

# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

## FACULTÉ des Sciences et Techniques

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (UMR 6638)

Thèse N° [61-2010]

### THÈSE

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Olivier PREZIOSA**

le 24 novembre 2010

## Élaboration par projection thermique de barrières de diffusion finement structurées dans le cadre de l'élaboration d'aluminium et étude de leurs performances

Thèse dirigée par Ghislain MONTAVON et Alain DENOIRJEAN

### JURY

<b>Rapporteurs</b>	Pr. HANLIN Liao	Université de Belfort-Montbéliard
	Pr. POIRIER Jacques	Université d'Orléans
<b>Examineurs</b>	BARTHELEMY Christian	Société Rio Tinto Alcan
	CHARTIER Thierry Directeur de recherche	Université de Limoges
	DENOIRJEAN Alain Chargé de recherche HDR	Université de Limoges
	Pr. Em. FAUCHAIS Pierre	Université de Limoges
	Pr. MONTAVON Ghislain	Université de Belfort-Montbéliard
<b>Invités</b>	DEBOUT Vincent	Société Bodycote
	GASGNIER Gilles	Société Imerys
	LOMBARD Didier	Société Rio Tinto Alcan



# Remerciements

C'est avec une grande gratitude et émotion que je remercie ici les personnes qui m'ont aidé à reprendre et terminer mes études scolaires.

Je remercie tout spécialement Monsieur Christian GAULT, ancien directeur de l'ENSCI, Monsieur Jean-Pierre BONNET, ancien directeur du GEMH, et Monsieur David SMITH pour avoir soutenu mon admission à l'ENSCI, en 2004.

Je remercie Monsieur Thierry CHARTIER, directeur du SPCTS, mes directeurs, Monsieur Ghislain MONTAVON et Monsieur Alain DENOIRJEAN, pour avoir encadrés ma thèse.

Je remercie Monsieur Jacques POIRIER et Monsieur Hanlin LIAO, pour m'avoir accordé une soutenance et la présentation de mes travaux.

Je remercie Monsieur Pierre FAUCHAIS ainsi que l'ensemble des membres du jury, pour m'avoir attribué le titre de docteur, en récompense de mes recherches et de mes idées développées autour de mon sujet.

Je remercie Madame Véronique LAURENT, Monsieur Christian BARTHELEMY et Monsieur Didier LOMBARD, de la société RIO TINTO ALCAN.

Je remercie Mademoiselle Nadia VIALAS et Monsieur Vincent DEBOUT, de la société BODYCOTE.

Je remercie Monsieur Julien FOUGEYROLLAS et Monsieur Fabien HUSSON, du CITRA, ainsi que Monsieur Gilles GASNIER, de la société IMERYS.

Ayant également contribué à mes travaux, je remercie Madame Paule DENOIRJEAN, Monsieur François LOUVET, Monsieur Philippe BLANCHART et Monsieur Christophe VERDY.

J'aimerais enfin remercier Monsieur Claude LORY, directeur de l'incubateur, pour son soutien et ses conseils.

De plus, je tiens également à remercier Madame Nadine TCHEFRANOFF, pour sa gentillesse et son professionnalisme, et Monsieur Grimaud, pour son érudition scientifique et sa personnalité attachante.

Plus généralement, je remercie l'ensemble du personnel de l'ENSCI, du SPCTS et de l'école doctorale, pour leurs efforts et leur travail, contribuant à offrir à l'école et au laboratoire une ambition de réussite et faisant de mon long séjour, une expérience aussi riche qu'agréable.

Je remercie tous mes amis pour m'avoir soutenu dans mes projets et m'avoir apporté une certaine sérénité. Je remercie Eloi, Aure, Sébastien, Fabrice, Elodie, Saïd, Pierrette... et bien-sûr, mes chers Tac-Tac, François et ce cher mister Quentin, pour leurs gentillesse et leurs bons conseils.

Je remercie une infinité de musiciens et d'artistes, qui ne liront probablement pas ces histoires de cuves d'électrolyse et de corrosion, mais qui auront su, à leurs manières, inspirer mes travaux.

Je remercie enfin ma famille, ma chère tante Annie, mes parents (ma mère pour avoir entendue cette émission sur France Inter, parlant de l'ENSCI), ma sœur Cécile, mon frère, Marc et ma fiancée, Mademoiselle Thanchanok Jampa, pour me rendre si heureux et fort. At last but not least, je remercie ma fille Anne, pour être toute mignonne et me rendre très fier.

Enfin, tout spécialement, j'aimerais remercier mon père, M. Christian PREZIOSA, pour m'avoir enseigné la liberté et la rigueur dans la réflexion scientifique.

En conclusion, je remercie toutes ces personnes et d'autres que j'oublie (mais je l'espère, me connaissant, me le pardonnerons sans rancœur). Tous ont contribué à ce que cette reprise d'étude, il y a presque 7 ans, m'offre aujourd'hui un métier que j'aime, au sein d'une communauté, que j'aime également et pour laquelle je me sens redevable.

Limoges, le 21 mars 2011

Olivier Preziosa

# Table des matières

Préambule	9
Chapitre 1 : Contexte et objectifs de la thèse	11
1.1. Production de l'aluminium par électrolyse	11
1.1.1. Principe du procédé Hall-Héroult	12
1.1.2. Bain électrolytique	12
1.1.3. Dalles de cuve	12
a. Construction et fonction	13
b. Du graphite au SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	14
1.2. Mécanismes de corrosion simplifiés	15
1.3. Objectifs de la thèse	16
1.3.1. Objectifs et présentation de l'étude extradados	17
1.3.2. Objectifs et présentation de l'étude intrados	17
Chapitre 2 : Eléments bibliographiques	19
2.1. Emailage par projection flamme : état de l'art	19
2.1.1. Sur des matériaux de construction	20
2.1.2. Sur un verre	22
2.1.3. Sur du graphite	22
2.2. Elaboration de couches céramiques par projection plasma	23
2.2.1. Paramètres et génération du dépôt	23
2.2.2. Cas particulier du dépôt TiO <sub>2</sub>	25
2.2.3. Cas particuliers des dépôts B <sub>4</sub> C et TiB <sub>2</sub>	26
Chapitre 3 : Méthodes et protocoles expérimentaux	29
3.1. Substrats SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	29
3.1.1. Usinage du composite SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30
3.1.2. Observations MEB et microstructure du composite SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30
a. Préparation des échantillons	30
b. Microstructure du composite SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30
3.1.3. Dilatométrie	32
a. Principe de la mesure	32
b. Dilatation thermique du composite SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	33
3.1.4. Mesure de densité relative et du taux de porosité	33
a. Principe de la mesure	33
b. Densité relative et taux de porosité du composite SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	34
3.1.5. Rugosimétrie	34
a. Principe de la mesure	35
b. Etats de surface des substrats SNBSC	36
3.2. Protocoles expérimentaux employés pour l'étude extradados	37
3.2.1. Elaboration de la poudre d'émail par agglomération-frittage	37
3.2.2. Parachèvement de la poudre d'émail	39
3.2.3. Dilatométrie d'une poudre d'émail	40
3.2.4. Mesure d'angle de contact et de tension de surface	40
a. Principe de la mesure	41
b. Banc de mouillabilité	43
3.2.5. Mesure de l'adhérence	46
3.2.6. Projection flamme-poudre	47
a. Flamme oxyacétylénique	47
b. Torche de projection flamme-poudre	49
3.2.7. Distributeurs de poudre	50
a. Distributeurs de poudre à lit fluidisé	50
b. Distributeur à bol vibrant	50
3.2.8. Porte-échantillon et cinématique pour la réalisation de dalles émaillées	51
3.2.9. Principe et mesure d'un taux de fuite	52
3.3. Outils d'optimisation de l'étude extradados	53
3.3.1. Mesure par analyse d'image d'un taux de recouvrement	53

3.3.2.	Méthode du simplex	53
3.4.	Protocoles expérimentaux employés pour l'étude intrados	54
3.4.1.	Principe de la projection plasma	54
3.4.2.	Dispositif cinématique pour la réalisation de barreaux revêtus	55
3.4.3.	Test de corrosion dans un bain de cryolithe pure	56
3.4.4.	Test de corrosion dans un bain industriel	57
Chapitre 4 :	Réalisation d'un émaillage imperméable à l'air	61
4.1.	Poudre d'émail considéré	61
4.2.	Coefficient linéaire de dilatation thermique de l'émail	62
4.3.	Viscosité en température de l'émail	63
4.4.	Mouillabilité de l'émail fondu sur un substrat SNBSC	64
4.5.	Etude du préchauffage	65
4.6.	Observations et fenêtre opératoire	65
4.7.	Adhérence des dépôts	68
4.8.	Microstructure des dépôts	68
4.9.	Défauts des dépôts	69
4.10.	Mécanismes de formation des dépôts	69
4.11.	Optimisation des dépôts	71
4.11.1.	Optimisation des paramètres opératoires via l'utilisation de la méthode du simplex	72
4.11.2.	Optimisation via l'application d'une sous-couche en laiton	74
4.12.	Taux de fuite des dépôts	77
Chapitre 5 :	Protection contre la corrosion du bain électrolytique par dépôts de céramique	79
5.1.	Réalisation par projection plasma et tests en corrosion de revêtements TiO <sub>2</sub> et TiB <sub>2</sub>	80
5.1.1.	Substrat inox et SNBSC	80
5.1.2.	Réalisation et microstructure des dépôts TiO <sub>2</sub>	80
5.1.3.	Réalisation et microstructure des dépôts TiB <sub>2</sub>	83
5.1.4.	Tests en corrosion des dépôts réalisés	84
a.	Tenue en bain électrolytique de dépôts TiO <sub>2</sub>	84
b.	Tenue en bain électrolytique de dépôts TiB <sub>2</sub>	87
5.2.	Etude de la mouillabilité du bain cryolithique sur différents matériaux	88
5.2.1.	Substrats considérés	88
5.2.2.	Cryolithe et bain industriel	90
5.2.3.	Observations et discussion	91
a.	Mouillabilité de la cryolithe	91
b.	Mouillabilité du bain industriel	94
c.	Mouillabilité du bain industriel sur substrats imprégnés	95
Conclusions et perspectives		97
Annexe 1 :	Production de l'alumine par le procédé Bayer	99
Annexe 2 :	Procédé industriel de fabrication des dalles de bordure SNBSC	101
Annexe 3 :	Différents procédés de projection thermique	103
Annexe 4 :	Microscopie électronique à balayage	105







# Préambule

Le français Paul Héroult et l'américain Charles Martin Hall mettent au point en 1886 un nouveau procédé de fabrication de l'aluminium. Plus économique que l'ancien procédé chimique, cette voie électrochimique encore employée de nos jours permet la production industrielle du métal. L'aluminium est obtenu à 960°C par électrolyse de l'alumine dissoute dans un bain fluoré appelé cryolithe. Le métal liquide, à la fois insoluble et plus dense que la solution, est ainsi séparé et récupéré en fond de cuve. L'environnement très corrosif d'une cellule d'électrolyse conduit toutefois à sa dégradation rapide et au remplacement périodique de ses différents composants, notamment ses parois latérales appelées "dalles de bordure". Dans la configuration actuelle d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium, la présence en fonctionnement d'une couche de bain solidifié au contact des dalles de bordure, appelée "talus", contribue cependant grandement à leur protection. De plus, l'emploi de  $SiC / Si_3N_4$  comme matériau de dalle augmente encore cette tenue, égale à environ cinq années aujourd'hui dans des conditions normales d'utilisation. Cependant, la nécessité d'augmenter la productivité des cuves conduit à des conditions plus sévères de fonctionnement, conditions pour lesquelles les solutions "matériaux" existantes ne sont plus pleinement satisfaisantes. Mettre au point de nouvelles solutions "matériaux" est donc d'un enjeu primordial et c'est dans ce contexte global que s'inscrivent ces travaux de thèse.

Commencé en 2006, à l'initiative de l'entreprise Alcan (aujourd'hui Rio Tinto Alcan), le programme de recherche ASFODEL (AméliorationS FONctionnelles des Dalles pour ELectrolyse de l'aluminium) a pour objectif d'augmenter la résistance à la corrosion des dalles de cuve en envisageant la disparition du talus afin de permettre d'augmenter la capacité de chaque cellule. Dans cette optique, trois axes de recherche ont été identifiés, définissant chacun un programme de thèse :

- au CEMHTI d'Orléans, Monsieur A. El Bakkali a cherché à mieux comprendre les mécanismes de corrosion au bain cryolithique à travers notamment une caractérisation RMN d'échantillons post-mortem (thèse soutenue en novembre 2009) ;
- au SPCTS de Limoges, Monsieur G. Di Vita a travaillé sur la mise au point de nouvelles compositions  $SiC$ , cherchant à remplacer la matrice  $Si_3N_4$ , point faible du composite  $SiC / Si_3N_4$ , par un matériau plus résistant au bain électrolytique (thèse soutenue en 2011) ;
- menés également au SPCTS et en partenariat avec la société Bodycote, le but des travaux présentés ici est la réalisation par projection thermique de revêtements protecteurs d'une dalle de cuve.

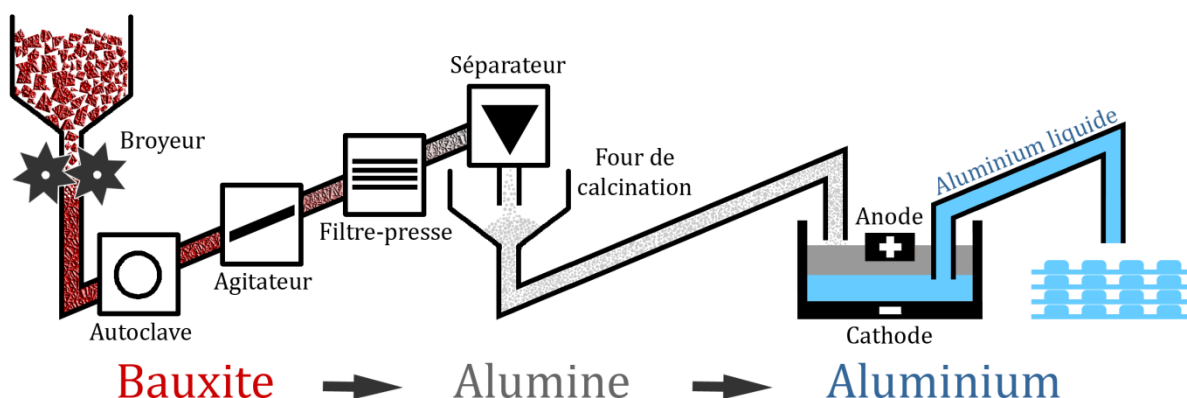
Ce mémoire est structuré de la manière suivante : Dans le chapitre 1 est exposée la problématique industrielle ainsi que les objectifs de ce travail de thèse. Le chapitre 2 présente l'étude bibliographique qui a permis d'orienter les travaux. Le chapitre 3 décrit les différentes méthodes et protocoles expérimentaux employés au cours de ces travaux de recherche qui sont décrits dans les chapitres 4 (problématique de l'extrados des dalles de bordure) et 5 (problématique de l'intrados des dalles de bordure) et ont visé à réaliser, par projection thermique et sur un substrat  $SiC / Si_3N_4$ , un émaillage imperméable à l'air d'une part et une protection contre la corrosion du bain électrolytique par dépôts céramiques d'autre part. Enfin, une conclusion générale et des perspectives sont présentées.



# Chapitre 1

## Contexte et objectifs de la thèse

L'aluminium a été découvert et isolé par le chimiste allemand Friedrich Wöhler (1800-1882), en 1827. Une production industrielle commence en France en 1854, basée sur le procédé chimique inventé par Henri Sainte-Claire (1818-1881). Ce procédé est toutefois abandonné à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle en raison de son faible rendement au profit d'un procédé électrochimique connu sous l'appellation de procédé Hall-Héroult et qui est encore utilisé de nos jours (**figure 1**).

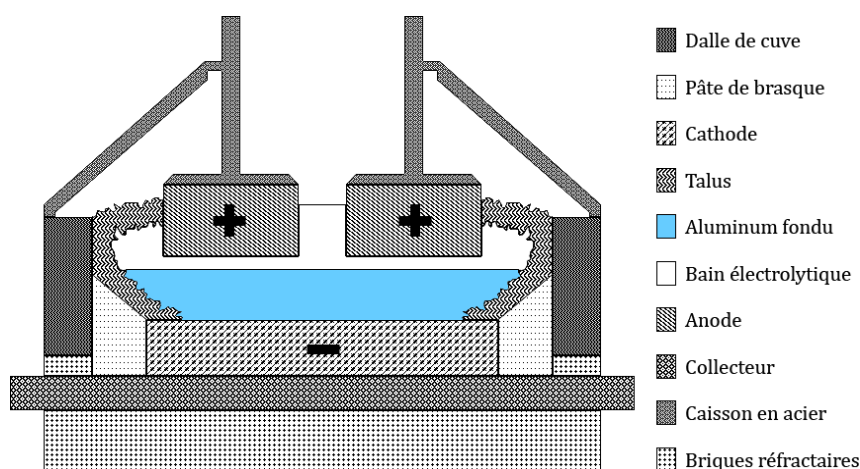


**Figure 1** : Production d'aluminium suivant le procédé électrochimique Hall-Héroult.

La bauxite, principal minerai d'aluminium, subit un traitement chimique et thermique à base d'une solution de soude. On obtient ainsi l'alumine (procédé Bayer, présenté en **annexe 1**), laquelle est dissoute dans un bain fluoré et dissociée par électrolyse pour obtenir l'aluminium (procédé Hall-Héroult).

### 1.1. Production de l'aluminium par électrolyse

L'aluminium est obtenu par électrolyse de l'alumine selon le procédé découvert en 1886, par le français Paul Héroult (1863-1914) et l'américain Charles Hall (1863-1914). La **figure 2** présente une cellule d'électrolyse, détaillant en particulier les dalles de cuve qui font l'objet de l'étude.



**Figure 2** : Schéma d'une cuve d'électrolyse d'aluminium suivant le procédé Hall-Héroult.

### 1.1.1. Principe du procédé Hall-Héroult

L'alumine est dissoute dans un bain fluoré, entre 950°C et 1000°C :



Le fort courant électrique traversant le bain génère l'apparition de l'aluminium métal sur la cathode :



Il y a un dégagement de dioxyde de carbone gazeux à l'anode en carbone :



La réaction globale s'écrit alors :



### 1.1.2. Bain électrolytique

Dans le procédé Hall-Héroult, la production d'aluminium fait appel à un électrolyte constitué essentiellement d'hexafluoroaluminate de trisodium. Communément appelé cryolithe, ce composé artificiel a pour formule chimique  $Na_3AlF_6$  ( $3NaF$ ,  $AlF_3$ ). La température de fusion de l'alumine étant très élevée (2040°C), l'ajout de cryolithe permet d'obtenir un eutectique fondant vers 960°C.

La cryolithe représente 80% de la masse du bain d'électrolyse. D'autres composés minoritaires permettent de légèrement réduire la température de fonctionnement et de limiter le dégagement de vapeurs fluorées :

- $AlF_3$  (10% en masse) : Le rapport molaire  $NaF / AlF_3$ , ou "rapport cryolithaire", définit l'acidité du bain, au sens du physicien et chimiste américain Gilbert Newton Lewis (1875-1946), en considérant  $AlF_3$  comme un accepteur d'électron et donc à ce titre, comme un acide de Lewis, captant les ions fluorures pour donner les ions  $AlF_4^-$  et  $AlF_6^{3-}$  ;
- $CaF_2$  (5% en masse) :  $CaF_2$  baisse les pressions partielles des composés du bain, limitant ainsi son évaporation. Il permet également de minimiser l'insertion de sodium dans la cathode.

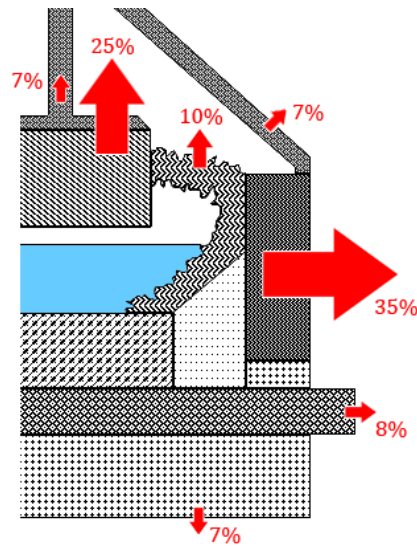
La densité du bain avoisine 2 et l'aluminium métal, de densité 2,7, nappes le fond de la cuve. Sans en retirer la totalité, l'aluminium liquide est régulièrement pompé et transporté dans des fours de maintien pour en ajuster la composition. La production d'une tonne d'aluminium nécessite environ 0,5 tonnes de carbone, 2 tonnes d'alumine et dégage 650 m<sup>3</sup> de dioxyde de carbone.

Les dernières générations de cuves industrielles fonctionnent avec une intensité de l'ordre de 300,000 A pour une tension entre 4 V et 5 V. Le rapport de la masse d'aluminium produite sur la masse d'aluminium théoriquement introduite est de l'ordre de 95%. En revanche, le rendement énergétique global tourne autour de 50%, les pertes étant essentiellement thermiques et localisées, aux parois de la cuve.

### 1.1.3. Dalles de cuve

L'utilisation d'ampérages plus élevés en vue d'augmenter la productivité des cuves, et son corollaire consistant en la nécessité d'évacuer plus de chaleur, donne une grande importance au choix du matériau pour les dalles. Les conditions dans une cuve sont très sévères, à la fois en termes de température et de corrosivité du bain. Afin d'arriver à une longévité d'au minimum 5 ans pour les dalles, plusieurs conditions doivent être respectées. En particulier, l'énergie fournie au système et les flux thermiques doivent être contrôlés. Pour ce faire, les performances de chaque composant doivent être optimisées.

Les pertes thermiques au sein d'une cuve se font principalement à travers les dalles, devant tout autre composant du système (**figure 3**).



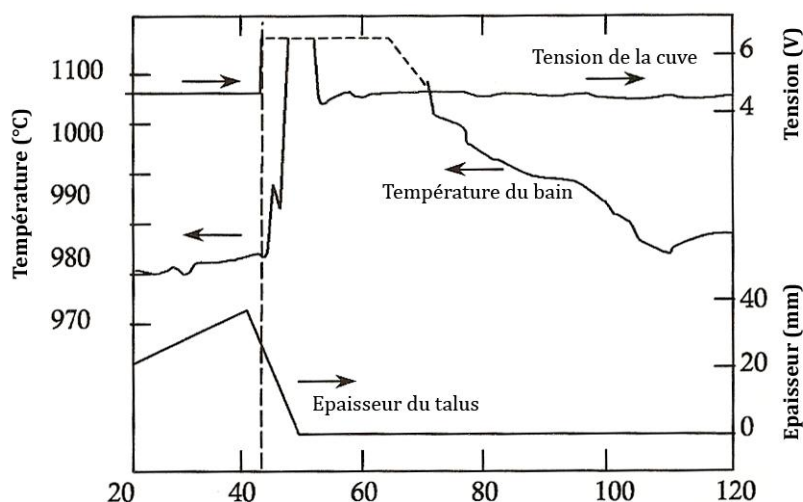
**Figure 3** : Flux thermique dans une cuve d'électrolyse de type Hall-Héroult [1].

En évacuant la chaleur, de part l'existence d'un gradient de température, une épaisseur d'électrolyte solidifiée se forme entre la dalle et le bain, communément appelée talus (**figure 2**). Cette épaisseur joue un rôle protecteur contre les agressions chimiques et les mouvements du bain (érosion des dalles). Du fait que le matériau utilisé pour les dalles de bordure n'est pas chimiquement inerte au bain, le rôle isolant du talus est essentiel et très important dans la régulation des flux thermiques au sein d'une cuve.

#### a. Construction et fonction

Les dalles de cuve doivent être montées verticalement, souvent sous un ponton et de ce fait, elles sont difficiles d'accès. Le chauffage de la cuve d'électrolyse, est entièrement généré par effet Joule. Il existe un gradient de température et les bordures latérales sont grandement protégées par le talus. Cependant, pour assurer une longue vie de fonctionnement, les instabilités au sein de la cuve doivent être rapidement détectées.

Une importante source d'instabilité est due à une alimentation insuffisante en alumine. Sous une concentration à 2% en masse du bain (normalement supérieure à 3%), des composés fluorés se déposent sur l'anode. Le bain ne mouille alors plus l'anode sur laquelle se forme une fine pellicule gazeuse. Pour que le courant puisse percoler au travers de cette couche très peu conductrice, la tension doit augmenter (au dessus de 30 V) et cette surtension, appelée effet anodique, amène à une surchauffe de la cuve du fait que l'énergie apportée est très élevée [1]. Ce cas de figure et ses effets sont illustrés par la **figure 4**.



**Figure 4 :** Effet anodique et disparition du talus [1].

Le bain solidifié fond lorsqu'il absorbe cette surchauffe et le talus protecteur disparaît alors. Résoudre ce problème peut prendre jusqu'à 12 heures et le matériau de cuve est alors exposé à la corrosion du bain cryolithique et du métal fondu.

#### b. Du graphite au SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

L'environnement très agressif à l'intérieur d'une cuve d'électrolyse nécessite l'utilisation d'un réfractaire de qualité supérieure, combinant une résistance à la chaleur et à la corrosion, une grande diffusivité thermique et conservant de bonnes propriétés mécaniques à hautes températures. La longévité et le rendement d'une cuve dépendent donc grandement du matériau réfractaire des parois latérales.

À l'origine en carbone, les composites à base de SiC l'ont rapidement substitué en raison de meilleures propriétés, notamment pour stabiliser la présence d'un talus. En effet, le graphite auparavant utilisé résiste moins bien à l'oxydation et à la corrosion du bain. Le **tableau 1** présente les propriétés comparées du graphite et du composite SiC / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Tableau 1 :** Propriétés utiles de matériaux utilisés comme dalle de cuve [1].

	Carbone graphite	Composite SiC / Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
SiC (% massique)	-	75-85
SiO <sub>2</sub> (% massique)	-	1
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% massique)	-	13-23
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	1500	2600
Porosité (%)	18	17
Résistance électrique (Ω.m)	0,3	8.10 <sup>4</sup>
Conductivité thermique (W/K.m)	7	18
Module d'Young (Pa)	6.10 <sup>9</sup>	35.10 <sup>9</sup>

Essentiellement, on remarque que le module d'Young et la conductivité thermique sont nettement plus élevés pour le composite SiC / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que pour le carbone ce qui autorise l'utilisation de dalles moins épaisses. Enfin, à la différence du graphite, un composite SiC / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente une résistance électrique plus élevée ce qui représente également un avantage pour ne pas perturber électriquement la cuve

d'électrolyse. Cependant l'avantage principal du composé  $SiC / Si_3N_4$  est sa résistance à l'oxydation. C'est la principale raison pourquoi ce matériau, communément appelé SNBSC dans le jargon industriel, est aujourd'hui très largement utilisé comme dalle de cuve.

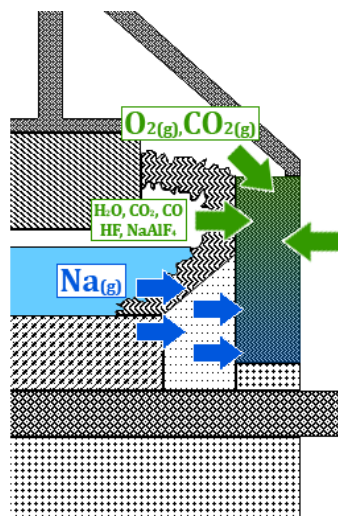
Il apparaît que le réseau de porosités ouvertes du matériau joue également un rôle important dans la longévité d'une dalle d'électrolyse. Même si les composites  $SiC / Si_3N_4$  sont beaucoup plus résistants que les dalles en carbone, des mécanismes de corrosion dégradent la matrice  $Si_3N_4$  et, depuis la surface exposée, amènent au déchaussement des grains de  $SiC$ .

Une solution est d'utiliser des dalles denses en  $SiC$  mais le coût de ces produits industriels (comme Hexolloy  $SiC$ ® de la société Saint-Gobain Ceramics, Niagara Falls, USA) reste encore trop élevé. En effet, le  $SiC$  seul a les propriétés attendues pour une dalle d'électrolyse : forte conductivité thermique, forte résistance à la corrosion et grande résistance aux chocs thermiques. Seulement, le défaut de ce matériau est qu'il ne peut se fritter (sans ajouts) sans un procédé coûteux (*High-Pressure Sintering*). En revanche, le frittage d'une poudre de  $SiC$  peut être facilement atteint en ajoutant une poudre de silicium, le mélange monté en température, entre 1200°C et 1400°C pour former la matrice  $Si_3N_4$  (sous ses deux formes allotropiques,

$\alpha$  et  $\beta$ ) par frittage-réaction, sous charge et sous diazote. Le composite  $SiC / Si_3N_4$  a des propriétés sensiblement comparables à celles du  $SiC$  seul (l'élaboration du matériau SNBSC est présentée à l'annexe 2 et ses principales caractéristiques au chapitre 3 de ce mémoire). L'avantage de ce procédé est qu'il n'y a pas besoin d'ajouts de frittage, qui se plaçant aux joints de grains diminueraient la résistance à la corrosion. De plus, ce procédé d'élaboration est aussi relativement peu onéreux et simple de mise en œuvre. L'inconvénient majeur réside dans l'architecture poreuse des dalles ainsi formées, relativement importante (supérieure à 10% en général) et de plus ouverte. Ainsi, dans l'environnement très corrosif d'une cuve d'électrolyse, la porosité des SNBSC contribue grandement à leur dégradation ainsi que détaillé ci-après.

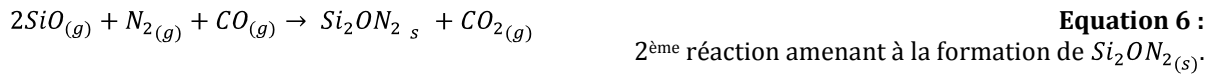
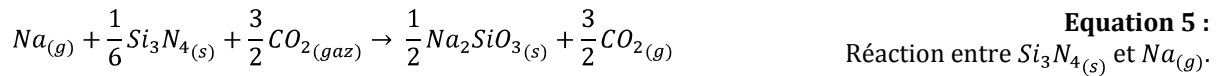
## 1.2. Mécanismes de corrosion simplifiés

Un grand nombre d'études ont montré que la matrice  $Si_3N_4$  (présentant deux phases allotropiques,  $\alpha$  et  $\beta$ ) représente la faiblesse des dalles SNBSC [2] [3]. Les principaux mécanismes de dégradation ont été identifiés et sont différents suivant la partie haute et basse de la dalle, le niveau de la cryolithe définissant la frontière (**figure 5**). Les réactions chimiques qui ont lieu amènent à l'apparition des composés  $Si_2ON_{2(s)}$  et  $Na_2SiO_{3(s)}$ .



**Figure 5 :** Mécanismes de corrosion d'une dalle dans une cuve d'électrolyse.

En effet, la présence de cryolithe ( $Na_3AlF_6$ ) amène un dégagement de sodium gazeux. Dans la partie basse, ce gaz diffuse à travers la cuve et réagit avec la matrice  $Si_3N_{4(s)}$  et le dioxyde de carbone (**équation 5**). Cette réaction vient avant la réaction de la partie haute de la cuve (**équation 6**). Cependant, cette dernière devient très vite prédominante dans la dégradation des dalles.



L'apparition de  $Si_2ON_{2(s)}$  (pour laquelle la croissance n'induit aucun changement de densité du matériau) semble freiner la croissance de  $Na_2SiO_{3(s)}$  (malgré que cette dernière, au contraire, induit une grande diminution de la porosité ouverte du matériau). En somme, seulement limitée par les flux de gaz oxydants, la croissance de  $Na_2SiO_{3(s)}$  et essentiellement de  $Si_2ON_{2(s)}$  prédominent comme mécanismes de corrosion de la dalle, à la fois dans la partie haute et basse de la dalle [4].

Cette description des mécanismes de corrosion est très simplifiée de bien entendu. Notamment, dans la partie émergée, et d'autant plus au point triple, l'oxydation du matériau amène à la formation de  $SiO_2$ . Cette silice est ensuite dissoute par des vapeurs d'acide fluorhydrique et de  $NaAlF_4(g)$  pour former  $SiF_4(g)$  [3]. Toutefois, la compréhension fine de ces mécanismes de corrosion suscite encore un grand nombre de recherches.

### 1.3. Objectifs de la thèse

Afin d'allonger la durée d'utilisation des dalles SNBSC, on peut imaginer optimiser la matrice  $Si_3N_4$ , notamment en privilégiant la formation de la phase  $\alpha$  plus résistante à l'oxydation, voire envisager utiliser un autre matériau, moins sensible à l'environnement fluoré. Un certain nombre de travaux explorent cette voie [2].

Il apparaît possible d'envisager la réalisation de revêtements protecteurs. La nature et les caractéristiques de ces revêtements doivent être optimisées aux conditions en service et c'est pourquoi deux axes de recherche peuvent être identifiés : des revêtements sur l'extrados (partie externe de la dalle) et sur l'intrados (partie interne de la dalle en contact avec le bain cryolithique) :

- Comme il apparaît que la porosité ouverte représente le point faible du matériau en cela qu'elle autorise la diffusion de gaz oxydants de l'extérieur vers l'intérieur de la dalle, gaz qui participent ensuite aux mécanismes de dégradation, on peut concevoir un revêtement agissant comme barrière de diffusion à ces gaz sur la face externe de la dalle appelée à la suite extrados.
- Un objectif du programme de recherche est aussi d'approcher une solution qui permettrait de s'affranchir du talus. L'environnement à l'intérieur d'une cuve d'électrolyse est très corrosif, il l'est d'autant plus si le talus n'existe pas. En s'inspirant d'un grand nombre de revêtements anticorrosion déjà existants, on peut envisager trois manières de protéger la surface exposée d'une dalle (appelée à la suite intrados) : par un revêtement sacrificiel (présentant une cinétique de dégradation significativement inférieure toutefois à celle de la dalle nue), par un revêtement dont la nature du matériau permettrait la création d'un auto-creuset d'aluminium (par mouillabilité, l'aluminium liquide, présent en bas de cuve, remonterait le long du dépôt), ou enfin par un revêtement inerte au bain électrolytique, jouant le rôle d'une barrière de diffusion.



Les critères d'application de ces revêtements sont les suivantes :

- le rendement de dépôt doit être élevé pour élaborer rapidement des dépôts relativement épais (plusieurs dizaines de micromètres) et permettre de traiter de grandes surfaces (plusieurs mètres carrés par cuve d'électrolyse, de l'ordre de 5),
- le procédé doit permettre d'appliquer ces revêtements éventuellement sur site, dans le cadre d'une remise en état d'une cuve existante n'ayant pas été traitée initialement de la sorte par exemple,
- le procédé doit être identique pour les deux faces considérées et pouvoir mettre en œuvre une large gamme de matériaux non-organiques (alliages métalliques, oxydes, etc.),
- le procédé doit avoir démontré sa robustesse d'un point de vue industriel.

C'est dans ces conditions que le procédé de projection thermique a été retenu.

### 1.3.1. Objectifs et présentation de l'étude extrados

L'extrados de la dalle a une température en service de l'ordre de 500°C. Dans ces conditions, le matériau protecteur doit être inorganique. Cherchant à réaliser une barrière de diffusion, le dépôt ne doit pas présenter une architecture poreuse ouverte. Pour cela, il a été considéré la projection d'un verre, en l'occurrence d'un émail, qui, à la différence de dépôts de céramiques cristallisées, ne présente pas nécessairement une porosité connectée (ce fait s'explique par des mécanismes de formation des dépôts différents, sur lesquels nous reviendrons dans l'étude bibliographique et la présentation des résultats) [7].

Les dalles de cuves sont de grandes dimensions (plusieurs m<sup>2</sup>) et pour cette raison, il est inconcevable, dans une logique industrielle, de les émailler traditionnellement dans un four. En effet, le coût serait alors trop élevé. De plus, les opérations de remise à hauteur d'installations existantes ou de réparation sur site seraient rendues impossibles. Pour cette raison, les procédés de projection thermique présentent une option intéressante. En cela qu'il est mis en œuvre d'ores et déjà pour revêtir de grandes surfaces sur site, dans le domaine de l'infrastructure notamment [8].

Le chapitre 4 présente ainsi l'étude extrados qui vise à réaliser une barrière de diffusion aux gaz sur des dalles SNBSC par projection thermique d'un émail. On décrit dans ce chapitre successivement les mécanismes de formations des dépôts propres à la nature particulière d'un émail puis la méthodologie expérimentale retenue et les caractéristiques des couches dites optimisées réalisées.

### 1.3.2. Objectifs et présentation de l'étude intrados

En raison d'un nombre important de contraintes appliquées au dépôt en service (température moyenne, variations de température, réactivité de l'environnement, variation de la nature de l'environnement, etc.), répondre à la problématique intrados apparaît d'emblée plus complexe que celle posée par l'intrados. Les matériaux considérés pour réaliser un dépôt conditionnent les propriétés recherchées :

- les matériaux candidats pour des revêtements sacrificiels sont principalement des oxydes à base de chrome ( $FeCr_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$ ) ou de nickel ( $NiFe_2O_4$ ) appelées ferrites. Ces composés n'ont pas été étudiés, dans le cadre de cette étude, en raison de la dangerosité reconnue de ces composés [9] [10], en particulier de leur caractère cancérigène ;
- pour réaliser un revêtement favorisant la formation d'un auto-creuset d'aluminium sur les parois des dalles, le  $TiO_2$  est envisagé [11]. Sa mise en œuvre par projection thermique est courante à une échelle industrielle (revêtements tribologiques, anticorrosion et d'une manière plus marginale photocatalytiques). Dans le cadre de ces travaux, des dépôts  $TiO_2$  ont été réalisés par projection thermique à la torche à plasma d'arc puis testés dans un premier temps dans l'aluminium fondu uniquement et dans un second temps dans un bain cryolithique ;
- $TiB_2$ ,  $B_4C$  et  $TiN$  sont des matériaux potentiellement utilisables pour réaliser une barrière de diffusion [12]. En effet, ces matériaux sont relativement inertes aux fluorures et pour le cas de  $TiB_2$ , l'aluminium fondu offre une très bonne mouillabilité à son contact [13]. Pour cette dernière raison, de nombreuses études ont cherché à déposer  $TiB_2$  à la surface de la cathode en graphite,

que l'aluminium fondu mouille très mal (également envisageable car  $TiB_2$  est un matériau conducteur électrique) [14]. Toutefois, la grande sensibilité de ces composés à l'oxydation (qui pour tous commence avant 1000°C) oblige à les mettre en œuvre par projection thermique dans une atmosphère neutre.

Couramment employé en couche mince pour des applications tribologiques sur des substrats métalliques, la projection plasma de  $TiB_2$  sous atmosphère neutre a suscité de part le passé un grand intérêt. Cependant, malgré un grand intérêt économique et un grand nombre d'études, les rendements sont toujours restés incompatibles avec une industrialisation à grande échelle [15].

Les dépôts  $TiO_2$  et  $TiB_2$  réalisés ont été testés en corrosion au CEMHTI (université d'Orléans) et au centre de recherche de Rio Tinto Alcan (situé à Voreppe). Le chapitre 5 présente l'ensemble de cette étude intrados.

### Références bibliographiques

- [1] L. Delmas, "Modern sidelinings in aluminium smelters : properties and fluoride attack of  $Si_3N_4$ -bonded  $SiC$  materials", 2001
- [2] R. Etzion, "Degradation mechanisms and development of silicon carbide refractories", Thèse, 2008
- [4] Z. Wang, E. Skybakmoen et T. Grande, "Spent  $Si_3N_4$  Bonded  $SiC$  Sideling Materials in Aluminium Electrolysis Cells," *Light Metals*, p. 353-358, 2009
- [3] Abdellatif El Bakkali, Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de  $SiC$  dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium, Thèse, Université d'Orléans, 2009
- [5] E. Lugsheider, P. Remer, A. Nyland, et R. Sicking, "Thermal Spraying of Bioactive Glass Ceramics," p. 583-587, 1995
- [6] Y. Bao, T. Zhang, et D. Gawne, "Analysis of Residual Stress Generated during Plasma Spraying of Glass Coatings," p. 575-580, 1998
- [7] A. Arcondéguy, "Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo-dégradables", thèse, Université de Limoges, 2008
- [8] R.A. Kogler et C. Highsmith, "Achieving Long-Term Coating Performance", *Metalizing for Corrosion Control*, *Metalizing Journal*, 2000
- [9] "Le chrome et ses dérivés," INERIS, 2005
- [10] "Le nickel et ses dérivés," INERIS, 2006
- [11] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, "Wettability of polycrystalline rutile  $TiO_2$  by molten  $Al$  in different atmospheres", *Acta Materialia*, volume 54, p.1559-1569, 2006
- [12] Y.G. Gogotsi, V.A. Lavrenko, T.A. Maximova et F. Thümmel, "Corrosion of High-Performance Ceramics", édition Springer, 1992
- [13] D. A. Weirauch, W. J. Krafick, G. Ackart, et P. D. Ownby, "The wettability of titanium diboride by molten aluminum drops," *Journal of Materials Science*, vol. 40, n° 9, p. 2301-2306, 2005
- [14] J. Li, X. Lü, Y. Lai, Q. Li, et Y. Liu, "Research progress in  $TiB_2$  wettable cathode for aluminum reduction," *JOM*, vol. 60, n° 8, p. 32-37, 2008
- [15] C. Fuentes et al., "Development and tests of  $B_4C$ -covered heat shields for TJ-II", *Fusion Engineering and Design*, 56-57, p.315-319, 2001

## Chapitre 2

### Eléments bibliographiques

L'étude bibliographique associée aux travaux de recherches est présentée dans ce chapitre en scindant les deux problématiques, intrados et extradados.

