

Titre: Mise en oeuvre d'une sonde à hydrogène dans le cuivre liquide à
Title: l'usine de coulée continue d'alcatel

Auteur: Ludovic Brodusch
Author:

Date: 1999

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Brodusch, L. (1999). Mise en oeuvre d'une sonde à hydrogène dans le cuivre
Citation: liquide à l'usine de coulée continue d'alcatel [Master's thesis, École Polytechnique
de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8755/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8755/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Oumarou Savadogo, & Carlos Sanchez
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI[®]

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MISE EN ŒUVRE D'UNE SONDE
À HYDROGÈNE DANS LE CUIVRE LIQUIDE
À L'USINE DE COULÉE CONTINUE D'ALCATEL

LUDOVIC BRODUSCH
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
DÉCEMBRE 1999



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

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

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

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

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

0-612-57395-8

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MISE EN ŒUVRE D'UNE SONDE
À HYDROGÈNE DANS LE CUIVRE LIQUIDE
À L'USINE DE COULÉE CONTINUE D'ALCATEL

présenté par : BRODUSCH Ludovic

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

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

M. RIGAUD Michel, Ph. D., Président

M. SAVADOGO Oumarou, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. SANCHEZ Carlos, M.Sc.A., membre et codirecteur de recherche

M. AJERSCH Frank, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Carlos Sanchez (codirecteur, Alcatel) et Monsieur Oumarou Savadogo (directeur, École polytechnique de Montréal) pour m'avoir offert l'opportunité de mener à terme un projet de Maîtrise à la fois intéressant, enrichissant et appliqué. Je remercie aussi le groupe Alcatel pour m'avoir financé en totalité, et pour m'avoir donné l'occasion d'acquérir une expérience industrielle au sein d'une usine de production dynamique et compétitive.

J'aimerais ensuite remercier les personnes qui m'ont aidé à réaliser le projet au sein de l'usine de coulée continue d'Alcatel. Je pense particulièrement à André Leclair et Jacques Parent pour la mise au point du support de la sonde. Un énorme merci à Jacques Blais pour son éternel enthousiasme et son support technique de tous les jours. Pour la partie instrumentation, je remercie Alain Houde, Jean François Richard et Pierre Saint-Germain pour m'avoir consacré de leur précieux temps. Enfin je voudrais remercier les opérateurs du four et de la coulée pour leur aide et leur coopération, ainsi que tout le personnel d'Alcatel qui m'a permis de faire avancer ce projet.

Je souhaiterais remercier également toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, à faire progresser mes travaux, qui s'y sont intéressés ou qui, comme vous, lecteur, parcourez aujourd'hui ce mémoire.

Finalement, je tiens à adresser un dernier remerciement à la personne qui m'est la plus chère, et sans qui ce mémoire ne serait pas ce qu'il est, ma conjointe Stéphanie. Merci pour ta compréhension et ton soutien sans faille.

RÉSUMÉ

Le procédé industriel de coulée continue de fil machine de cuivre "Hazelett-Krupp" se produit dans un milieu contenant de nombreuses sources d'hydrogène. Cet hydrogène, provenant principalement de la combustion incomplète (conditions réductrices) du gaz naturel dans les différents brûleurs du procédé, est susceptible d'être absorbé par le métal. Il devient alors un contaminant qui risque de provoquer des porosités (gaz emprisonnés au cours du refroidissement) et de rendre le produit final non conforme aux normes de qualité du client. De nombreuses études confirment l'influence de l'hydrogène sur la qualité de barres coulées. L'hydrogène semble être l'origine majeure de la porosité observée dans le fil machine. Il a en effet été constaté qu'un taux d'oxygène inférieur à 150 ppm massiques entraîne l'apparition de porosités excessives. Une sursaturation du bain en hydrogène pourrait expliquer ce phénomène. La mesure continue de la concentration en hydrogène dissout apparaît donc indispensable au bon contrôle du procédé et à l'amélioration de la qualité du produit final.

Le projet présenté, commandité par Alcatel, a consisté à choisir une méthode de mesure de l'hydrogène, à l'installer sur la ligne de production, à valider les résultats et à évaluer l'effet des variables du procédé. Il s'est déroulé dans un contexte industriel où les contraintes à la fois techniques, financières et humaines sont importantes. L'installation a été effectuée dans l'espace restreint du panier répartiteur, où la température atteint entre 1130°C et 1150°C. La sonde a donné des valeurs de concentrations en hydrogène faibles ($0.1 < [H] < 0.4$ ppm massiques). Les mesures, basées sur une technologie électrochimique développée par TYK Corporation (Japon), se sont avérées précises ($\pm 5\%$), sensibles et reproductibles. Le temps de réponse de la sonde est d'environ 20 minutes. Les résultats ont été validés par la théorie et par la littérature. Néanmoins, l'emploi permanent de la sonde s'est avéré limité à cause de sa fragilité, son encombrement et la durée de vie de ses électrodes.

