

Avis de Soutenance

Madame Maureen YEMBELE

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Etude des mécanismes de solidification hors équilibre d'oxydes fondus

dirigés par Monsieur Emmanuel DE BILBAO

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : CEMHTI - Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

Soutenance prévue le **mardi 09 juillet 2024** à 09h00

Lieu : CNRS DR08 - 3 Av. de la Recherche Scientifique, 45100 Orléans

Salle : Amphithéâtre Charles Sadron

Composition du jury proposé

M. Thibault CHARPENTIER	CEA Saclay	Rapporteur
M. Laurent CORMIER	CNRS, Sorbonne Université, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie	Rapporteur
M. Tanguy ROUXEL	Université de Rennes	Examineur
M. Michel GAUBIL	SEPR Le Pontet	Examineur
M. Laurent LE POLLES	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226	Examineur
M. Emmanuel DE BILBAO	Université d'Orléans	Directeur de thèse
M. Vincent SAROU-KANIAN	CEMHTI	Co-encadrant de thèse
M. Emmanuel VERON	CEMHTI	Co-encadrant de thèse
M. Pierrick VESPA	Saint Gobain Recherche Provence	Invité

Mots-clés : Matériaux réfractaires, AZS, Solidification, RMN, Lévitación aérodynamique, Structure du liquide

Résumé :

Aujourd'hui la transition énergétique motive différents secteurs à reconsidérer certains procédés industriels. Par exemple, en ce qui concerne l'industrie verrière, le temps de vie des fours verriers est limité à une quinzaine d'années par la résistance à la corrosion des matériaux le composant : les lingots AZS électrofondus. Soumis à des conditions extrêmes ces derniers sont obtenus après le refroidissement d'un liquide « NAZS » comportant différents oxydes : Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 et Na_2O . La compréhension des mécanismes de solidification des lingots industriels AZS est essentielle car elle relève d'enjeux techniques économiques et environnementaux. Lors de la solidification d'un lingot, le liquide emprunte différents chemins de refroidissement, en effet différentes microstructures peuvent y être observées. Majoritairement, on observe de la zirconite monoclinique, de l'alumine alpha et une phase vitreuse, cependant la partie du lingot en contact avec les parois du moule, appelée la peau et refroidissant le plus rapidement, présente en plus une phase mullitique. Dans ce travail notre objectif était d'identifier les facteurs induisant les différents chemins de solidification observés. Tout d'abord nous avons montré à l'aide de calculs thermodynamiques de phases que le liquide NAZS suit un comportement hors équilibre thermodynamique au cours de son refroidissement pour former les lingots industriels. En effet, une analyse ex situ multi-échelle combinant diffraction des rayons X, microscopies électroniques à balayage et en transmission et résonance magnétique nucléaire, a permis de constater que les structures et microstructures varient à travers la peau, le cœur qui refroidit le plus lentement et le bloc, partie intermédiaire du lingot entre le cœur et la peau. Des échantillons prototypiques de mêmes microstructures que celles présentes dans les lingots industriels ont ensuite été synthétisés par lévitation aérodynamique.

couplée à un chauffage laser, prouvant ainsi notre aptitude à reproduire avec succès les différents chemins de refroidissement des liquides NAZS. Afin de comprendre les mécanismes de refroidissement nous avons réalisé un développement instrumental pour réaliser des expériences de résonance magnétique nucléaire in situ à très haut champ magnétique (17,6 T). Cette nouvelle expérience combine la lévitation aérodynamique d'un échantillon, son chauffage laser et des expériences de résonance magnétique nucléaire. Reproduire les chemins de solidification du liquide que nous avons précédemment identifiés tout en sondant localement les changements d'environnements des noyaux ^{27}Al et ^{23}Na nous a permis d'observer des différences de spéciation et de dynamique des espèces au cours des refroidissements. Cela nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de solidification des lingots industriels. Il a ainsi été montré que la mullite se forme en peau suite à la cristallisation d'un liquide surfondu, tandis qu'elle est absente dans le reste du matériau suite à un phénomène de cristallisation progressif du liquide. Cette étude montre que pour comprendre les chemins de solidification, le mécanisme de cristallisation doit aussi être pris en compte surtout dans le cas de formation de phases hors équilibre thermodynamique.