Cherchant à réaliser un revêtement imperméable à l'air, le choix du matériau importe peu. La température de fonctionnement est supérieure à 500°C (700°C, sans talus) et justifie néanmoins le choix d'une céramique. Le coefficient de dilatation thermique du matériau doit également avoisiner celui du composite SNBSC. Enfin, compte tenu des grandes surfaces potentielles à revêtir, il est relativement important que le matériau choisi soit peu onéreux. En revanche, utilisant le procédé de projection thermique, il est difficile de trouver un matériau céramique qui n'amène pas à une structure de dépôt présentant une porosité connectée (compte tenu des fortes vitesses de refroidissement, de l'ordre de 10<sup>9</sup>°C/s) et des défauts d'empilement. Ce défaut incontournable, considérant des matériaux cristallisés (tel que par exemple des carbures ou des oxydes), est problématique vis-à-vis de la propriété d'imperméabilité recherchée. Pour cela et pour leurs faibles coûts, des matériaux non-cristallisés (émaux) sont considérés. Reflétant des mécanismes de formation de dépôts différents, liées au phénomène de coalescence, la microstructure d'un émaillage est également poreuse mais, non-nécessairement microfissurée. Considérant la réalisation technique, le procédé classique d'émaillage dans un four est relativement difficile à envisager compte tenu de la grande taille des dalles, le coût de réalisation étant alors trop élevé. Pour cela, mais aussi car elle peut permettre des réparations sur site, la projection flamme est choisie comme procédé de fabrication des dépôts, recherchant donc à réaliser ainsi un émaillage imperméable à l'air, sur un substrat SNBSC.

La problématique intrados est plus complexe. Le matériau doit présenter, autour de 1000°C, une bonne résistance aux vapeurs fluorés, au bain fluoré et à l'aluminium fondu. Pour cette relative inertie, des non-oxydes (tels que  $TiB_2$ ,  $B_4C$  ou  $TiN$ ) peuvent être considérés. Malgré un risque plus important de corrosion, il est également possible de considérer un oxyde (tel que  $TiO_2$ ), si en condition il amène effectivement à la formation d'un auto-creuset d'aluminium fondu, venant ainsi protéger la dalle de bordure. Compte tenu du haut point de fusion de ces matériaux et cherchant à réaliser des dépôts relativement épais, le procédé de projection plasma semble le plus adapté. Les dépôts cependant sont relativement poreux, compte tenu des mécanismes de construction des dépôts et parfois fragilisés, en température et d'autant plus, dans un environnement aussi agressif que celui d'une cuve d'électrolyse, considérant la relaxation des contraintes résiduelles (ces dernières étant induites par le procédé de projection). Les caractéristiques des dépôts cependant peuvent être optimisées en jouant sur les paramètres opératoires du procédé. En jouant sur les paramètres intrinsèques, tels que la distance de projection ou les débits de gaz plasmagènes, il est possible de modifier les paramètres extrinsèques, tels que l'enthalpie offerte, est ainsi relativement contrôler les propriétés du dépôt au final, comme sa densité en particulier.

#### 2.1. Emaillage par projection thermique : état de l'art

L'ingénieur suisse Max Ulrich Schoop (1870-1956), l'inventeur de la projection thermique, avait déjà imaginé utiliser une flamme oxyacétylénique pour émailler une surface [1]. Associé aux travaux de son collègue, Fritz Schori développa la projection de poudres [2]. Les appareillages modernes, utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse, diffèrent peu, dans leur principe, de ceux décrits dans des premiers brevets, datant du début du XX<sup>ème</sup> siècle [1] (**figure 6**).

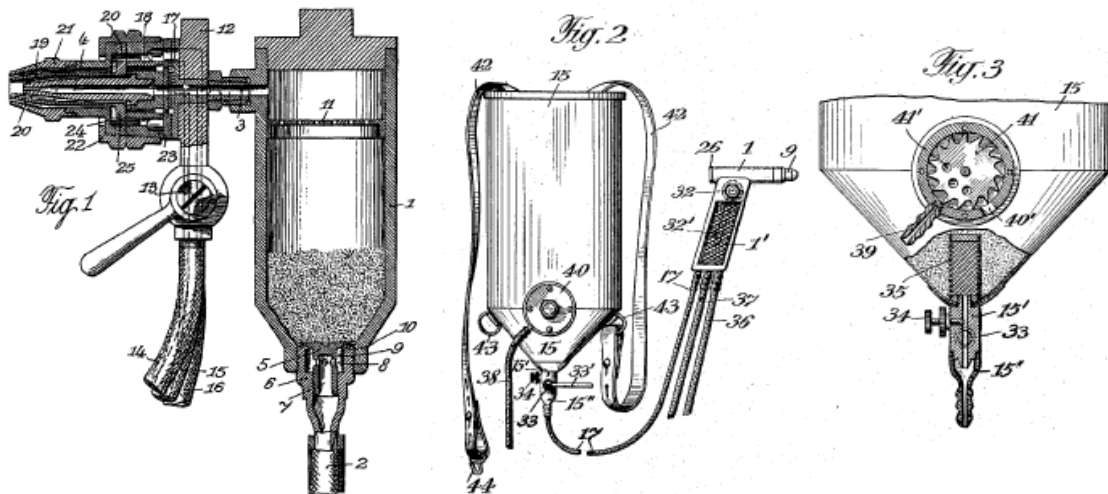


Figure 6 : Premiers appareillages de projections thermiques [1] [2].

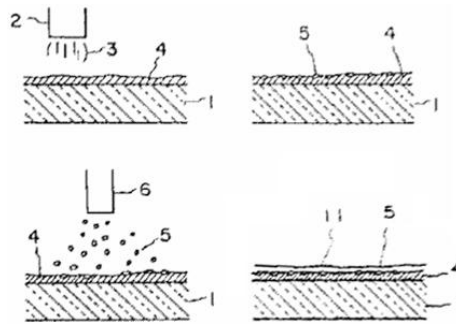
La projection flamme utilise le caractère exothermique d'une réaction de combustion d'un gaz pour projeter un matériau sur un substrat. Cette technique, la première à avoir été développée historiquement, est relativement simple de mise en œuvre et elle reste encore aujourd'hui très répandue dans l'industrie pour la réalisation de couches notamment d'alliages métalliques à relativement bas point de fusion (alliages d'aluminium, de zinc, etc.).

Présentant un grand nombre d'avantages (principalement son coût et sa simplicité de mise en œuvre), il existe différents substrats pour lesquels l'émaillage par projection flamme suscite un réel intérêt économique.

### 2.1.1. Sur des matériaux de construction

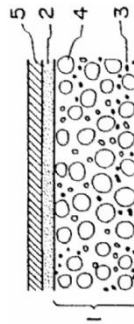
Dans les années 1970, des recherches ont eu lieu dans cette direction en ex-URSS [3] [4] mais il est difficile de consulter ces travaux. Datant de la fin des années 80, des brevets japonais relatent des travaux dans ce domaine :

- afin d'émailler un carrelage sans utiliser un four, une première étape "froide" consiste à appliquer successivement deux suspensions pour obtenir une sous-couche formée approximativement de  $SiO_2$  (75% en masse) et  $Na_2O$  (25% en masse) avant de traditionnellement pulvériser un émail dont la composition n'est pas précisée. Une deuxième étape "thermique" consiste à chauffer la surface, à l'aide d'une torche plasma ou d'une flamme oxyacétylénique, afin de fondre l'émail [5] [6] ;
- dans le même but, celui d'émailler un carrelage, un autre procédé de fabrication intéressant (**figure 7**) présente deux étapes. Un premier matériau, mélange du substrat et d'un verre, est projeté à l'aide d'une flamme oxyacétylénique. Un deuxième matériau, pouvant être un émail, sous forme de poudre, est simplement pulvérisé sur le premier dépôt encore visqueux. Les revêtements obtenus semblent présenter de très bonnes propriétés mécaniques [7] ;



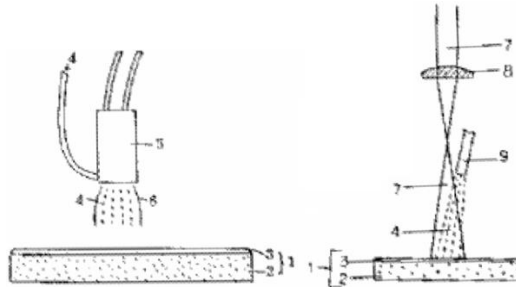
**Figure 7** : Procédé breveté d'émaillage d'un carrelage [7].

- un autre brevet considère quant à lui un substrat composite spécifiquement conçu pour être émaillé par projection thermique [8]. Le matériau présente des inclusions, qui sont qualifiés de "grossières" et d'inorganiques (note : structure éventuellement comparable à celle d'un composite  $SiC / Si_3N_4$ ), contribuant ainsi à l'adhérence du revêtement et à sa tenue mécanique face à la torche. Cependant, à la différence d'un composite  $SiC / Si_3N_4$  très poreux et rugueux, offrant une large porosité ouverte, il est également mentionné l'importance de l'état de surface du substrat afin d'obtenir des dépôts lisses et non-fissurés. Cette étude montre que l'architecture du substrat a un effet sur la structure des dépôts et qu'il peut être intéressant de la contrôler (**figure 8**) ;



**Figure 8** : Substrat composite destiné à un émaillage par projection thermique [8].

- pour protéger et décorer des pièces architecturales métalliques et préalablement sablés, un émail, projeté par flamme (et présentant une viscosité étonnamment élevée : 14,5 Pa.s à 1200°C) est décrit dans [9]. L'utilisation d'un borosilicate (en général, présentant un faible coefficient de dilatation thermique) semble alors offrir une "excellente" adhérence et donner des dépôts exempts de fissure ;
- un brevet présente un procédé pour émailler, sans l'altérer, un ciment à partir d'une torche plasma ou d'un laser (**figure 9**). En revanche, la composition de l'émail ou les paramètres opératoires ne sont pas précisés [10].



**Figure 9 :** Emaillage d'un ciment à l'aide d'une torche plasma ou d'un laser [10].

- enfin, de récentes recherches au sein du SPCTS [11], ont montré une certaine faisabilité d'émailler à partir d'une torche oxyacétylénique des substrats thermosensibles, tels que des ciments ou des bétons. Ces travaux ont abouti à des conclusions qui ont été reprises dans le cadre de cette étude. En particulier :

- cherchant à construire un dépôt, il est nécessaire que l'on puisse offrir un traitement thermique suffisant, à la fois pour préchauffer le substrat et pour "fondre" l'émail ;
- le choix de l'émail est important. Sa température de transition vitreuse doit être relativement élevée et son coefficient de dilatation thermique doit être adapté à celui du substrat ;
- la qualité du dépôt dépend en partie de la morphologie des grains de la poudre projetée. Un prétraitement thermique de la poudre a été défini afin de densifier les grains ("parachèvement" de la poudre, présenté au chapitre 3, paragraphe 3.2.2.) ;
- associé au distributeur de poudre utilisé, la poudre d'émail doit également présenter une étroite granulométrie (centrée autour de 40 / 50 $\mu$ m) ;
- en jouant sur les paramètres opératoires, il est possible d'optimiser la qualité des dépôts.

### 2.1.2. Sur un verre

Nécessitant le mélange de deux verres en fusion, la coloration d'un verre est difficile à mettre en œuvre industriellement. Pour cette raison, et afin de simplifier le procédé, on envisage d'utiliser la projection flamme pour déposer un émail coloré sur un substrat verre [12] (une alternative plus récente est de projeter une suspension liquide apportant des éléments métalliques, tels que le cobalt, le nickel ou l'argent, sur la surface montée en température, dopant superficiellement le verre et créant ainsi la coloration [13]). Dans cette étude, les poudres projetées sont assez disparates, tant concernant leur taille (large distribution des tailles, entre 0,75 et 175  $\mu$ m) que leur morphologie (poudre élaborée par fusion-broyage). Faisant face à des problèmes de coulabilité de la poudre, les auteurs conseillent l'utilisation d'un distributeur à lit fluidisé pour l'alimentation de la torche de projection. D'autre part, concernant la composition, et notamment en jouant sur la teneur en fondant tel que  $B_2O_3$ , il est conseillé d'obtenir un coefficient de dilatation thermique légèrement inférieur que celui du substrat, afin de compenser les contraintes de compression du dépôt.

### 2.1.3. Sur du graphite

Les travaux qui se rapprochent le plus des recherches envisagées ici concernent un brevet américain du début des années 1970 [14]. La société anglaise Foseco International Ltd, aujourd'hui Vesuvius, cherchait à répondre aux problèmes d'oxydation du graphite, utilisé comme électrode dans les fours à arc électrique pour la production d'acier (technologie également mise au point, à l'origine, par Paul Héroult) mais aussi comme dalle pour les cuves d'électrolyse (durant ces années, des recherches étaient également menées pour industrialiser la production de réfractaires composites  $SiC / Si_3N_4$  [15]).

Dans ce brevet, une suspension est pulvérisée sur l'électrode en graphite (relevée au dessus de la cuve). Le substrat est préchauffé ou maintenu à une température suffisante pour permettre la formation et

l'étalement d'un revêtement vitreux, inorganique, étanche et protecteur. La suspension aqueuse contient deux composés inorganiques :

- une matrice vitreuse (dont la température de "ramollissement" est inférieure à 1000°C) et sa composition est assimilable à celle d'un émail. Cette matrice "fond" et nappe le graphite maintenu à une température "relativement élevée" (sans mention aucune de cette température). Cette matrice vitreuse est très imperméable et joue relativement bien son rôle de barrière de diffusion ;
- un réfractaire, dont la présence permet d'élever la viscosité du dépôt (et d'éviter ainsi que le dépôt "coule" dans la cuve). Ce réfractaire peut se présenter sous la forme de fibres (note : aidant probablement à la cohésion mécanique).

La température en service du substrat détermine le rapport émail/réfractaire. Plus cette dernière est élevée, plus la proportion de réfractaire est importante. En somme, cette technique présente différents avantages :

- elle est très simple et ne consiste en fin de compte qu'à la pulvérisation d'une suspension liquide ;
- elle ne génère pas de problème de fissuration (probablement dues à la nature composite du dépôt et à une température maintenue relativement élevée) ;
- il est possible d'appliquer le dépôt plusieurs fois de suite et d'en assurer ainsi la maintenance ;
- le dépôt permet (apparemment) de diminuer de 45% la dégradation de l'électrode.

Ce procédé demande à préchauffer le substrat uniformément avant d'appliquer la poudre. Cela se faisant naturellement sur une électrode graphite en fonctionnement.

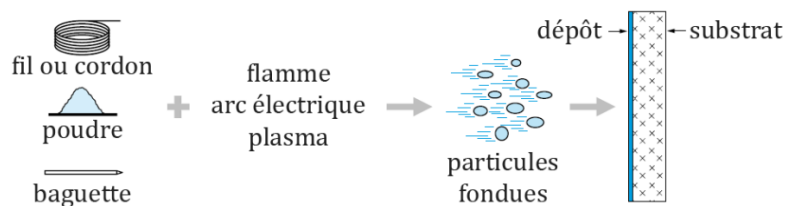
## 2.2. Elaboration de couches céramiques par projection plasma

La finalité d'un revêtement est d'améliorer les propriétés fonctionnelles de surface d'un objet. Il existe un grand nombre de techniques de traitement de surface permettant la réalisation de revêtements, parmi lesquels la projection thermique. Le choix d'un procédé est déterminé en considérant la nature des matériaux (substrat et dépôt), les propriétés fonctionnelles désirées, la forme des pièces à revêtir, les conditions de service et le coût de réalisation.

La projection thermique est un procédé complexe. Sa présentation, ainsi que celle des différents procédés, ne portera ici que sur certains points jugés importants. On pourra se référer aux revues proposées par *Journal of thermal spray technology* [16] ou *Surface & Coatings Technology* (anciennement *Surface Technology*) [17] pour des données plus exhaustives.

### 2.1.1. Paramètres et génération du dépôt

Le principe de la projection thermique (**figure 10**) repose sur l'utilisation d'une source de chaleur afin de fondre (totalement ou partiellement) ou de porter à l'état plastique le matériau que l'on désire déposer, se présentant généralement sous la forme d'une poudre de dimension micrométrique, et de simultanément l'accélérer en direction de la surface à revêtir sur laquelle il s'écrase sous la forme de lamelles et se solidifie rapidement par transfert de chaleur conductif principalement. L'empilement de ces lamelles forme le dépôt.

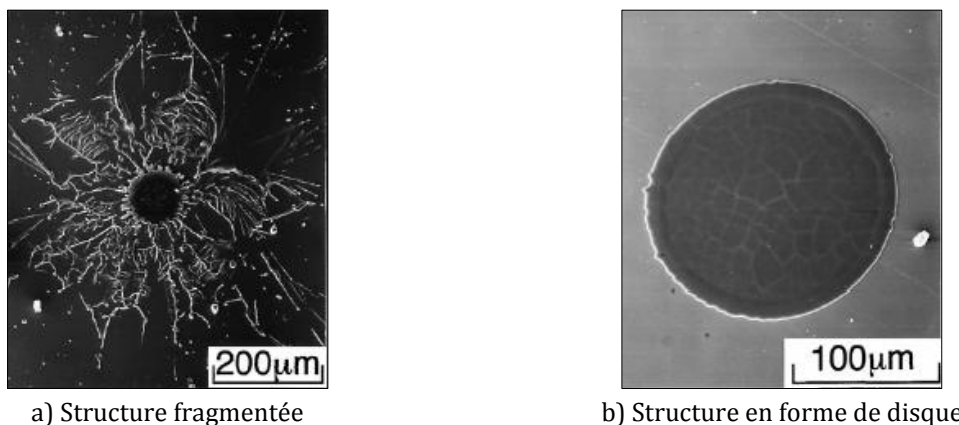


**Figure 10** : Principe de la projection thermique [18].

Associés à la cinématique du procédé (mouvements de la torche devant le substrat), l'écrasement et l'empilement des gouttelettes construisent le dépôt et conduisent à une structure lamellaire (**figure 11**). Ces mécanismes de formation du dépôt sont complexes et dépendent à la fois des caractéristiques des particules (quantité de mouvement à l'impact, viscosité, etc.), de celles du substrat (nature, rugosité, température) mais aussi de la mouillabilité et de la conductivité thermique des matériaux.

La grande différence de température qui existe entre les particules et le substrat (ne subissant aucune fusion) entraîne des vitesses de refroidissement très importantes (généralement supérieures à  $10^6$  K/s) et des temps de solidification très courts (entre 0,5 et 2,5  $\mu$ s). En plus des paramètres opératoires (paramètres de puissance et cinématique notamment), la formation d'un dépôt résulte de la combinaison des phénomènes d'étalement, d'empilement et de solidification rapide des particules fondues sur le substrat.

L'étude des lamelles écrasées, c'est-à-dire des structures obtenues lors de l'impact d'une unique particule sur une surface, permet d'identifier l'existence d'une température du substrat, dite de transition, au dessus de laquelle l'état liquide ou pâteux est conservé pendant toute la durée de l'impact, favorisant ainsi son étalement, pour conduire à une géométrie en forme de disque (**figure 11**). Les morphologies des lamelles écrasées sont cependant très diverses en fonction des autres conditions d'écrasement [19], reflétant la complexité et la diversité des mécanismes de formation d'un dépôt.



**Figure 11** : Deux morphologies caractéristiques d'étalement de particules à l'impact sur un substrat inox : en dessous (température ambiante) (a) et au dessus ( $400^{\circ}\text{C}$ ) (b) de la température de transition (estimée dans ce cas aux alentours de  $260^{\circ}\text{C}$ ) [20].

La figure 11 représente deux géométries possibles pour un splat, en lien avec la température du substrat inox.  $\text{TiO}_2$  représente ici le matériau projeté et la température de transition avoisine  $77^{\circ}\text{C}$ . Cette dernière cependant dépend de la nature du substrat. Elle est notamment plus élevée, de l'ordre de  $259^{\circ}\text{C}$ , pour un substrat inox revêtu d'un dépôt  $\text{Au}$  réalisé par PVD [20].

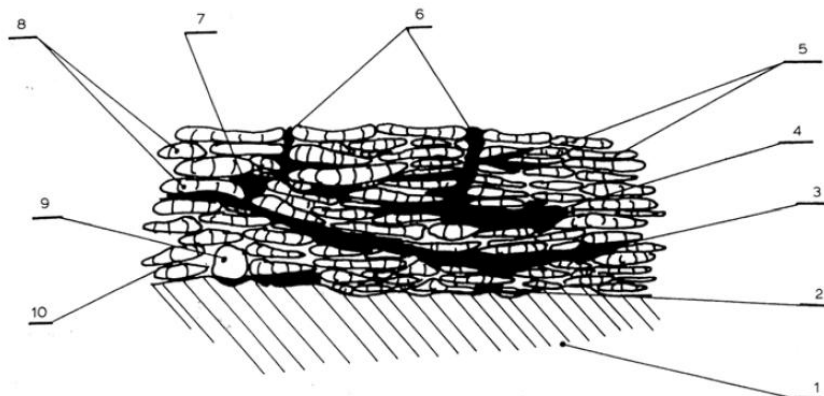
Un préchauffage du substrat à revêtir permet la désorption préalable d'adsorbats et de condensats (l'eau par exemple) présents à sa surface [21] et peut également contribuer à améliorer la mouillabilité du matériau projeté (à la fois car la mouillabilité est, en général, améliorée lorsque la température augmente mais aussi car l'élévation de température s'accompagne parfois d'une oxydation de la surface qui est, très souvent, favorable, via la mouillabilité, à l'étalement des particules). La porosité, en particulier à l'interface substrat/dépôt [22], peut être plus importante lorsque la surface n'est pas, ou insuffisamment (température inférieure à la température de transition), préchauffée, entraînant alors une mauvaise adhérence des dépôts, jouant sur leur structure, leur adhérence et plus généralement sur leurs propriétés finales.



L'adhérence d'un dépôt est en général mécanique et fortement dépendante de la rugosité du substrat (dans quelques cas particuliers, une interdiffusion ou la formation d'une liaison chimique, voire d'une épitaxie cristalline, contribue grandement à améliorer l'adhésion). Ce mécanisme impose souvent, pour des substrats métalliques en particulier, un sablage, voire un usinage, des surfaces avant projection afin d'obtenir une topologie particulière (sans toutefois obtenir une rugosité trop importante qui, augmentant localement la résistance thermique de contact, freine l'étalement des particules [23]). Cette préparation préalable est en général précédée et/ou suivie d'un nettoyage de la surface, un dégraissage (à l'aide d'un solvant organique ou d'une lessive), voire un décapage chimique (utilisation de bases ou d'acides).

Les dépôts réalisés par projection thermique sont très souvent stratifiés et poreux (**figure 12**). L'empilement imparfait des particules et la solidification quasi-instantanée contribuent à l'apparition des microcavités et d'un réseau de fissures (longitudinales et transversales) au sein du dépôt. Des fissures peuvent également apparaître dues à une trop grande différence des coefficients de dilatation thermique, entre le substrat et le dépôt (créant des contraintes résiduelles supérieures à la résistance à la rupture). Une solution dans ce cas est éventuellement d'appliquer entre le substrat et le dépôt une couche intermédiaire, appelée sous-couche, et présentant généralement des propriétés intermédiaires, en termes de coefficient linéaire de dilatation, de module d'Young, etc., à celle des deux autres matériaux (*Mo*, des composés *Ni/Al*, des alliages *Ni/Cr* ou *MCrAlY* [24] sont communément utilisés dans ce but).

Enfin lorsqu'une projection est réalisée dans l'air, le substrat peut être oxydé ainsi que les particules (dans le cas d'alliages métalliques). Ainsi, certains matériaux non-oxydes imposent une projection sous vide ou dans une atmosphère neutre (argon, azote).



1 : substrat ; 2 : défauts d'adhérence ; 3 : décohésion du dépôt due aux passes de la torche ; 4 : décohésion du dépôt due à la relaxation des contraintes résiduelles ; 5 : fissures au sein de lamelles ; 6 : fissures verticales résultant des contraintes résiduelles et porosité ouvert ; 7 : porosité fermée ; 8 : particules complètement fondues ; 9 : particules infondues ; 10 : mauvais contacts entre lamelles.

**Figure 12** : Structure classique d'un dépôt réalisé par projection thermique [25].

### 2.1.2. Cas particulier du dépôt $TiO_2$

Un bain cryolithique corrode de manière très active l'oxyde de titane [26]. Mais également, l'aluminium fondu présente un comportement très mouillant sur ce matériau, susceptible d'amener à la formation d'un auto-creuset [27]. Pour cette raison, des dépôts  $TiO_2$  ont été réalisés, par projection plasma, en reprenant essentiellement le "savoir-faire" du laboratoire.

$TiO_2$  est communément utilisé pour réaliser des revêtements résistants à l'abrasion, notamment dans l'industrie automobile [28]. Des applications plus récentes l'emploient également dans la réalisation de cellule photovoltaïque, de pile à combustible ou de catalyseur [29]. La projection plasma de  $TiO_2$  est connue depuis de nombreuses années et ce procédé est préféré à d'autres, de part la forte enthalpie apportée par la torche et la nécessité d'élever la température des particules au dessus de la température

de fusion du  $TiO_2$  (1850°C). Cette dernière est élevée mais relativement éloignée de la température d'évaporation (2972°C). Les microstructures de revêtements observés dans la littérature sont relativement denses et finement poreuses. Ces microstructures reflètent à la fois l'empilement et, dans une certaine mesure, une relative coalescence des splats lors de la construction des dépôts [30].

### 2.1.3. Cas particuliers des dépôts $B_4C$ et $TiB_2$

Parmi les non-oxydes sélectionnés pour réaliser un revêtement protecteur côté intrados,  $TiN$  ne présente pas de fusion congruente et pour cela, ne peut être projeté par projection plasma.

$B_4C$  est difficilement projetable et compte tenu de la haute température de fusion de ce matériau (2450°C), seule la projection plasma est possible. Néanmoins, l'oxydation de ce matériau commence dès 600°C et peut apparaître dès 500°C pour des poudres relativement fines [31]. Cela impose à la projection de se faire sous atmosphère neutre ou sous vide. Se différenciant du procédé APS, la pression et la nature du gaz environnant jouent alors un rôle important dans la construction des dépôts. Baisant la pression, la température des particules (étant alors plus dispersées dans le jet plasma) chutent sensiblement [32]. Etant sous atmosphère, il est d'autre part intéressant, pour des raisons de sécurité, de travailler à une pression dans l'enceinte de tir, légèrement inférieure à la pression atmosphérique. Pour cela, un compromis peut être trouvé aux alentours de 700 mBar. Les dépôts  $B_4C$  observés dans la littérature présentent une microstructure lamellaire caractéristique et une large porosité, supérieure à 5% en volume (résultat éventuellement lié à la faible conductivité thermique du matériau, égale à 1 W/mK). Cette forte porosité contribue, avec la différence de coefficient dilatométrique entre les deux matériaux (dépôt et substrat) et les contraintes résiduelles induites par le procédé de projection, à affaiblir l'adhésion du revêtement. Il semble enfin que  $B_4C$  ne puisse obtenir un traitement thermique supérieur à 1400°C, limitant d'autant plus la faisabilité industrielle [33].

La faible adhésion observée des dépôts  $B_4C$  s'explique également par des vitesses de particules trop insuffisantes, lors de la projection du matériau. Pour cette raison, des équipements particuliers (EMAPS, pour *ElectroMagnetically Accelerated Plasma Spraying*) ont été conçus afin d'accélérer les particules et d'atteindre des vitesses très importantes (le confinement du plasma dans un large champ magnétique permet d'obtenir des vitesses de jet de l'ordre de 1,5 à 3 km/s) [34]. Les résultats montrent alors des dépôts relativement denses mais largement fissurés, de part le caractère discontinu du procédé (des chocs de températures, à la fois importants et répétés, amènent à la fissuration du dépôt).

L'oxydation de  $TiB_2$  est très facile de part la grande volatilité de  $B_2O_3$  (apparaissant dès 400°C [35]) et comme pour  $B_4C$ , la projection de ce matériau nécessite de se faire sous vide ou sous atmosphère neutre. En revanche,  $TiB_2$  présente des propriétés plus intéressantes pour l'application, que  $B_4C$ . En effet, ce matériau est à la fois résistant au bain cryolithique et à l'aluminium fondu. D'autre part, le métal liquide le mouille très bien. Pour cette dernière propriété et également car il est conducteur électrique, de nombreuses recherches ont cherché à revêtir les cathodes en graphite d'un revêtement  $TiB_2$  (l'aluminium fondu mouille très mal le graphite, ce qui entraîne d'autant plus son "agitation" dans le fort champ magnétique).

Des études ont montré qu'il est possible de réaliser des revêtements composites,  $TiB_2 / Al_2O_3$ , en projetant simultanément deux poudres de  $B_2O_3$  et  $TiO_2$ , qui réagissent ensemble lors de la formation du dépôt [36]. Utilisant le même principe, des dépôts  $TiB_2 / Cu$  ont été produits à partir du bore et d'un bronze de titane [37]. Ces essais sont intéressants, notamment de part le fait, qu'ils soient possibles sous atmosphère oxydante. Cependant, à la fois l'alumine et le cuivre se dissolvent dans un bain fluoré [38]. Vouloir projeter  $TiB_2$  seul impose de se faire sous atmosphère neutre ou sous-vide et de part l'instabilité du composé à hautes températures, les applications restent très limitées.

## Références bibliographiques

- [1] M. U. Schoop, "Device for Coating Articles with Glass, Enamel, Quartz, and Metals - JTST Historical Patent #19", Journal of Thermal Spray Technology, vol. 10, n°. 2, p. 244-245, 2001
- [2] F. Fritz, "Pulvérisateur pour substance sous forme de poudre", U.S. Patent 153391927
- [3] N. Korsak, "Fire-jet method for decorating structural elements of buildings", n°. 6, p. 17-18, 1975
- [4] P. Krokhin, S. Bessmertnyi, et A. Panasenko, "Gas-flame glazing of construction materials", n°. 8, p. 18-20, 1976
- [5] Tatsuya, K. Isozou, M. Haruyuki, et S. Yasushi, "Improved glaze application", U.S. Patent 63277584
- [6] Tatsuya, K. Isozou, M. Haruyuki, et S. Yasushi, "Improved glaze application for coating and flame-spraying and glaze", U.S. Patent 63277583
- [7] Matsuo, Masataka, Kurayoshi, et Kazumi, "Production of spray-coated tile", U.S. Patent 1100084
- [8] M. Masataka et K. Kazumi, "Substrate for flame-sprayed tile", U.S. Patent 1192777
- [9] N. Koji, H. Kunio, et Y. Eiichi, "Glass-coated metallic workpiece", U.S. Patent 2011749
- [10] I. Hideki, U. Shibakumaran, et G. Kazumasa, "Method for thermally-spraying and glazing cement material", U.S. Patent 3033084
- [11] A. Arcondéguy, "Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo-dégradables", thèse, Université de Limoges, 2008
- [12] J. Tikkanen, M. Eerola, et M. Rajala, "Coating glass by flame spraying", presented at the PAC RIM meeting on glass and optical materials n°1, Honolulu, USA, p. 220-226, 1994
- [13] A. Gross et al., "Liquid flame spraying for glass coloring", vol. 8, n°. 4, p. 583-589, 1999
- [14] M. Mohan, "Coating for graphite electrodes", U.S. Patent 44180971983
- [15] G. V. Samsonov, V. K. Kazakov, T. N. Nazarchuk, A. A. Rogozinskaya, et O. T. Khorpyakov, "Sintering of high-temperature material based on silicon nitride and silicon carbide", n°. 4, p. 21-26, 1971
- [16] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, "Quo vadis thermal spraying?", Journal of thermal spray technology, volume. 10, n°1, p. 147-182, 2001
- [17] P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle et J. Cedelle, "Developments in direct current plasma spraying", Surface & Coatings Technology, volume 201, p. 1908-1921, 2006
- [18] A. Proner, "Revêtements par projection thermique", Techniques de l'ingénieur, 1999
- [19] S. Nourouzi, "Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive", thèse, Université de Limoges, 2004
- [20] Y. Tanaka et M. Fukumoto, "Investigation of dominating factors on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles", Surface and Coatings Technology, volume 120-121, p. 124-130, 1999
- [21] C. J. Li, J. L. Li, et W. B. Wang, "The effect of substrate preheating and surface organic covering on splat formation", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference 1998 (ASM International), p. 473-480, 1998
- [22] T. Haure, "Couches multi-fonctionnelles élaborées par plusieurs techniques", thèse, Université de Limoges, 2003
- [23] P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, et J. Cedelle, "Developments in direct current plasma spraying", Surface and Coatings Technology, vol. 201, n°. 5, p. 1908-1921, 2006
- [24] K. L. Luthra et C. L. Briant, "Mechanism of adhesion of alumina on  $MCrAlY$  alloys", Oxidation of Metals, vol. 26, n°. 5, p. 397-416, 1986
- [25] L. Pawlowski et P. Fauchais, "Thermal transport properties of thermally sprayed coatings", International materials reviews, vol. 37, n°. 6, p. 271-289, 1992
- [26] S.C. Raj et M. Skyllas-Kazacos, "Electrochemical studies of the effect of  $TiO_2$  and  $B_2O_3$  additions on the aluminium deposition reaction in the molten cryolite bath", Electrochimica acta, vol. 37, no10, pp. 1787-1796, 1992
- [27] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, "Wettability of polycrystalline rutile  $TiO_2$  by molten Al in different atmospheres", Acta Materialia, volume 54, p.1559-1569, 2006
- [28] M. Barletta, G. Rubino, S. Guarino, G. Bolelli, L. Lusvardi et A. Gisario, "Fast Regime-Fluidized Bed Machining (FR-FBM) of Atmospheric Plasma Spraying (APS)  $TiO_2$  coatings", Surface & coatings technology, vol. 203, no 5-7, 2008

- [29] C.C. Koch, "Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potential Applications", William Andrew Publishing, éditions Noyes, 2002
- [30] A. Ibrahim, R.S. Lima, C.C. Berndt, B.R. Marple, "Fatigue and mechanical properties of nanostructured and conventional titania ( $TiO_2$ ) thermal spray coatings", Surface & coatings technology, volume 201, no16-17, p. 7589-7596, 2007
- [31] Y.Q. Li et T. Qiu, "Oxidation behaviour of boron carbide powder", Materials science & engineering. A, 2007, vol. 444, no1-2, pp. 184-191
- [32] Z. Salhi, S. Guessasma, P. Gougeon, D. Klein et C. Coddet, "Diagnostic of YSZ in-flight particle characteristics under low pressure VPS conditions", Aerospace science and technology, vol. 9, n°3, p. 203-209, 2005
- [33] C. Fuentes et al., "Development and tests of  $B_4C$ -covered heat shields for TJ-II", Fusion Engineering and Design, 56-57, p.315-319, 2001
- [34] J. Kitamura et al., "Formation of boron carbide coating by electromagnetically accelerated plasma spraying", Surface and Coatings Technology, volume 169, n°170, p.324-327, 2003
- [35] A. Kulpa et T. Troczynski, "Oxidation of  $TiB_2$  powders below 900°C", J. Am. Ceram. Soc., volume 79, n°2, p. 518-520, 1996
- [36] C. Tekmen, Y. Tsunekawaa et M. Okumiyaa, "In-situ  $TiB_2$  and  $Al_2O_3$  formation by DC plasma spraying", Surface and Coatings Technology, volume 202, issue 17, p. 4170-4175, 2008
- [37] J.G. Legoux et S. Dallaire, "Copper-Titanium Diboride Coatings Obtained by Plasma Spraying Reactive Micropellets", Journal of Thermal Spray Technology, Volume 2, Issue 3, p. 283-286, 1993
- [38] A. Y. Filatov et al., "Electrochemical equilibria in copper/cryolite-alumina melt systems", Mendeleev Communications, volume 18, issue 5, p. 244-245, 2008

## Chapitre 3

### Méthodes et protocoles expérimentaux

Ce chapitre présente les différents outils utilisés au cours de ces travaux de recherche et notamment employés pour caractériser le matériau SNBSC. Ce dernier représente une donnée de la problématique de thèse et un substrat unique pour les études extradados et intrados. Pour cela, après avoir rappelé les principes de mesures, le composite  $SiC / Si_3N_4$  est également décrit ici. Les méthodes et protocoles expérimentaux utilisés plus spécifiquement par les deux études sont ensuite présentés.

Pour l'étude extradados, la poudre, élaborée par agglomération-frittage par la société Imerys, a eu besoin d'être parachevée au sein du laboratoire. Cet émail a été également caractérisé, notamment sa dilatation, dans le but de mieux comprendre les mécanismes de construction des dépôts qui sont probablement liés à la viscosité, ce paramètre dépendant étroitement de la température. Dans cette optique, il a été également nécessaire de réaliser une étude de mouillabilité. Le procédé de projection flamme-poudre a permis de projeter la poudre d'émail et de réaliser des dépôts. Lesquels ont pu être optimisés, utilisant certains outils tels que la méthode du simplex, moyennant la définition d'une réponse, liée à la qualité des dépôts et mesurée par analyse d'image. La mesure d'un taux de fuite, enfin, a relevé d'une certaine réflexion aboutissant à la réalisation d'un outil de mesure. Son principe et sa description sont ici présentés.

Pour l'étude intrados, des dépôts  $TiO_2$  et  $TiB_2$  ont été testés en corrosion. Le procédé de projection plasma est ici décrit, complété par la présentation des paramètres et des cinétiques opératoires, particulière à la géométrie des échantillons (barreau). Sont enfin présentés les tests de corrosion, réalisés au CEMHTI d'Orléans et au centre de recherche de Rio Tinto Alcan, situé à Voreppe, afin d'évaluer la résistance à la corrosion des dépôts dans un bain fluoré.

Par ailleurs, un pistolet arc-fil (model 8830, Praxair, Indianapolis, Etats-Unis) a été utilisé afin de réaliser des sous-couches laiton sur des substrats SNBSC, également pour réaliser un dépôt d'aluminium sur des barreaux revêtus. N'ayant toutefois pas suscité une grande utilisation, son principe est décrit en annexe (annexe 3).

#### 3.1. Substrats $SiC/Si_3N_4$

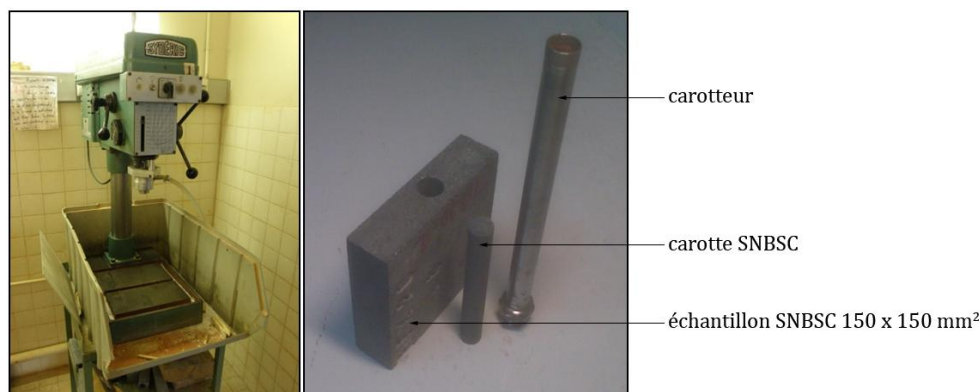
Pour ces études la société Rio Tinto Alcan a fourni les échantillons de dalles SNBSC. Ces derniers sont parallélépipédiques, de dimension  $150 \times 150 \times 40 \text{ mm}^3$  (figure 13). L'annexe 2 présente le procédé industriel de mise en forme du matériau ici caractérisé.



Figure 13 : Echantillon SNBSC.

### 3.1.1. Usinage du composite SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Le composite SNBSC est un matériau très dur et sa découpe nécessite l'emploi de scies diamantées classiques (montées sur une microtrancheuse IsoMet® 4000, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne). Afin de réaliser des barreaux (d'un diamètre à la fois être suffisamment grand pour la projection thermique et suffisamment petit, pour les tests de corrosion), un outillage a été utilisé, permettant de carotter les échantillons SNBSC (**figure 14**).



**Figure 14** : Usinage de carotte SNBSC.

### 3.1.2. Observations MEB et Microstructure du composite SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Les observations de la microstructure du matériau SNBSC mais également celle des dépôts ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage Philips XL30 (Koninklijke Philips Electronics N.V., Eindhoven, Pays-Bas), dont le principe est rappelé en annexe (**annexe 4**). Cette technique de caractérisation a nécessité une préparation des échantillons particulière.

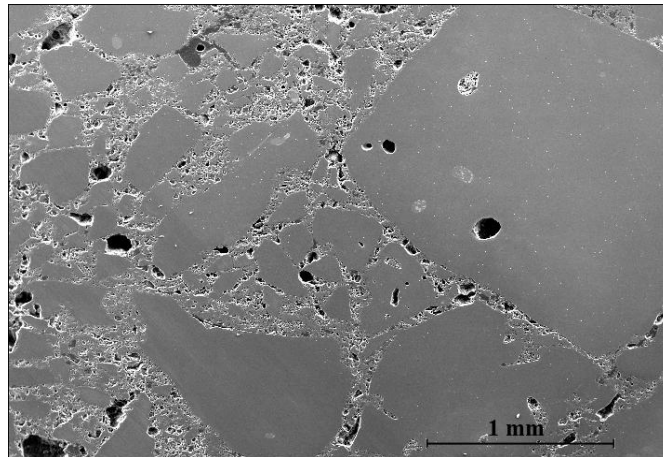
#### a. Préparation des échantillons

Maintenu dans une résine d'enrobage, la découpe du composite SNBSC nécessite une meule diamantée (microtrancheuse IsoMet® 4000, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne). La section de coupe est ensuite polie-miroir (polisseuse MetaServ® 250/Vector, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne), à successivement 75, 35, 9, 6, 3 et 1 µm (gamme Buehler MetaDi). Au final, l'échantillon est plongé dans une solution d'éthanol, passé aux ultrasons, puis séché à l'air.