Grâce à ces résultats et à l'observation des autres paramètres du procédé (taux d'oxygène dissout, défauts de surface et porosité, teneur d'hydrogène en excès dans les brûleurs, ...), nous avons amélioré la compréhension du procédé en cours de production. Nous avons montré que le taux d'hydrogène pouvait varier de 0.1 à 0.4 ppm, mais nous n'avons pas réussi à déterminer une seule cause simple à cette dispersion. Néanmoins, il a été démontré que la variation du taux d'hydrogène est toujours inversement proportionnelle à celle de l'oxygène. Elle est aussi influencée de façon notable par un certain nombre de paramètres du procédé ; la température du cuivre liquide, la quantité d'hydrogène dans les brûleurs, la vitesse de coulée et le débit de la lance à air. D'autre part, nous avons confirmé l'effet néfaste de l'hydrogène sur la qualité en observant l'apparition de porosités à bas taux d'oxygène. Une augmentation dramatique de la porosité a été observée pour un taux d'oxygène inférieur à 120 ppm. Ceci correspond à une concentration d'hydrogène de 0.18 ppm. Un certain nombre de paramètres du procédé ont présenté un impact sur la concentration d'hydrogène. Les observations suggèrent certaines recommandations afin de minimiser la porosité. Il faut maintenir le taux d'hydrogène dans les brûleurs inférieurs à 1% et une température du cuivre liquide la plus basse possible. Il est également recommandé de contrôler les brûleurs du caniveau ASARCO qui peuvent constituer une source de saturation en hydrogène.

Mots clés : conduction protonique, cuivre, coulée continue, concentration, hydrogène, perovskite, zirconate de calcium

ABSTRACT

The continuous casting process of copper rod using the “Hazelett-Krupp” process takes place in an environment containing numerous hydrogen sources. This hydrogen, generally produced by the incomplete combustion (reducing conditions) of natural gas in the different burners of the process is absorbed by the metal. It then becomes an impurity causing an increase in porosity due to gas entrapment during solidification. This can lead to unsatisfactory product quality. A number of studies have confirmed the effect of hydrogen in cast bar quality. Hydrogen is suspected of being one of the major causes of porosity observed in copper rod. Indeed, it has been noted that an oxygen content lower than 150 weight ppm caused excessive porosity. It is supposed that hydrogen saturation in liquid copper could explain this phenomena. Using continuous measurement of hydrogen content in the melt appears to be an interesting way of optimising the process and improving rod quality.

This project, sponsored by Alcatel, consisted of choosing an appropriate probe, installing it on the production line, validating the results and evaluating the effect of process variables. The study was completed in an industrial context where technical, financial and human stresses were important. The experimental installation was set up in the restricted area of the tundish where temperatures reached 1130°C to 1150°C. The said probe gave low hydrogen concentration values (0.1 to 0.4 weight ppm). The measuring probe, based on the electrochemical principle of a galvanic cell, were obtain from TYK Corporation (Japan). Measurements were accurate ($\pm 5\%$), sensitive and reproducible. Response time was good (20 min.) and results were validated to theory and literature. Nevertheless, the permanent use of the probe was limited by its brittleness, its bulk and its short electrode lifetime.

Using measurement results and observations of process parameters (dissolved oxygen content, surface defects, hydrogen content in burners, ...), we were able to

increase our understanding of the process in production conditions. We showed that the hydrogen content could reach values from 0.1 ppm to 0.4 ppm, but we were not able to entirely explain this variation. Nevertheless, we demonstrated that hydrogen content varied inversely to the oxygen content. It was also influenced by several process parameters; temperature of the melt, hydrogen content in burners, casting speed and air lance flow rate. We also confirmed the harmful effect of hydrogen on quality by observing an increase in porosity at low oxygen content. A dramatic increase in porosity was observed when the oxygen content was adjusted below 120 ppm. This corresponded to a hydrogen content of 0.18 ppm. A number of process variables were shown to influence dissolved hydrogen content. This observations suggested a number of recommendations to minimise porosity, namely: maintain burners at less than 1% free hydrogen, maintain the liquid copper temperature as low as possible, and control free hydrogen in the burners of the ASARCO launder.

