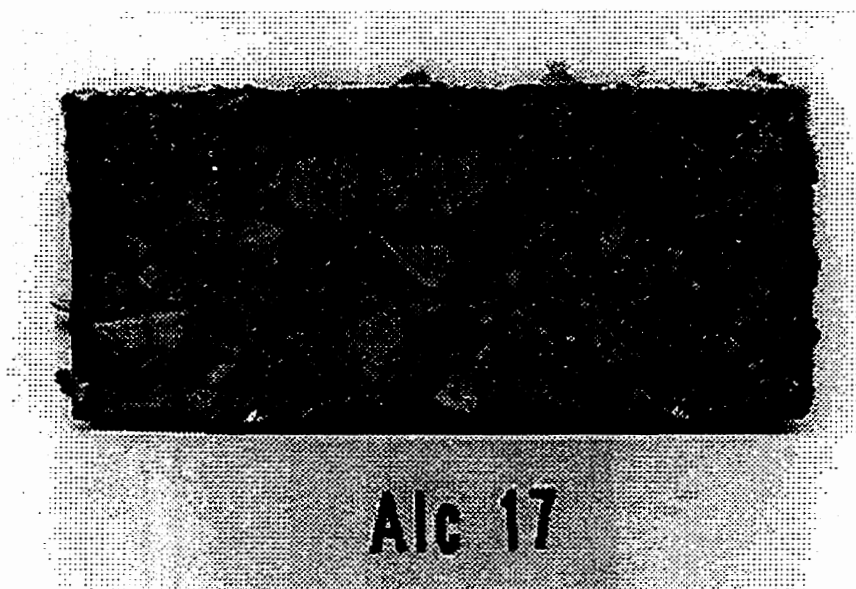


Figure A-2.16 - Matériau 10, cuisson 1200°C, cote: 4.

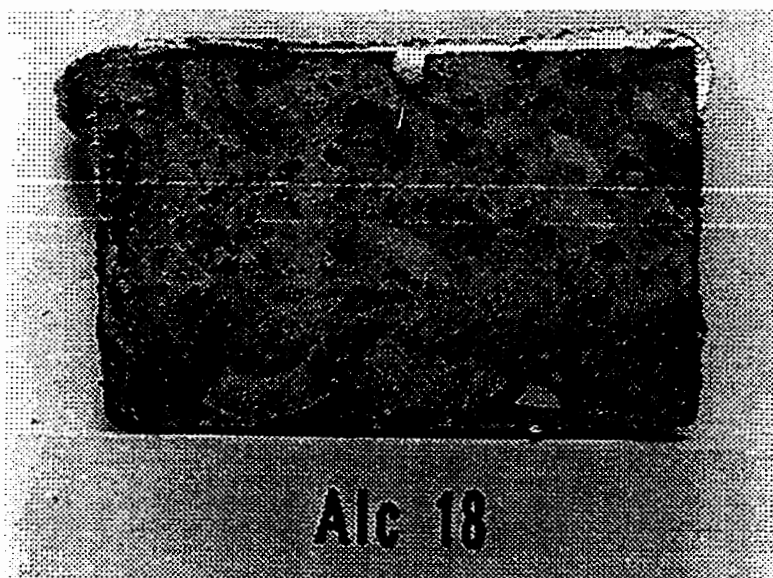
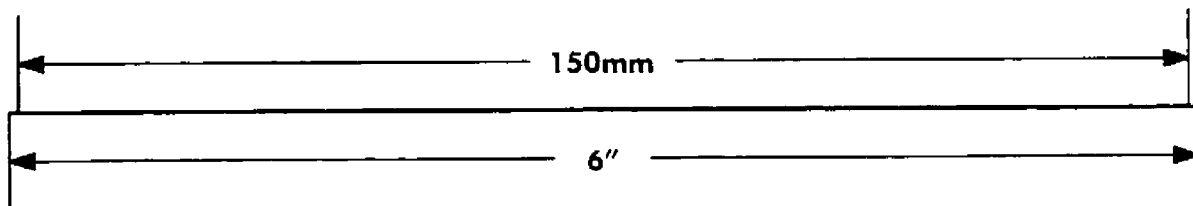
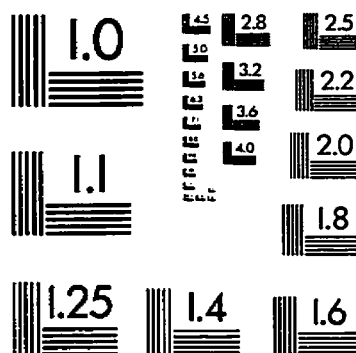
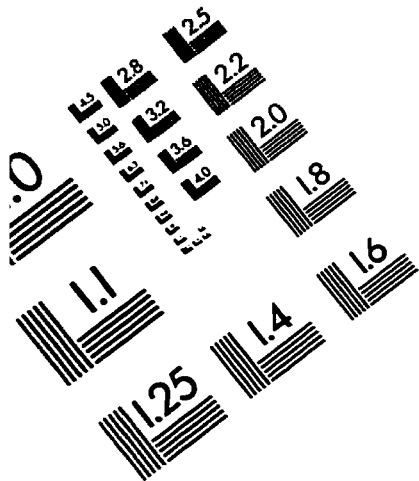


Figure A-2.17 - Matériau 10, cuisson 815°C, cote: 4.

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