Une dernière étape de métallisation est nécessaire avant l'observation au microscope électronique. La conductibilité électrique permet d'éviter les charges électriques à la surface de l'échantillon mais augmente également l'émission d'électrons secondaires (ce qui améliore la qualité de l'image). Un appareil de pulvérisation (BAL-TEC SCD 050, OC Oerlikon Balzers AG, Balzers, Principauté du Liechtenstein) a permis le dépôt d'un film d'or/palladium par un procédé de métallisation PVD, qui autorise la conduction électrique de la surface et son observation MEB.

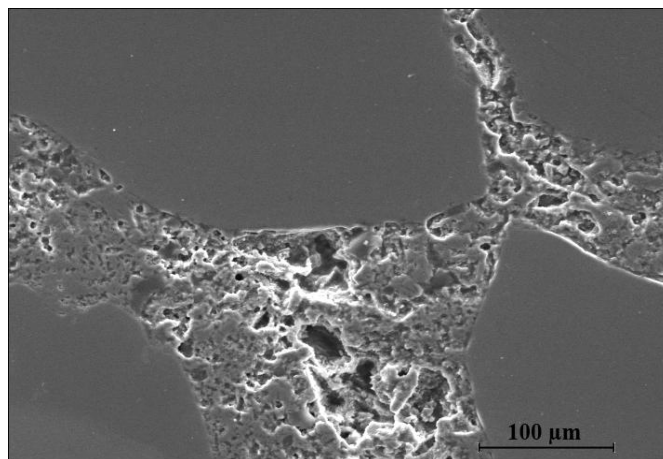
#### b. Microstructure du composite SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Détectant les électrons secondaires (mode SE), l'observation de la structure (**figure 15**) montre distinctement les grains de SiC emprisonnés dans une matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, très poreuse.



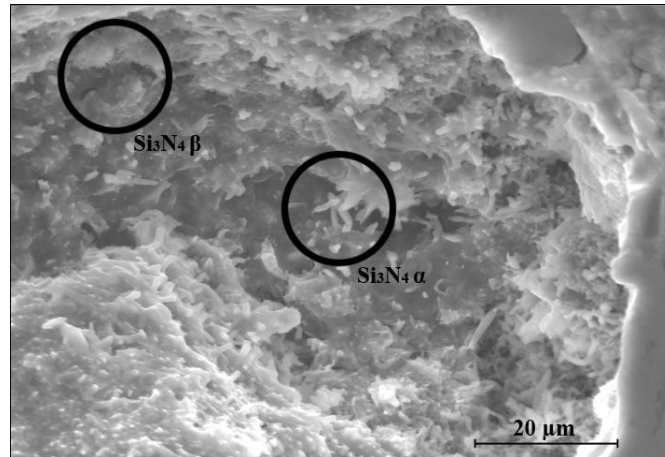
**Figure 15** : Microstructure d'un réfractaire SNBSC (Observation MEB, mode SE).

En mode BSE, captant les électrons rétrodiffusés et rendant compte ainsi de la nature des atomes, le contraste entre  $SiC$  et  $Si_3N_4$  est faible. Les petites zones plus claires représentent des impuretés métalliques apportées à la découpe (**figure 16**).



**Figure 16** : Microstructure d'un réfractaire SNBSC, matrice  $Si_3N_4$  (Observation MEB, mode BSE).

Une observation à fort grossissement de la matrice  $Si_3N_4$  montre les différentes morphologies des deux phases. La littérature permet de reconnaître les whiskers de la phase  $\alpha$  et une structure hexagonale, plus massive, de la phase  $\beta$  (**figure 17**).



**Figure 17 :** Microstructure de la matrice  $Si_3N_4$  d'un composite SNBSC (Observation MEB, mode BSE).

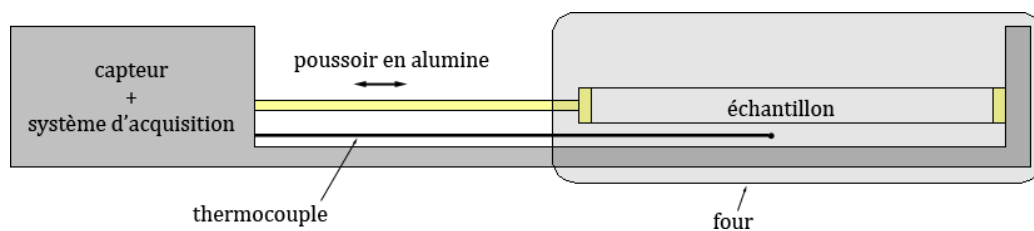
Il est intéressant de remarquer la présence de plus de  $Si_3N_4$  sous forme  $\beta$ , à l'intérieur de la dalle. Ce fait est une conséquence du caractère exothermique de la réaction de nitruration (voir **annexe 2**) et s'explique par une surchauffe à la cuisson du matériau.

### 3.1.3. Dilatométrie

Des mesures de dilatométrie ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre DI24 (TMI-Adamel Lhomargy, Roissy en Brie, France) dont le principe, "à poussoir", est rappelé ici. Ce matériel est utilisé pour caractériser le matériau SNBSC mais aussi l'émail projeté dans le cadre de l'étude extradados.

#### a. Principe de la mesure

Lorsqu'ils sont chauffés, la plupart des solides subissent le phénomène de dilatation thermique. Le principe de la (thermo)dilatométrie consiste à mesurer, en fonction de la température, la variation de longueur d'une éprouvette massive, dans une direction donnée. Les méthodes de mesure de ces variations dimensionnelles sont particulièrement variées (optiques, électriques, mécaniques...) et les différents types de dilatomètres sont nombreux [1].



**Figure 18 :** Schéma de principe d'un dilatomètre à poussoir.

Le dilatomètre utilisé dans le cadre de cette étude est constitué d'un four horizontal, d'un support et d'un poussoir, tous deux en alumine. Son principe de mesure est mécanique (**figure 18**) et a été imaginé en 1920 par Pierre Chevenard (1888-1960). Un poussoir en alumine transmet, via un capteur de déplacement, les variations de longueur de l'échantillon à un système d'acquisition informatique. Ces variations de longueur totale (alumine + échantillon) sont enregistrées et sont corrigées afin de déduire le rapport  $\frac{\Delta L}{L_0}$  ( $\Delta L$ , variation dimensionnelle mesurée  $\Delta L$  et,  $L_0$  longueur initiale de l'échantillon) de l'échantillon seul, en fonction de la température.



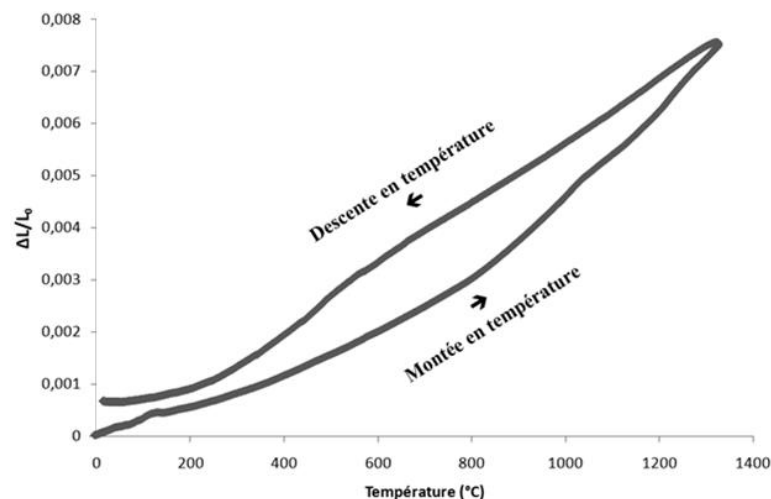
Le coefficient de dilatation linéaire se définit comme la variation relative de l'élongation de l'échantillon en fonction de la température (**équation 7**) et représente donc la dérivée première de cette variation dimensionnelle mesurée par dilatométrie.

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\delta L}{\delta T}$$

**Equation 7:** Coefficient de dilatation linéaire ( $L$ , longueur de l'échantillon à la température  $T$  et  $L_0$ , longueur initiale).

### b. Dilatation thermique du composite SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Afin de caractériser le composite SNBSC, une éprouvette SNBSC de 10 mm de longueur (suffisamment longue pour être représentative du matériau, composite et inhomogène), de section 3 x 3 mm<sup>2</sup> a été usinée. La **figure 19** montre son évolution dimensionnelle en température.



**Figure 19 :** Dilatation linéaire d'un composite SNBSC.

L'hystérésis et la non-linéarité observées caractérisent l'inertie du four, la faible élongation finale de l'échantillon et l'oxydation du matériau (cette courbe est linéaire si l'atmosphère est neutre).

Les matériaux utilisés comme dalle de cuves d'électrolyse présentent une très faible variation de dimension avec la température. L'échantillon de 10 mm de longueur est soumis à une rampe de température de 3°C jusqu'à 1350°C. Le coefficient de dilatation mesuré avoisine  $4,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  (celle du SiC/SiC et du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seuls sont aux alentours de  $5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ , [2]).

### 3.1.4. Mesure de densité relative et taux de porosité

L'outil utilisé a été fabriqué par le laboratoire et n'est pas un produit commercial. Il a été utilisé pour caractériser le substrat SNBSC mais aussi les différents substrats de l'étude de mouillabilité du bain cryolithique (chapitre 5, paragraphe 5.3.). Le principe de la mesure, d'une densité relative et d'un taux de porosité, est également ici rappelé.

#### a. Principe de la mesure

La porosité est l'ensemble des microcavités ouvertes (connectées entre elles et débouchantes) ou fermées (non-connectées et non-débouchantes) d'un matériau. Elles peuvent parfois emprisonner des fluides, sous forme liquide ou gazeuse.

Les porosités tendent toujours à abaisser les propriétés mécaniques d'un matériau et sont généralement considérées comme des défauts. Leur taille est très petite à l'échelle de l'épaisseur d'un massif ou d'un dépôt. Communément on distingue deux catégories de porosités, des microporosités, dont le diamètre maximal est inférieur à 10 μm, et des macroporosités, dont le diamètre est supérieur à 10 μm.

Le taux de porosité est une valeur qui caractérise ces interstices. Il est égal au rapport du volume des vides du matériau divisé par le volume total. La mesure de la densité relative d'un matériau permet de définir également ce taux de porosité. Différentes méthodes existent pour caractériser ces deux grandeurs (pycnométrie, dilatométrie, acoustique...) [3] [1].

Un avantage de la méthode ici utilisée, dite d'Archimède, est d'être simple et rapide à mettre en œuvre et de donner des valeurs suffisamment précises pour cette étude (la précision des densités relatives mesurées est égale à 0,3%). Cette méthode est fondée sur le phénomène bien connu de la poussée exercée par un fluide sur un corps immergé et existe sous deux formes. D'une manière, dite directe, utilisée en sidérurgie, elle permet la mesure de la densité de métaux en fusion mais permet également la mesure de densité d'un matériau solide à haute température (plongeant dans un bain de référence de densité connue; d'étain, d'argent ou de cuivre par exemple) [1].

La méthode d'Archimède indirecte convenait aux matériaux considérés dans ces travaux. Elle est, en revanche, non applicable pour une porosité ouverte, inférieure à 1%. La masse sèche d'un échantillon ( $M_1$ ) est d'abord déterminée par pesée, puis la masse apparente ( $M_2$ ) lorsque plongée dans l'eau, imbibée sous vide, et enfin la masse à l'air, l'échantillon encore imprégnée ( $M_3$ ).

$$\rho_{rel} = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \times \rho_{liq} \quad \text{Equation 8 : Densité relative (ou masse volumique apparente).}$$

$$\tau = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100 \quad \text{Equation 9 : Taux de porosité ouverte.}$$

La masse volumique du liquide d'imbibition,  $\rho_{liq}$ , ici l'eau, doit être également connue à la température de l'essai (des abaques de référence ont été pour cela utilisés). Enfin, à partir de l'ensemble de ces valeurs, il est possible de déterminer la densité relative (**équation 8**) et le taux de porosité ouverte de l'éprouvette (**équation 9**).

#### b. Densité relative et taux de porosité du composite SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La porosité du composite SNBSC apparaît au compactage des poudres de *Si* et *SiC*, lors de sa fabrication, et n'est pas entièrement résorbée par l'apparition de *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* durant le frittage (voir **annexe 2**).

Par la méthode d'Archimède, les résultats des mesures, faites sur 4 éprouvettes, sont présentés par le tableau 2 (les valeurs de porosité sont exprimées à 0,1% près).

**Tableau 2** : Calcul de la porosité.

	Valeur mesurée
Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> )	2600
Masse volumique solide apparente (kg.m <sup>-3</sup> )	3200
Porosité ouverte (%)	17,2

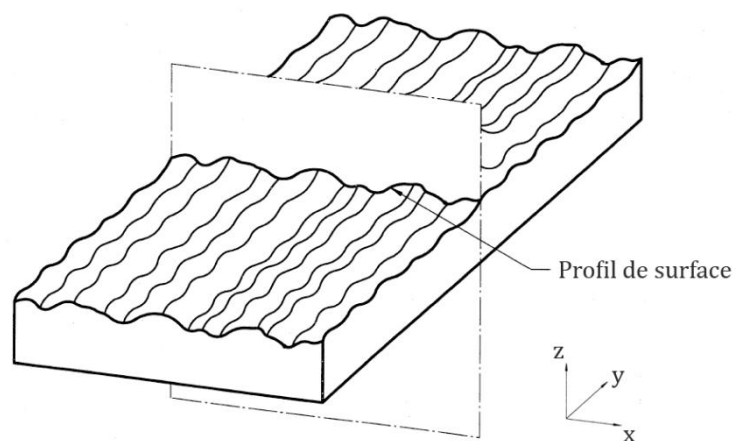
#### 3.1.5. Mesure de rugosité

L'appareil utilisé ici est un système à stylet mécanique Surtronic 25 (Taylor Hobson, Leicester, Royaume-Uni). Il est utilisé pour caractériser l'état de surface des dalles SNBSC mais également pour s'assurer d'un état de surface poli-miroir pour les différents substrats destinés à des essais de mouillabilité.

### a. Principe de la mesure

Les propriétés d'un solide et son comportement dépendent grandement des caractéristiques de ses surfaces, autant, que de ses propriétés massiques ou volumiques. Une surface se définit comme la partie qui sépare le solide de son milieu environnant et qui le délimite dans l'espace. Son rôle peut être prépondérant pour assurer des fonctions telles que l'aptitude aux frottements, la résistance à l'usure ou à la corrosion, ou bien encore, concernant cette étude, la tenue d'un dépôt réalisé par projection thermique ou l'étalement d'une goutte posée. Connaître l'influence de l'état d'une surface nécessite de pouvoir caractériser sa micro-géométrie.

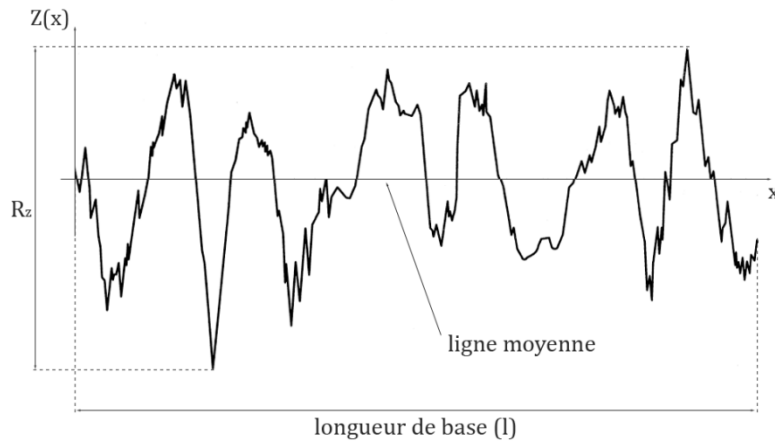
Les surfaces d'un matériau présentent toujours des irrégularités, souvent induites par les procédés de mise en forme ou d'usinage. Pour les décrire, il faut, en toute rigueur, utiliser une fonction continue  $Z(x, y)$  donnant l'altitude de chaque point par rapport à une surface, plane et idéale. Différentes techniques existent et permettent d'obtenir une représentation tridimensionnelle (topographie). Elles font appel à des principes physiques (variation de capacités, diffusion d'ultrasons), optiques (interférométrie, diffraction) ou mécaniques (palpage). Si elles sont actuellement le moyen le plus fidèle pour caractériser une surface, elles ne bénéficient pas toutefois d'une norme spécifique. En revanche, il existe un grand nombre de normes caractérisant des états de surface à partir d'un profil (**figure 20**).



**Figure 20 :** Profil de surface.

Les profilomètres les plus couramment employés, utilisent des systèmes de mesure optique ou à contact mécanique. Le choix de la méthode, avec ou sans contact, dépend essentiellement de l'accessibilité des surfaces à caractériser, de leur nature et de la précision recherchée [4]. Egalement, le caractère non-déformable, non-fragile et isotrope des matériaux étudiés a permis l'utilisation d'un profilomètre à contact mécanique. Son principe est simple, constitué d'une unité d'avance et d'un palpeur, ce dernier balaye une surface suivant une direction donnée, sur une certaine longueur de base. Certains appareils sont munis d'un patin dont le but est de filtrer mécaniquement des ondulations et certaines vibrations.

L'ensemble des points mesurés définit un profil brut à partir duquel est issu un profil, dit de rugosité (par application d'un filtre qui notamment, par une méthode des moindres carrés, "redresse" le profil brut). Les deux principales composantes du profil relevé par le palpeur sont la rugosité et l'ondulation. Souvent déterminée par l'appareil de mesure, la longueur d'onde limite (ou cut-off, noté communément  $\lambda_c$ ) est un paramètre permettant de discriminer ces deux composantes (le choix de ce paramètre est défini par la norme ISO 4288 et dépend essentiellement de la nature du profil). Egalement intégré à ce type d'appareil, un filtre de microrugosité ( $\lambda_s$ ) permet d'éliminer la rugosité qui n'est pas propre à la pièce mais qui est générée par l'environnement extérieur (principalement induite par le bruit de fond de l'appareil) [5]. Ces filtres permettent de comparer des résultats fournis par des instruments de mesure de fabrication différente.



**Figure 21 :** Profil de rugosité (l'axe des abscisses est défini à partir d'une ligne moyenne).

A partir du profil de rugosité (**figure 21**), il est alors possible de calculer différents paramètres caractérisant la rugosité d'une surface. Il en existe plusieurs dizaines et nous nous limiterons à la présentation de ceux relevant de notre intérêt :

- La rugosité moyenne, notée  $Ra$ , représente la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil dans une longueur de base (**équation 10**) ;

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l Z(x) dx$$

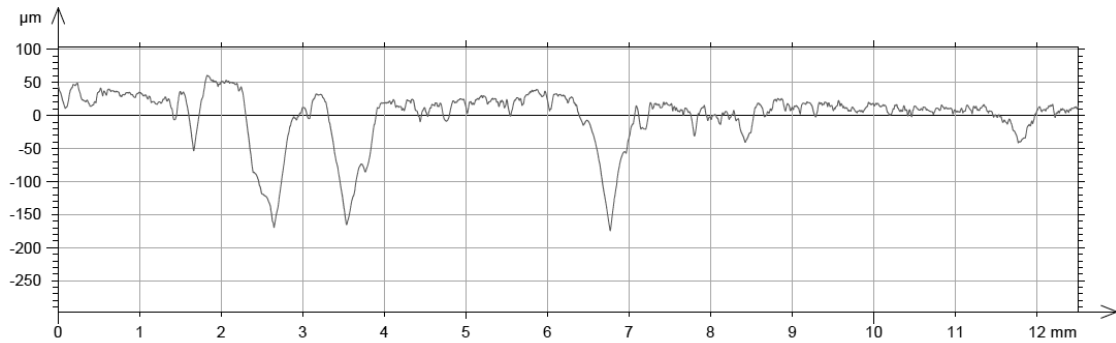
**Equation 10 :** Ecart moyen arithmétique d'un profil évalué,  $Ra$ .

- Le paramètre  $Rz$  (illustré par la figure 21) est la somme de la plus grande des hauteurs de saillie du profil et de la plus grande des profondeurs de creux (sa définition a changé en 1997, avec la parution de la norme ISO 4287. Le  $Rz$  étant auparavant utilisé pour décrire la hauteur moyenne des irrégularités du profil sur dix points).

Ces paramètres sont définis dans les trois normes internationales ISO 12085, ISO 4287 et ISO 13565 (en France, NF E 05-015/020). De nombreuses autres normes définissent les conditions de la mesure et les caractéristiques des appareils (la norme ISO 3274, par exemple, décrit la géométrie d'un palpeur).

#### **b. Etats de surface des substrats SNBSC**

La mesure est effectuée sur une longueur de 12,5 mm, avec une valeur maximale mesurable de 300  $\mu\text{m}$  (**figure 22**). Pour chaque échantillon, 10 mesures sont effectuées suivant des directions aléatoires. De part la forte rugosité du substrat, les valeurs extrêmes obtenues sont ensuite écartées, et une moyenne est calculée sur les 8 mesures restantes. Les écart-types correspondants donnent l'erreur sur la mesure, et la variabilité peut être évaluée comme étant le rapport de l'écart-type et de la moyenne.



**Figure 22 :** Exemple d'un profil de rugosité d'une dalle SNBSC.

Les résultats obtenus offrent un  $Ra$  de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$  avec un écart-type autour de  $1 \mu\text{m}$ . Ces chiffres doivent cependant prendre en compte qu'il y a par endroit, à la surface du matériau, des "creux" largement supérieurs (dépassant parfois le millimètre) et pour laquelle la mesure avec le même appareillage est impossible.

De part leur procédé de fabrication, les dalles SNBSC présentent deux états de surface différents, un côté plus rugueux que l'autre (**tableau 3**).

**Tableau 3 :** Etats de surface des dalles SNBSC.

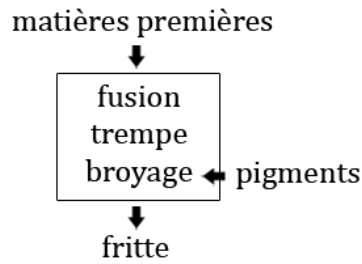
	Côté rugueux	Côté plus lisse
$Ra (\mu\text{m})$	$14 \pm 2,1$	$11 \pm 1,3$
$Rz (\mu\text{m})$	$73 \pm 6,5$	$55 \pm 4,2$

### 3.2. Protocoles expérimentaux employés pour l'étude extradados

Sont ici mentionnés l'ensemble des protocoles expérimentaux employés pour l'étude extradados. Il est mentionné lorsqu'ils sont également utilisés pour l'étude intrados et pour cela, non-représentés dans le paragraphe 3.3.

#### 3.2.1. Elaboration de la poudre d'émail par agglomération-frittage

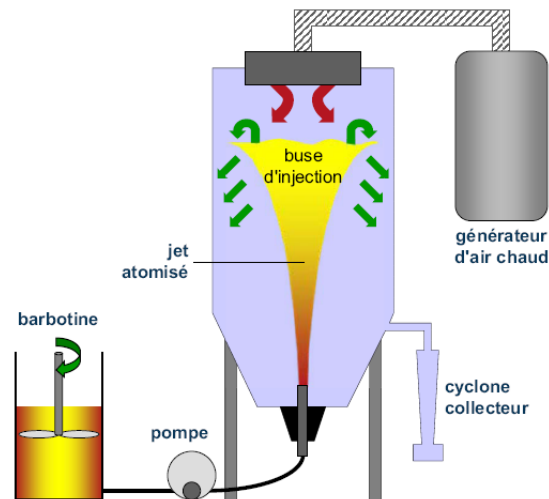
Traditionnellement, la production industrielle d'une poudre d'émail, encore appelé fritte, se fait en plusieurs étapes (**figure 23**). Après avoir pesé puis mélangé (dans des mélangeurs de types Moritz ou de type bétonnière) les matières premières (réfractaires, fondants et ajouts), la poudre obtenue est introduite dans un four continu au moyen d'une vis sans fin. Mesurée par pyrométrie, la température de l'enceinte est maintenue entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ . Cette première phase de fusion permet aux matières premières de se combiner et de former un verre. Les réactions chimiques s'accompagnent d'un dégagement de  $\text{CO}_2$  et la formation de bulles au sein de la masse vitreuse. Elevant la température, autour de  $1400^\circ\text{C}$  -  $1500^\circ\text{C}$ , afin d'abaisser la viscosité, et ajoutant des agents d'affinage, tel que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ces bulles sont parfois éliminées, favorisant également l'homogénéité du verre (cette étape supplémentaire n'est en revanche pas réellement nécessaire dans la production d'une fritte). Le produit fondu est ensuite refroidi brutalement, en le déversant, soit dans une cuve d'eau, obtenant une taille de grains entre 1 et 10 mm, soit, le plus souvent, dans un laminoir, la distance entre les 2 rouleaux (refroidis intérieurement à l'eau), permettant d'obtenir une granulométrie plus régulière et moins grossière. Après un passage à travers un électro-aimant (séparant les particules ferreuses), un broyeur à boulet permet enfin d'obtenir une poudre fine. Le temps de broyage, la quantité de poudre et d'eau ainsi que le nombre et le diamètre des boulets influent sur la granulométrie finale et sont définis expérimentalement. C'est à ce moment qu'éventuellement sont ajoutés à la composition des oxydes métalliques (pigments, opacifiants...) [6].



**Figure 23 :** Fabrication d'une fritte.

Ce procédé classique de fabrication d'une fritte, par "fusion-broyage", aboutit à des particules fines, denses et anguleuses (sans mentionner une contamination des boulets en corindon,  $Al_2O_3$ , souvent prise en compte dans la composition originale). Cette morphologie des grains, associée à une distribution granulométrique large (à titre d'exemple [7],  $d_{10} = 1 \mu m$ ,  $d_{50} = 11 \mu m$ ,  $d_{90} = 40 \mu m$  et  $d_{moyen} = 16 \mu m$ ), est relativement inadaptée au procédé de projection thermique (demandant un bon écoulement de la poudre et une distribution granulométrique, resserrée et monomodale, dans le cas de la projection flamme, autour de 40 - 60  $\mu m$ ). Pour cette raison, l'élaboration de la poudre d'émail par Imerys a été faite suivant un procédé différent, dit d'agglomération-frittage, lequel est ici décrit.

Après avoir déterminé une composition, les différentes matières premières sont mélangées / broyées dans un broyeur à boulet. Une barbotine d'émail est ensuite préparée en ajoutant des agents de suspension (une argile colloïdale, comme la bentonite, par exemple) et des défloculants (comme le borax ou le carbonate de potassium, qui permettent par ajout en faible quantité, de baisser la viscosité d'une pâte), qui relève plus du savoir-faire du fournisseur que d'une étude fine de la suspension. Un liant organique est également ajouté afin de pouvoir granuler la poudre dans une tour d'atomisation (figure 24).



**Figure 24 :** Procédé d'agglomération-séchage.

Pulvérisant et brumisant la suspension à contre-courant d'un courant d'air chaud (à environ 250°C), l'atomisation conduit à l'agglomération des particules. Se faisant dans un cyclone, les particules trop fines peuvent être séparées (généralement par aspiration). En jouant sur les paramètres de séchage, il est possible d'obtenir des agglomérats dont la taille et la forme sont relativement contrôlées. La poudre collectée est enfin introduite dans un four afin de renforcer la cohésion des particules et d'en réduire la porosité (étape de calcination). Un déliantage est alors nécessaire (pour éliminer le liant organique, donnant la cohésion aux agglomérats) suivi d'un frittage dont la durée et la température sont définies

pour se limiter à une densification interne aux agglomérats (une étude dilatométrique est préalablement nécessaire pour déterminer la température de début de densification de l'émail).

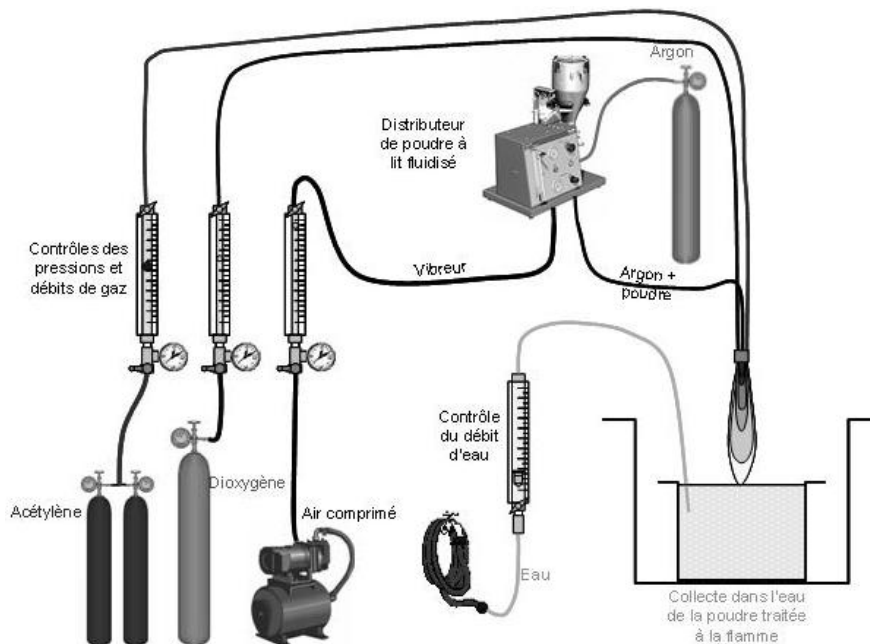
Produite par agglomération-frittage par la société Imerys, la poudre d'émail offre alors une granulométrie (taille, forme et distribution des particules) compatible avec le procédé de projection flamme-poudre.

### 3.2.2. Parachèvement de la poudre d'émail

De récents travaux, au sein du laboratoire [7], ont vu une corrélation entre la porosité débouchante d'un dépôt émail et celle des grains de la poudre projetée. En reprenant ces conclusions et le "savoir-faire", la poudre d'émail a été préalablement parachevée avant d'être projetée sur les substrats SNBSC.

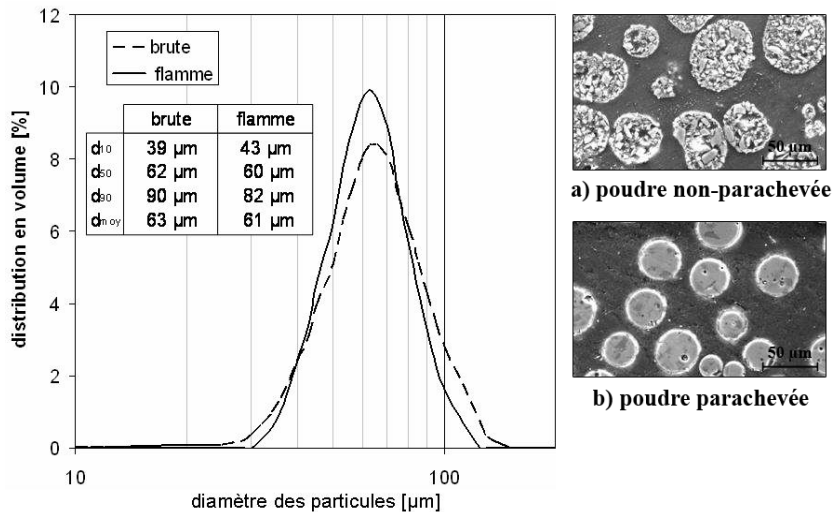
Utilisant une torche Castolin et un distributeur à lit fluidisé (avec l'argon, comme gaz porteur), la poudre est traitée thermiquement par un passage dans une flamme oxyacétylénique. Tirant dans l'eau, à 50 cm de la buse, les particules fondues subissent une trempe, figeant ainsi leur structure.

Après décantation, la poudre est collectée, séchée en étuve (80°C) puis tamisée (100 µm, pour casser les agglomérats formés au séchage). La **figure 25** illustre cette opération de parachèvement et donne les paramètres opératoires.



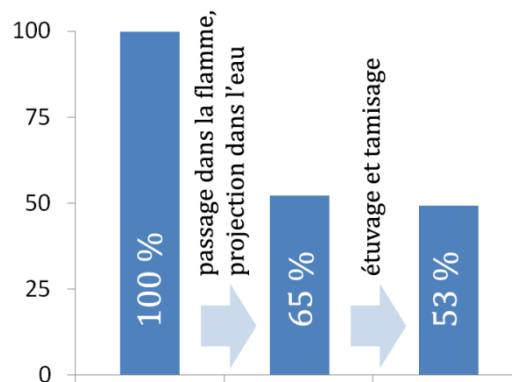
**Figure 25** : Parachèvement de la poudre d'émail.

Ce procédé n'altère pas la composition chimique de la poudre ([7], par spectrométrie d'émission atomique) et permet d'aboutir à des particules beaucoup plus denses (moins de 5% de porosité) et une distribution granulométrique légèrement plus resserrée (**figure 26**).



**Figure 26 :** Granulométrie et microstructure de la poudre d'émail, avant et après parachèvement [7].

N'ayant pas fait l'objet d'une optimisation, ce procédé de parachèvement, défini dans le cadre du laboratoire [7], fait cependant apparaître un rendement relativement faible ( $\sim 50\%$ ) et incompatible à une logique industrielle (**figure 27**). Le temps d'étuvage nécessaire est d'environ 48 h.



**Figure 27 :** Quantité de poudre après chaque étape du parachèvement.

### 3.2.3. Dilatométrie d'une poudre d'émail

Le dilatomètre à poussoir utilisé a déjà été présenté au point 3.1.4. et pour cela n'est pas ici représenté. Toutefois, la caractérisation dilatométrique d'un verre nécessite de considérer un massif comme échantillon de mesure, ayant demandé un certain protocole d'élaboration ici décrit.

La réalisation d'un échantillon a tout d'abord demandé de fondre ( $1100^{\circ}\text{C}$  pendant 3h, suffisamment longtemps pour minimiser la cristallisation et la présence de bulles) une quantité suffisante de poudre dans un creuset en alumine afin d'obtenir un bloc massif. Une microtrancheuse (IsoMet® 4000, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne) a ensuite été utilisée (disque résine, 3000 tr/min, 3 mm/min d'avance de coupe) pour usiner un échantillon parallélépipédique, de dimensions  $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ , en prêtant une attention toute particulière, pour que les côtés opposés soient parallèles (la méthode de mesure de la dilatométrie par poussoir impose cela).

### 3.2.4. Mesure d'angle de contact et de tension de surface

Ces mesures permettent d'appréhender les comportements plus ou moins mouillants de l'émail sur un substrat SNBSC et laiton, sous air. Ils permettent également, sous atmosphère argon, d'observer le



comportement d'une goutte de bain fluoré sur différents matériaux. Après être revenu sur le principe de mesure, le banc de mouillabilité utilisé dans le cadre de ces études est ici présenté.

### a. Principe de la mesure

La mouillabilité d'un liquide sur un matériau se définit par son comportement au contact d'un solide et représente une problématique souvent complexe. Son étude suppose d'introduire la notion de tension superficielle (ou encore, énergie de surface), propre à une surface.

D'un point de vue théorique, la cohésion d'un matériau condensé (comme un cristal ou un liquide) reflète l'existence d'un potentiel d'interaction attractive, existant entre les atomes (ou les molécules) le constituant. Cette énergie ( $V$ ) permet de définir une énergie de surface ( $E_S$ ), nécessaire à la séparation de deux plans d'atomes, c'est-à-dire à la formation de deux surfaces entre le corps et le milieu environnant (**équation 11**).

$$E_S = 2n_s V \quad \text{Equation 11 : Energie de surface.}$$

En supposant une structure cubique et en se représentant les atomes comme des cubes accolés, de côté  $a$ , leur nombre à la surface d'un matériau ( $n_s$ ) dépend de leur taille et de la surface créée par la fracture ( $\Sigma$ ) (**équation 12**).

$$n_s = \frac{\Sigma}{a^2} \quad \text{Equation 12 : Nombre d'atomes à la surface d'un matériau.}$$

Ainsi peut être introduite une énergie par unité de surface ( $\gamma$ ), encore appelée tension superficielle (**équation 13**).

$$E_S = \gamma \Sigma \quad \text{Equation 13 : Définition d'une tension superficielle, } \gamma.$$

Cette approche, très théorique est généralisable à toute interface entre deux matériaux, dont l'un au moins est condensé et on peut, de la même façon, définir une énergie, dite interfaciale, proportionnelle à la surface de contact. Cherchant à minimiser sa propre surface, une interface est donc sous tension. Cette tension de surface décroît avec la température.

L'équation 11 définit l'expression de l'énergie de surface d'une interface. Si la phase condensée est un liquide, son interface est déformable et il prendra la forme qui minimise sa surface. Pour cette raison, en l'absence de tout autre champ (en particulier de la gravité), les interfaces liquide / liquide ou liquide / gaz sont donc sphériques (gouttelettes en suspension dans un nuage ou bulles dans un liquide, par exemple).

L'étude d'une goutte sphérique conduit à décrire un équilibre à l'interface, entre la pression externe et la tension de surface (**équation 14**). La différence de pression ( $\Delta p$ ), entre l'intérieur et l'extérieur, est proportionnelle à la tension superficielle du liquide ( $\gamma$ ) et inversement proportionnelle au rayon de la goutte formée ( $R$ ).

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Equation 14 : Loi de Laplace.}$$

En généralisant à une surface quelconque, cet équilibre prend en compte deux rayons de courbure ( $R_1$  et  $R_2$ ) qui peuvent être associés à tout point d'une interface d'un liquide (**équation 15**).

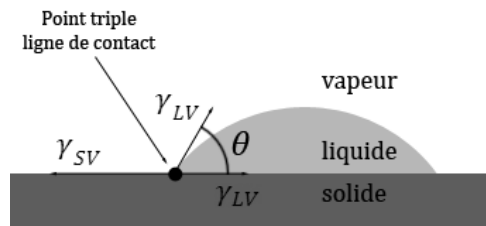
$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Equation 15 : Loi de Laplace généralisée.}$$

L'étude d'un liquide ( $L$ ), posé sur un solide ( $S$ ), dans un environnement ( $V$ ), amène à comparer les énergies de surface en présence et à définir un paramètre d'étalement (**équation 16**) [8].

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$$

**Equation 16** : Paramètre d'étalement.

Lorsque ce paramètre est positif ( $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ ), le liquide "nappe" le solide et on parle alors de mouillage total. Dans le cas où le paramètre d'étalement est négatif, le mouillage n'est que partiel et le liquide reste en goutte (**figure 28**). Si cette goutte est de taille millimétrique, la force de gravité est négligeable devant les tensions de surface ( $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV}$ ). L'expression de ces dernières offre la forme à la goutte et permet de définir un angle de contact ( $\theta$ ).



**Figure 28** : Mouillage partiel et formation d'une goutte.

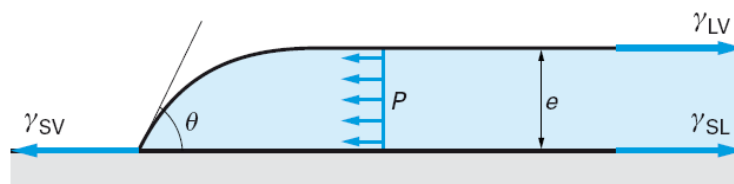
Cette représentation des tensions à la ligne de contact, dite construction de Young, montre l'équilibre des forces. Leur projection sur le solide conduit à la relation de Young (**équation 17**).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = 1 + \frac{S}{\gamma_{LV}}$$

**Equation 17** : Relation de Young.

En faisant apparaître le paramètre d'étalement ( $S$ ), on voit bien que l'angle de contact n'apparaît que si  $S$  est négatif, c'est-à-dire si le mouillage est partiel ( $\theta = 0$  pour un mouillage total, quand  $S = 0$ ).

Le mouillage partiel d'une "grosse" goutte amène à la formation d'une flaque (**figure 29**). La gravité n'est plus négligeable dans ce cas et conduit à un équilibre entre une force de pression ( $P$ ) tendant à étaler (et amincir) la flaque et les forces de tensions qui cherchent à minimiser les surfaces des interfaces ( $\gamma_{SV} + P = \gamma_{LV} + \gamma_{SL}$  soit encore  $P = -S$ ). Une telle configuration sera discutée plus en détail ultérieurement pour tenter d'appréhender les mécanismes de formation des dépôts émail par projection flamme.



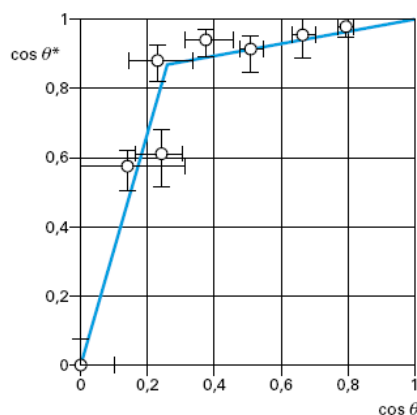
**Figure 29** : Formation d'une flaque [9].

L'ensemble des considérations précédentes suppose un solide (substrat) idéal, c'est-à-dire lisse et homogène. En réalité, il existe une grande dépendance entre l'angle de contact et les défauts de surface pouvant être chimique ou physique (rugosité). L'accroche d'une goutte, suivant sa quantité de matière, fait apparaître un hystérésis de l'angle de contact (**équation 18**), définissant un angle d'avancée ( $\theta_a$ ) et de reculée ( $\theta_r$ ), au-delà desquels la ligne de contact cède [10].

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$$

**Equation 18** : Hystérésis d'un angle de contact.

Les défauts de surface donnent cette hystérésis observée [11] [12] et de ce fait, il est nécessaire de caractériser la surface d'un substrat (paramètre de rugosité) pour mieux définir la mouillabilité d'un liquide. Des études [13] ont montré l'influence de la rugosité sur l'angle de contact en comparant un angle apparent ( $\theta^*$ ) sur une surface rugueuse et un angle mesuré sur une surface lisse (**figure 30**).



**Figure 30** : Angle de contact apparent  $\theta^*$ , sur une surface rugueuse, en fonction de  $\theta$ , sur une surface lisse [13].