Key words : protonic conduction, copper, continuous casting, determination, hydrogen, perovskite, calcium Zirconate

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES ANNEXES	XXIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXIV
AVANT-PROPOS	XXVII
 CHAPITRE I INTRODUCTION.....	 1
 CHAPITRE II CONTEXTE ET OBJECTIFS DU PROJET	 3
II.1 PRÉSENTATION DE L'USINE D'ALCATEL.....	3
II.1.1 Les clients d'Alcatel.....	3
II.1.2 Les fournisseurs d'Alcatel	4
II.2 LE PROCÉDÉ DE COULÉE CONTINUE HAZELETT-KRUPP	4
II.2.1 Description du procédé HAZELETT-KRUPP	4
II.2.2 Le contrôle du procédé	8
II.2.3 Le contrôle de la qualité du produit	8
II.3 OBJECTIFS DU PROJET	9
 CHAPITRE III REVUE DE LITTÉRATURE	 11
III.1 ÉTUDE DE LA POROSITÉ EN RELATION AVEC LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LE CUIVRE LIQUIDE 11	
III.1.1 Influence de l'hydrogène gazeux	12
III.1.1.1 Dissolution de l'hydrogène gazeux	12
III.1.1.2 Effet de l'hydrogène dissout sur la porosité	13
III.1.2 Équilibre H ₂ O/O/H	16
III.1.2.1 Prévion de la solubilité simultanée de l'oxygène et de l'hydrogène.....	16
III.1.2.2 Hypothèses sur les causes de porosité excessive.....	17

	x
III.1.3 Influence du soufre	19
III.1.4 Influence du carbone	21
III.1.5 Conclusion	23
III.2 CHOIX DE LA MÉTHODE DE MESURE DU TAUX D'HYDROGÈNE	24
III.2.1 Méthode CHAPEL	27
III.2.1.1 Principe de la méthode	27
III.2.1.2 Résultats	27
III.2.1.3 Performances de la méthode CHAPEL	28
III.2.2 Méthode Alscan®	30
III.2.2.1 Description de la méthode Alscan®	30
III.2.2.2 Résultats de la sonde Alscan pour l'aluminium	30
III.2.2.3 Performances de la sonde Realscan® dans le cuivre	34
III.2.3 Méthode HYDRIS	36
III.2.4 Choix de la méthode	37
III.2.5 Avantages de la méthode électrochimique	38
CHAPITRE IV MÉTHODOLOGIE	41
IV.1 MÉTHODE CHOISIE : MESURE ÉLECTROCHIMIQUE	41
IV.1.1 Principe de la méthode	41
IV.1.2 Description de la cellule galvanique	42
IV.1.2.1 Cas d'une conduction purement protonique / cas de l'aluminium	42
IV.1.2.2 Cas d'une conduction mixte/cas du cuivre	46
IV.1.3 Choix de l'électrolyte solide $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	50
IV.1.3.1 Généralités sur les conducteurs protoniques à haute température	51
IV.1.3.2 Approche théorique de la conduction protonique	56
IV.1.3.3 Caractérisation de la conduction protonique dans le zirconate de calcium dopé à l'indium $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	63
IV.1.3.4 Conclusion	72
IV.1.4 Calcul de la concentration en Hydrogène	73
IV.2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	74
IV.2.1 Installation de la sonde	74
IV.2.2 Montage expérimental	76
IV.2.2.1 Le système d'alimentation en gaz de référence	76
IV.2.2.2 Les électrodes et leur support	77
IV.2.2.3 Le câble	80
IV.2.2.4 Le support de la sonde	83
IV.2.2.5 Le système de mesure	83

	xi
IV.2.3 Conditions opératoires	84
IV.2.4 Entretien de la sonde	85
IV.2.5 Paramètres mesurés.....	85
IV.2.5.1 La concentration et l'activité d'oxygène	86
IV.2.5.2 Le nombre de défauts de surface	87
IV.2.5.3 La quantité d'hydrogène dans les brûleurs.....	88
IV.2.5.4 La température du cuivre dans le caniveau Hazelett	88
IV.2.5.5 Débit de la lance oxygène	88
CHAPITRE V RÉSULTATS.....	90
V.1 DURÉE DE VIE DES ÉLECTRODES	90
V.1.1 Électrodes de mesure (Si_3N_4).....	90
V.1.2 Électrode de référence ($\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-y}$).....	91
V.2 MESURE DU COURANT DANS LA SONDE HYDROGÈNE	92
V.3 MESURE DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE LA SONDE HYDROGÈNE	93
V.4 ÉVALUATION DU TAUX D'HYDROGÈNE	96
V.4.1 Distribution du taux d'hydrogène.....	98
V.4.2 Comparaison de l'hydrogène dissout dans le cuivre liquide et solide.....	99
V.4.3 Évolution des concentrations d'hydrogène et d'oxygène	101
V.5 ÉVALUATION DE LA PRESSION D'EAU À L'ÉQUILIBRE DANS LE CANIVEAU HAZELETT	104
V.5.1 Hypothèses de calcul	104
V.5.2 Calcul de la pression d'eau	104
V.6 INFLUENCE DES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ SUR LE TAUX D'HYDROGÈNE	107
V.6.1 Influence de la température.....	107
V.6.2 Influence du taux d'oxygène	109
V.6.3 Effet des brûleurs.....	109
V.6.3.1 Brûleurs du caniveau Hazelett.....	110
V.6.3.2 Brûleurs du four de maintien.....	110
V.6.3.3 Brûleurs du four de fusion ASARCO.....	111
V.6.3.4 Brûleurs du caniveau ASARCO.....	111
V.6.4 Influence de la vitesse de coulée.....	111
V.6.5 Effet de la lance à air	112
V.6.6 Influence du temps de coulée.....	112
V.6.7 Influence du chargement du four de fusion ASARCO.....	114
V.7 RELATION ENTRE LA POROSITÉ ET LE TAUX D'HYDROGÈNE	115
CHAPITRE VI INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION	118