En définissant un facteur de rugosité ( $\mathcal{R}$ ), comme le rapport d'une surface réelle sur sa surface apparente, le modèle de Wenzel [14] permet d'établir une relation entre  $\theta$  et  $\theta^*$  (**équation 19**). Cette relation n'est cependant valable que pour des angles relativement grands.

$$\cos \theta^* = \mathcal{R} \cos \theta$$

**Equation 19** : Relation de Wenzel.

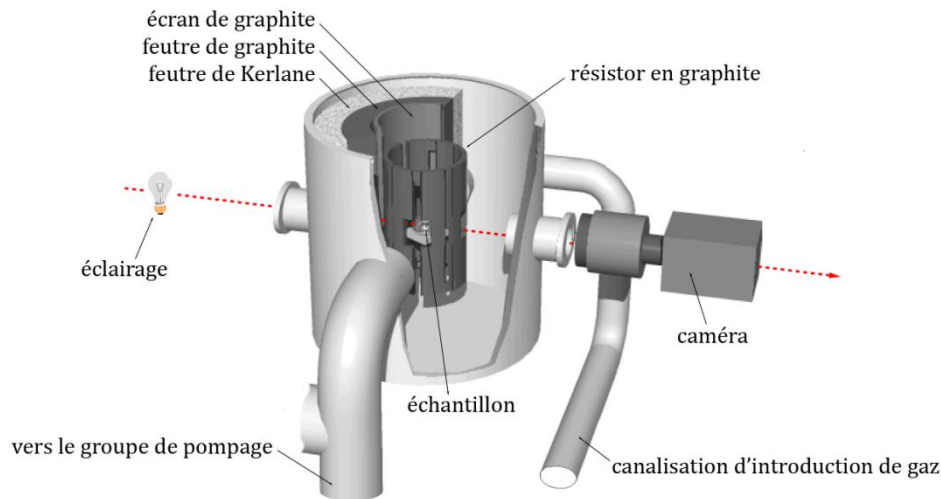
On remarque donc que l'angle observé sur une surface rugueuse est plus faible que celui mesuré sur une surface lisse. Il est alors possible, en jouant sur la texture d'une surface, de modifier la mouillabilité d'un liquide.

La tension de surface est un paramètre important intervenant dans de nombreux procédés de mise en forme et d'élaboration de matériaux et en particulier en projection thermique. Il existe un grand nombre de méthodes pour étudier la mouillabilité d'un liquide à température ambiante [15]. En revanche, il en existe peu à des températures élevées, en raison notamment des mécanismes de réactivité qui peuvent intervenir et "contaminer" la mesure. Cherchant en particulier à étudier la mouillabilité de la cryolithe fondue sur différents substrats, à des températures pouvant atteindre 1100°C, il a été nécessaire de se placer dans un environnement neutre.

Parmi l'ensemble des techniques de mesure possibles (méthode par détachement [16], de la goutte pendante [17], du poids de la goutte [18]...), la méthode de la goutte posée est relativement simple de mise en œuvre mais présente toutefois l'inconvénient d'être sensible, de part son caractère statique, aux éventuelles pollutions pouvant venir de l'atmosphère ou du substrat. Son principe consiste à observer et caractériser la forme adoptée par une goutte liquide posée sur une surface plane, lisse et horizontale. Les paramètres de mouillage ( $\gamma$  et  $\theta$ ) peuvent être ainsi obtenus.

### b. Banc de mouillabilité

Le banc de mesure, conçu au SPCTS, est constitué principalement d'un four à double paroi, refroidi par une circulation d'eau. L'ensemble est placé sur un marbre afin de garantir sa stabilité. Il est également possible d'ajuster l'horizontalité à l'aide de vis micrométriques. L'enceinte fermée présente également des ouvertures afin d'observer la goutte et assurer le vide et l'introduction d'un gaz neutre (argon ou azote) (**figure 31**).

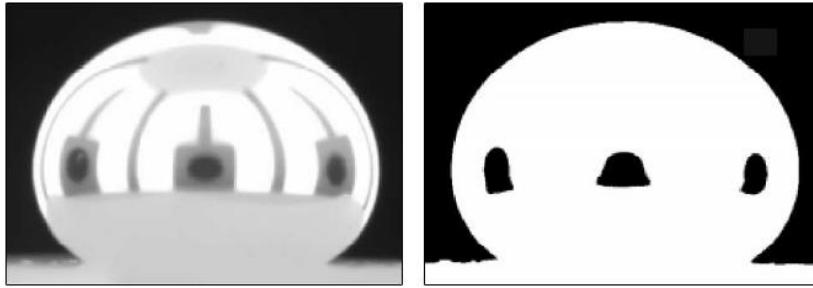


**Figure 31** : Dispositif expérimental de la goutte posée à hautes températures.

Des éléments chauffants (résistors en graphite sont alimentés par un générateur de puissance, allant jusqu'à 6 kW et permettant d'atteindre 1650°C au cœur de l'enceinte, où se trouve le porte-échantillon. Un programmeur régulateur (Eurotherm, Dardilly, France), associé à un thermocouple platine / platine rhodié placé sous l'échantillon, permet de contrôler la vitesse de montée en température, entre 1°C/min et 25°C/min. La zone chaude centrale est isolée de la paroi métallique par un écran de graphite, un feutre de carbone et de Kerlane (silico-alumineux).

Les expériences peuvent être conduites sous vide secondaire de  $10^{-2}$  Pa ou sous atmosphère neutre (argon ou azote). Le système de pompage est constitué de deux pompes, une à palettes (Leybold Trivac, Cologne, Allemagne) assurant un vide primaire et l'autre, turbomoléculaire (Turbovac, Anderlecht, Belgique). L'introduction d'un gaz neutre se fait sous légère surpression ( $1,5 \cdot 10^5$  Pa) par une microvanne et lentement, pour éviter des glissements de l'échantillon. Pour également éviter l'entrée d'air, une légère surpression ( $\sim 1,1 \cdot 10^5$  Pa) est maintenue en cours d'expérience. Des études antérieures [19] ont montré, par spectrométrie de masse, que les espèces résiduelles et riches en oxygène ( $H_3O^+$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $O_2$ ) sont fortement réduites par le carbone ambiant à hautes températures (ces faibles pollutions viennent probablement des vapeurs d'huile et d'eau dégagées par le groupe de pompage). L'utilisation d'un gaz pur dont les teneurs en oxygène et en vapeur d'eau sont inférieures à 1 ppm, permet de minimiser la présence de gaz oxydants. Afin d'éviter les décompositions de certains substrats (nitrures notamment), il est également possible de travailler en atmosphère neutre plutôt que dans le vide. La réalisation des substrats, leur caractérisation (porosité et rugosité principalement) ainsi que l'élaboration de plot d'un matériau fondant (émail, cryolithe et bain cryolithique) seront plus amplement décrits ultérieurement.

Deux hublots en quartz permettent d'observer un échantillon placé au centre du four. Placées de part et d'autre, une lampe et une caméra CCD permettent d'ajuster l'alignement d'un plot et l'horizontalité du substrat en début d'expérience. Montant en température, l'échantillon est éclairé par le rayonnement des résistors du four. La caméra I2S iXC800 (I2S, Pessac, France) a une définition de 413,000 (756 x 572) pixels carrés et muni d'un objectif macro, elle permet d'atteindre une résolution de 16  $\mu$ m. L'image, codé sur 256 niveaux de gris, peut être visualisé sur un système d'acquisition informatique, par l'intermédiaire d'une carte graphique Matrox Meteor (Matrox, Dorval, Canada). Un logiciel de traitement de l'image, développé au laboratoire, permet ensuite d'extraire le contour d'une goutte par seuillage (**figure 32**), ainsi que de mesurer certains paramètres géométriques, tels que la hauteur et la base de la goutte ou l'angle de contact.

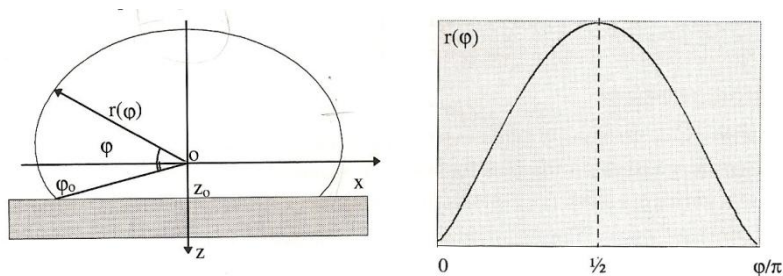


**Figure 32** : Image d'une goutte avant et après seuillage.

Il existe un grand nombre de méthodes pour déduire la tension de surface et l'angle de contact à partir de la forme de la goutte [20]. Intégrée au logiciel de traitement d'image, la méthode ne consiste pas simplement à tracer une tangente au point de raccordement et de mesurer l'angle formé avec le substrat. En effet, un fort agrandissement serait alors nécessaire et supposerait également de travailler avec des angles inférieurs à  $120^\circ$  [21]. Pour cela, l'ensemble du contour est considéré.

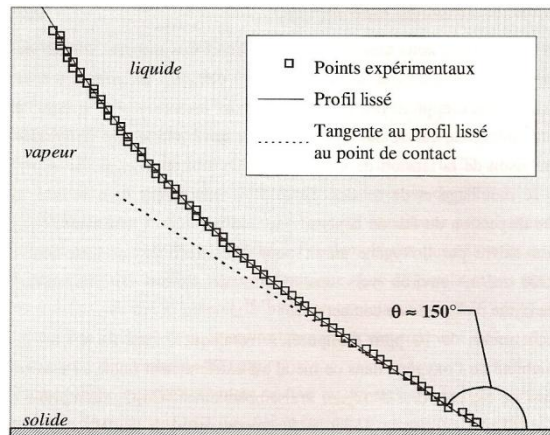
Mentionné précédemment, la forme d'une goutte résulte d'un équilibre établi entre les forces de capillarité et de gravité. Différents paramètres (nombre de Bond [22] et la longueur capillaire [23], [8] en particulier) permettent de décrire le régime et la prédominance d'une force sur l'autre. Ces considérations seront reprises ultérieurement dans l'analyse de certains résultats.

A partir de la forme de la goutte, il est possible d'obtenir l'angle de contact soit en considérant différents points particuliers [21] [24] soit en ajustant une fonction de profil  $r(\varphi)$  [25]. Utilisant la méthode de Shanahan, le logiciel définit un repère en coordonnées polaires (**figure 33**) à partir duquel est obtenue la fonction  $r(\varphi)$ .



**Figure 33** : Profil de goutte en coordonnées polaires et fonction  $r(\varphi)$  associée [19].

Ne considérant que des points mesurés dans la partie inférieure de la goutte, proches du point de contact, le profil est lissé en définissant des arcs de cercle [25] [19] ajustés au profil réel par une méthode des moindres carrés et définissant ainsi une fonction polynomiale (**figure 34**).



**Figure 34 :** Simulation polynomiale de la forme de la goutte, proche du point triple [19].

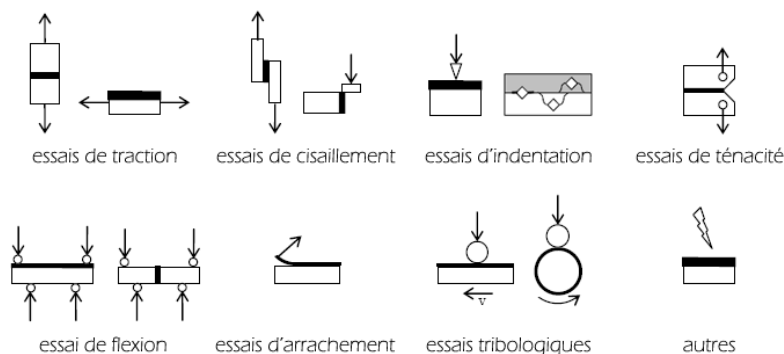
Défini comme la pente de la tangente à la surface du liquide au point de raccordement, l'angle de contact est ainsi calculé numériquement. Des études antérieures déjà citées ont montré que cette méthode de calcul permet de minimiser l'erreur autour de 0,5°.

### 3.2.5. Mesure de l'adhérence

Des mesures de l'adhérence ont été faites afin de caractériser la tenue des dépôts d'émail réalisés sur des substrats SNBSC. Dans le cadre de cette étude, ces essais n'ont cherché qu'à compléter le simple constat d'une accroche, "relativement bonne", des dépôts émail réalisés. En effet, les contraintes mécaniques appliquées à un revêtement, déposé sur une dalle de cuve supposée dans des conditions de fonctionnement relativement stables, apparaissent faibles, côté extrados, et, sans considérer des mouvements convectifs du bain électrolytique, pourtant, très probablement pas négligeables, seuls des tests de corrosion ont été faits pour apprécier la tenue mécanique des dépôts  $TiO_2$  et  $TiB_2$ , côté intrados.

L'adhérence caractérise la résistance à la rupture de l'interface entre deux matériaux, ces derniers, étant maintenus solidaires par adhésion. Elle représente une valeur liée à la tenue mécanique de l'ensemble et ainsi, répondre éventuellement à un cahier des charges.

De nombreuses méthodes existent et permettent d'appréhender le caractère adhésif de la liaison formée, à travers la mesure d'une force ou d'un travail. Les modes de sollicitations permettent les différents types d'essais, parfois normalisés (**figure 35**).

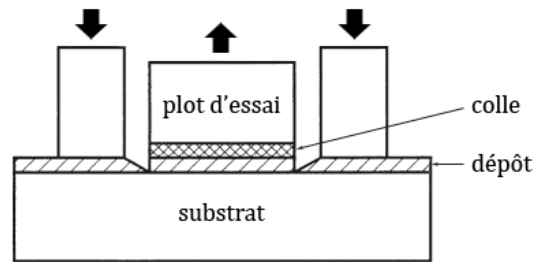


**Figure 35 :** Représentations symboliques des différentes méthodes de mesure de l'adhérence.

L'essai de traction traditionnellement utilisé en projection thermique pour caractériser l'adhérence d'un dépôt, défini par la norme internationale ISO 14916 et, plus particulièrement pour les dépôts réalisés par

projection flamme, par la norme américaine ASTM C 633, n'a pas été retenu, considérant le caractère fragile, propre à une céramique, des substrats SNBSC, ainsi que de la grande difficulté d'usiner (et d'aligner pour l'essai) les éprouvettes cylindriques standards.

En l'occurrence, une méthode plus simple, utilisée pour caractériser l'adhérence d'une peinture et définie par la norme internationale ISO 4624, a conduit à l'acquisition d'un appareil de mesure spécifique. Appliquant également une sollicitation transversale au dépôt, une force de traction amenant à l'arrachement est mesurée (**figure 36**).



**Figure 36** : Essai de traction utilisé [26].

Cette méthode, convenant pour des substrats rigides uniquement et des surfaces suffisamment grandes ( $\sim > 10 \times 10 \text{ cm}^2$ ), demande à coller un plot d'essai à même le revêtement. L'instrument de mesure (modèle 106, Elcometer, Manchester, Angleterre) permet d'exercer une force de traction sur le plot, en s'appuyant autour de celui-ci. Lorsque le plot est détaché de la surface, une graduation donne une valeur numérique de l'adhérence (c'est-à-dire de la force requise pour "arracher" le plot), en MPa.

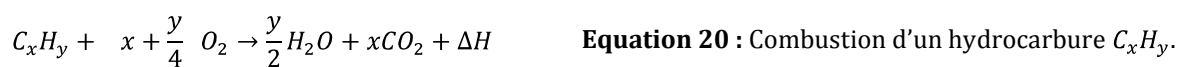
Plusieurs types de rupture existent. On parlera de rupture adhésive, lorsqu'apparaissant à l'interface substrat / dépôt, de rupture cohésive, lorsque dans l'épaisseur du dépôt ou idéalement, de rupture de la colle (pouvant encore distinguer, une rupture dans l'épaisseur de la colle ou au niveau des deux interfaces colle / dépôt ou colle / plot d'essai). Parfois moins simple d'interprétation, car n'apparaissant pas sur un plan, une rupture peut se caractériser en général par une combinaison de ces différents cas de figure, reflétant, dans une certaine mesure, l'adhésivité, pouvant être à la fois chimique et mécanique, liée également, tout comme la mouillabilité, à la topographie du substrat.

### 3.2.6. Projection flamme-poudre

Ce paragraphe complète la description en annexe des différents procédés de projection thermique (**annexe 3**), parmi lesquels les projections flamme. La projection flamme-poudre représente le plus ancien procédé de projection thermique et reste le plus utilisé. Son principe consiste à introduire un matériau sous forme de poudre dans une flamme oxyacétylénique. Il est ainsi traité thermiquement, entraîné et pulvérisé sur le substrat.

#### a. Flamme oxyacétylénique

Le carburant est un hydrocarbure ( $C_xH_y$ ) et le comburant est en général l'oxygène (très rarement l'air). Le rapport volumique hydrocarbure/oxygène (lié aux débits et aux pressions) détermine la température et la "vitesse" de la flamme. Suivant le rapport stœchiométrique (en moles) de la réaction, on cherche la transformation complète de l'hydrocarbure en  $CO_2$  et  $H_2O$  (**équation 20**).

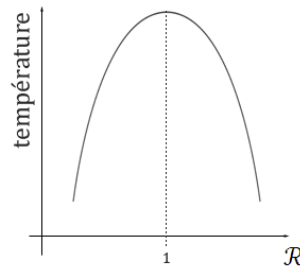


La réaction est exothermique et  $\Delta H$  représente l'énergie produite. Associé à cette réaction, on définit le rapport  $\mathcal{R}$  du rapport volumique hydrocarbure/oxygène sur leur rapport stœchiométrique (**équation 21**).

$$\mathcal{R} = \frac{V_{C_xH_y}}{x + \frac{y}{4}} V_{O_2}$$

**Equation 21** : Rapport de combustion.

Un excès d'oxygène ( $\mathcal{R} < 1$ , flamme pauvre) ou de carburant ( $\mathcal{R} > 1$ , flamme riche) abaisse la température de la flamme (**figure 37**). On cherche donc à obtenir une flamme neutre, avec un rapport  $\mathcal{R}$  égal à 1.



**Figure 37** : Allure de la température de flamme, en fonction du rapport de combustion  $\mathcal{R}$ .

La cinétique de la combustion présente trois étapes :

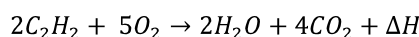
- l'initiation de la chaîne de réaction et la création de radicaux (CH, O par exemple) ;
- la propagation de la réaction et la multiplication des radicaux ;
- la fin de la chaîne de réaction et la destruction des radicaux.

Les chocs des radicaux entre eux et principalement avec les parois d'une tuyère amènent à leur destruction. Ainsi la cinétique de la combustion ne peut être ignorée et malgré un rapport  $\mathcal{R}$  égal à 1, la combustion complète du carburant n'est achevée qu'en sortie de torche, dans l'air ambiant.

Les géométries de torche, associées à des paramètres opératoires (débits et pressions des réactifs), sont optimisées et proposées par les constructeurs pour répondre à ces considérations précédentes, également pour respecter des conditions de sécurité (évitant retour et soufflage de la flamme, la vitesse d'injection des gaz doit être ajustée à la vitesse de flamme).

Le carburant est en général l'acétylène,  $C_2H_2$ , mais on peut aussi utiliser un alcane, comme le butane ou le propane, ou un alcène. La densité de l'acétylène est inférieure à celle de l'air, ce qui n'est pas le cas du propane ou du propène. Par conséquent l'acétylène est souvent choisi pour des questions de sécurité mais aussi pour obtenir des vitesses et des températures de flamme supérieures à celles obtenues avec d'autres carburants [27].

La réaction de combustion de l'acétylène est donnée par l'**équation 22** et le rapport stœchiométrique est dans ce cas égal à 1,25.



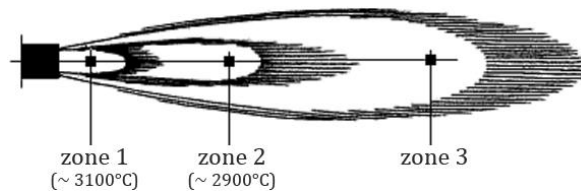
**Equation 22** : Combustion de l'acétylène.

avec  $\Delta H = 1300 \text{ kJ/mol de } C_2H_2$

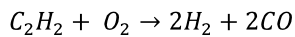
L'étude d'une flamme oxyacétylénique, dite diffusante ( $O_2$  et  $C_2H_2$  diffusant l'un dans l'autre) fait apparaître un gradient de température allant jusqu'à  $3100^\circ\text{C}$  environ, auquel on peut associer un gradient de vitesses. Trois zones peuvent être identifiées (**figure 38**). La combustion de l'oxygène et de l'acétylène



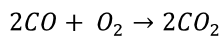
apportés se fait dans la zone 1 (combustion primaire). Elle est incomplète et amène à la formation de  $H_2$  et de  $CO$ , rendant la zone 2 environnante, localement réductrice. La zone 3 est le siège d'une combustion secondaire, utilisant l'air ambiant comme comburant. Les **équations 23** donnent ces réactions de combustion.



**Figure 38** : Représentation d'une flamme oxyacétylénique [7].



**Equations 23** : Combustions primaire et secondaire dans une flamme oxyacétylénique.



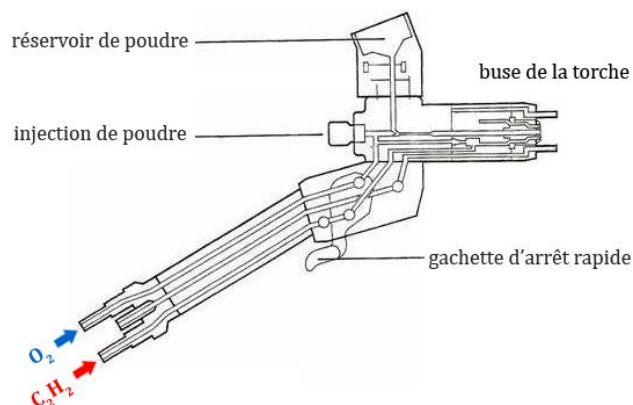
### b. Torche de projection flamme-poudre

L'apport d'une poudre, au sein de la flamme, peut se faire de deux manières :

- à l'aide d'un réservoir, intégré à la torche, la poudre s'écoule par gravité avant d'être "aspirée" par les gaz de combustion ;
- à l'aide d'un circuit de distribution, la poudre est véhiculée à travers un gaz porteur (argon, azote, parfois l'air comprimé) jusqu'au cœur de la flamme.

Les vitesses de particules sont relativement basses ( $\sim 50$  m/s) et la distance entre la buse et le substrat est comprise entre 80 et 200 mm (permettant un temps de passage des particules dans la flamme suffisamment long). Les épaisseurs de dépôts avoisinent les quelques dizaines de millimètres et communément, les taux horaires sont de 2 à 3 kg/h. Le coût d'une installation et de son fonctionnement est très inférieur à celui d'autres procédés.

La torche CastoDyn DS8000 (Eutectic Castolin, Lausanne, Suisse), munie d'une buse SSM30 (adaptée à des matériaux céramiques à hauts points de fusion, permettant d'augmenter la densité de puissance au sein de la flamme, restreignant son expansion), a été utilisée dans le cadre de cette étude (**figure 39**). Un poste de commande associé a permis de réguler et mesurer les débits (débitmètres à bille) et les pressions (manomètres) de l'oxygène et de l'acétylène. Ce dispositif a été employé pour la réalisation de dépôt émail sur des substrats SNBSC et les paramètres opératoires seront exposés dans le chapitre suivant.



**Figure 39** : Schéma d'une torche flamme Castolyn.

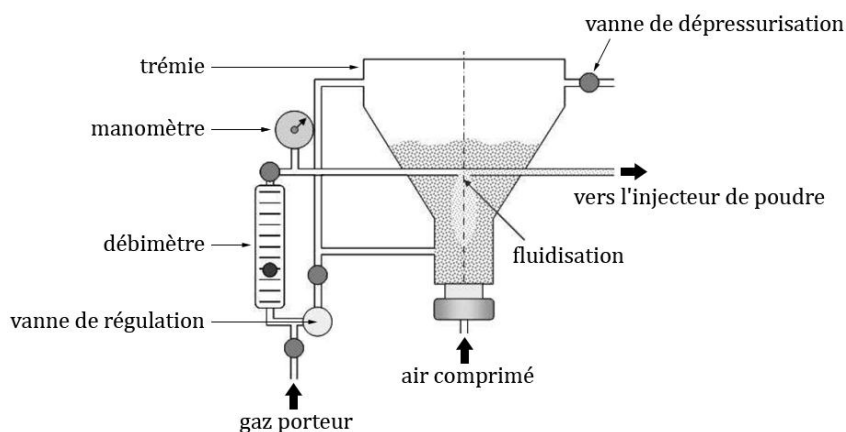
### 3.2.7. Distributeurs de poudre

Sont ici décrits les distributeurs de poudre utilisés par l'étude extrados, pour projeter une poudre d'émail, mais aussi par l'étude intrados, pour réaliser des dépôts  $TiO_2$  et  $TiB_2$ . Leur fonctionnement est relativement optimisé pour des granulométries adaptées aux procédés de projection thermique.

#### a. Distributeurs de poudre à lit fluidisé

Deux distributeurs à lit fluidisé de type Sulzer 5MPE et 9MPE (Sulzer-Metco, Wohlen, Suisse) ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Ces dispositifs permettent d'apporter un jet fluidisé de particules, stable et de débit massique ajustable et constant.

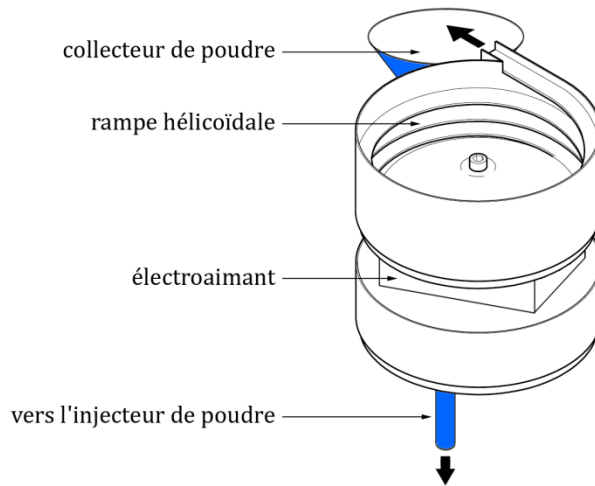
Séparé en deux circuits, un gaz porteur permet la mise sous pression de l'enceinte accueillant la poudre et la fluidisation de cette dernière dans un circuit de distribution. La poudre est entraînée et fluidisée dans un second circuit du gaz, traversant la poudre et percé à ce niveau. Une sole vibrante, demandant également une entrée d'air comprimé, limite la formation d'agglomérats au sein de la poudre. Dans ce dispositif (**figure 40**), le débit massique de poudre est directement proportionnel à la pression du gaz dans la trémie et laquelle on peut simplement contrôler.



**Figure 40** : Schéma de principe d'un distributeur de poudre à lit fluidisé.

#### b. Distributeur à bol vibrant

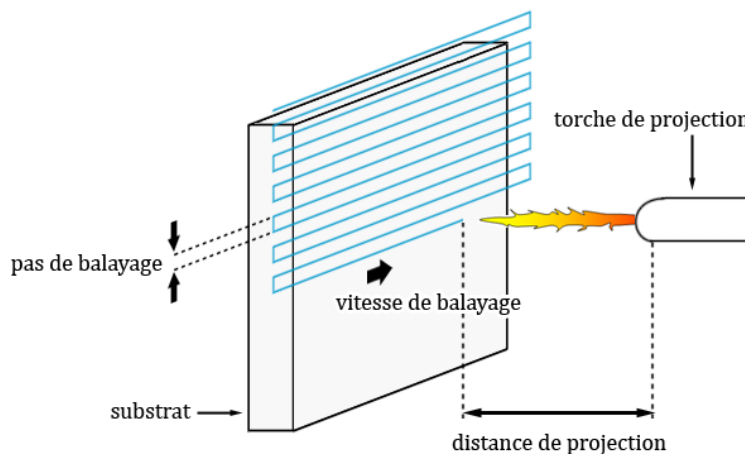
Un autre type de distributeur, dit "à bol vibrant", est aussi utilisé (**figure 41**). Son principe consiste à transformer une vibration électromagnétique, via un électroaimant, en énergie mécanique. Cette dernière permet, par "micro-saut", de transporter et d'homogénéiser un débit de poudre. Tombant dans un collecteur de poudre, le débit du gaz porteur (argon ou air comprimé) permet d'acheminer la poudre jusqu'à la torche de projection. Le dispositif utilisé, conçu au laboratoire, permet de réguler le débit massique de poudre, via une tension électrique appliquée.



**Figure 41** : Schéma de principe d'un distributeur de poudre à bol vibrant.

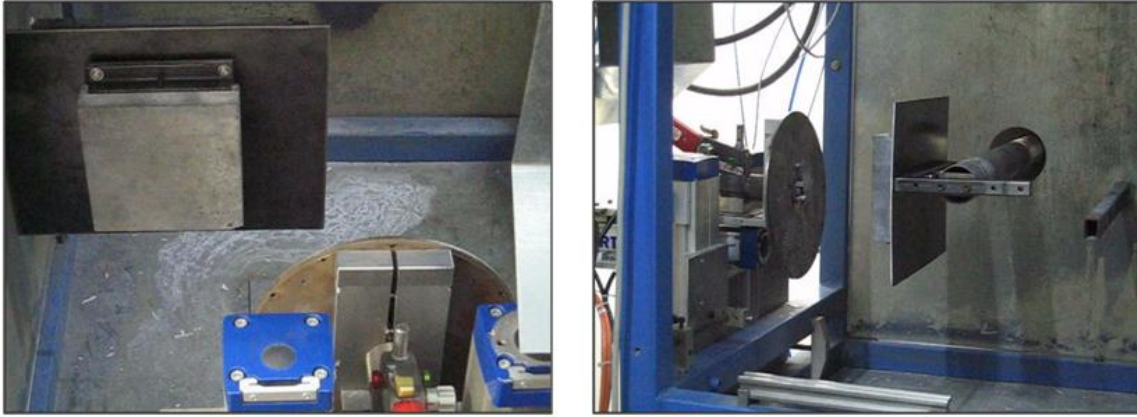
### 3.2.8. Porte-échantillon et cinématique pour la réalisation de dalles émaillées

La torche de projection est montée sur un robot 6-axes (IRB 4400, ABB, Oerlikon, Suisse) afin de revêtir les dalles SNBSC, utilisant les installations du CITRA (Limoges, France). Très employé dans l'industrie, cet équipement est piloté par un poste de contrôle permettant d'ajuster les paramètres de déplacement et d'assurer la reproductibilité des essais. La torche est perpendiculaire à la surface à revêtir, à une distance de projection, souhaitée constante, et de ce fait, sa course est définie de manières différentes suivant la géométrie des échantillons. Pour une plaque, l'échantillon est fixe et la torche balaie la surface à une certaine distance, avec une vitesse et un pas définis, comme l'illustre la **figure 42**.



**Figure 42** : Paramètres cinématiques associés à la projection sur une plaque.

Pour réaliser des premiers essais de projection, un banc d'essai a été également mis en place au laboratoire (**figure 43**). Dans sa conception, le balayage d'une surface est obtenu par un déplacement vertical, pas à pas, de la torche oxyacétylénique, associé à un va et vient horizontal du substrat (échantillon SNBSC, parallélépipédique, de dimension  $150 \times 150 \times 40 \text{ mm}^3$ ). Une électronique permet d'ajuster les paramètres cinétiques définis précédemment.



**Figure 43 :** Banc de projection flamme.

### 3.2.9. Principe et mesure d'un taux de fuite

En supposant un écoulement stationnaire d'un fluide au travers d'un matériau, la perméabilité de ce dernier est définie par la loi de Darcy, comme étant proportionnelle au débit du liquide ou du gaz (**équation 24**).

$$\frac{\Delta P}{e} = \frac{Q\eta}{A\varphi_v}$$

**Equation 24 :** Loi de Darcy.

Avec  $\Delta P$  : perte de charge (Pa)  
 $e$  : épaisseur de l'échantillon (mm)  
 $Q$  : débit volumique (m<sup>3</sup>/s)  
 $\eta$  : viscosité dynamique du fluide (Pa.s)  
 $A$  : surface traversée (m<sup>2</sup>)  
 $\varphi_v$  : perméabilité du matériau (m<sup>2</sup>)

Cette relation permet de déterminer la perméabilité d'un matériau à travers la mesure d'un débit de gaz. Sur ce principe, un appareillage spécifique (**figure 44**) a été conçu pour déterminer la perméabilité d'un émailage, mesurant (à l'aide d'un débitmètre) un débit d'argon traversant une pastille SNBSC revêtue, d'un diamètre égale à 32 mm.



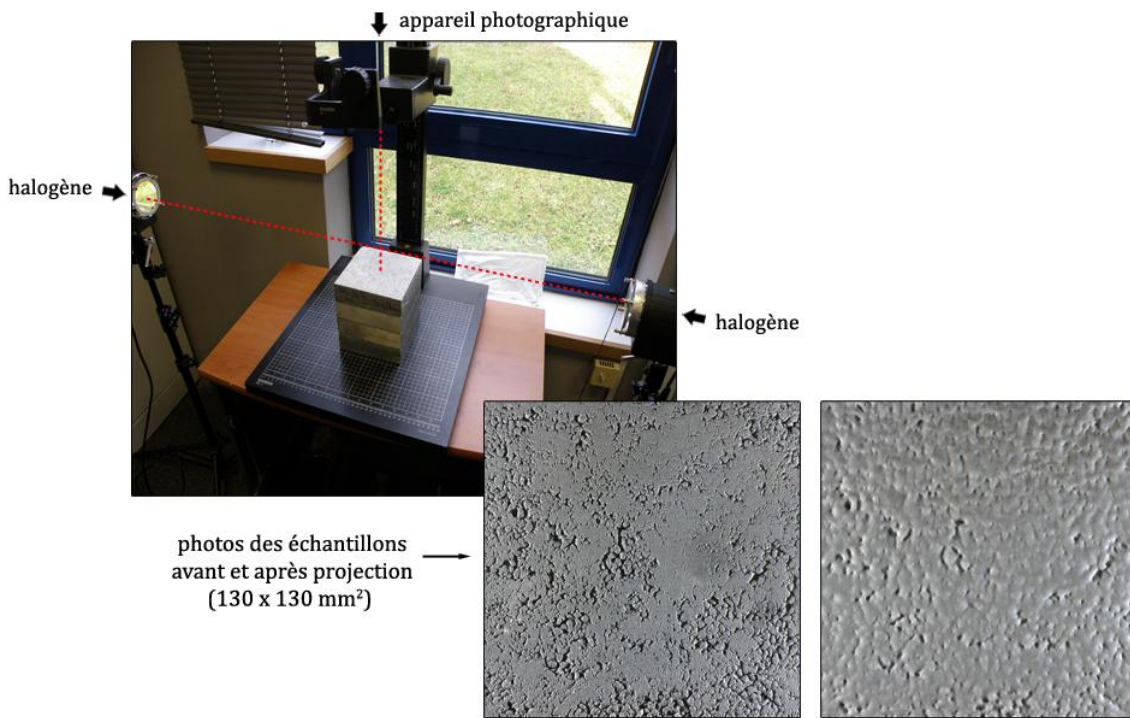
**Figure 44 :** Cellule de mesure de perméabilité et échantillon SNBSC émaillé.

### 3.3. Outils d'optimisation de l'étude extrados

Une étude de mouillabilité de l'émail fondu sur un substrat laiton participera également à optimiser les dépôts, via l'application d'une sous-couche. Le banc expérimental n'apparaît cependant pas dans ce paragraphe, ayant déjà été présenté précédemment (paragraphe 3.2.4.).

#### 3.3.1. Mesure par analyse d'image d'un taux de recouvrement

Un appareil photographique est placé au-dessus de la surface de l'échantillon, à un grossissement et une distance définies. Afin d'accroître le contraste et de contrôler la luminosité, deux lampes halogènes sont placées de part et d'autre et au même niveau que la surface observée (**figure 45**).



**Figure 45** : Acquisition photographique de la surface des échantillons.

Le logiciel Scion Image (Scion Corp., Frederick, Maryland, Etats-Unis) a été utilisé afin de discriminer les différences de contraste. La macro *measure* a permis de définir un seuil de gris (*set threshold* entre 155 et 254) pour pouvoir directement évaluer la proportion de "zones sombres" (*computer area percentage*) et en déduire ainsi le taux de recouvrement d'un dépôt émail (rapport de la surface "blanche" sur la surface totale).

#### 3.3.2. Méthode du simplexe

Un simplexe se définit comme "l'enveloppe convexe d'un ensemble de (n+1) points formant un repère affine dans un euclidien de dimension n". La méthode proposée par W. Spendley, G.R. Hext et F.R. Himsworth en 1962 [28] identifie chaque point comme un jeu de facteurs, prenant des valeurs particulières, définissant le simplexe initial. Le nombre d'expériences minimum à réaliser représente sa dimension, c'est-à-dire le nombre de facteurs moins un. Cherchant à s'écartier d'une expérience donnant la "pire réponse" (*Worst point*), la méthode définit un nouveau simplexe approchant un maximum à la réponse. Autorisant un grand nombre de modalités et définissant ainsi le pas, cette progression vers un optimum est illustrée par la **figure 46** (pour un simplexe à deux dimensions, c'est-à-dire pour deux facteurs). L'orientation du simplexe initial, n'ayant entre tous les points qu'un seul facteur de différence, permet de garder, dans sa progression, des "réglages" possibles d'un point de vue technologique (corner initial simplexe) [29].

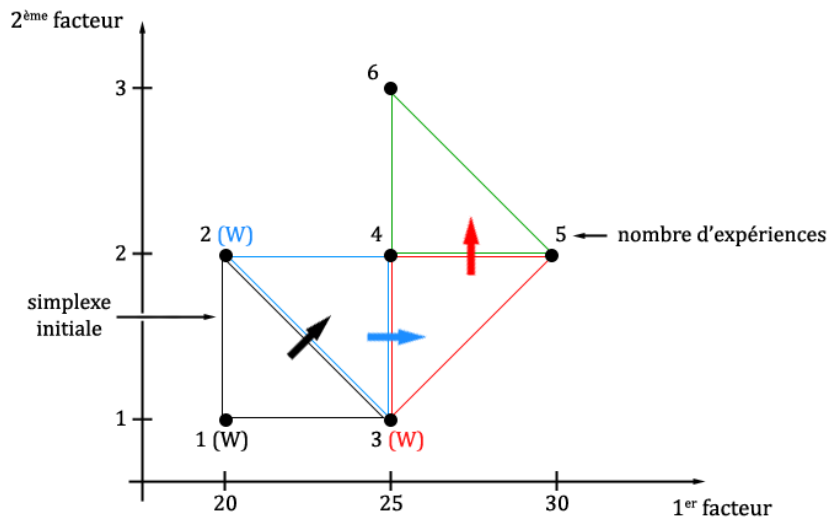


Figure 46 : Propagation d'un simplexe à pas constant (valeurs arbitraires).

### 3.4. Protocoles expérimentaux employés pour l'étude intrados

Conçue au SPCTS, la torche plasma du laboratoire, utilisée dans le cadre de cette étude, a permis la réalisation de dépôt  $TiO_2$  sur des substrats SNBSC. Une torche F4 Sulzer Metco, utilisant un équipement de l'UTBM de Belfort, a permis la réalisation de dépôts  $TiB_2$  en atmosphère neutre. Le principe de ce type de projection thermique est ici décrit, complétant l'annexe 3. La cinématique associée aux paramètres opératoires est présentée. La réalisation de barreaux revêtus a ainsi permis l'évaluation de dépôts par différents tests de corrosion.

#### 3.4.1. Principe de la projection plasma

Considéré comme le 4<sup>ème</sup> état de la matière, un plasma représente un gaz ionisé, constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons. Le principe d'une torche à plasma d'arc soufflé est de faire passer un mélange gazeux à travers un champ électrique et d'initier le passage du courant en faisant "claquer" un arc à l'aide d'un générateur haute tension (5 à 10 kV) et haute fréquence (quelques MHz). Un plasma apparaît avec l'arc, lequel est entretenu entre l'anode et la cathode de la torche, à fort courant et faible tension (typiquement 800 A – 100 V). L'arc permet d'élever considérablement la température du mélange gazeux qui subit une très forte expansion (plus de 100 fois son volume, contribuant à la "constriction" de l'arc), laquelle force également le plasma à sortir de l'anode. En sortie de tuyère, le plasma présente des températures supérieures à 10,000°C, une densité faible (~ 30 fois moins que celle des gaz injectés) et des vitesses très importantes, pouvant dépasser 2000 m/s (figure 47).

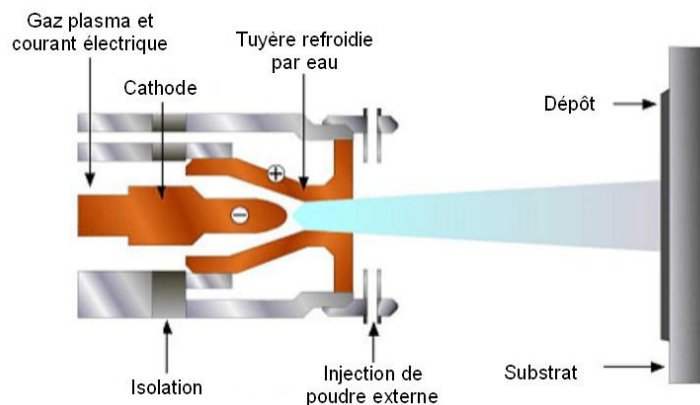
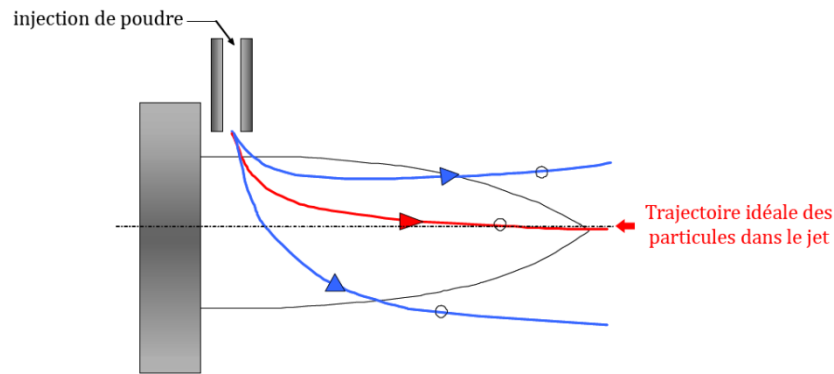


Figure 47 : Schéma de principe d'une torche à plasma soufflé [30].

Un matériau en poudre dans un gaz porteur (technique APS), ou en suspension dans un liquide (technique SPS) est injecté dans le plasma, dans la tuyère, ou, le plus souvent, à la sortie de celle-ci. Accélérées et fondues, les particules sont projetées sur le substrat avec une énergie cinétique très importante. La granulométrie (taille de grains et répartition) et le débit de gaz porteur sont optimisés pour offrir au plus grand nombre de particules une quantité de mouvement suffisante pour entrer dans le plasma, sans le traverser ni le survoler, sans le perturber également, afin d'obtenir un minimum d'infondues dans le dépôt (figure 48).



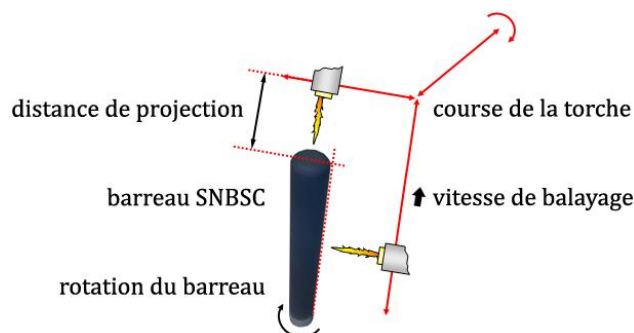
**Figure 48 :** Injection d'une poudre dans une torche à plasma soufflé [31].

Les phénomènes physiques au sein du plasma sont complexes et font l'objet de nombreuses recherches. Pour autant, on distingue essentiellement deux propriétés du mélange gazeux conditionnant les vitesses et les températures de particules projetées : la conductivité thermique (déterminant les échanges thermiques entre la particule et le plasma) et la viscosité (permettant l'entraînement des particules). Ces propriétés évoluent en fonction de la température. Les mélanges gazeux utilisés sont en général l'argon ou l'azote associé avec de l'hydrogène ou de l'hélium.

### 3.4.2. Dispositif cinématique pour la réalisation de barreaux revêtus

Afin de revêtir un barreau, une torche de projection est montée sur un robot six-axe définissant ainsi une cinématique adaptée à la géométrie des échantillons.

L'échantillon est placé sur un mandrin, avec une certaine vitesse de révolution. La torche de projection, orientée perpendiculairement à la surface à revêtir, a un déplacement dont on peut contrôler sa vitesse, sa distance au substrat et également sa course dans l'espace. La figure 49 illustre la cinématique associée à la projection sur un barreau SNBSC, destiné à un test de corrosion.

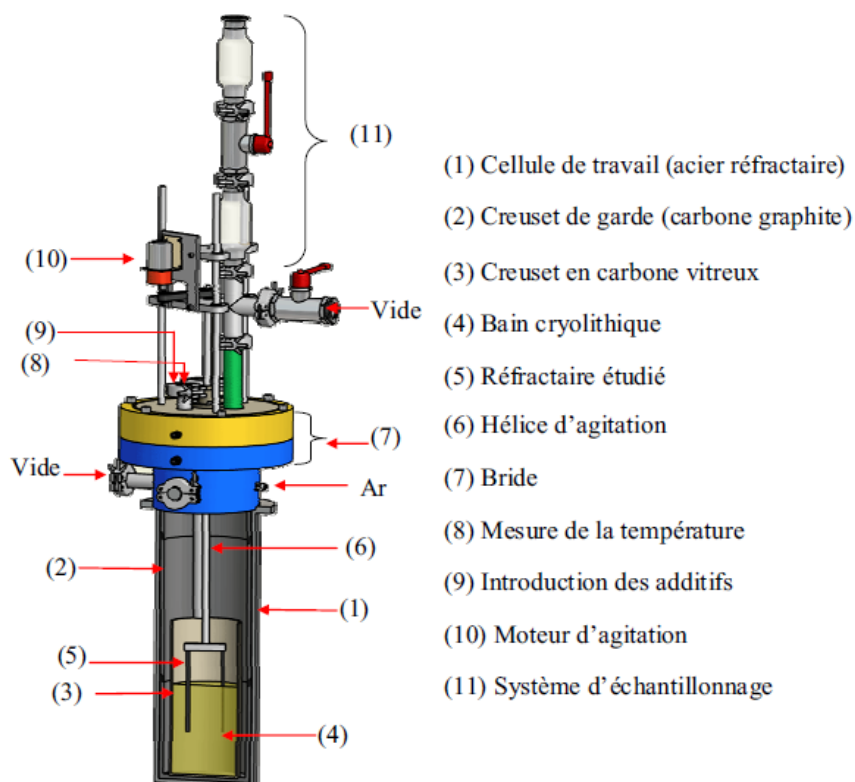


**Figure 49 :** Paramètres cinématiques associés à la projection sur un barreau.

### 3.4.3. Test de corrosion dans un bain de cryolithe pure

Le dispositif utilisé et situé au CEMHTI (Orléans, France) est constitué par un four tubulaire (AET-Technologies). Il dispose d'un régulateur programmable pour le contrôle de la température qui est associé à un thermocouple platine / platine rhodié, gainé dans un tube d'alumine et placé à mi-hauteur du four. Ce four peut assurer une température de travail jusqu'à 1250°C.

La température et l'atmosphère de la cellule sont contrôlées. L'enceinte est en acier réfractaire à base de chrome-nickel (NS30) et est refroidie par une circulation d'eau. Des ouvertures étanches permettent le passage des gaz et sont également nécessaires au passage des gaz et pour faire le vide primaire (**figure 50**).



**Figure 50** : Schéma en coupe de la cellule de travail [32].

A l'intérieur de la cellule, un creuset de garde en graphite permet un relatif confinement des vapeurs dégagées fluorées. Un creuset en carbone vitreux est placé dans ce creuset de garde et utilisé pour contenir le bain de cryolithe. Le carbone vitreux a été choisi pour sa très faible porosité et sa grande inertie chimique vis-à-vis des fluorures.

L'échantillon est fixé sur un support en inconel qui résiste aux attaques par les gaz fluorés. L'échantillon est maintenu à l'aide d'une vis en acier réfractaire. Le support est fixé et centré sur un axe en rotation (tige filetée) raccordé au moteur situé au dessus.

Le test de corrosion est réalisé sous atmosphère contrôlée (argon) et consiste à plonger un barreau revêtu dans le creuset contenant le bain. La montée en température n'est effectuée qu'après la réalisation d'un vide primaire afin d'éliminer l'humidité et l'air au sein de la cellule (afin d'éviter la formation d'ions oxydes dans le milieu réactionnel avant la fusion).

Après la fusion du bain et en cours d'essai, une cartouche contenant un gel de silice et de l'alumine, placé en sortie de la cellule, permet d'arrêter l'humidité de l'air susceptible de pénétrer dans la cellule et aussi

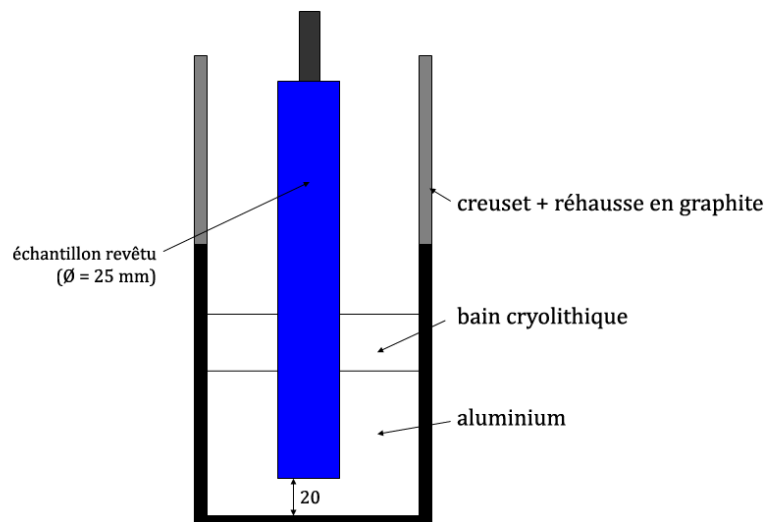


de piéger les gaz fluorés. Egalement, la cellule est maintenue en légère surpression d'argon afin de prévenir toute entrée d'air.

Pour chaque essai, l'électrolyte est mis dans le creuset en carbone vitreux, qui est lui-même placé dans le creuset de garde en carbone graphite et introduit dans la cellule de travail. Le tout est placé dans le four. Le barreau est fixé dans leur support juste au dessus de l'électrolyte. Lorsque la température atteint la température de travail, qui est fixée à 30°C au dessus de la température de liquidus de l'électrolyte étudié, les barreaux réfractaires sont immergés dans le sel fondu. La montée en température est de 300°C/h et la durée de chaque manipulation est de 24 heures. La descente en température s'effectue par un refroidissement naturel.

#### 3.4.4. Test de corrosion dans un bain industriel

Très similaire au précédent, ce dispositif est situé au centre de recherche de Rio Tinto Alcan (Voreppe, France). Dans un creuset en graphite et sous balayage d'argon, l'échantillon revêtu est plongé dans un bain électrolytique fondu (**figure 51**).



**Figure 51** : Creuset en graphite et échantillon.

Ces essais semi-industriels sont statiques et n'introduisent pas de courant électrique (absence d'érosion due aux mouvements de convection du métal liquide). Le bain électrolytique est obtenu à partir de lingots d'aluminium et de bain cryolithique, conditionné en berlingot d'aluminium, dont la composition est identique à celle des essais précédents de mouillabilité (rapport cryolithique égal à 2,2,  $CaF_2 = 5\%$  en masse,  $Al_2O_3 = 5\%$  en masse) (**figure 52**).



**Figure 52** : Aluminium en lingot, bain en berlingot et creuset en graphite.

## Références bibliographiques

- [1] L. Lucas, "Densité des principaux métaux et métalloïdes", Techniques de l'Ingénieur, 1984
- [2] N. K. Reddy et J. Mukerji, "Silicon Nitride-Silicon Carbide Refractories Produced by Reaction Bonding", Journal of the American Ceramic Society, vol. 74, n° 5, p. 1139-1141, 1991
- [3] Y. Gballou et G. Gnahoua, "Methods of measuring bulk density. Analysis of results variability in a given soil horizon", n° 4, p. 423-429, 1990
- [4] B. Raphet, "États de surface - Mesure", Techniques de l'Ingénieur, 2006
- [5] "ISO 11562 - Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Metrological characteristics of phase correct filters", 1996
- [6] Y. Deriemont, "Émaillage des métaux", Techniques de l'Ingénieur, 2010
- [7] A. Arcondéguy, "Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables", Thèse, Université de Limoges, 2008
- [8] P. G. de Gennes, "Wetting: statics and dynamics", Rev. of Mod. Physics, vol. 57, n° 3, p. 827, 1985
- [9] D. Quéré, "Lois du mouillage et de l'imprégnation", Techniques de l'Ingénieur, 2003
- [10] J. Rulon et R. Dettre, "Contact Angle Hysteresis - I. Study of an Idealized Rough Surface", vol. 43, p. 112-135, 1964
- [11] E. B. Dussan et R. T. Chow, "On the Ability of Drops or Bubbles to Stick to Non-Horizontal Surfaces of Solids", Journal of Fluid Mechanics, vol. 137, n° 1, p. 1-29, 1983
- [12] E. B. Dussan V., "On the Ability of Drops or Bubbles to Stick to Non-Horizontal Surfaces of Solids. Part 2. Small Drops or Bubbles Having Contact Angles of Arbitrary Size", Journal of Fluid Mechanics, vol. 151, n° 1, p. 1-20, 1985
- [13] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, et K. Tsujii, "Super-Water-Repellent Fractal Surfaces", Langmuir, vol. 12, n° 9, p. 2125-2127, Jan. 1996
- [14] A. Marmur, "Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? ", Langmuir, vol. 19, n° 20, p. 8343-8348, 2003
- [15] K. Adam, "The Physics and Chemistry of Surface", Oxford University Press, vol. 46, 1941
- [16] Rivollet, D. Chatain, et N. Eustathopoulos, J. Mater. Sci. 27, p. 3179, 1990
- [17] J. M. Andreas, E. A. Hauser, et W. B. Tucker, "Boundary tension by pendant drop", The Journal of Physical Chemistry, n° 42, 1938
- [18] T. Tate, "On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances", Philos. Mag. 27, 176 (1864)
- [19] V. Leroux, "Mouillabilité et travail d'adhésion des systèmes non-réactifs cuivre / céramiques à haute température", Thèse, Université de Limoges, 1998
- [20] V. Naidich, "The wettability of solids by liquid metals, progress in surface membranes science", p. 353 - 484, 1981
- [21] D. N. Staicopolus, "The computation of surface tension and of contact angle by the sessile-drop method", J. Colloid Sci. 17, p.439 - 447, 1962
- [22] M. Benyettou, "Contribution à l'approche théorique de la notion de mouillabilité", Université de Nancy, 1985
- [23] L. Lucas, "Tension superficielle", Techniques de l'Ingénieur, 1984
- [24] Shanahan, M. E. R., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, p. 7 - 8, 2701, 1982
- [25] J.C. Labbe, A. Lachau-Durand, A. Laïmeche, V. Paulyou and D. Tétard. High. Temp. Chem. Process. 1 (1992), pp. 151-156
- [26] "ISO 4624 - Peintures et vernis - Essai de traction", 2002
- [27] B. Hansz, G. Montavon, C. Coddet, F. Tourenne, et F. Kassabji, "Les applications industrielles de la projection thermique", Les Cahiers de l'ingénierie, n° 67, p. 9-15, 1998
- [28] W. Spendley, G. R. Hext, et F. R. Himsforth, "Sequential Application of Simplex Designs in Optimisation and Evolutionary Operation", Technometrics, vol. 4, n° 4, p. 441-461, Nov. 1962
- [29] F. Louvet et L. Delplanque, "Les Plans d'Expériences : une approche pragmatique et illustrée - Design of Experiments : the French touch", Collectif Broché, 2005
- [30] A. Proner, "Revêtements par projection thermique", Techniques de l'ingénieur, 1999

- [31] J. Fazilleau, "Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma", Université de Limoges, 2003
- [32] A. El Bakkali, Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de *SiC* dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium, Thèse, Université d'Orléans, 2009



# Chapitre 4

## Réalisation d'un émaillage imperméable à l'air

Ce chapitre présente l'ensemble des travaux relatifs à la réalisation d'un émaillage par projection flamme-poudre d'un substrat SNBSC. Le but de cette étude extrados est d'obtenir une barrière de diffusion aux gaz oxydants (qui s'infiltrent dans la porosité, ouverte et connectée, du composite et qui participent aux mécanismes de corrosion d'une dalle de cuve d'électrolyse). Ce dépôt doit répondre à un cahier des charges précis.

En la présence d'un talus, à la fois protecteur et isolant, la température des dalles, côté extrados, avoisine 500°C. L'atmosphère ambiante est oxydante mais non-corrosive (absence de fluorure et faible pression partielle d'eau). Le choix d'un verre comme matériau de dépôt se justifie de part sa grande inertie dans ces conditions de fonctionnement. Cependant, dans une logique industrielle, un émaillage classique, en four, des dalles de cuve ne peut être envisagé, compte tenu de leurs grandes dimensions et du coût élevé de l'opération. Ainsi, le procédé de projection flamme, utilisant une torche oxyacétylénique, a été retenu pour son faible coût de mise en œuvre mais aussi pour la possibilité de l'utiliser sur site (pour réaliser des réparations, ou des joints entre dalles notamment). Il demande toutefois l'emploi d'une poudre adaptée (taille, forme et répartition granulométrique) et l'optimisation des paramètres opératoires (stœchiométrie de la flamme, préchauffage du substrat, paramètres cinétiques de la torche et débit massique de la poudre) afin d'obtenir un dépôt présentant les propriétés attendues (bonne adhérence, grande couverture, porosité débouchante faible et perméabilité aux gaz élevée). Cette démarche d'optimisation s'est faite de manière expérimentale (méthode du simplexe, application d'une sous-couche en laiton) en définissant une réponse mesurable et liée à la qualité d'un émaillage, mais aussi en tentant de comprendre les mécanismes de formation des dépôts (à travers une étude de la viscosité en température de l'émail).

### 4.1. Poudre d'émail considéré

Les émaux sont des matériaux amorphes, élaborés principalement à partir de silice. Ce sont des borosilicates alcalins ou alcalino-terreux, obtenus à partir d'un mélange de matières premières réfractaires (sable, argile, contenant  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ ), de fondants (permettant d'abaisser la température de fusion des réfractaires, comme  $Na_2B_4O_7$ , ou des oxydes alcalins tels que  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$  ou le fluor) et d'oxydes métalliques (afin d'apporter des propriétés particulières à l'émail, essentiellement esthétiques, comme la couleur ou l'opacité).

La poudre produite par atomisation frittage par la société Imerys a été parachevée au sein du laboratoire [1]. Pour ces travaux, une composition unique a été choisie, cherchant à adapter les paramètres de projection à l'émail.

La composition de l'émail projeté définit celle d'un verre borosilicaté. Différents logiciels (tels que Glas, Hyperglaze, Insight, Matrice ou CeramDat [2]) existent permettant de proposer une formulation d'émail à partir de propriétés attendues. Ces outils utilisent un grand nombre de données publiées sur lesquels se sont construits des modèles empiriques. Ainsi déterminées et associées à la poudre, Imerys a annoncé différentes propriétés, lesquelles seront définies et remesurées au cours de l'étude (tableau 4).

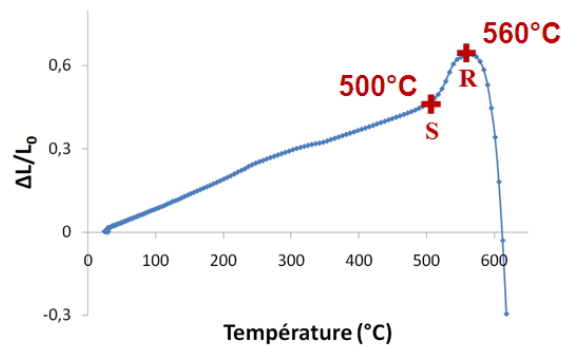
**Tableau 4 :** Propriétés de la composition d'émail.

Température de travail (°C)	Tension superficielle (N/m)	Coefficient linéaire de dilatation (°C <sup>-1</sup> )
885	283	$8,8 \cdot 10^{-6}$

#### 4.2. Coefficient linéaire de dilatation thermique de l'émail

Le procédé de projection thermique fait apparaître des contraintes résiduelles au sein d'un dépôt, en partie dues à une différence de coefficient de dilatation thermique, entre le substrat et le matériau déposé. Si cette dernière est trop importante, elle peut engendrer des fissurations dans le dépôt, lorsque la contrainte est supérieure à la résistance à la rupture d'un matériau. Pour cette raison, une étude dilatométrique de l'émail a été faite. D'autre part, il existe, dans le cas d'un verre, une relation étroite entre la cinétique de relaxation structurale (réarrangement de l'état structural moyen d'un liquide à la suite d'une variation de température ou de pression) et la viscosité [3]. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de formation des dépôts, il sera donc également possible d'extraire de la courbe de dilatation thermique, des indications utiles pour caractériser la viscosité de l'émail en fonction de la température [4].

La **figure 53** présente la courbe de dilatométrie obtenue. L'allure générale est caractéristique de celle d'un verre. L'évolution de l'allongement en fonction de la température est relativement linéaire entre 25°C et 500°C et le calcul de la pente permet d'approximer le coefficient de dilatation thermique de l'émail à environ  $9,6.10^{-6}C^{-1}$  dans cette gamme de températures. Cette valeur est supérieure à la valeur annoncée par Imerys,  $8,8.10^{-6}C^{-1}$ , mais également supérieure à celle du composite SNBSC,  $4,5.10^{-6}C^{-1}$ . Les contraintes résiduelles au sein d'un dépôt représentent dans ce cas une contrainte de traction et ont forcément contribué à l'apparition de fissures dans les dépôts.



**Figure 53** : Courbe mesurée de dilatation thermique de l'émail.

La température de transition vitreuse d'un verre ( $T_g$ ) caractérise le passage d'un état solide et amorphe à un état de fluide visqueux. Ce paramètre correspond à une variation d'enthalpie et à ce titre, est généralement déterminé par une analyse thermique (calorimétrie ou ATD). La transformation solide-liquide s'accompagne d'une augmentation de volume et il est possible de lire cette valeur sur la courbe de dilatation thermique, correspondant à la température du premier point d'inflexion (S sur la figure 53). Ainsi,  $T_g$  a été estimée à 500°C pour l'émail étudié.

La température de ramollissement dilatométrique ( $T_r$ ) représente la température à laquelle le poussoir du dilatomètre s'enfonce dans l'émail, sans contrainte mécanique.  $T_r$  est ici proche de 560°C.

### 4.3. Viscosité en température de l'émail

La viscosité d'un verre est très dépendante de la température et l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) permet de lier ces deux grandeurs dans une grande gamme de température (**équation 25**) [4].

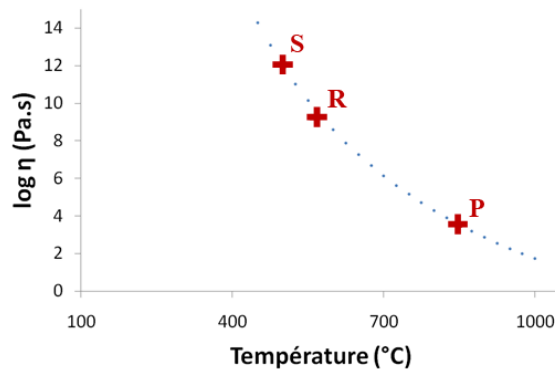
$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

**Equation 25** : Relation de Vogel – Fulcher - Tamman.

$\eta$  représente la viscosité, exprimée en Pa.s, et  $T_0$  est un paramètre ajustable, appelé température de Vogel. Afin de déterminer les constantes  $A$  et  $B$  et pouvoir tracer la courbe  $\log \eta = f(T)$ , trois points de référence ont été définis :

- le point S de la courbe dilatométrique, défini précédemment, permet d'identifier la température de transition vitreuse du verre. La viscosité correspondante est alors voisine de  $10^{12}$  Pa.s [3] ;
- Sur la même courbe, le point R définit le point de ramollissement dilatométrique et correspond à une viscosité de l'ordre de  $10^{9,25}$  Pa.s [4] ;
- Enfin une étude de mouillabilité (présentée au paragraphe 4.4.), par la méthode de la goutte posée, permet de définir un troisième point, P. A la température  $T_{1/2}$ , la viscosité de l'émail fondu est égale à  $10^{3,25}$  Pa.s, lorsque l'angle de contact de la goutte avec le substrat est égal à  $90^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire lorsque la forme de la goutte est une demi-sphère [4]. Cette étude de mouillabilité, présentée ci-après, a permis de trouver  $T_{1/2}$  égale à  $850^\circ\text{C}$ .

Obtenant un système de 3 équations à 3 inconnus, les constantes de l'équation 25 ont pu être simplement déterminées ( $T_0 = 212^\circ\text{C}$ ,  $A = -3,95$  S.I. et  $B = 4593,6$  S.I.). La courbe liant la viscosité de l'émail à la température a pu être ainsi tracée (**figure 54**).



**Figure 54** : Viscosité de l'émail en fonction de la température.

Cette modélisation permet d'approximer deux températures importantes et caractéristiques d'un émail [3] et qui correspondent à des viscosités particulières :

- La température de travail d'une part (ou température de couverture [1]), notée  $T_t$ , représentant en émaillage traditionnel, une température minimale, devant être atteinte pour l'émail "napper" une surface. Pour l'application, cette température doit être atteinte pour que la coalescence des particules d'émail puisse se faire. A cette température, la viscosité ( $\log \eta$ ) est égale à 3 [3];
- La température de contrainte d'autre part (en anglais, *strain point*), notée  $T_c$ , en dessous de laquelle, aucune contrainte interne ne peut être éliminée et amène à la rupture. La viscosité ( $\log \eta$ ) est alors égale à 13,5. A cette température correspondent des temps de relaxation structurale de l'ordre de quelques heures [3].

Le tableau 5 présente ces températures calculées à partir de leurs viscosités associées et caractéristiques d'un verre.

**Tableau 5** : Approximation des points fixes de l'émail.

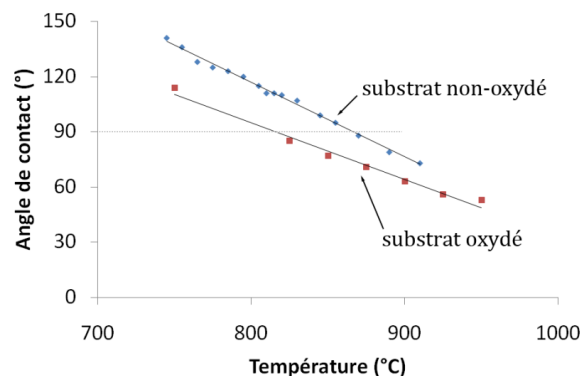
	Valeur mesurée (°C)	log $\eta$ ( $\eta$ en Pa.s)
Température de travail	873	3
Température de ramollissement dilatométrique	550	9,25
Température de transition vitreuse	500	12
Température de contrainte	475	13,5

#### 4.4. Mouillabilité de l'émail fondu sur un substrat SNBSC

Une étude de mouillabilité, par la méthode de la goutte posée, permet d'appréhender le comportement de l'émail fondu dans la flamme oxyacétylénique et projeté sur un substrat SNBSC. Ne reflétant pas l'aspect dynamique d'une goutte impactant le substrat froid (en comparaison avec la température de la goutte) et rugueux, cette étude permet néanmoins de visualiser le caractère mouillant ou non-mouillant de l'émail en fonction de la température et de l'état d'oxydation du substrat (éventuellement apporté par un préchauffage).

Dans une dalle SNBSC, deux pastilles, de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, ont été obtenues par carottage puis tronçonnage. Pour chacune, une face a été polie-miroir, obtenant une très faible rugosité de surface ( $Ra = 1 \mu\text{m} \pm 0,1$  et  $Rz = 8 \mu\text{m} \pm 1,3$ ). Un échantillon, parmi les deux, a ensuite été placé dans un four, à 1000°C pendant 100 h sous air. Les deux substrats ont été soigneusement dégraissés à l'acétone et nettoyés à l'eau distillée, dans un bain à ultrasons. Les plots d'émail, cubiques, de dimension 4 x 4 x 4 mm<sup>3</sup> (de masse faible, inférieure à 1g, afin de pouvoir négliger le poids dans le bilan des forces appliquées à la goutte) ont été usinés de manière identique à l'échantillon de dilatométrie. Utilisant le four de mouillabilité, présenté au chapitre précédent, le cycle de température a consisté à monter lentement en température (5°C/min puis 1°C/min au dessus de 600°C) jusqu'à environ 1000°C, en atmosphère oxydante.

Une goutte se forme aux alentours de 750°C et indépendamment de l'état d'oxydation du substrat, la mesure de l'angle de contact montre un caractère non-mouillant de l'émail (angle très largement supérieur à 90°C). Ce dernier devient mouillant sur les substrats non-oxydé et oxydé, respectivement à partir d'environ 850°C (point P de l'étude de viscosité) et 820°C (**figure 55**).



**Figure 55** : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'émail sur un substrat SNBSC.

Observant donc une meilleure mouillabilité de l'émail sur un substrat oxydé mais comprenant également que le passage en four d'une dalle SNBSC pendant 100 h à 1000°C est impossible dans une logique industrielle, une nouvelle expérience a été réalisée, utilisant un substrat passé devant la flamme oxyacétylénique, à 50 mm de la torche, pendant 1 min (conditions très agressives). Les résultats



cependant ne varient en rien de ceux obtenus avec le substrat n'ayant subi aucun traitement thermique et s'expliquent par une cinétique d'oxydation très lente du composite SNBSC [5].

#### 4.5. Etude du préchauffage

Evoqué précédemment, le préchauffage d'un substrat est souvent nécessaire en projection thermique afin de minimiser l'apparition de défauts dans un dépôt. Il est généralement obtenu par un premier balayage du substrat par la torche, sans projection de poudre. Balayant toute la surface un certain nombre de fois, afin d'obtenir une température de substrat désirée, on définit ainsi un nombre de passes.

La température de surface est difficile à mesurer à l'aide d'un thermocouple. La pyrométrie en revanche le permet simplement, avec une grande précision. Un pyromètre monochromateur (Raytec MI, Fluke, Everett, Washington, Etats-Unis), d'une étendue de mesures comprises entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$ , est monté sur une armature solidaire des déplacements du substrat et orienté de façon à viser le centre de ce dernier. L'émissivité est fixée à 0,8 (émissivité d'une céramique, de surcroît, comme ici, relativement rugueuse). Un système d'acquisition informatisé (logiciel Daisy) permet de suivre l'évolution de la température de surface en fonction du temps. La vitesse et le pas de balayage fixés respectivement à 50 mm/s et 3 mm, seule la distance torche/substrat est modifiée (80, 100 et 120 mm).

Deux échelles de temps ont été considérées afin d'apprécier la rapide montée en température du substrat et son refroidissement beaucoup plus long (figure 56). Les pics pseudo-périodiques de la première courbe traduisent un passage de la flamme à proximité du point de visée.

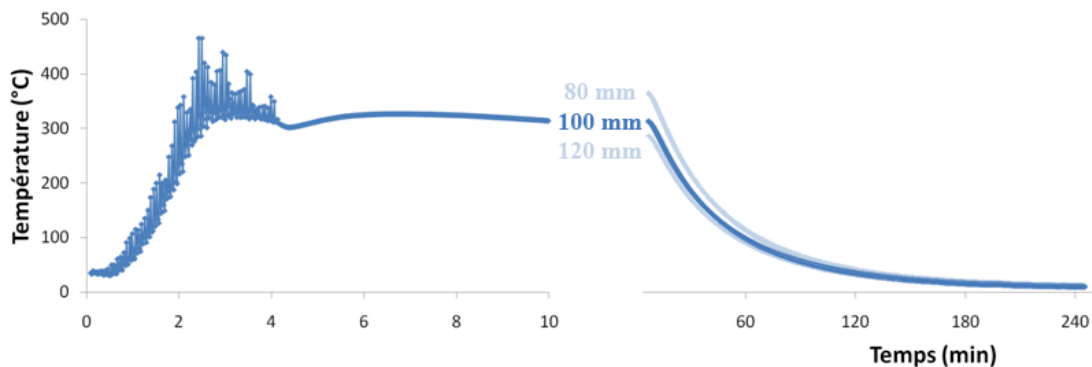


Figure 56 : Préchauffage d'un substrat SNBSC.

Lié à la géométrie des échantillons, pour une distance torche/substrat comprise entre 80 et 120 mm et une vitesse et pas de balayage fixés à 50 mm/s et 3 mm, le préchauffage d'un substrat permet d'élever sa température de surface à environ  $300 / 350^{\circ}\text{C}$ .

Chronologiquement cette étude du préchauffage est venue après des premiers essais de projection. Des observations préliminaires avaient montré auparavant que le dépôt n'adhère pas au substrat si on ne préchauffe pas (démouillage immédiat) et que deux passes (la température du substrat atteint dans ce cas, environ  $450^{\circ}\text{C}$ ) ou plus entraînent un "décrochage" du dépôt au refroidissement (probablement dû à une contraction du substrat trop importante et une adhérence de l'émail restant en général relativement faible). Pour ces raisons, cette étude n'a pas considérée plus d'une passe (la vitesse et le pas de balayage ont été fixés à des valeurs standards, cherchant toutefois, par le choix d'une vitesse relativement basse, à maximiser le flux thermique apporté au substrat).

#### 4.6. Observations et fenêtre opératoire

Se basant essentiellement sur une étude antérieure faite au sein du laboratoire [1] mais aussi sur des considérations liées au procédé flamme, les premiers essais ont cherché à réaliser des dépôts émail

cohésifs et adhérents, permettant également de part l'observation, d'appréhender les mécanismes de formation d'un dépôt.

Un préchauffage des échantillons a été considéré, à la fois car, d'expérience en projection thermique, il est en général favorable à la réalisation d'un dépôt dense et adhérent, mais aussi, de part la nature très réfractaire des composites SNBSC qui autorise ce préchauffage. Les paramètres opératoires (nombre de passes, cinématique et distance torche / substrat) ont été définis afin d'offrir un flux thermique suffisamment important. En conséquence, pour le préchauffage, une distance torche-substrat, un pas et une vitesse de balayage ont été considérés faibles, respectivement 80 mm, 3 mm et 50 mm/s.

Les paramètres de flamme, autant pour le préchauffage que pour la projection de l'émail, n'ont jamais été modifiés. Les débits et les pressions des gaz (définissant une vitesse de la flamme et sa stœchiométrie) sont donnés par le constructeur de la torche, optimisant la combustion de l'acétylène et respectant des conditions de service non dangereuses (**tableau 6**).

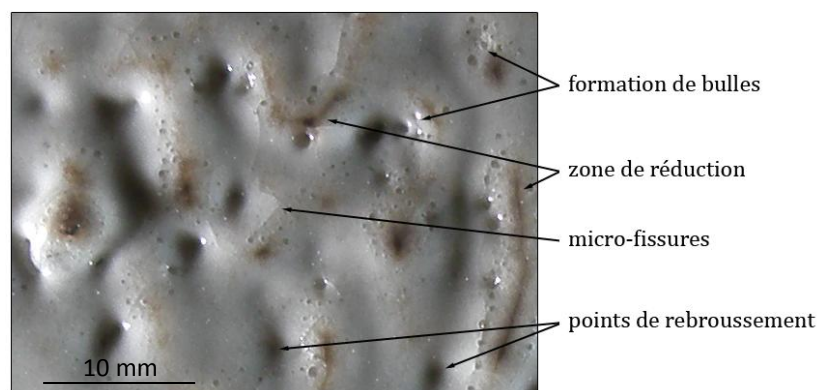
**Tableau 6** : Paramètres de puissance associés à la torche oxyacétylénique.

	Oxygène	Acétylène
Pression (bar)	4,0	0,7
Débits (l/min)	27	27

La distribution de la poudre a été faite à l'aide d'un distributeur à lit fluidisé (Sulzer 5ME), autorisant l'injection axiale au sein de la flamme et l'accélération des particules au sein du gaz porteur. Ce dernier cependant ne doit pas contribuer à abaisser la température de la flamme et limiter ainsi le traitement thermique. Son débit est donc choisi relativement faible (~ 1,7 L/min).

Lié à la cinématique du banc, n'autorisant pas des vitesses de balayage élevées (< 150 mm/s), le débit massique de poudre a été pris relativement bas (< 40 g/min) pour obtenir des dépôts suffisamment épais (> ~ 300 µm) et couvrir la forte rugosité du substrat. Les dalles présentant deux états de surface différents (voir chapitre précédent), le côté le plus accidenté a été choisi afin de favoriser l'adhérence mécanique des dépôts.

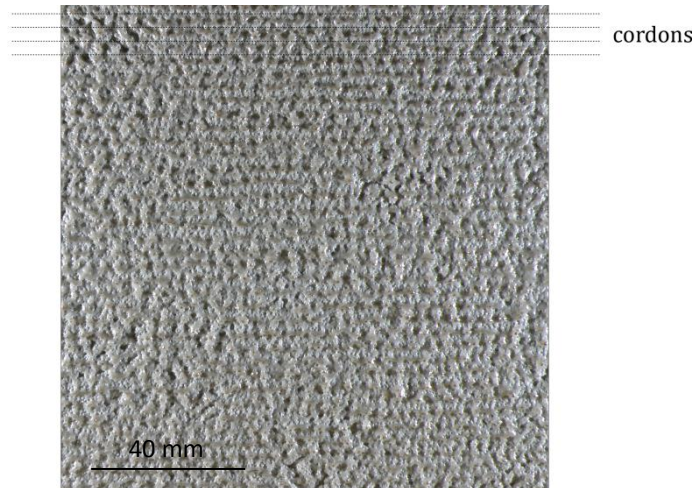
La vitesse de balayage ainsi que la distance substrat / torche lors de la projection sont suffisamment élevées (respectivement > 50 mm/s et > 70 mm) pour éviter à la surface des dépôts une réduction (zone de la flamme réductrice) et la formation de bulles (**figure 57**).



**Figure 57** : Réduction et formation de bulles à la surface de l'émail.

Cette distance substrat / torche ne peut également pas être trop élevée (> 120 mm) afin de pouvoir fondre l'émail sans qu'il n'ait le temps de refroidir, en vol, avant d'impacter le substrat. Les dépôts sont très caractéristiques, dans ce cas de figure, prenant un aspect poudreux et mat, reflétant une coalescence incomplète des particules d'émail sur le substrat.

Le pas de balayage, enfin, a été fixé inférieur à 4 mm, n'obtenant pas au-delà de cette valeur, un lissage suffisant de l'émail (par coalescence) et laissant apparaître des "cordons" à la surface du dépôt (figure 58).



**Figure 58** : Formation de cordons pour un pas de balayage supérieur à 4 mm.

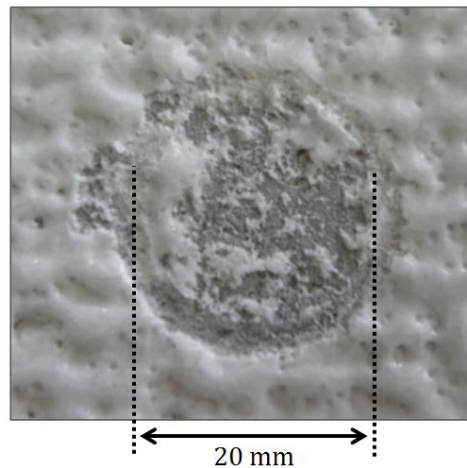
En réalité, tous les paramètres sont liés et la réalisation de premiers dépôts a ainsi permis d'identifier une fenêtre de paramètres opératoires (tableau 7).

**Tableau 7** : Fenêtre des paramètres opératoires concernant la projection flamme-poudre d'émail sur un substrat SNBSC.

	Cinématique			Distribution de poudre		
	Distance torche/substrat (mm)	Vitesse de balayage (mm/s)	Pas de balayage (mm)	Gaz porteur		Débit de poudre (g/min)
				Pression (bar)	Débit (l/min)	
Préchauffage	80	50	3	/	/	/
Projection	$70 < d < 120$	$v > 50$	$1 < p < 4$	4	1,7	$20 < d_p < 40$

#### 4.7. Adhérence des dépôts

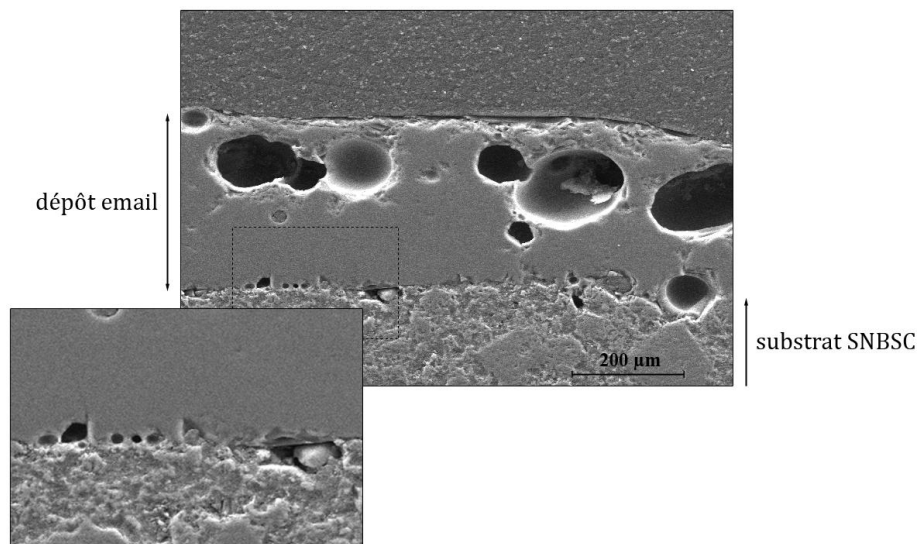
Basés donc sur des observations, les paramètres opératoires ainsi définis ont permis la réalisation de dépôts répondant à l'exigence d'une adhérence suffisante. N'étant pas la propriété première souhaitée pour une barrière de diffusion, les dépôts présentent une adhérence suffisante, mais relativement faible et pouvant faire l'objet d'une optimisation ultérieure. Afin de quantifier cette propriété, le testeur d'adhérence par traction permet de mesurer une adhérence avoisinant 1,3 Mpa. L'observation de l'arrachement de l'émail, lié à la méthode de mesure, montre une rupture à la fois adhésive et cohésive (la rupture apparaissant à la fois à l'interface substrat / dépôt et dans l'épaisseur du dépôt, **figure 59**).



**Figure 59** : Test d'arrachement et mesure d'adhérence.

#### 4.8. Microstructure des dépôts

Les observations MEB de la microstructure des dépôts (**figure 60**) laissent penser que la porosité remarquée principalement à l'interface et dans l'épaisseur explique le mode de rupture du test d'arrachement et donne cette nature adhésive / cohésive à l'adhérence.



**Figure 60** : Microstructure poreuse d'un dépôt émail (observation MEB, mode SE).

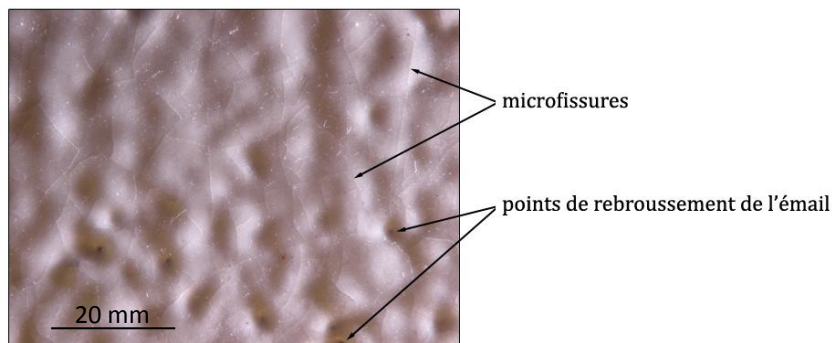
L'épaisseur des dépôts, dépendant fortement des paramètres opératoires, varie entre 300 µm et 1 mm. La taille importante des pores et leur morphologie globulaire reflètent une coalescence lors de la formation

des dépôts, ayant conduit à un phénomène de murissement (coalescence des bulles, due à une viscosité faible de l'émail s'étalant sur le substrat) et la densification d'une matrice vitreuse. La microstructure n'est pas caractéristique d'un dépôt réalisé par projection thermique mais se justifie par la nature du matériau projeté, particulière à celle d'un verre. On observe également une fine porosité à l'interface.

#### 4.9. Défauts des dépôts

Contrairement à la porosité fermée des dépôts, deux types de défauts affectent forcément la propriété de perméabilité recherchée (**figure 61**) :

- le recouvrement partiel de la surface, d'une part, laissant apparaître le substrat en des points de rebroussement de l'émail, épars à la surface du dépôt ;
- des microfissures, d'autre part, apparaissant quelques minutes après projection, lorsque l'ensemble substrat / dépôt descend en température.



**Figure 61** : Défauts à la surface des dépôts émail réalisés par projection flamme-poudre.

#### 4.10. Mécanismes de formation des dépôts

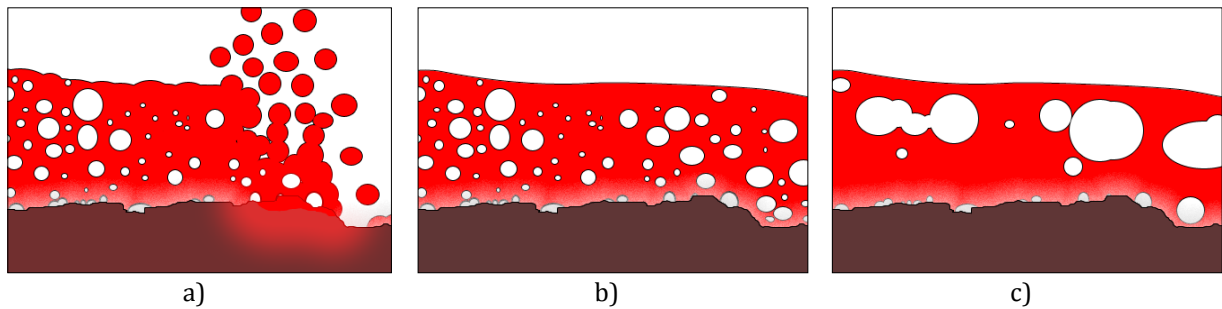
Déjà mentionné, le mécanisme de formation des dépôts émail par projection flamme-poudre est particulier de part la nature du matériau projeté, singulière à celle d'un verre.

La flamme oxyacétylénique offre une enthalpie suffisante pour amener la poudre d'émail à un état "liquide", présentant une très faible viscosité. Devant la torche, en ayant une distance de projection et un débit de gaz porteur suffisamment faibles, l'émail conserve cet état liquide et peut ainsi coalescer à la surface du substrat. La différence de température, entre le substrat et les particules fondues est localement moins importante et autorise le nappage du substrat par l'émail (l'accélération des particules en vol contribue également à forcer l'étalement lors de l'impact sur le substrat). Egalement mentionner qu'il est nécessaire à cet instant d'être en présence de suffisamment de matière fondue pour obtenir la formation d'une "flaque" [6].

Une fine porosité apparaît à l'interface, probablement due, au départ, à une relative trempe des particules. Elle se maintient ensuite car, très localement, la coalescence de l'émail ne se fait pas, restant à la température du substrat. Ce fait contribue également à observer une relative basse adhérence des dépôts. Cette dernière est probablement améliorée par l'application d'une sous-couche métallique (induisant une meilleure mouillabilité et étalement de l'émail fondu sur le substrat lors de la projection).

La résistance thermique de l'interface créée étant probablement très élevée (de part la présence d'une fine porosité à l'interface dépôt / substrat), elle favorise l'élévation de la température du dépôt, alors isolé thermiquement. Ainsi maintenu suffisamment longtemps à une température supérieure à la température de travail de l'émail, ce dernier coalesce (les bulles murissent) et forme un dépôt.

L'ensemble de ces premiers phénomènes sont illustrés par la **figure 62**.

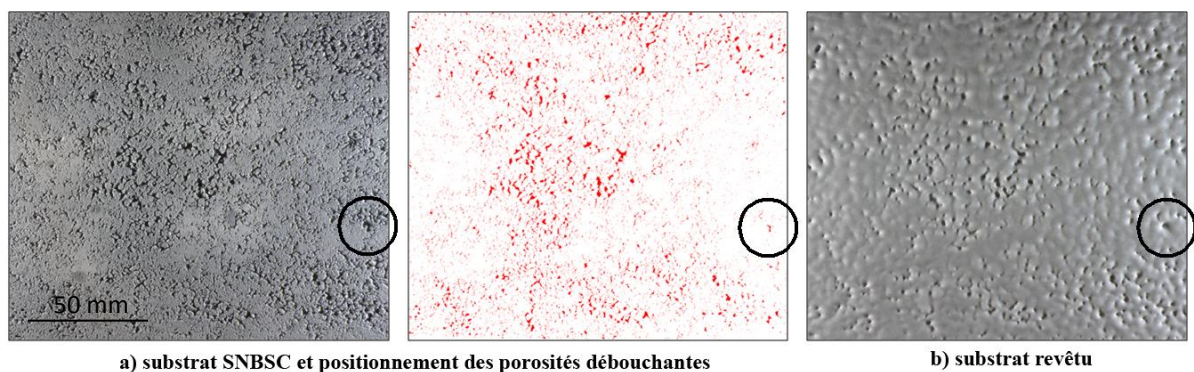


**Figure 62** : Projection d'un émail a), coalescence des particules b) et des bulles c).

Le balayage de la torche entraîne une chute de température amenant au figeage du verre (élévation de sa viscosité). La température du revêtement émail se maintient cependant au dessus d'une température critique (la température de contrainte de l'émail avoisinant 500°C), n'observant l'apparition de microfissures que lors du refroidissement. Ce maintien de la température peut s'expliquer par une surface des échantillons relativement petite, un étalement de la flamme à sa surface mais également encore par la faible épaisseur du dépôt, son caractère relativement réfractaire (~ 75% de silice) et un mauvais contact thermique avec le substrat (mauvaise dissipation de la chaleur).

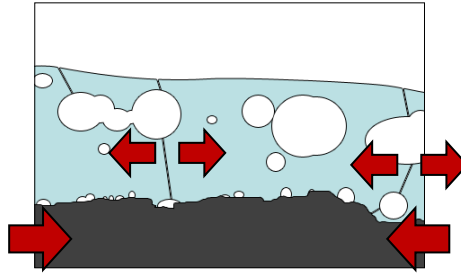
L'apparition des défauts des dépôts convient également d'être ici décrite :

- Les points de rebroussement observés à la surface des émaillages réalisés viennent des porosités débouchantes du substrat. Ce lien a été mis en évidence en prenant des photos du substrat avant / après projection et en comparant la position des fortes porosités débouchantes du composite SNBSC avec celle des discontinuités ponctuelles de l'émail (**figure 63**). Vraisemblablement entraînant localement des écoulements contraires au flux gazeux (flamme + gaz porteur) [7], eux-mêmes entraînant les particules fondues, ces fortes porosités débouchantes du substrat transparaissent après dépôt. Par l'analyse d'image et considérant les aspérités à la surface comme des disques, un diamètre supérieure à environ 1,4 mm amène à la formation d'un point de rebroussement.



**Figure 63** : Apparition des points de rebroussement de l'émail.

- Lors du refroidissement, le substrat impose rapidement sa température au dépôt, passant de ce fait très vite à une température inférieure à la température de contrainte et occasionnant ainsi la microfissuration de l'émail (ne pouvant plus contenir la différence de dilatation thermique entre le substrat et l'émail). Cette idée est illustrée par la **figure 64**.



**Figure 64** : Contraintes résiduelles et fissuration lors d'un refroidissement rapide des dépôts émail.

#### 4.11. Optimisations des dépôts

Contribuant à améliorer la perméabilité du dépôt, l'optimisation d'un émaillage par projection flamme-poudre a demandé de réduire la présence des défauts.

Il a été jugé que les microfissures ne représentaient pas une priorité pour deux raisons. La première car elles demanderaient probablement à essayer une autre composition d'émail, offrant des meilleurs propriétés mécaniques au refroidissement (présentant un coefficient de dilatation mieux adapté et une température de contrainte plus basse) sans pour autant être sûr de trouver un verre idéal (une température de transition faible élève en général le coefficient de dilatation thermique qui, considérant le substrat, doit également être faible). La deuxième raison revient à imaginer une dalle émaillée, microfissurée, en conditions industrielles. Il est possible que quand la température monte, la viscosité de l'émail descende suffisamment pour résorber les microfissures.

L'effort d'optimisation a donc consisté à minimiser la présence des points de rebroussement de l'émail. Une première tentative expérimentale a envisagé l'application de deux passes de projection. L'essai mené a montré un décollement catastrophique du dépôt. L'émail étant un très mauvais conducteur thermique (comme tous les verres) et la résistance thermique de l'interface substrat / dépôt étant probablement très élevée (car microporeuse), le substrat reste "froid" lorsque le dépôt, isolé, s'élève considérablement en température. Le verre fondu mouille alors très mal le substrat (**figure 65**).



**Figure 65** : Démouillage du dépôt pour deux passes de projection.

D'autres tentatives ont cherché à précomblent les anfractuosités du substrat. Une poudre d'émail a été notamment considérée, pensant qu'à l'état fondu, emprisonnée dans les cavités millimétriques du substrat, elle contribuerait à diminuer la présence des points de rebroussement du dépôt et à augmenter la mouillabilité de l'émail projeté, offrant également de meilleures propriétés d'adhérence au final. Ces essais ne se sont pas avérés convaincants (zones de décollement du dépôt) mais demanderaient éventuellement une étude plus approfondie.

En somme, deux voies ont offert des résultats intéressants :

- une approche visant à optimiser un dépôt en minimisant la présence des points de rebroussement de l'émail à la surface du dépôt. Les paramètres opératoires du domaine expérimental (tableau 7), considérés alors comme facteurs, peuvent être définis pour minimiser cette réponse ;
- et une approche cherchant à améliorer la mouillabilité de l'émail fondu sur le substrat par application d'une sous-couche.

#### 4.11.1. Optimisation des paramètres opératoires via l'utilisation de la méthode du simplexe

Les premiers dépôts réalisés montrent des points de rebroussement de l'émail. Eclairé sur le côté, pour faire ressortir en contraste les anfractuosités de la surface, une photo permet de visualiser ces "points noirs" (les points de rebroussement apparaissent en sombre). Déjà repérés comme étant en partie lié à la rugosité du substrat, les paramètres opératoires (comme le pas de balayage essentiellement) influencent également le recouvrement. En prenant des images en niveaux de gris, il est possible, par analyse d'images, de connaître la proportion d'une zone plus foncée, fixant un seuil de gris, à partir duquel on déduit le taux de recouvrement. Ce dernier représente une réponse aux paramètres opératoires, lesquels peuvent être, par une méthode expérimentale, optimisés.

Afin de maximiser le taux de recouvrement, il est possible, à l'aide d'un plan d'expérience, d'explorer tout le domaine expérimental. Le nombre d'expériences dépend du nombre de facteurs, mais dépend aussi fortement du nombre de modalités, qui est souhaité grand. Donc à la fois pour limiter le nombre d'expériences, mais aussi pour atteindre au plus près un maximum de la réponse, il n'a pas été choisi de faire un plan d'expérience. Partant des premiers essais, il est possible (méthode du simplexe) de partir de paramètres opératoires "relativement bons" et d'avancer "à petits pas" (grand nombre de modalités), vers une réponse optimum.

La méthode nécessite que la mesure soit suffisamment rapide, ce qui est le cas, l'acquisition des photos pouvant se faire avant et quelques minutes après projection et l'analyse d'images en suivant. De plus, il est d'autant plus justifié de considérer la méthode du simplexe, en partant d'un point de départ "relativement bon".

Issus des essais préliminaires, le tableau 7 donne une fenêtre des paramètres opératoires. Le nombre de modalités de ces facteurs a été défini en considérant pour chacun un incrément, lequel est lié à leurs résolutions "technologiques" respectives (**tableau 8**).

**Tableau 8** : Paramètres opératoires.

	minimum	maximum	incrément	Nombre de modalités
Débit de poudre (g/min)	20	40	5	5
Distance de projection (mm)	70	120	10	5
Pas de recouvrement (mm)	1	3	1	3
Vitesse de balayage (mm/s)	50	250	10	20

Considérant le nombre de facteurs et le nombre de modalités associées, une exploration générale de l'espace expérimental, via un plan d'expérience, est quasi-impossible, demandant la mise en œuvre d'un trop grand nombre d'expériences. La cabine de projection, disposant d'un robot six-axes sur lequel est

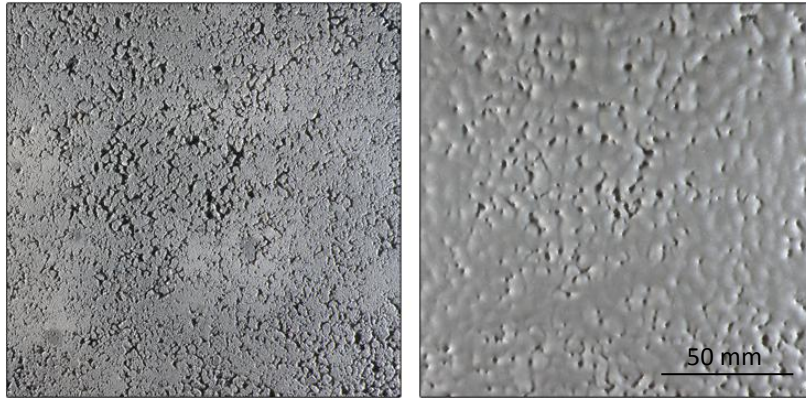


monté la torche oxyacétylénique, a permis d'atteindre des vitesses de balayage plus importantes, étant limité sur le banc expérimental du laboratoire, à 150 mm/s.

Le tableau 9 montre l'ensemble des expériences réalisées pour lesquelles le préchauffage, ayant déjà fait l'objet d'une étude, est resté le même (1 passe, distance torche / substrat : 80 mm, vitesse et pas de balayage : 50 mm/s et 3 mm). La construction du simplexe initial commence à partir du 5<sup>ème</sup> essai, se propage et arrive à un maximum (essai 10), n'ayant pas trouvé de réponse supérieur autour (essai 11, 12 et 13). Le pas de balayage change considérablement le flux thermique apporté lors de la projection. Pour cette raison, des essais supplémentaires ont cherché à augmenter considérablement la vitesse, passant le pas à 1 mm, trouvant deux autres points (essai 15 et 18) pour lesquels le taux de recouvrement est également supérieur à 96% (Les résultats se sont montrés moins bons, augmentant le pas à 2 mm, essais 19 et 20).

**Tableau 9 :** Série d'essais d'optimisation des paramètres opératoires.

Essai	Projection				Réponse				
	Distance torche/substrat (mm)	Vitesse de balayage (mm/s)	Pas (mm)	Débit de poudre (g/min)	Taux de recouvrement (%)	Décollement	Aspect mat (présence d'infondus)	Réduction de l'émail (apparition de zones noires rendant l'analyse d'image impossible)	Faiencage (épaisseur trop importante)
1	90	100	3	30		X			
2	90	50	3	20	89,97	X			
3	90	50	3	20	88,88	X			
4	90	100	3	20	88,56		X		
5	70	150	3	20	<b>82,68</b>				
6	80	130	3	20	<b>83,15</b>				
7	90	120	3	25	<b>89,50</b>				
8	90	120	2	20	59,28			X	
9	110	120	2	20	<b>83,85</b>				
10	110	120	2	25	<b>96,73</b>				
11	120	120	2	20	86,48		X		
12	110	130	2	20	<b>94,27</b>				
13	110	120	1	20	<b>95,25</b>				
14	110	150	1	20	99,44				X
15	110	250	1	20	<b>96,36</b>				
16	110	200	1	20	<b>84,84</b>				
17	110	175	1	20	<b>93,39</b>				
18	110	160	1	20	<b>96,82</b>				
19	100	130	2	25	<b>92,29</b>				
20	110	130	2	25	<b>95,74</b>				



**Figure 66** : Essai 18 (échantillon non-revêtu et revêtu).

L'aspect enfin a permis de ne retenir que l'essai 18 (**figure 66**) pour déterminer les paramètres opératoires optimisés (tableau 10).

**Tableau 10** : Paramètres opératoires optimisés de la projection flamme d'une poudre d'émail sur un substrat SNBSC.

Torche oxyacétylénique	Pression d'O <sub>2</sub>	4,0 bar
	Pression de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,7 bar
	Débit O <sub>2</sub>	1600 l/h
	Débit C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1600 l/h
Cinématique de préchauffage	Vitesse de balayage	50 mm/s
	Pas de balayage	3 mm
	Distance torche / substrat	80 mm
Distribution de poudre	Débit du gaz porteur (argon)	1,7 l/min
	Débit de poudre	20 g/min
Cinématique de projection	Vitesse de balayage	160 mm/s
	Pas de balayage	1 mm
	Distance torche / substrat	110 mm

Partant de ces résultats, l'application d'une sous-couche a été envisagée afin d'améliorer la mouillabilité de l'émail et son étalement lors de la projection, cherchant ainsi à mieux combler les anfractuosités du substrat.

#### 4.11.2. Optimisation via l'application d'une sous-couche en laiton

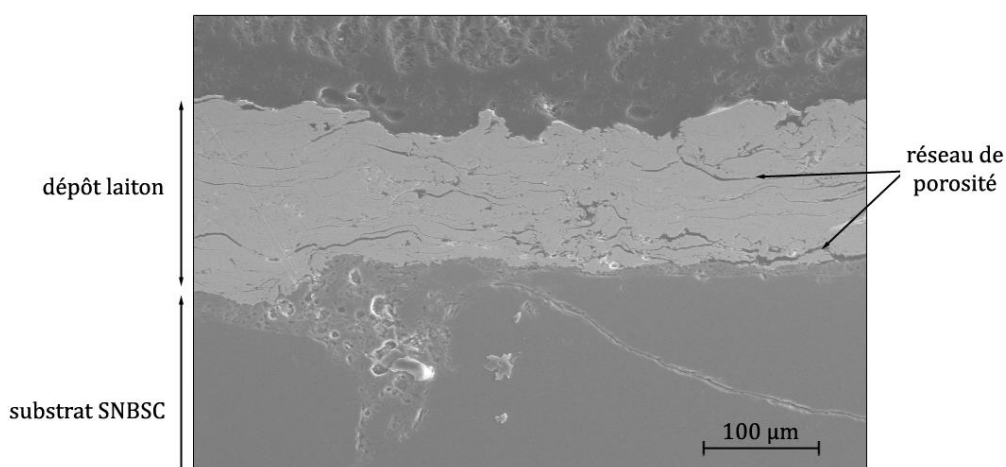
Inspiré par l'émaillage traditionnel, dit champlévé de Limoges [8], il a été envisagé une sous-couche de laiton. Cherchant la présence d'oxyde de cuivre à la surface pour améliorer le nappage de l'émail, le cuivre aurait pu être choisi, cependant son coût, en poudre, est très supérieur à celui du laiton.

Le laiton projeté par arc-fil a pour composition 25% de zinc et 75% de cuivre (couleur jaune). Sa température de fusion (environ 900°C) est largement supérieure à la température de fonctionnement des dalles de cuve (la température extérieure avoisine 500°C, avec talus et approche 800°C, sans talus). Sa projection par arc-fil est relativement connue et les paramètres choisis ont été donnés par le constructeur du pistolet (tableau 11).

**Tableau 11** : Paramètres opératoires de la projection arc-fil d'une sous-couche de laiton.

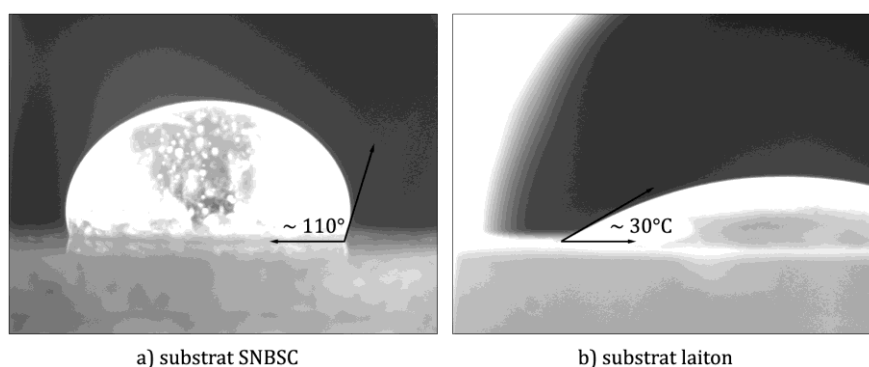
Bobine A et B	cuivre 60%, étain 0,7%, plomb 0,05%, zinc 38%
Tension (V)	29
Intensité (A)	180
Pression air primaire et secondaire (bar / PSI)	4,14 / 60
Nombre de passes	2

La sous-couche de laiton réalisée présente une épaisseur autour de 150  $\mu\text{m}$ . La microstructure, caractéristique d'un dépôt réalisé par projection thermique est relativement dense mais fait apparaître un réseau de porosités (reflétant les défauts d'empilement lors de la projection et des fissurations dues aux grandes vitesses de refroidissement) (**figure 67**).



**Figure 67** : Microstructure d'une sous-couche de laiton, projetée par arc-fil (observation MEB, mode SE).

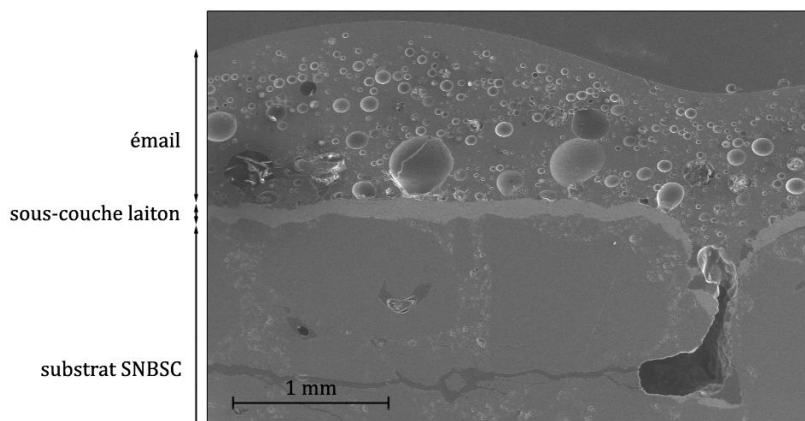
Des essais de mouillabilité, menés en parallèle, ont montré également qu'à haute température, l'émail fondu présente un comportement très mouillant sur un substrat laiton (**figure 68**).



**Figure 68** : Mouillabilité d'une goutte d'émail fondue, à 820°C.

Prenant les paramètres opératoires optimisés (tableau 10), les conditions expérimentales de projection de l'émail sont identiques à celles présentées précédemment. La microstructure des dépôts réalisés montre que le flux thermique apporté par la flamme, en cours de projection, entraîne une fonte du laiton

(couvrant mieux le substrat et légèrement plus dense qu'avant projection de l'émail) amenant probablement en surface la présence d'oxyde de cuivre (une étude EDS n'a cependant pas pu permettre de valider cette supposition, l'épaisseur oxydée étant très faible ou "diffuse" au sein de l'émail) (**figure 69**).



**Figure 69** : Microstructure d'un émailage optimisé, en présence d'une sous-couche laiton (observation MEB, mode SE).

Les dépôts présentent une microstructure relativement plus poreuse que sans application d'une sous-couche. Cela peut s'expliquer par une résistance thermique à l'interface diminuée, un dépôt relativement moins isolé thermiquement en cours de projection, engendrant également un refroidissement plus rapide que sans la présence de laiton (d'où un faïençage des dépôts remarqué légèrement plus important).

Après application d'une sous-couche de laiton, l'amélioration des dépôts émail, en limitant l'apparition de point de rebroussement, est très sensible. La mesure, par analyse d'image, du taux de recouvrement donne une valeur supérieure à 99% (**figure 70**).

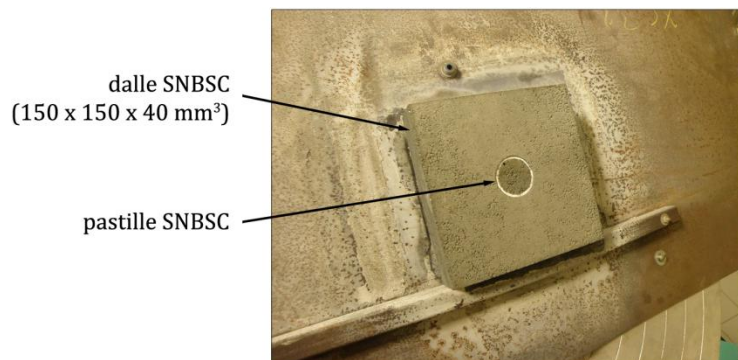


**Figure 70** : Emaillage optimisé d'un substrat SNSBC, avec une sous-couche de laiton projeté par arc fil, réalisé par projection flamme-poudre.

Après avoir optimisé des paramètres opératoires de projection et l'étalement de l'émail à la surface d'un substrat SNSBC, des mesures de taux de fuite ont permis d'évaluer la qualité des dépôts.

#### 4.12. Taux de fuite des dépôts

En considérant que l'adhérence des dépôts est restée relativement faible, il est impossible de carotter une dalle émaillée sans altérer le dépôt. Pour cette raison, la réalisation des échantillons a demandé de carotter et d'usiner les pastilles SNBSC avant de les revêtir. La nouvelle dimension des échantillons change considérablement la thermique du substrat en cours de projection et pour cette raison, une pâte thermique a dû être utilisée (entre la pastille et son support) pour assurer la dissipation de la chaleur (figure 71).



**Figure 71** : Porte-échantillon et échantillon destiné à la mesure de perméabilité.

Deux types d'échantillons ont été réalisés, utilisant les paramètres opératoires optimisés (tableau 10), avec et sans une sous-couche de laiton. La mesure de perméabilité ensuite a également été considérée, à titre de référence, un substrat non-revêtu et seulement en présence d'une sous-couche (tableau 12).

**Tableau 12** : Mesures du taux de fuite.

	Echantillon		$\eta_{argon}$ (Pa.s)	$\Delta P$ (Pa)	$Q$ (L/min)	Taux de fuite (%)
	e (mm)	A (mm <sup>2</sup> )				
non-revêtu	5,5	315	$22 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	3,75	100
revêtu sans sous-couche					3,4	91
sous-couche seule					3,5	93
revêtu avec sous-couche					1,75	47

Ces résultats montrent que l'application d'une sous-couche semble apporter une nette amélioration de la qualité d'un dépôt, réduisant de plus de moitié le passage d'un flux gazeux traversant un échantillon revêtu. La difficulté d'obtenir une étanchéité parfaite, à la fois liée à la forte porosité du matériau SNBSC et de l'importante rugosité des dépôts, laisse cependant penser que les incertitudes de mesure sont relativement importantes. Pour cette raison, reprenant l'ensemble de cette étude extrados, une autre méthode de mesure de la perméabilité, considérant une différente géométrie d'échantillons, sera discutée en conclusion.

L'étude extrados a permis d'émailler un substrat SNBSC par projection flamme. Les mécanismes de construction d'un dépôt ont été identifiés comme dépendant fortement de la viscosité de l'émail en température. La présence de points de rebroussement à la surface du dépôt, liée aux porosités débouchantes du substrat, a pu être minimisée par l'optimisation des paramètres opératoires, via la méthode du simplex, et l'utilisation d'une sous-couche métallique, améliorant ainsi la mouillabilité de l'émail fondu en cours de tir. La conclusion reprend les résultats de ce travail et offre des perspectives de recherches afin de notamment minimiser la fissuration des dépôts.

## Références bibliographiques

- [1] A. Arcondéguy, "Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables," Université de Limoges, 2008
- [2] R. Dumitrachea, I. Teoreanu et A. Volceanov, "Limit molecular formulas and target formulas determination for feldspar porcelain glazes", Journal of the European Ceramic Society 27, 2-3, p. 1697-1701, 2007
- [3] J. Barton et C. Guillemet, Le verre : Science et technologie. EDP SCIENCES, 2005
- [4] A. Azzou, P. Denoirjean, T. Kameyama, T. Sugiyama, et P. Blanchart, "Experiments and Model Simulations of the Viscosity and Dilatation of Glass Coatings with Temperature Dependence," Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, n°. 3, p. 616-622, 2009
- [5] K. H. Stern, Oxidation of Silicon, Silicon Carbide ( $SiC$ ) and Silicon Nitride ( $Si_3N_4$ ). 1986
- [6] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, "Gouttes, bulles, perles et ondes" Belin, 2002, 2-7011-3024-7
- [7] É. Lorenceau, É. Reyssat, F. Restagno, et D. Quéré, "Pointes liquides," Reflets de la physique, n°. 4, p. 4, 2007
- [8] Musée municipal Evêché, "Les émaux champlevés de Limoges," Editions Faton, n° 271, p. 48-65, 1993

## Chapitre 5

# Protection contre la corrosion du bain électrolytique par dépôts de céramique

Présenté au chapitre 1, le procédé d'électrolyse de l'alumine demande environ 13 kWh d'électricité pour produire 1 kg d'aluminium. Plus de la moitié de cette énergie est dissipée par effet Joule, offrant un faible rendement énergétique global mais permettant de maintenir la température du bain autour de 960°C. La longévité des dalles SNBSC dépend essentiellement de la présence d'un talus (*ledge*), évitant le contact avec le bain cryolithique. Cette épaisseur de bain solidifié joue un rôle protecteur et son épaisseur est directement liée à la diffusivité thermique du matériau SNBSC.

Le développement de nouvelles générations de cuves considère l'emploi de courants plus importants, de l'ordre de 500,000 A. Cette nouvelle technologie change le bilan thermique d'une cellule électrolytique et amène à la suppression du talus, exposant les dalles de cuve à la fois aux vapeurs fluorées, au bain cryolithique (phénomènes de corrosion) et au métal fondu (phénomène d'érosion). Dans cet environnement, il apparaît difficile de maintenir la longévité des dalles de bordure SNBSC autour de 5 ans et de nombreuses études cherchent à développer de nouveaux matériaux plus résistants. En effet, sans talus, la durée de vie du composite  $SiC / Si_3N_4$  est largement diminuée, en présence d'une corrosion qui affecte préférentiellement la matrice  $Si_3N_4$ . Les grains de  $SiC$ , montrant une très bonne inertie chimique, les travaux de thèse de G. Di Vita, menés en parallèle et faisant partie du même programme de recherche, ont cherché à identifier un nouveau matériau pour remplacer le  $Si_3N_4$ . Pour leur bonne résistance à l'oxydation mais aussi à la corrosion du bain électrolytique, une série de matériaux ont été sélectionnés et l'étude finale présentée dans ce chapitre contribue à ces travaux, à travers des essais de mouillabilité. En étudiant le comportement du bain cryolithique au contact des différents matériaux, il a été possible d'observer le comportement plus ou moins mouillant du bain sur un dépôt idéal (ces matériaux étant les mêmes que ceux présentés au chapitre 1, introduisant la problématique intrados et les matériaux candidats pour réaliser un revêtement protecteur).

Le matériau SNBSC présente une grande porosité, issue du procédé industriel de mise en forme (voir annexe 2). Cette dernière permet aux gaz oxydants de pénétrer côté extrados, de traverser l'épaisseur de la dalle et de participer, côté intrados, aux mécanismes de corrosion. Cette large porosité offre à la dalle des états de surface relativement rugueux, laissant apparaître des porosités ouvertes de taille millimétrique. La forte mouillabilité et la faible viscosité du bain cryolithique entraînent l'imprégnation du matériau poreux et contribuent d'autant plus à la corrosion et à la dégradation du composite. Il apparaît également difficile de combler ces anfractuosités par un revêtement réalisé par projection plasma, ne pouvant pas obtenir des dépôts très épais ( $> 500 \mu m$ ) sans entraîner leur fissuration (relâchement des contraintes résiduelles). Exempt de ces considérations, les premiers essais de projection thermique ont donc considéré des substrats inox, présentant un état de surface optimisé, après sablage et dégraissage.

La projection APS de  $TiO_2$  (mouillant l'aluminium fondu et cherchant ainsi la formation d'un auto-creuset protecteur) et, sous atmosphère neutre, de  $TiB_2$  (inerte au bain et sur lequel l'aluminium fondu est également très mouillant) a permis de revêtir des éprouvettes SNBSC destinées à des tests de tenue (à la cryolithe fondue ou l'aluminium fondu, seuls, ou au bain électrolytique, plus représentatif de la réalité industrielle). Les résultats obtenus montrent la difficulté de réaliser, par projection thermique, des dépôts restants à la fois adhérents et inaltérés, dans les conditions industrielles très agressives.

## 5.1. Réalisation par projection plasma et tests en corrosion de revêtements $TiO_2$ et $TiB_2$

Le but de ces essais fut de réaliser par projection plasma puis de tester en corrosion des dépôts  $TiO_2$  et  $TiB_2$ . Deux types de substrat ont été choisis, inox et SNBSC. Les barreaux revêtus ont été ensuite plongés dans un bain électrolytique afin d'appréhender leur comportement en condition.

### 5.1.1. Substrat inox et SNBSC

L'usinage de barreau SNBSC étant difficile et amenant nécessairement, de part la nature du composite, a de larges porosités débouchantes, il a été choisi des substrats inox (304L) pour des premiers essais.

Les barreaux inox ont un diamètre égal à 25 mm et une longueur égale à 250 mm. L'arête vive d'un côté a été arrondie pour éviter la fissuration du dépôt à cet endroit. Le côté opposé a été taraudé pour pouvoir tenir le barreau immergé. Après usinage, les substrats ont été sablés et dégraissés à l'acétone. Ne remarquant pas de différence entre l'extrémité et les côtés du barreau, la rugosité finale des surfaces a été caractérisée à l'aide du profilomètre à stylet, Surtronic 25, mesurant pour  $R_a$  et  $R_z$ ,  $1 \pm 0,2 \mu m$  et  $8 \pm 1,3 \mu m$  (figure 72).

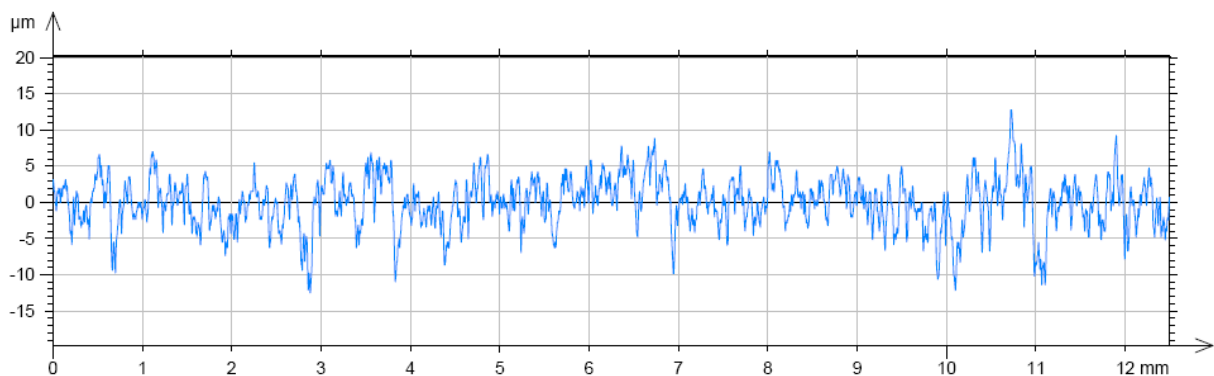


Figure 72 : Rugosité des substrats inox, après sablage.

On considère, en général, qu'on favorise l'accroche mécanique d'un dépôt réalisé par projection thermique lorsque le substrat présente un  $R_a$  du même ordre de grandeur que la taille moyenne des particules projetées.

L'usinage d'un barreau SNBSC a demandé le carottage d'une dalle et d'arrondir une arête vive, à l'aide d'une meule diamant. Lié à la microstructure du matériau, les surfaces à revêtir présentent de larges porosités débouchantes de tailles millimétriques. Ne pouvant sabler le matériau, l'état de surface mesuré présente un  $R_a$  et  $R_s$  égale à  $3 \pm 2,6 \mu m$  et  $20 \pm 1,9 \mu m$ .

Utilisant la cinétique définie précédemment (chapitre 3, paragraphe 3.4.2) et des paramètres de projection spécifiques, des dépôts  $TiO_2$  et  $TiB_2$  ont été réalisés sur des échantillons SNBSC, sans fissure apparente à l'extrémité du barreau.

### 5.1.2. Réalisation et microstructure des dépôts $TiO_2$

La cryolithe est utilisée dans la production d'aluminium car elle permet la dissolution de l'alumine et plus généralement, celle des oxydes. Cette propriété favorise son comportement très mouillant sur un substrat  $TiO_2$  (voir paragraphe 5.2.). L'aluminium fondu mouillant également ce matériau [1], le but de ces essais est de voir si un revêtement  $TiO_2$ , réalisé par projection APS, permettrait en condition, la création d'un auto-crochet d'aluminium.

$TiO_2$  est un oxyde et présente une température de fusion relativement basse, autour de  $1840^\circ C$ . Il est possible de projeter ce matériau à l'aide de différents procédés de projection thermique (flamme, HVOF, plasma), répondant ainsi à de nombreuses applications (propriété photocatalytique, diélectrique,



tribologique). Utilisant la méthode du doigt plongeant, la réalisation d'échantillons revêtus a demandé une certaine optimisation notamment, de part leurs géométries, en terme de cinématique.

Les tests de corrosion, menés au sein de Rio Tinto Alcan, ont permis effectivement d'observer une très bonne mouillabilité de l'aluminium fondu sur un dépôt  $TiO_2$  (sans bain cryolithique). Ils ont également permis de constater la disparition du dépôt dans un bain électrolytique (bain cryolithique + métal fondu), la nature du substrat et la microstructure des dépôts ne permettant pas d'obtenir le résultat escompté (auto-formation d'un film d'aluminium protecteur).

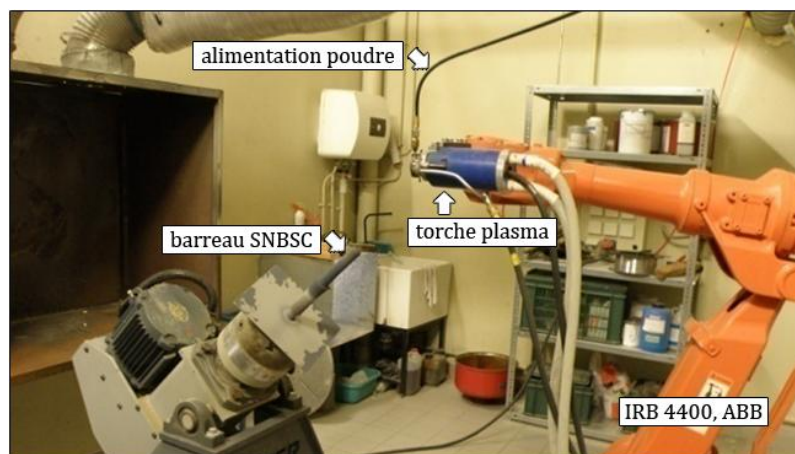
Elaboré par fusion broyage et à plus de 99% pure, la poudre de  $TiO_2$  utilisée (Amdry 6505, Sulzer-Metco) présente une distribution granulométrique adaptée au procédé de projection ( $d_{50} = 45 \mu m$ ,  $d_{10} = 40 \mu m$ ,  $d_{90} = 50 \mu m$ ).

Les paramètres de projection (**tableau 13**) sont choisis autour d'un jeu de référence (B). D'une part, en diminuant l'enthalpie (à travers un rapport  $H_2 / Ar$  moins important) (jeu A) ; d'autre part en augmentant les vitesses des particules (augmentant l'intensité électrique) (jeu C).

**Tableau 13** : Paramètres de projection APS d'une poudre de  $TiO_2$ .

		A	B	C		
Torche plasma	Gaz	Puissance électrique (kW)		31	31	37
		Courant (A)		550	550	650
		Argon (l/min)		60	45	45
		Hydrogène (l/min)		10	15	15
		Diamètre de tuyère (mm)		7		
Poudre	Débit de poudre (g/min)		33			
	Débit de gaz porteur (argon) (l/min)		4,6			
	Diamètre de l'injecteur (externe) (mm)		1,8			

La cabine de tir est munie d'un bras robotisé sur lequel est montée une torche plasma commerciale (F4, Sulzer-Metco). La distribution de la poudre est pneumatique, utilisant un appareil adapté (9MP, Sulzer-Metco) et l'argon comme gaz porteur. Le barreau à revêtir est maintenu dans un mandrin et mis en rotation (**figure 73**).



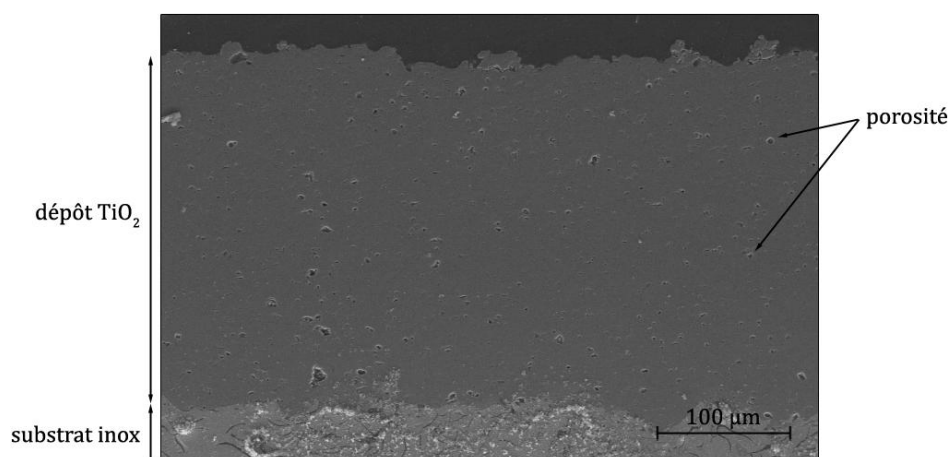
**Figure 73** : Cabine de tir.

En prenant une distance de tir égale à 110 mm, il est nécessaire d'ajouter un flux d'air comprimé, à l'arrière de l'échantillon et face à la torche, afin de refroidir la surface et la maintenir autour de 300°C (l'efficacité de ce refroidissement par convection forcée est évaluée en mesurant la température par pyrométrie).

En reprenant la course de la torche décrite précédemment (chapitre 3, paragraphe 3.4.2), les vitesses de balayage ont dû être optimisées afin de ne pas obtenir une surchauffe de l'extrémité (tournant face à la torche, les températures et l'apport de poudre augmentent considérablement lorsque les vitesses de projection tendent vers zéro, la torche alors exactement dans l'axe du barreau). Ainsi une vitesse de projection relativement élevée (150 mm/s) a permis de définir un cycle, balayant deux passes, les côtés et une passe seulement, devant l'extrémité (la course de la torche, perpendiculaire à l'axe du barreau, passe proche, sans le croiser, de l'axe du barreau).

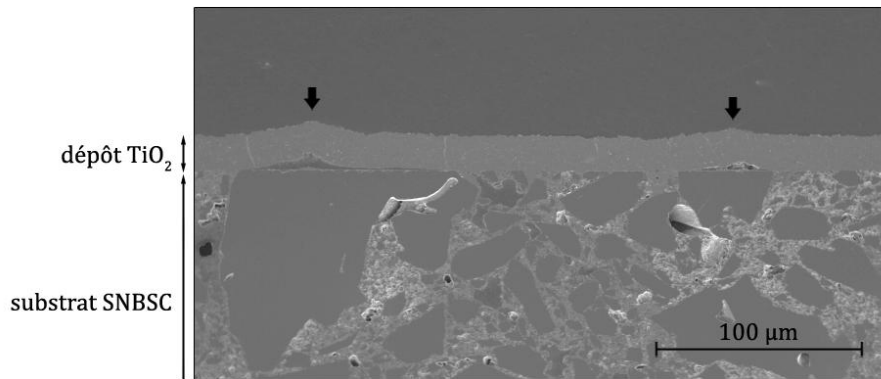
Un préchauffage (6 cycles) permet d'élever la température du substrat autour de 200°C. Montant d'environ 100°C lors de la projection de la poudre (50 cycles, le refroidissement arrière maintenu constant tout du long), on obtient des épaisseurs de dépôt relativement uniformes sur l'échantillon, de l'ordre de 300 µm (environ 30 µm entre l'extrémité et les côtés).

Indifférente pour les trois jeux de paramètre considérés (**tableau 1**), la microstructure des dépôts est relativement dense, présentant une faible porosité (de dimension micrométrique) et sans fissures apparentes (**figure 74**).



**Figure 74** : Dépôt  $TiO_2$  sur substrat inox (observation MEB, mode SE).

La microstructure du dépôt sur substrat SNBSC est similaire à celle sur substrat inox mais présente des fissures au niveau des larges grains de  $SiC$ . Le coefficient de dilatation du  $Si_3N_4$  étant légèrement inférieur à celui du  $SiC$ , ces ruptures du revêtement reflètent sa mauvaise adhérence sur les grains  $SiC$  (de part leur faible rugosité) et sa très bonne accroche sur la matrice  $Si_3N_4$  (la morphologie de l'interface laisse penser que le  $Si_3N_4$  se sublime légèrement lors de la projection, favorisant ainsi l'accroche métallique du dépôt) (**figure 75**).

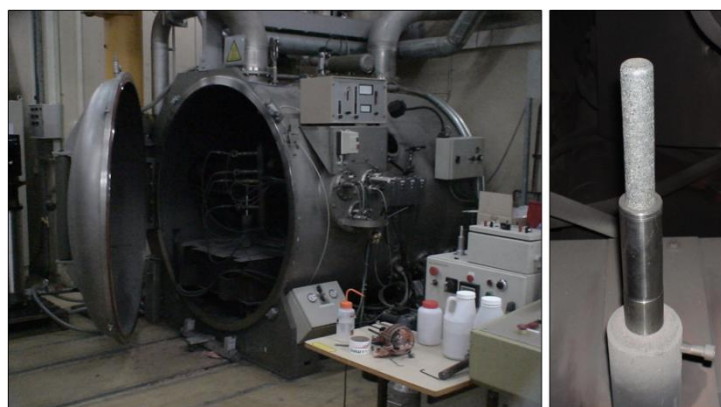


**Figure 75 :** Dépôt  $TiO_2$  sur substrat SNBSC (observation MEB, mode SE).

### 5.1.3. Réalisation et microstructure des dépôts $TiB_2$

$TiB_2$  est relativement inerte au bain électrolytique [2]. L'aluminium fondu le mouille très bien [3] et il présente une très bonne conductivité thermique et électrique. Pour cela, l'industrie de l'aluminium a toujours eu un grand intérêt pour ce matériau. Cherchant à limiter les mouvements de convection en fond de cuve, en améliorant la mouillabilité du métal fondu sur la cathode, de nombreuses recherches ont cherché à réaliser des dépôts  $TiB_2$  sur un substrat graphite. Présentant une température de fusion très élevée ( $3225^\circ C$ ), la réalisation d'un dépôt par projection thermique nécessite l'emploi d'une torche plasma. La présence de bore offre une très grande volatilité au matériau. Imposant une atmosphère non-oxydante, les rendements obtenus (quantité de poudre apportée / quantité de poudre utilisée) restent très bas. Considérant le coût du matériau et celui du procédé de projection, les applications de revêtements  $TiB_2$ , ainsi réalisés, restent essentiellement militaires.

L'enceinte de tir utilisée (**figure 76**) est sous atmosphère et sous pression contrôlée et dispose d'une torche plasma commerciale (F4, Sulzer-Metco) montée sur un robot 6-axes. L'échantillon est placé sur un mandrin et mis en rotation. Cherchant à minimiser la fissuration des dépôts, la course de la torche est identique à celle définie précédemment. La poudre de  $TiB_2$  choisie (Plasmatex, Sulzer-Metco, Winterthor, Suisse) présente une granulométrie adaptée au procédé de projection ( $d_{50} = 25 \mu m$ ,  $d_{10} = 20 \mu m$ ,  $d_{90} = 30 \mu m$ ).



**Figure 76 :** Enceinte de tir et porte-échantillon.

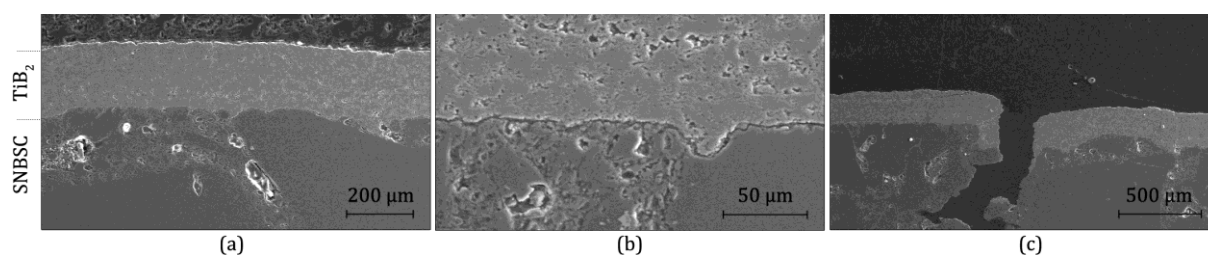
Nécessitant 160 cycles, dont 30 de préchauffage, les épaisseurs de dépôt avoisinent  $200 \mu m$ . Le **tableau 14** présente les paramètres de projection. Un jet d'argon permet un refroidissement arrière de l'échantillon et la température du substrat est ainsi maintenue constante, autour de  $700^\circ C$ .

**Tableau 14** : Paramètres de projection APS d'une poudre de  $TiB_2$ .

Enceinte	Pression (mbar) / atmosphère	700 / Ar	
Torche plasma	Courant (A)	700	
	Gaz	Argon (L/min)	45
		Hydrogène (L/min)	9
		Diamètre de tuyère (mm)	7
Poudre	Débit de poudre (g/min)	35	
	Débit de gaz porteur (Argon) (L/min)	4,6	
	Diamètre de l'injecteur (externe) (mm)	1,8	
Cinétique	Rotation de l'échantillon (tr/min)	320	
	Vitesse de déplacement de la torche (mm/s)	100	
	Distance de projection (mm)	130	

La pression de l'enceinte est souhaitée inférieure à la pression atmosphérique, pour des raisons de sécurité, mais suffisamment élevée afin de ne pas trop refroidir les particules (en diminuant la densité de particules de gaz, il existe moins de chocs avec les grains de poudre).

Les dépôts réalisés présentent une microstructure relativement dense et non-fissurée (a) mais ne comblent pas les larges porosités débouchantes du substrat (c). L'observation de l'interface substrat / dépôt montre une séparation (b), reflétant la faible adhérence du matériau projeté (**figure 77**).

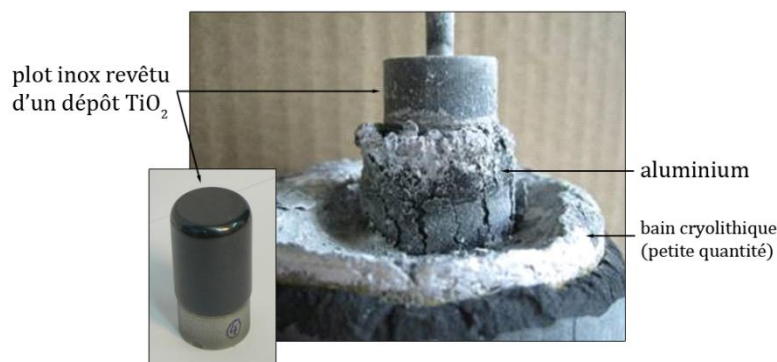
**Figure 77** : Dépôt  $TiB_2$  sur substrat SNBSC (observation MEB, mode SE).

#### 5.1.4. Tests en corrosion des dépôts réalisés

Les tests en corrosion (présentés au chapitre 3, paragraphes 3.4.3. et 3.4.4.) ont cherché à appréhender le comportement en conditions industrielles des dépôts réalisés.

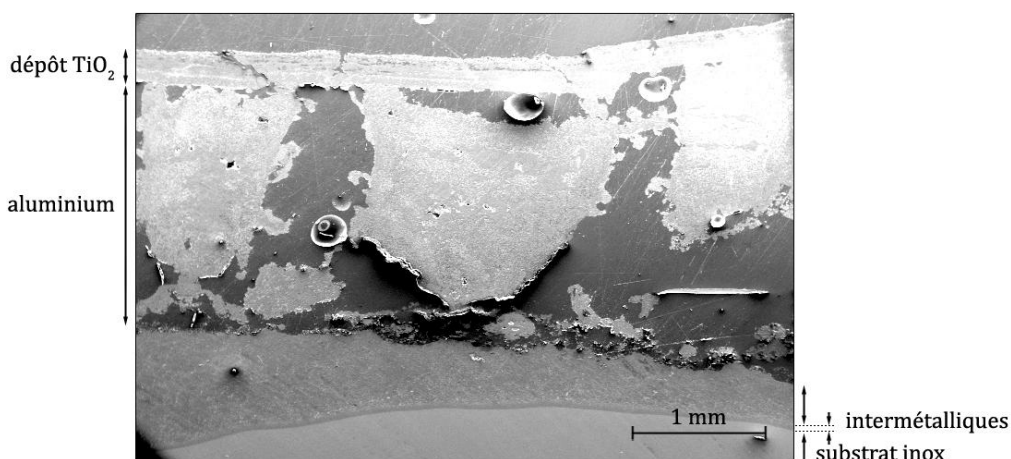
##### a. Tenue en bain électrolytique de dépôts $TiO_2$

Trois essais sont réalisés pour des substrats inox revêtus. Cherchant à seulement observer la mouillabilité de l'aluminium, un premier échantillon est plongé dans un bain contenant en grande majorité le métal fondu (avec très peu de bain cryolithique, néanmoins nécessaire pour désoxyder l'aluminium au démarrage de l'essai). Le résultat de cet essai montre que l'aluminium fondu mouille très bien le dépôt. Quatre heures après la descente du barreau, le métal est remonté le long du dépôt d'environ 20 mm au dessus de son niveau initial (il a été possible d'obtenir une radioscopie X de cet essai, **figure 78**).



**Figure 78** : Test de corrosion avec  $Al$  seul.

L'analyse de ces substrats montre que le métal fondu n'est pas seulement remonté le long du dépôt mais s'est également infiltré entre celui-ci et le substrat inox, venant corroder ce dernier (**figure 79**). Le dépôt s'est décroché, se fracturant en de multiples endroits. Une analyse EDS montre la corrosion de l'inox par le métal fondu, amenant à la formation de deux intermétalliques riches en fer et aluminium ( $Fe_2Al_5$  et en front de corrosion,  $FeAl_3$ , d'après la littérature [4] [5]). Le dépôt décroché ne semble pas être altéré (conservant son épaisseur) mais présente une forte concentration d'aluminium, laissant penser que le  $TiO_2$  a réagi, dans une certaine mesure, avec le métal pour donner un intermétallique également, de type  $Ti_xAl_y$  [4].



**Figure 79** : Observation post-mortem (observation MEB, mode SE).

Un deuxième essai met en présence une plus grande quantité de bain cryolithique, surnageant à  $960^\circ C$ , au dessus de l'aluminium fondu. La partie immergée du barreau est au niveau du métal liquide, sur 50 mm, et du bain cryolithique, sur 30 mm. La **figure 80** montre les échantillons après 6 heures d'immersion. On observe la disparition du dépôt et une corrosion avancée du substrat, se faisant principalement à l'interface des deux liquides.



**Figure 80** : Corrosion des dépôts  $TiO_2$  par un bain électrolytique.

N'obtenant pas la formation d'un auto-creuset, un dernier essai, utilisant un substrat inox, a été réalisé, enveloppant préalablement les échantillons d'une feuille d'aluminium. Montant en température, il a été imaginé que l'aluminium fondu, d'autant plus, apparaissant avant la cryolithe et mouillant le  $TiO_2$ , nappe le substrat et protège ainsi le dépôt et le substrat. L'essai réalisé cependant montre à nouveau une forte corrosion du barreau, au même niveau et voire plus importante que pour l'essai précédent (**figure 81**).



**Figure 81** : Barreau revêtu d'un dépôt  $TiO_2$ , enveloppé d'un film d' $Al$ , avant et après un test de corrosion.

Afin de s'affranchir des inconvénients d'un substrat inox, notamment en terme de dilatation (environ  $16.10^{-6}C^{-1}$ , pour l'inox 304L et  $9.10^{-6}C^{-1}$ , pour le  $TiO_2$ ) et de corrosion face au bain cryolithique, un substrat SNBSC a enfin été envisagé.

Suite aux essais précédents, il a paru inutile de tester le dépôt sans tenter de forcer la mouillabilité du métal fondu. Pour cette raison, un revêtement d'aluminium est projeté sur les dépôts par arc-fil, cherchant un contact plus intime entre le  $TiO_2$  et l'aluminium, espérant ainsi maintenir un auto-creuset lorsqu'immergé dans le bain électrolytique. Le résultat de ce dernier essai montre à nouveau la disparition totale du dépôt, à la fois au niveau de la partie immergée mais aussi sur la partie supérieure, soumise aux vapeurs fluorées.

A travers ces quelques essais, un revêtement  $TiO_2$  n'a pas montré, malgré une très bonne mouillabilité de l'aluminium liquide, un grand intérêt pour l'application industrielle. Le non-recouvrement des larges porosités débouchantes du substrat ainsi que la nature oxyde du matériau et la microstructure fissurée sur les grains de  $SiC$  amènent rapidement à sa corrosion et sa disparition du dépôt. La très bonne mouillabilité du bain fluoré sur le  $TiO_2$  et sur le matériau SNBSC favorise d'autant plus cette dégradation (paragraphe 5.2.).

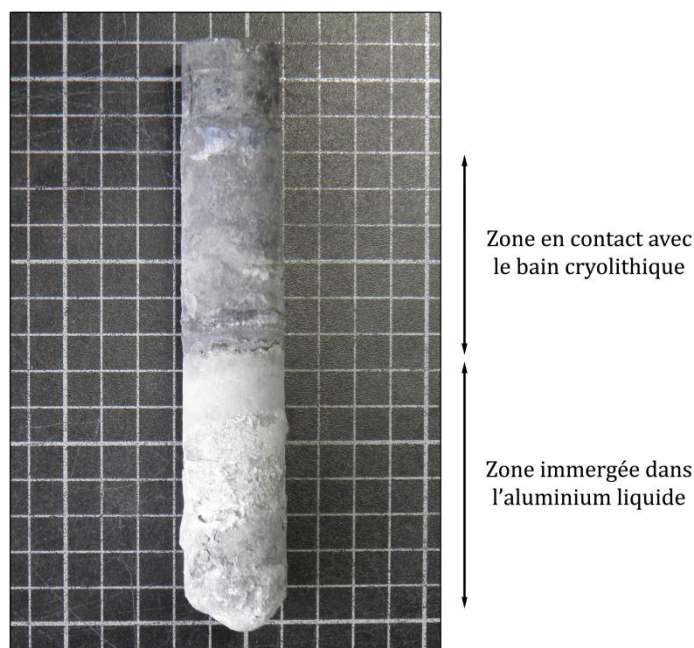
### b. Tenue en bain électrolytique de dépôts $TiB_2$

Un premier test de corrosion a consisté à plonger un barreau revêtu dans un bain de cryolithe fondu, pendant 24 h. Disparaissant complètement dans la partie immergée du barreau, le dépôt est dégradé et fissuré dans la partie supérieure, révélant la perméation et la corrosion des vapeurs fluorées à travers la porosité débouchante du substrat (**figure 82**).



**Figure 82** : Corrosion d'un dépôt  $TiB_2$  dans un bain cryolithique.

Comme pour  $TiO_2$  précédemment, un deuxième essai a considéré un échantillon revêtu de deux dépôts,  $TiB_2$ , par projection plasma et sous atmosphère neutre, puis  $Al$ , par projection arc-fil. Plongé dans un bain électrolytique, en présence d'aluminium fondu, le dépôt est à nouveau fortement dégradé. Le métal fondu semble en revanche avoir protégé le dépôt sur une certaine hauteur (**figure 83**).



**Figure 83** : Corrosion d'une bicouche  $TiB_2/Al$  dans un bain électrolytique.

Ces deux essais appellent à plus d'analyses et ne permettent pas de conclure quant à une éventuelle optimisation possible des dépôts. En revanche, il apparaît que, comme pour les dépôts  $TiO_2$ , le non-recouvrement des larges porosités du substrat présente une réelle difficulté pour obtenir des dépôts adhérents. A la différence de  $TiO_2$ ,  $TiB_2$  n'est pas corrodé chimiquement par le bain. Seulement le bain peut pénétrer dans le substrat, corroder la matrice  $Si_3N_4$  du composite, sous le dépôt, et amener au décollement de ce dernier. Dans ces conditions très agressives, qui plus est à haute température, le dépôt

$TiB_2$  est également fragilisé mécaniquement et se fissure. La relaxation des contraintes et la grande différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat SNBSC ( $4,5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) et de  $TiB_2$  ( $8,1 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) contribuent au décrochage des dépôts.

## 5.2. Etude de la mouillabilité du bain cryolithique sur différents matériaux

La campagne d'essais décrite ci-après utilise différents substrats et compositions du bain formant la goutte, en atmosphère argon et avec le four de mouillabilité présenté au chapitre 2. En s'assurant d'avoir des essais comparables (même conditions d'expérience, même états de surface des substrats), différents paramètres ont été mesurés à partir du logiciel d'analyse d'image associé (angle de contact, hauteur, largeur et aire des gouttes). Le cycle thermique appliqué a permis d'observer l'apparition d'une goutte et de suivre son comportement plus ou moins mouillant à haute température.

### 5.2.1. Substrats considérés

La mouillabilité du bain cryolithique a été largement étudiée sur le graphite (pour comprendre et éviter l'effet anodique précédemment décrit, au chapitre 1, paragraphe 1.1.3.a.). En revanche, relevant de problématiques nouvelles, peu de recherches considèrent d'autres substrats. Dans le cadre de cette étude, plusieurs matériaux sont étudiés :

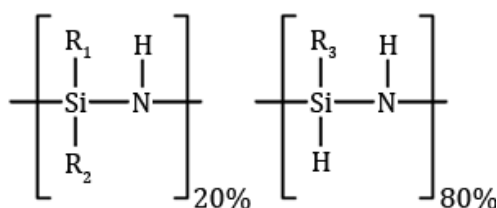
- le composite industriel SNBSC, à titre de référence, à la fois tel quel et oxydé (passage en four, sous air, pendant 100 h à  $1000^\circ\text{C}$ ) ;
- séparément,  $SiC$  et  $Si_3N_4 \beta$  (n'ayant pas pu obtenir la phase  $\alpha$ ) ;
- $AlN$ ,  $TiN$ ,  $B_4C$  et  $TiB_2$ , connus pour leur bonne inertie chimique ;
- $TiO_2$  ;
- un composite  $SiC/SiCN$  (présenté plus bas) ;
- graphite et carbone vitreux (présentés plus bas).

Tous les substrats, obtenus à partir d'une poudre, sont réalisés par frittage sous charge (procédé de pressage chaud ou HP, *hot pressing*), sans additif de frittage, ni liant de pressage. Le **tableau 15** présente les paramètres du procédé, ainsi que la densité des pastilles produites.

**Tableau 15** : Paramètres de frittage sous charge.

	$SiC$	$Si_3N_4 \beta$	$AlN$	$TiN$	$B_4C$	$TiB_2$	$TiO_2$
Température frittage	1850°C						1200°C
Rampe montée / descente	15°C/min						
Temps de palier	3 h						
Charge	40 MPa						
Atmosphère	argon						
Porosité :	11%	30%	0%	0%	6%	31%	4%
Densité finale :	89%	70%	100%	100%	94%	69%	96%

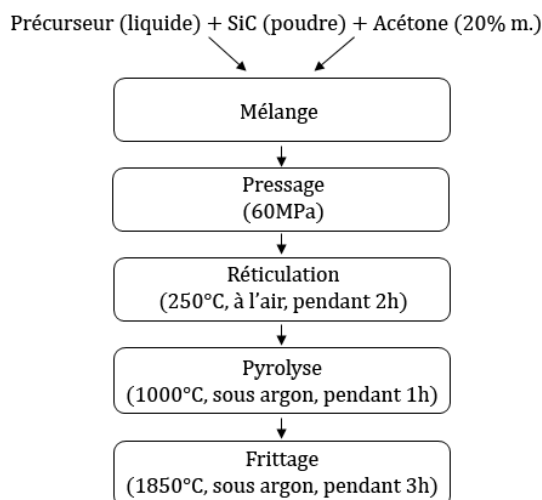
Les composites  $SiC / SiCN$  sont mis en forme à partir d'une poudre de  $SiC$  ( $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ , UF25, UF Starck, Goslar, Allemagne) et d'un précurseur organique de type polysilazane (équation 1) (de référence HTT 1800, élaboré par la société Kion Clariant, Muttenz, Suisse).





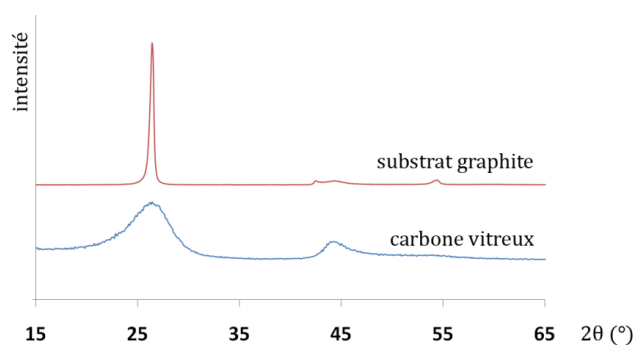
**Equation 1** : Radicaux du précurseur polysilazane [6]

La **figure 84** présente le procédé de mise en forme des composites *SiC* / *SiCN*.



**Figure 84** : Procédé de mise en forme des composites *SiC*/*SiCN*.

Des essais préliminaires menés par Rio Tinto Alcan ont utilisé le polymère polysilazane pour imprégner des échantillons SNBSC. Le test en corrosion des composés pyrolysés (1000°C, sous argon, pendant 1h) a montré une mauvaise adhérence et faible imprégnation du bain. Ayant en théorie une composition chimique identique à celle d'un composé SNBSC, la très mauvaise accroche du bain a été attribuée au caractère amorphe du matériau. Pour cette raison et à titre de comparaison, le graphite et le carbone vitreux ont été envisagés comme substrats, ayant une composition chimique identique mais des structures cristallines différentes (s'inspirant de recherches actuelles [7]). Considérant des produits commerciaux, le graphite (grade 2318, Carbone Lorraine Mersen, Paris la Défense, France) et le carbone vitreux (Sigradur G, HTW Hoch-Werkstoffe GmbH, Thierhaupten, Allemagne) ont été retenus pour leur forte pureté et densité (respectivement 94% et 100%). En complément, une analyse X montre la structure amorphe et cristalline des deux substrats comparés (**figure 85**).



**Figure 85** : Analyse X des substrats graphite et carbone vitreux.

L'ensemble des substrats sont polis-miroir afin d'obtenir des états de surface optimum et comparables (**tableau 16**).

**Tableau 16** : Rugosités de surface des substrats (moyennes sur 10 mesures).

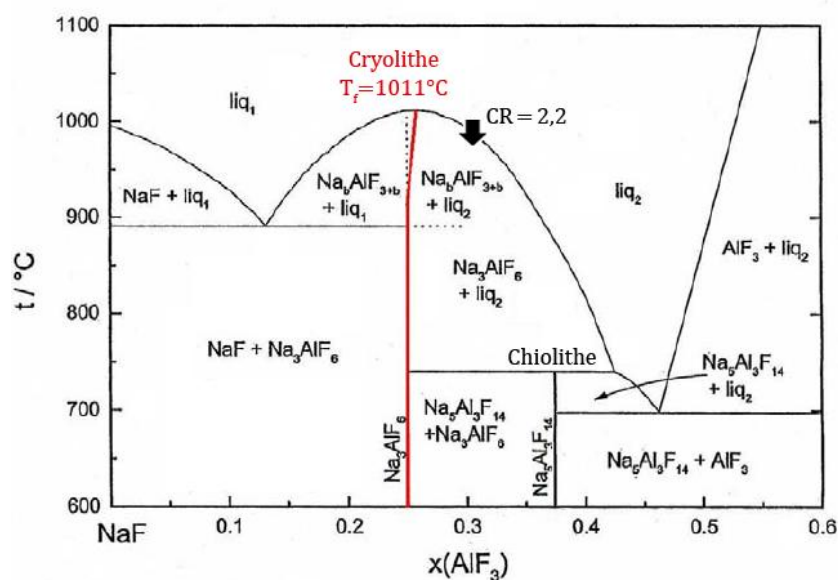
	SNBSC	SNBSC oxydé	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> β	AlN	TiN	B <sub>4</sub> C	TiB <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiC/SiCN	Graphite	Carbone vitreux
Ra (μm)	1,9	2,8	0,1	0,7	0,2	0,2	0,1	1,2	0,3	0,2	0,5	0,1
Rz (μm)	14,2	19,6	0,3	4,2	1,5	2,1	0,9	8,0	3,0	1,4	3,0	0,2

Une dernière étape de préparation des substrats a consisté à dégraisser la surface à l'acétone.

### 5.2.2. Cryolithe et bain industriel

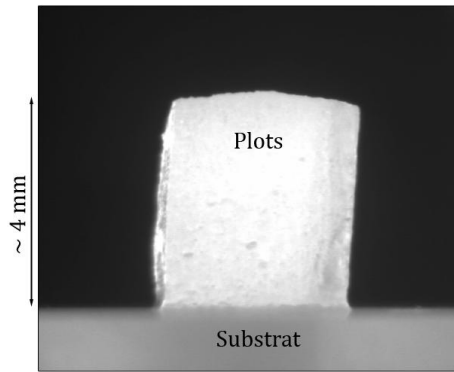
Pour former la goutte, deux compositions sont étudiées :

- le bain industriel, d'un rapport cryolithique (C.R.) égal à 2,2, contenant 5% en masse de CaF<sub>2</sub> et 5% en masse d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (produit et fourni par la société Rio Tinto Alcan, sous forme de bloc) ;
- la cryolithe seule, obtenue par mélange de AlF<sub>3</sub> et NaF, en respectant le rapport stoechiométrique 3NaF, AlF<sub>3</sub> (**figure 86**) (bloc réalisé dans le four de corrosion du CEMHTI, restant pendant 3h à plus de 1011°C).



**Figure 86** : Diagramme de phase NaF - AlF<sub>3</sub> [86].

L'usage de blocs massifs (nécessairement à sec) a permis la réalisation de plots relativement cubiques et de masse faible (0,7 g) et constante (**figure 16**).



**Figure 87** : Observation d'un plot de cryolithe sur un substrat  $SiC$ , à  $500^{\circ}C$ .

### 5.2.3. Observations et discussion

#### a. Mouillabilité de la cryolithe

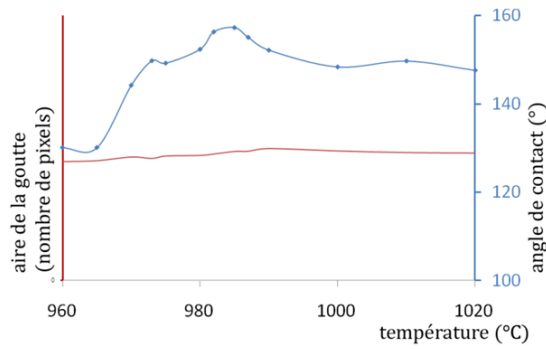
Le **tableau 17** présente les angles de contact mesurés à  $1011^{\circ}C$ , d'une goutte de cryolithe fondue sur différents substrats.

**Tableau 17** : Angle de contact de la cryolithe fondue à  $1010^{\circ}C$  sur différents substrats.

	Substrat	Angle de contact ( $^{\circ}$ )
Comportement non-mouillant	Carbone vitreux	149,7
	$SiC / SiCN$	132,7
	SNBSC	124,3
	$AlN$	124,1
	Graphite	118,2
Comportement mouillant	$SiC$	55,3
	$Si_3N_4 \beta$	24,2
	$TiN$	12,5
	$B_4C$	9,7
	$TiO_2$	7,2
	SNBSC oxydé	*
	$TiB_2$	*

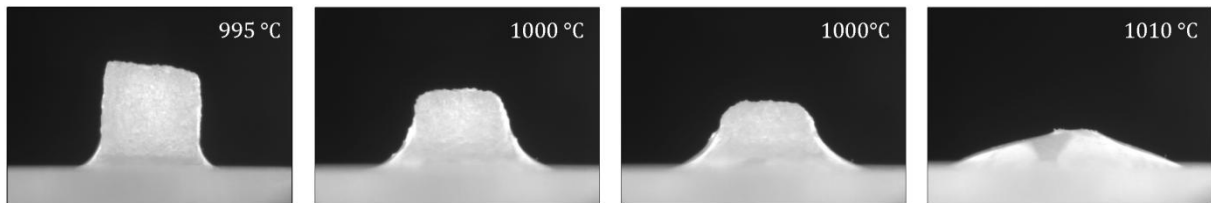
\* : absence de données exploitables

La mesure de l'angle de contact n'a de sens que si le bilan des forces, au niveau de l'interface goutte / substrat ne fait intervenir que les forces de tension superficielle. Pour cette raison, la hauteur, la largeur à la base et l'aire de la goutte peuvent être également mesurées pour détecter une éventuelle imprégnation du substrat. En effet, ce phénomène peut grandement fausser l'interprétation des angles. Le logiciel d'analyse d'image (associé au banc expérimental et présenté au chapitre 3) mesure l'angle de mouillabilité associé à une mesure de l'aire de la goutte (**figure 88**).



**Figure 88** : Angle de contact et aire de la goutte, en fonction de la température, sur un substrat carbone vitreux.

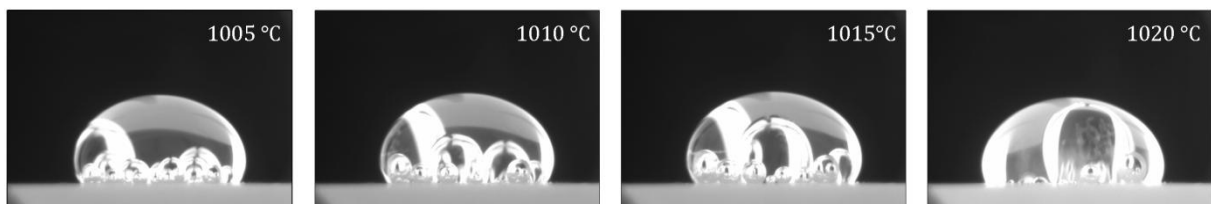
Ainsi la faible densité des échantillons n'a pas permis d'évaluer les substrats  $TiB_2$  et SNBSC oxydé; l'imprégnation est trop importante et ne justifie pas la mesure d'un angle de contact (**figure 89**).



**Figure 89** : Infiltration de la goutte fondue, autour de 1011°C, dans un substrat  $B_4C$ .

Comme sur les photos précédentes, la fusion d'un plot et la formation d'une goutte apparaissent parfois en deux temps, donnant à un stade intermédiaire à la fois un liquide (qui dans le cas de  $TiB_2$  s'infiltré dans la porosité du substrat) et une structure restant solide. D'après le diagramme de phase  $NaF/AlF_3$ , il peut apparaître, dès 735°C (point de fusion de la chiolite), des phases liquides autour de la composition cryolithique ( $3NaF, AlF_3$ ). En revanche, le phénomène observé ne survenant qu'à plus de 900°C, il est possible (au regard des températures de fusion de  $NaF$  et de  $AlF_3$ , respectivement égales à 995°C et 1040°C) qu'il reflète une certaine inhomogénéité de la cryolithe de départ (réalisé par mélange des 2 poudres de  $NaF$  et  $AlF_3$ , au CEMHTI).

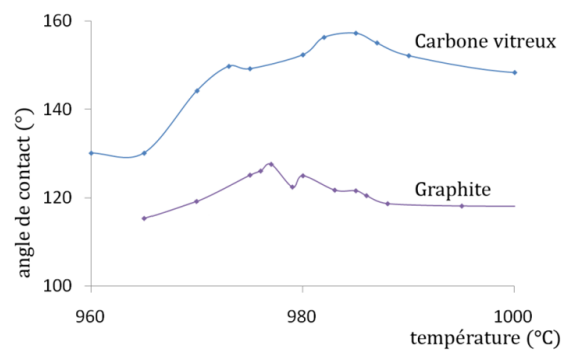
La **figure 90** présente un dégagement gazeux observé à l'interface entre la goutte de cryolithe fondue et le substrat  $AlN$ . La dissociation du matériau (amenant à un dégagement de  $N_2$ ) se faisant à température plus élevée, il est possible que ces bulles trahissent une légère oxydation d' $AlN$  (l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de  $AlN$  est très faible, en présence de cryolithe [8]). La valeur de l'angle mesuré (124,1°C) est par conséquent légèrement fautive laissant seulement conclure, à un comportement non-mouillant de la cryolithe fondue sur  $AlN$  (moins intéressant, compte tenu des propriétés attendues, l'aluminium fondu mouille également très mal un support  $AlN$  [9]).



**Figure 90** : Dégagement gazeux à l'interface cryolithe fondue /  $AlN$ , autour de 1011°C.

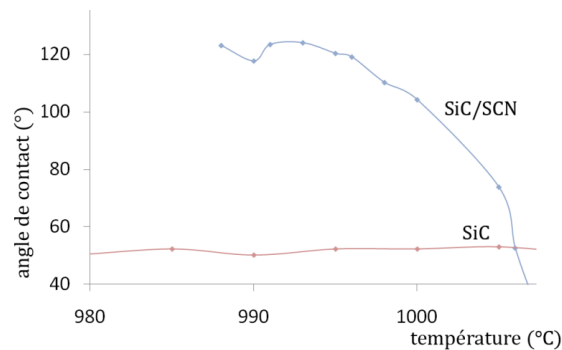
En somme, pour la majorité des substrats (**tableau 16**), la mesure de l'angle de contact a été réalisée sans problème d'imprégnation ou de réaction à l'interface. On observe que la cryolithe fondue ne mouille pas le matériau SNBSC mais le mouille très bien, une fois oxydé (ce résultat est prévisible, compte tenu de l'apparition, indétectable au MEB, d'une couche passivante de  $SiO_2$  avec l'oxydation du matériau [10]). Il est d'autre part intéressant de remarquer que la cryolithe mouille très bien SiC et  $Si_3N_4$  séparément mais pas le composite SNBSC.

On observe également que la cryolithe semble moins mouiller un substrat amorphe (tel que le carbone vitreux ou le composé  $SiC / SiCN$ , supposé en partie amorphe) qu'un substrat cristallin (tel que le graphite ou le  $SiC$ ). On retrouve des ordres de grandeurs similaires dans la littérature [11] [12]. La **figure 91** illustre ce comportement non-mouillant de la cryolithe fondue sur les substrats graphite et carbone vitreux.



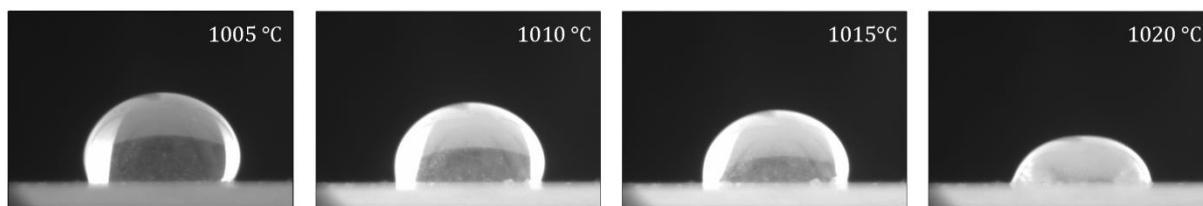
**Figure 91** : Evolution en température de l'angle de contact d'une goutte de cryolithe fondue sur substrat graphite et carbone vitreux.

La **figure 92** illustre la même comparaison, entre un substrat  $SiC$  et  $SiC / SiCN$ .



**Figure 92** : Evolution en température de l'angle de contact d'une goutte de cryolithe fondue sur substrat SiC et  $SiC / SiCN$ .

La chute de l'angle de contact observée pour  $SiC / SiCN$  montre un problème d'infiltration et ne permet pas de conclure quant à l'exactitude des angles annoncés pour ce matériau. En revanche, l'observation du comportement de la goutte fondue semble indiquer un non-mouillage du substrat (**figure 93**).



**Figure 93** : Infiltration de la goutte fondue de cryolithe, autour de 1011°C, dans un substrat *SiC / SiCN*.

### b. Mouillabilité du bain industriel

Le **tableau 18** présente les angles de contact observés à 960°C d'une goutte de bain industriel fondue sur différents substrats.

**Tableau 18** : Angle de contact du bain industriel à 960°C sur différents substrats.

	Substrat	Angle de contact (°)
Comportement non-mouillant	<i>SiC / SiCN</i>	144,8
	Graphite	136,4
	Carbone vitreux	133,6
	SNBSC	126,6
Comportement mouillant	<i>SiC</i>	66,5
	<i>AlN</i>	58,4
	SNBSC oxydé	*
	<i>TiN</i>	5,8

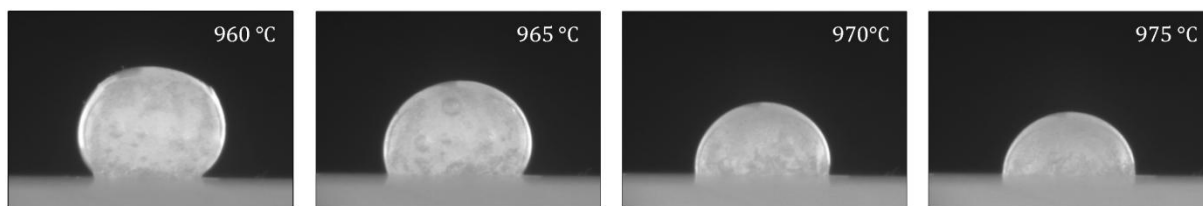
\* : absence de données exploitables

Ne considérant que les substrats non-mouillés par la cryolithe fondue (paragraphe précédent), seuls le *SiC* et le SNBSC oxydé ont également été étudiés ici afin de les comparer avec *SiC* et *SiC / SiCN* et également observer le comportement du bain industriel sur un substrat oxydé (situation comparable à la zone haute des dalles de cuve).

Il apparaît difficile de comparer la mouillabilité de la cryolithe avec celle du bain industriel. Les résultats concernant le SNBSC restent inchangés, présentant un comportement très non-mouillant. En revanche, l'ensemble des autres substrats donnent de nouvelles mesures d'angles, dont l'interprétation est difficile (manquant de points de comparaison, la littérature considérant souvent un substrat graphite ou SNBSC mais peu, voire pas, le carbone vitreux ou un composé *SiC / SiCN*).

D'autre part, les observations montrent qu'un bain industriel mouille mieux le *SiC* que le *SiC / SiCN* mais qu'également il semble mieux mouiller le carbone vitreux que le graphite. Il apparaît donc complexe de pressentir le comportement plus ou moins mouillant du bain industriel sans comprendre, pour chaque substrat, l'effet de sa composition (excès de  $NaF$ , 5% en masse d'alumine et de  $CaF_2$ ).

Cela dit, l'observation du bain sur un substrat *SiC / SiCN* laisse imaginer (malgré, à nouveau, un problème d'infiltration dû à la faible densité du matériau) une influence du caractère amorphe (en partie) du substrat sur le comportement non-mouillant de la goutte (**figure 94**).



**Figure 94** : Infiltration de la goutte fondue de bain industriel, autour de 960°C, dans un substrat *SiC / SiCN*.

### c. Mouillabilité du bain industriel sur substrats imprégnés

Ces derniers essais sont réalisés afin d’essayer de comprendre les premiers essais de Rio Tinto Alcan et de pouvoir observer l’effet, sur la mouillabilité du bain, de l’imprégnation des substrats par le polysilazane (faite sous vide et suivie d’une pyrolyse sous argon, 1000°C).

Trois substrats sont considérés : le SNBSC, pour caractériser le matériau actuel, ainsi que le graphite et le carbone vitreux (compte tenu de la qualité de ces deux substrats, à la fois très denses et très purs). Après imprégnation puis pyrolyse, le gain de masse des substrats montre un comblement de la porosité, plus ou moins important suivant la densité des matériaux au départ (**tableau 19**).

**Tableau 19** : Gain en masse après imprégnation et pyrolyse sous argon.

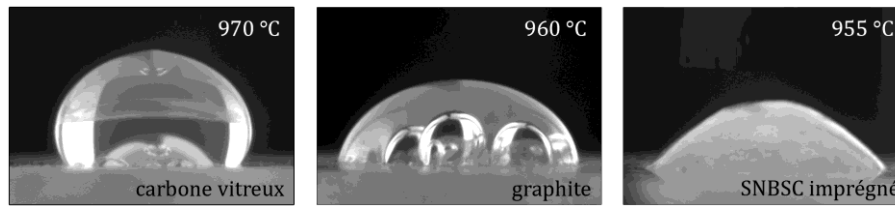
Substrat imprégné	SNBSC	Graphite	Carbone vitreux
Gain en masse après pyrolyse	+ 5,00%	+ 2,00%	+ 0,01%

Pour chaque essai, un dégagement gazeux a été observé à l’interface goutte/substrat (**figure 95**), ne permettant pas, de manière significative, la mesure d’un angle de contact (**tableau 20**). Le dégagement gazeux est plus diffus pour un substrat SNBSC mais paraît plus important, amenant jusqu’à la projection du bain fondu dans l’enceinte du four.

**Tableau 20** : Angle de contact du bain industriel à 960°C, sur différents substrats imprégnés puis pyrolysés à 1000°C.

	Substrat	Angle de contact (°)
Comportement non-mouillant	Carbone vitreux	129,3
	Graphite	82,0
Comportement mouillant	SNBSC	43,6

Ce phénomène observé laisse imaginer que la pyrolyse du polysilazane n’est pas achevée et que le bain semble, au contraire des attentes, mieux mouiller les substrats imprégnés (en comparaison avec les essais précédemment présentés).



**Figure 95** : Observation d'une goutte de bain industriel sur substrats imprégnés, autour de 960°C.

Ces derniers essais montrent la nécessité de bien identifier les composés en présence, à l'issue de la pyrolyse du polysilazane. Les cinétiques de réaction ne semblent pas apporter ici, une structure  $SiC$ , au final, à la fois amorphe et inerte. Des travaux en cours cherchent à étudier plus en détail l'éventuel intérêt d'un précurseur organique pour l'élaboration d'un matériau de dalle de cuve.

L'étude intrados a montré qu'il semble difficile de réaliser un dépôt protecteur par projection thermique, compte tenu de l'état de surface du substrat SNBSC. Les larges porosités débouchantes non-recouvertes amènent, en condition, à l'infiltration du bain sous le dépôt et au décrochage de celui-ci. La mouillabilité et la viscosité du bain fluoré apparaissent alors comme des paramètres importants et participent indirectement aux mécanismes de corrosion. Pour cela, l'étude de mouillabilité a été menée, cherchant à appréhender le comportement plus ou moins mouillant du bain cryolithique sur différents matériaux. L'ensemble des observations demande à plus d'analyses, plus spécifiques à chaque matériau. Il apparaît en revanche qu'un bain fluoré mouille moins facilement un substrat amorphe qu'un substrat polycristallin.

### Références bibliographiques

- [1] Ping Shen, H. Fuji, et K. Nogi, "Wettability of polycrystalline rutile  $TiO_2$  by molten Al in different atmospheres", *Acta materialia*, vol. 54, n° 6, p. 1559-1569, 2006
- [2] S. Raj et M. Skyllas-Kazacos, "Cathodic processes at  $TiB_2$  / C-composite electrodes during aluminium electrolysis", *Electrochimica Acta*, vol. 38, n° 5, p. 663-669, 1993
- [3] D. A. Weirauch, W. J. Krafick, G. Ackart, et P. D. Ownby, "The wettability of titanium diboride by molten aluminum drops", *Journal of Materials Science*, vol. 40, n° 9, p. 2301-2306, 2005
- [4] M. Niinomi, Y. Ueda, et M. Sano, "Dissolution of ferrous alloys into molten aluminium", *Transactions of the Japan institute of metals*, vol. 23, n° 12, p. 780-787, 1982
- [5] A. Bouayad, C. Gerometta, A. Belkebir, et A. Ambari, "Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium", *Materials Science and Engineering A*, vol. 363, n° 1, p. 53-61, 2003
- [6] "TB2: KiON® Ceraset® Polyureasilazane and KiON® Ceraset® Polysilazane 20", Clariant Advanced Materials GmbH
- [7] D. Quéré, J. Bico, et D. Richard, "Le mouillage nul (ou presque)", vol. 125, n° 8, 2000
- [8] H. Zhou, L. Qiao, et R. Fu, "Effect of the fluoride additives on the oxidation of  $AlN$ ", vol. 37, n° 15, p. 2427-2435, 2002
- [9] C. Mutale, D. Weirauch Jr., et A. Cramb, "Determination of interfacial properties between  $AlN$  and aluminum beneath salt at high temperature", vol. 495, n° 1, p. 60-64, 2008
- [10] G. Wang, P. Benyan, A. Yu, et G. LU, "Reply to comments on : Oxidation mechanism of  $Si_3N_4$  - bonded  $SiC$  ceramics by  $CO$ ,  $CO_2$  and steam", vol. 19, n° 21, p. 1935-1936
- [11] L. Bolyán, G. G. Kaptay, et S. Devyatkin, "Wettability of Graphite by Cryolite Melt with Different Oxide Additions", vol. 24, n° 28, p. 510-519, 1997
- [12] R. C. Dorward, "Reaction between aluminum and graphite in the presence of cryolite", *Metallurgical Transactions*, vol. 4, n° 1, p. 386-388, 1973



## Conclusions et Perspectives

L'industrie de l'aluminium conçoit de nouvelles technologies de cuve d'électrolyse (AP50, AP60, respectivement travaillant à 500,000 A et 600,000 A) qui nécessitent l'emploi d'anodes plus grandes et entraînent ainsi la disparition d'un talus. Ce dernier, composé à plus de 70% d'alumine, représente un isolant thermique. Son absence permet de mieux réguler la thermique d'une cellule d'électrolyse et de réduire les pertes énergétiques (autorisant la dissipation, voire la récupération, de la chaleur à travers les parois latérales, 50% des pertes de chaleur se font aujourd'hui, dans un fonctionnement avec talus, par le haut de la cuve). D'autres recherches actuelles (notamment celles qui visent à diminuer les émissions de gaz à effet de serre) changent également la thermique d'une cuve d'électrolyse (l'emploi d'anodes inertes modifie sensiblement le contact bain / anode) et amènent d'autant plus à concevoir un fonctionnement permanent sans talus. Cependant, la corrosion des dalles SNBSC est alors très importante au contact du bain électrolytique et connue comme fortement liée à la diffusion de gaz oxydants à travers la porosité du composite  $SiC / Si_3N_4$ . Les objectifs de thèse, extradados et intrados, ont été définis dans ce contexte, en considérant l'application de revêtements protecteurs.

Dans le but de limiter la perméation à l'air et ainsi, réduire indirectement la corrosion des dalles, l'étude extradados a permis la réalisation d'un émaillage par projection flamme-poudre d'un substrat SNBSC. La torche oxyacétylénique offre une enthalpie suffisante pour "fondre" les particules d'émail et une optimisation des paramètres de projection a permis d'obtenir leur coalescence à la surface du matériau. Les mécanismes de construction d'un dépôt ont été identifiés comme dépendant de la faible viscosité de l'émail obtenue devant la flamme et lié à la résistance thermique de l'interface substrat / dépôt. Améliorant la mouillabilité de l'émail fondu, l'application d'une sous-couche laiton a permis d'obtenir un meilleur étalement et comblement des larges porosités débouchantes du substrat.

Les dépôts optimisés sont relativement denses et en comparaison avec un substrat non-recouvert, ils permettent de réduire de plus de 50% le taux de fuite d'un gaz diffusant. Cependant, la méthode de mesure développée s'est avérée a posteriori relativement inadaptée pour évaluer la perméabilité des dépôts, considérant la difficulté pour trouver une bonne étanchéité (compte tenu de la nature très poreuse des substrats, de la surface irrégulière de l'émail et de la petite taille des échantillons). Pour cela, un nouvel appareillage peut être imaginé, s'inspirant éventuellement de méthodes plus "rustiques", comme celle employée pour déterminer la perméabilité à l'air d'un bâtiment [1].

Comme autres perspectives, il apparaît cohérent de tester un dépôt en condition afin de pouvoir l'évaluer réellement. En cela, l'émaillage, optimisé, d'une dalle de cuve et sa mise en service peut représenter une prochaine étape. Les observations faites justifieraient alors plus précisément d'éventuelles améliorations à apporter.

Plus fondamentalement, l'apparition de fissures, lors du refroidissement des dépôts, reflète une viscosité de l'émail soudainement trop élevée, ne pouvant pas accommoder les contraintes résiduelles induites par le procédé de projection et amenant ainsi à la rupture du matériau. Affectant la propriété de perméabilité recherchée, ces défauts peuvent être éventuellement minimisés en considérant une nouvelle composition d'émail, présentant idéalement une température de contrainte plus basse et un coefficient de dilatation proche de celui du substrat. La méthodologie de cette étude peut être reprise afin de tester de nouvelles formulations, en cherchant toutefois à déterminer expérimentalement la température critique de contrainte [2].

Enfin, il a été avancé au cours de ces travaux que la résistance thermique de l'interface joue un rôle important dans le façonnage du dépôt. Pour cette raison, un essai a été pensé afin de valider cette hypothèse. La présence de fissures peut être observée "à l'œil". Cependant, du fait du faible contraste observé sur les photos, il est nécessaire d'utiliser un agent organique pour mieux révéler ces fissures. Ces

dernières se différencient des points de rebroussements de part leur géométrie. Ainsi un logiciel d'analyse d'image peut "isoler" les fissures et déterminer un "taux de fissuration". Considérant différents métaux comme sous-couche, il serait alors possible d'observer un éventuel lien entre la résistance thermique de l'interface substrat / dépôt (pouvant être mesurée par la méthode Flash Laser par exemple [3]) et la présence, plus ou moins importante, de faïençage.

Côté intrados, le but de l'étude était de tester en corrosion différents dépôts réalisés par projection thermique. Le choix du matériau détermine la propriété attendue du revêtement, soit inerte au bain cryolithique, soit sacrificielle, retardant la corrosion, soit amenant à la formation d'un auto-creuset par une très bonne mouillabilité de l'aluminium fondu, protégeant ainsi la dalle de bordure.

Le choix d'un matériau inerte et non-oxyde impose une projection sous atmosphère. Le procédé ne répond probablement pas à l'attente industrielle car trop onéreux et de surcroît, ne donne que de très mauvais rendements. Toutefois, des dépôts  $TiB_2$  réalisés par projection sous argon ont été testés en corrosion sans néanmoins maintenir, face au bain, de bonnes propriétés d'adhésion. D'autant plus altérés par la présence de cryolithe, des dépôts  $TiO_2$  ont encore moins enduré ce test de corrosion.

En somme, il est apparu difficile de réaliser un dépôt protecteur par projection thermique, compte tenu de l'état de surface du substrat SNBSC. En effet, l'infiltration du bain, sous le dépôt et à travers les larges porosités débouchantes non-recouvertes, amène, en condition au décrochage du revêtement. La mouillabilité et la viscosité du bain fluoré sont apparues comme participant indirectement aux mécanismes de corrosion. L'étude de mouillabilité menée dans le cadre de cette étude demande à plus d'approfondissements afin de mieux comprendre le comportement, plus ou moins mouillant, d'un bain industriel sur différents matériaux.

Dans la perspective d'un fonctionnement sans talus, l'environnement d'une cuve est beaucoup plus corrosif et impose très probablement une nouvelle formulation  $SiC$  pour remplacer le matériau SNBSC. L'utilisation d'un précurseur  $SiC / Si_3N_4$  de type polysilazane peut également s'avérer intéressant comme agent d'imprégnation, cherchant à obtenir un film  $SiC$ , amorphe et stable, qui, en s'inspirant de recherches actuelles dans d'autres domaines [4], aide probablement à rendre le bain non-mouillant.

### Références bibliographiques

- [1] "NF EN 13829 - Performance thermique des bâtiments. Détermination de la perméabilité à l'air des bâtiments. Méthode de pressurisation par ventilateur," 2001
- [2] "ASTM C598-93 Standard Test Method for Annealing Point and Strain Point of Glass by Beam Bending," 2008
- [3] T. Joyeux, J. Jarrige, J.C. Labbe et J.P. Lecompte, "Amélioration de la dissipation thermique dans les assemblages  $Cu / AlN$ ", Matériaux, 2002
- [4] K. K. S. Lau et al., "Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests," Nano Letters, vol. 3, n°. 12, p. 1701-1705, Déc. 2003

# Annexe 1

## Production de l'alumine par le procédé Bayer

De manière globale, la fabrication de l'aluminium présente des rendements énergétiques relativement bas. La production d'une tonne d'aluminium nécessite quatre tonnes de bauxite. Une étape intermédiaire consiste à produire l'alumine à partir de la bauxite, laquelle peut ensuite être dissoute dans un bain cryolithique (procédé Hall-Héroult, décrit au chapitre 1, paragraphe 1.1.). Une tonne d'alumine demande l'extraction et le "raffinage" de deux tonnes de bauxite, souvent réalisés par les producteurs eux-mêmes (au même titre que le graphite nécessaire pour la fabrication des anodes).

### A.1.1. La bauxite, minerai de l'aluminium

L'aluminium est un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (8% environ). L'oxyde d'aluminium, l'alumine ( $Al_2O_3$ ), entre dans la composition de toutes les roches communes (hormis les calcaires et les grès quartzeux). Découvertes pour la première fois en 1821 (aux Baux-de-Provence, d'où leur nom), par le minéralogiste et géologue français Pierre Berthier (1782-1861), les bauxites désignent des minerais contenant une forte proportion d'alumine (de 40 à 60%), mélangée principalement à de la silice (de 1 à 7%) et à de l'oxyde de fer (de 2 à 23%, qui donne une couleur rouge caractéristique au minerai. Conditionnant en partie le coût de production de l'alumine, seules sont utilisables les bauxites dont la teneur en silice n'est pas trop élevée [1][2].

### A.1.2. L'alumine, produit intermédiaire de l'aluminium

L'alumine est présente dans les bauxites sous forme d'hydrates :

- boehmite et diaspore (monohydrates),  $Al_2O_3(H_2O)$  ;
- gibbsite (trihydrate),  $Al_2O_3(H_2O)_3$  .

Elle est isolée par un procédé d'affinage, appelé procédé Bayer, mis au point en 1887, par le chimiste autrichien Karl Josef Bayer (1847-1904). Cet affinage de l'alumine se déroule en quatre étapes principales (**figure A.1.1**).

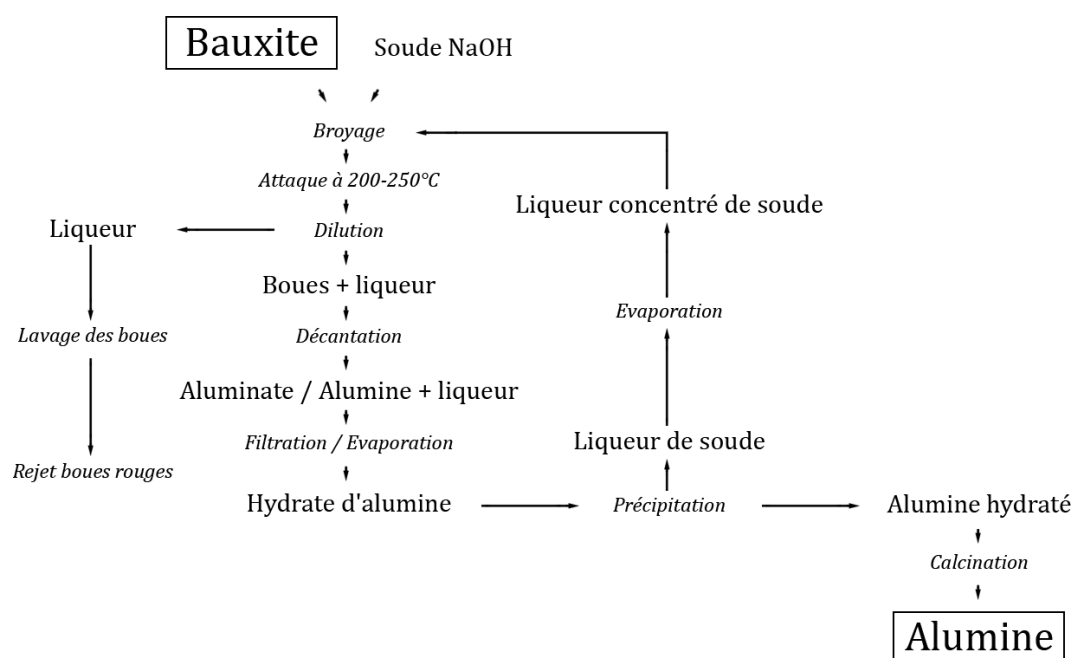


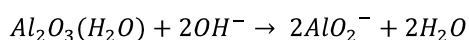
Figure A.1.1 : Production d'alumine par le procédé Bayer.

1. **Digestion** : La bauxite est broyée dans des concasseurs, mélangée à haute température et sous pression à de la soude caustique chaude ( $NaOH$ ) qui dissout l'alumine. L'alumine est ainsi séparée des impuretés non solubles du minerai telles que des composés de silicium, de fer et de titane. La soude est une base forte qui fournit des ions hydroxydes (**équation A.1.1**).

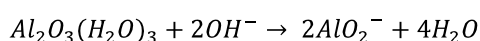


**Equation A.1.1** : Dissolution de la soude.

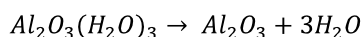
À chaud, la soude dissout l'alumine alors que les impuretés (oxyde de fer, silice, oxydes divers) restent insolubles. Les réactions de dissolution sont les suivantes (**équation 2**).



**Equations A.1.2** : Dissolutions dans la soude des hydrates présents dans les bauxites.



2. **Clarification** : La solution de soude caustique et d'alumine passe dans des rangées de bacs d'épaississement où les impuretés solides se déposent au fond sous forme d'une boue rouge fine. Les impuretés sont lavées plusieurs fois à l'eau et rejetées dans des digues de retenue des résidus sur le site de production. La solution restante de trihydrate d'alumine est filtrée pour être davantage clarifiée.
3. **Précipitation** : La solution de trihydrate d'alumine est ensuite refroidie, concentrée et mélangée dans des décomposeurs (réservoirs découverts) où elle forme des cristaux. Cette partie du procédé peut durer plusieurs jours. De l'alumine pure est ajoutée au mélange pour faciliter la formation de cristaux de trihydrate d'alumine.
4. **Calcination** : Les cristaux sont ensuite lavés, filtrés et chauffés dans des fours alimentés au gaz à des températures dépassant  $1100^\circ C$ , ce qui permet de retirer les molécules d'eau (**équation A.1.3**). Le produit obtenu est une poudre blanche fine, l'alumine, qui est ensuite refroidie et entreposée.



**Equation A.1.3** : Calcination à  $1050^\circ C$ , du trihydrate d'alumine.

Selon ce procédé, deux tonnes de bauxite produisent environ une tonne d'alumine. Sous forme d'une fine poudre blanche, l'alumine est un composé très dur et seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, l'alumine est insoluble dans tous les composés chimiques courants, peu conductrice d'électricité et présente une température de fusion élevée ( $2040^\circ C$ ).

- [1] R. Lesclous, "Histoire des sites producteurs d'aluminium : les choix stratégiques de Pechiney", p. 1892 - 1992. Paris: Presses de l'Ecole des Mines, 1999
- [2] I. Grinberg, "L'aluminium, un métal si léger métal", Gallimard, 2003

## Annexe 2

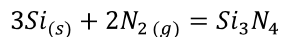
### Procédé industriel de fabrication des dalles de bordure SNBSC

Les dalles réfractaires  $SiC / Si_3N_4$  (SNBSC) sont fabriquées à grande échelle, par frittage-réaction. Le composite obtenu présente des grains de carbure de silicium, dans une matrice de nitrure de silicium (RBSN). Contrairement au nitrure de silicium seul, la mise en forme nécessite la présence d'un liant organique, ajouté aux poudres de  $SiC$  et  $Si_3N_4$ . Une première étape consiste à réaliser une brique par pressage uniaxial du mélange, dans un moule vibrant (**figure A.2.1**).



**Figure A.2.1** : Fabrication d'une brique "green" par pressage uniaxial.

Les briques obtenues sont ensuite empilées sur des chariots (**figure A.2.2**), avant d'entrer dans un four dont l'atmosphère est contrôlée. Sous air, à pression atmosphérique, un déliantage est fait jusqu'à 400°C. Ensuite sous azote, la température est amenée autour entre 1100°C et 1450°C, pour activer la réaction de frittage (**équation A.2.1**) [1].



**Equation A.2.1** : Nitruration du silicium.

Cette réaction de nitruration est exothermique ( $\Delta H_{(1100^\circ C)} = -723,3 \text{ kJ/Mole}$ ). La chaleur dégagée doit être prise en compte dans le bilan thermique, afin de ne pas dépasser la température de fusion du silicium (1410°C). Au dessus de cette température, les grains de silicium fondent, réduisant leur surface spécifique exposée à l'argon et la nitruration est incomplète. Au-delà de 1500°C, en la présence de silicium fondu, la phase  $\alpha$  du  $Si_3N_4$  se transforme en phase  $\beta$ , donnant au final un matériau riche en  $Si_3N_4 \alpha$ .

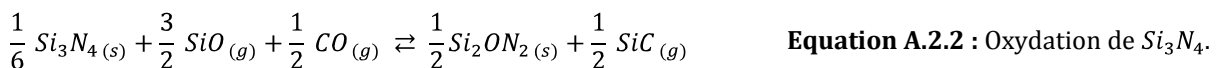


**Figure A.2.2** : Chariots pour transporter les briques de SNBSC au four.

Les réfractaires SNBSC sont communément fabriqués à partir de poudre de silicium ayant une distribution granulométrique centrée autour de 10 à 25  $\mu\text{m}$  et une densité entre 1500 et 1600  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Malgré une transformation  $\text{Si}_{(s)} / \text{Si}_3\text{N}_4$  très allotropique induisant une augmentation de 22% en volume, les tolérances de dimensionnement (environ 0,1%) sont atteintes après cuisson et n'imposent pas un usinage final. L'augmentation de volume, à l'apparition du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , augmente la densité, diminuant l'espace entre les grains, réalisant en ce sens un frittage. Les densités du silicium et du nitrure de silicium sont respectivement 2,32 et 3,19.

La dernière étape de fabrication des dalles SNBSC consiste donc à faire pénétrer l'azote dans l'espace entre les grains et à ensuite activer la réaction de nitruration.

Lorsque le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apparaît, on distingue différents mécanismes de frittage. En dessous de 1207°C, en présence d'impuretés comme le fer,  $\text{Si}$  donne un liquide qui réagit avec l'azote pour donner  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous forme  $\beta$  (mécanisme VLS). Au dessus de 1350°C, une évaporation-déposition du  $\text{Si}_{(s)}$  réagit en phase vapeur avec l'azote, donnant la nucléation de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous forme  $\alpha$  (mécanisme CVD). Au dessus de 1410°C, température de fusion du silicium, le processus de nitruration est favorisé de part la présence d'un liquide, mais en même temps, limité par la diminution de la surface spécifique. La fabrication d'une dalle SNBSC nécessite également de prendre en compte les différences de température dans le matériau, causées par le caractère très exothermique de la réaction (**équation A.2.2**) et la non-dissipation de la chaleur. Une caractérisation par diffraction des rayons X (des échantillons reçus dans le cadre de la thèse) montre une faible présence de  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  dans les échantillons reçus (1% molaire), reflétant probablement la faible quantité d'oxygène dans l'azote industriel utilisé lors de la fabrication du matériau.



- [1] D. R. Messier, F. L. Riley, et R. J. Brook, "The ?? silicon nitride phase transformation", Journal of Materials Science, vol. 13, n°. 6, p. 1199-1205, 1978

## Annexe 3

### Différents procédés de projection thermique

Une installation de projection thermique est essentiellement constituée d'une source de chaleur (gaz, générateur électrique), d'une torche (permettant le traitement thermique et l'accélération des particules), d'un poste de contrôle et d'un dispositif d'alimentation en produit d'apport.

On peut classer les différents procédés de projection thermique selon trois types : flamme, à l'arc-fil et à plasma soufflé. Chacun diffère de part leurs spécificités, leurs applications et leurs coûts de mise en œuvre. Chaque procédé est présenté, plus ou moins, suivant son utilisation dans le cadre de ces travaux. Pour cela, les projections flamme-poudre et plasma sont décrites dans le corps du manuscrit de thèse (au chapitre 3, respectivement aux paragraphes 3.2.6. et 3.4.1).

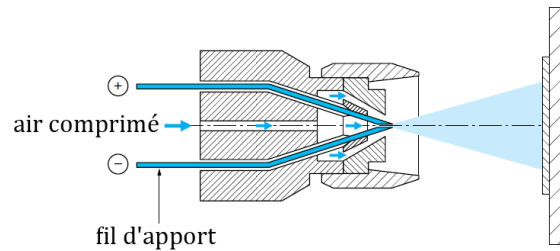
#### A.3.1. Projection flamme

La projection flamme utilise l'énergie dégagée par la combustion d'un gaz, utilisant principalement le caractère exothermique de la réaction (afin de fondre les particules) ou la surpression survenant dans une chambre de combustion (afin d'accélérer les particules). On peut distinguer différentes techniques, parmi elles :

- la projection flamme-poudre ;
- la projection flamme-fil, comparable à la projection flamme-poudre, est plus adaptée à des métaux (*Zn, Al, Cu, Sn...*), à des alliages de base (*Zn, Cu, Ni* ou *Sn*), sous forme de fil, ou à des céramiques (*NiAl, NiCrBSi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub>...*), sous forme de cordon ou de baguette. Le matériau d'apport est amené devant la flamme à l'aide d'un mécanisme d'entraînement. A l'état fondu, sous forme de gouttelettes, il est dans le même temps pulvérisé sur le substrat par un flux de gaz. La vitesse des particules peut atteindre 150 mm/s et le taux d'horaire de déposition, 30 kg/h. Hormis ces spécificités, la projection flamme est très similaire à la projection flamme-poudre, notamment considérant les épaisseurs déposées et les paramètres opératoires ;
- la projection HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*) ou HVAF (*High Velocity Air Fuel*) offre des vitesses de particules supérieures à la vitesse du son (300 à 700 m/s). Inspiré des moteurs de fusée, la combustion des réactifs met en présence un hydrocarbure ou de l'hydrogène mélangé à de l'oxygène, pour la projection HVOF, et un mélange kérosène/air comprimé, pour la projection HVAF. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts très denses (porosité inférieure à 2%) et très adhérents (~ 80 MPa), avec des taux horaires de déposition pouvant atteindre 9 kg/h. Le temps de séjour des particules dans la flamme étant très court, la projection d'oxydes est difficile, voire impossible, se restreignant aux métaux, aux alliages (l'inconel notamment) et aux carbures ;
- la projection par détonation propose des vitesses de particules encore supérieures (700 à 900 m/s) et offre également des dépôts de très bonnes qualités (porosité très faibles et très grande adhérence). Ce procédé est en revanche peu usité, de part les contraintes importantes de mise en œuvre (bruit occasionné par un tir discontinu, grande dimension du canon...) et se restreint essentiellement à la réalisation de revêtements  $Cr_3C_2$  ou de WC.

#### A.3.2. Projection arc-fil

Le principe de la projection à l'arc-fil consiste à générer un arc électrique aux extrémités de deux fils d'un matériau donné, à travers un jet d'air comprimé. Alimenté par un générateur de courant continu (une intensité comprise entre 100 et 500 A, pour une tension entre 25 et 40 V), l'arc permet de fondre localement les fils (température d'environ 6000°C) et le fort débit d'air (de 850 à 1200 l/min) pulvérise le matériau fondu sur un substrat pour former un dépôt (**figure A.3.1**).



**Figure A.3.1** : Principe de fonctionnement d'un pistolet arc-fil [1].

Les fils, conditionnés en général sous forme de bobines, sont guidés dans la torche par un système d'entraînement, lequel est asservi à la tension de l'arc. La projection peut être faite en continu avec des taux de déposition élevés (jusqu'à 40 kg/h, dépendant de l'intensité et du diamètre des fils), ceci malgré le caractère discontinu qu'induisent la création et l'extinction de l'arc lors de la formation et de l'atomisation des gouttelettes. Un gaz d'atomisation secondaire (gaz de gainage) peut permettre une meilleure canalisation du jet des particules et l'augmentation de leurs vitesses d'impact, améliorant ainsi les propriétés du dépôt, permettant également de réduire l'oxydation des particules en vol.

La forte température de l'arc peut entraîner une vaporisation et un chauffage excessif des gouttelettes. Cependant, cette dernière aide aussi à offrir aux dépôts une très bonne adhérence (20 à 40 MPa) et une forte cohésion. Les taux de porosité des dépôts sont relativement bas, entre 5 et 10% (améliorés en général par l'utilisation d'un gaz secondaire, contribuant à obtenir des gouttelettes de plus petites dimensions) et leur épaisseur varie entre 0,5 et 3 mm.

D'une conception simple et nécessitant une maintenance réduite, son coût de mise en œuvre est relativement peu élevé (par rapport notamment à la projection plasma) et offre de très bon rendements, mais nécessite des matériaux conducteurs (et tréfilables).

La température d'arc élevée permet la projection de nombreux matériaux métalliques (*Zn, Cu, Al, Mo* ou encore le bronze et l'acier), seulement limitée par la fabrication des fils. L'emploi de fils fourrés ductiles, permet néanmoins la projection d'alliages complexes (*NiCrAl, NiMoAl, FeCrMn...*) et de composites techniques (*AlSi* chargé en graphite par exemple).

La projection à l'arc-fil a été employée pour la projection de laiton et d'aluminium, les paramètres opératoires sont donnés dans la partie expérimentale de l'étude.

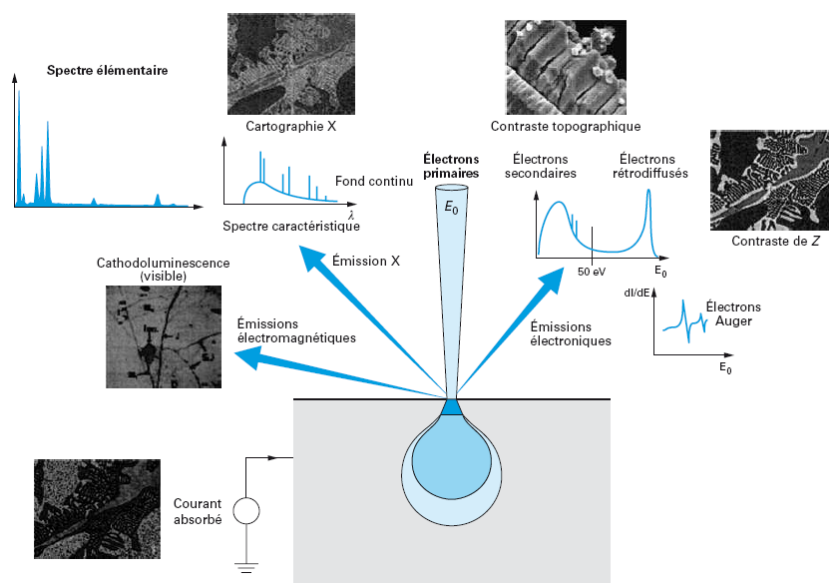
[1] A. Proner, "Revêtements par projection thermique", Techniques de l'ingénieur, 1999



## Annexe 4

### Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou en anglais, SEM, *Scanning Electron Microscopy*) permet la détection d'émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon (**figure A.4.1**). En cela, cette technique permet l'observation et la caractérisation de la surface d'un matériau. Elle se base principalement sur la détection des électrons secondaires émis par la matière sous l'impact d'électrons primaires balayant une zone observée. Elle permet d'obtenir des images avec une grande profondeur de champ (de plusieurs centimètres à quelques micromètres) et un fort pouvoir séparateur (de l'ordre de 3 à 10 nm).



**Figure A.4.1** : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [1].

Un MEB classique propose la détection des électrons secondaires (Imagerie BS), des électrons rétrodiffusés (Imagerie BSE) et des photons X (Imagerie EDS). Moins communément, certains MEB offrent la détection d'autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : l'émission d'électrons Auger, de photons visibles et l'absorption des électrons primaires.

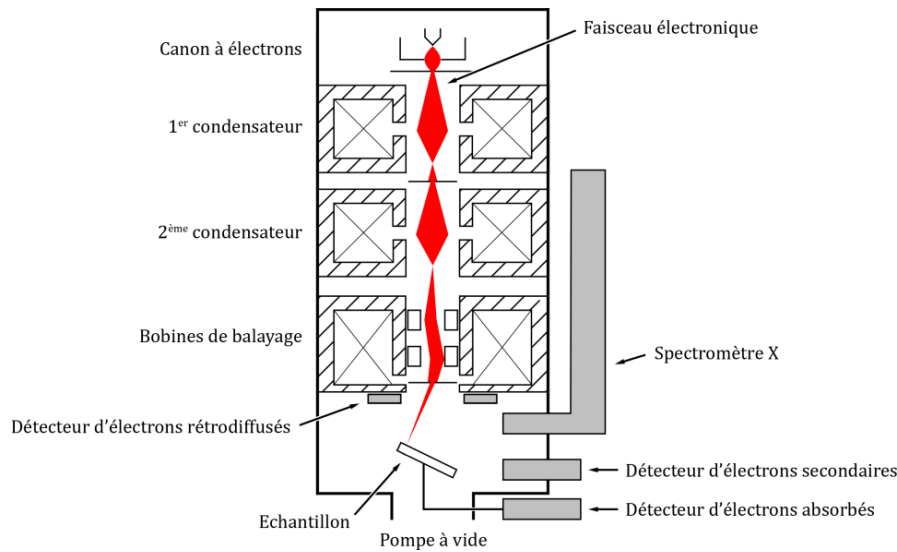
Typiquement, un MEB est constitué des éléments suivants (**figure A.4.2**) :

- une colonne, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseurs), un certain nombre de bobines électriques permettant l'alignement, les réglages et le balayage du faisceau électronique.

Cette colonne est maintenue sous vide à un niveau minimum de  $10^{-3}$  Pa. Le vide nécessaire est obtenu par un système de pompage associant une pompe primaire (pompe primaire à palettes) à une pompe secondaire (pompe à diffusion d'huile ou turbomoléculaire). Certains dispositifs plus performants exigent un pompage ionique au niveau du canon à électrons.

- une chambre où est introduit l'échantillon (soit directement, soit par l'intermédiaire d'un sas) comprenant une platine porte-échantillon mobile ;
- un ensemble de détecteurs qui permet de recueillir certaines émissions électroniques et électromagnétiques provenant de la cible ;

- un système informatique de visualisation des images et d'exploitation des données, souvent couplé au système de pilotage et de contrôle de l'appareil.



**Figure A.4.2 :** Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage classique.

Les électrons générés par le canon sont fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV. Le faisceau est quasi parallèle et très fin (jusqu'à quelques nanomètres). L'optique électronique de l'instrument permet de focaliser sur la zone à examiner et de la balayer. Les signaux recueillis par les différents détecteurs permettent de former diverses images significatives.

Associé aux différents clichés présentés dans cette étude, le mode fait référence au type d'imagerie :

- le mode SE permet d'observer les électrons, dits secondaires, émis lorsque les électrons primaires du faisceau entrent en collision avec les électrons des atomes de l'échantillon, provoquant l'éjection de ces derniers. Ces électrons possèdent une faible énergie (environ 50 eV) et leur quantité produite dépend uniquement de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface. Plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand et plus la production d'électrons secondaires est importante. Le détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons et par conséquent, les contrastes des clichés en mode SE reflètent la topographie, la morphologie, de la surface observée (une pente apparaissant plus "lumineuse" qu'un plat). Les variations de contraste donnent une image de la surface avec un effet de relief, d'autant plus accentué par la position du détecteur, sur le côté de l'échantillon, créant un effet d'ombre ;
- le mode BSE permet d'observer les électrons, dits rétrodiffusés, résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon. La collision est quasi élastique et les électrons sont redirigés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie (pouvant atteindre jusqu'à 30 KeV). Les atomes les plus lourds (ayant un nombre important de protons) réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers, les clichés en mode BSE reflètent les contrastes atomiques, chimiques, de la surface observée ;

Le mode EDS permet de définir la nature des atomes en présence sur la surface observée. Lorsqu'il y a émission d'un électron secondaire venant d'une collision entre un électron primaire et un électron d'une couche électronique inférieure, un réarrangement de la structure électronique de l'atome conduit un électron d'une couche électronique supérieure (d'un niveau d'énergie plus élevé) à combler la lacune créée. Cette désexcitation s'accompagne par l'émission de photons X dont l'énergie dépend de la nature chimique de l'atome. Un spectromètre X à dispersion d'énergie permet cette analyse élémentaire.

[1] H. Paqueton et J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage", Techniques de l'Ingénieur, 2006





# Abstract

This work is part of an ongoing industrial research aiming at improving the properties of sidelining of electrolytic cells for aluminum production. The contribution of this thesis is related to the implementation and evaluation of coatings (diffusion barriers) on the outer and inner sides of sidewall blocks.

In the outer side, enamel was deposited on a SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (SNBSC) refractory blocks by thermal spraying using an oxyacetylene flame (with powder as feedstock). The mechanisms of coating construction are identified as strongly related to the viscosity of the sprayed enamel. To maximize the coverage rate, operating parameters were optimized using the simplex method. A brass sub-layer also demonstrated to improve this rate by improving the wettability of "softened" enamel. Gas permeability of optimized coatings was estimated by measuring a crossing flow of argon at room temperature. A significant reduction of the permeability was measured, around 47%, for an enamel coated substrate with a sub-layer.

In the inner side, an initial study, by corrosion tests and tests of wettability by static sessile drop method, was conducted to better understand corrosion mechanisms, the objective being the identification of non-wetted materials by a cryolite bath. In a second part, TiO<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub> coatings were manufactured by plasma spraying (under air at atmospheric pressure and inert gas at reduced pressure, respectively). An accelerated corrosion test in a cryolite bath, however, very quickly led to severe corrosion of these coatings. More generally, the surface roughness of industrial SNBSC substrates appeared to undermine the achievement of a thermal sprayed coating, unalterable in a fluorinated bath, considering a coating coverage hardly reaching 100%, allowing the bath to penetrate through the coatings.

# Keywords

Thermal spraying, glazing, TiO<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, anti-corrosion coating, aluminum production

# Résumé

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un programme collaboratif industrie/université visant à l'amélioration des caractéristiques des dalles de bordure de cuves d'électrolyse pour la production d'aluminium. La contribution de cette thèse est relative à la réalisation et l'évaluation de traitements de surface de couverture (dépôts) sur les faces externe (extrados) et interne (intrados) des dalles.

Côté extrados, ces travaux ont permis la réalisation d'un dépôt d'émail par projection thermique à la flamme oxyacétylénique (avec une poudre comme précurseur) d'un substrat SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les mécanismes de construction des dépôts sont identifiés comme fortement liés à la viscosité en température de l'émail projeté. Afin de maximiser le taux de recouvrement des dalles, les paramètres opératoires ont été optimisés en utilisant la méthode du simplexe. Une sous-couche en laiton contribue également à améliorer cette réponse en favorisant la mouillabilité de l'émail "ramolli". La perméabilité aux gaz des dépôts optimisés est estimée en mesurant un débit d'argon à température ambiante les traversant. Une réduction importante de la perméabilité a été obtenue, autour de 47 % en présence d'une sous-couche.

Côté intrados, une étude initiale, par des tests de corrosion et des essais de mouillabilité par la goutte sessile, a été menée afin de mieux appréhender les mécanismes de corrosion, l'objectif visé étant l'identification de matériaux peu mouillés par le bain cryolithique. Dans un second temps, des dépôts de TiO<sub>2</sub> et TiB<sub>2</sub> ont été réalisés par projection plasma. Un test accéléré de corrosion dans un bain cryolithique a amené toutefois très rapidement à une corrosion très sévère de ces dépôts. Plus généralement, l'état de surface des substrats SNBSC a semblé compromettre la réalisation par projection thermique d'un revêtement inaltérable au bain fluoré dès lors qu'un taux de couverture de 100 % a difficilement été atteint, permettant une pénétration du bain au sein même des dépôts.

## Mots-clés

Projection thermique, émail, TiO<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, revêtement anticorrosion, production d'aluminium