VI.1	VALIDATION DE LA MESURE DE LA CONCENTRATION D'HYDROGÈNE.....	118
VI.1.1	<i>Comparaison avec les valeurs théoriques</i>	118
VI.1.2	<i>Comparaison avec les données de l'industrie (Asarco, Sumitomo)</i>	119
VI.2	CARACTÉRISTIQUES DE LA SONDE HYDROGÈNE	121
VI.2.1	<i>Caractéristiques mécaniques et chimiques</i>	121
VI.2.2	<i>Reproductibilité et sensibilité de la mesure</i>	123
VI.2.3	<i>Temps de réponse</i>	124
VI.2.4	<i>Précision de la mesure</i>	125
VI.2.5	<i>Influence des conditions opératoires</i>	126
VI.2.6	<i>Les limites de l'applicabilité industrielle</i>	127
VI.3	CONTRÔLE DU TAUX D'HYDROGÈNE DANS LE PROCÉDÉ HAZELETT-KRUPP	128
VI.3.1	<i>Taux d'hydrogène optimal</i>	129
VI.3.2	<i>Réduction du taux d'hydrogène</i>	129
VI.3.3	<i>Interprétation de la pression de vapeur d'eau apparente en équilibre dans le caniveau Hazelett</i>	130
VI.4	RECOMMANDATIONS TECHNIQUES POUR L'OPTIMISATION DU PROCÉDÉ.....	134
VI.4.1	<i>Température</i>	134
VI.4.2	<i>Propreté du caniveau Hazelett</i>	134
VI.4.3	<i>Lance à air</i>	134
VI.4.4	<i>Taux d'hydrogène dans les brûleurs</i>	135
VI.4.5	<i>Contrôle des brûleurs du caniveau ASARCO</i>	136
VI.4.6	<i>Rôle des cathodes</i>	136
VI.5	RECOMMANDATIONS SCIENTIFIQUES.....	137
CHAPITRE VII CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....		139
RÉFÉRENCES		141

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau 3-1</u> Composition typique des tiges de cuivre produites.....	11
<u>Tableau 3-2</u> Réactions gaz-cuivre et relation entre le volume de porosité formée en fonction de la teneur en gaz dissout (Eastwood, 1946).....	12
<u>Tableau 3-3</u> Pourcentage de pores contenant des gaz résiduels (Canning, 1989).....	16
<u>Tableau 4-1</u> Facteur pré-exponentiel A_i et énergie d'activation E_i (Équation 4-23) pour différentes espèces conductrices (Kurita, 1995).....	68
<u>Tableau 4-2</u> Conductivité σ_i des porteurs de charge i (protons, ions $O^{\cdot-}$ et trous) et nombre de transport t_H des protons à 1150°C sous 1% H_2 /1% H_2O et sous 10% H_2 /10% H_2O	69
<u>Tableau 4-3</u> Conductivité σ_i des porteurs de charge i (protons, ions $O^{\cdot-}$ et trous) et nombre de transport t_H des protons à 800°C sous 1% H_2 /1% H_2O	70
<u>Tableau 5-1</u> Durée de vie des électrodes de mesure et des électrodes de référence.....	91
<u>Tableau 5-2</u> F.e.m et temps de réponse de la sonde hydrogène mesurées sur l'ensemble des tests.....	94
<u>Tableau 5-3</u> Calcul du facteur Γ pour différents tests.....	103
<u>Tableau 5-4</u> Taux d'hydrogène moyen et chargement typique pour chaque test.....	115

<u>Tableau 6-1</u> Temps de réponse en fonction des essais et temps de réponse moyen.....	125
---	-----

LISTE DES FIGURES

<u>Figure 2.1</u> Schéma simplifié du procédé HAZELETT-KRUPP.....	6
<u>Figure 2-2</u> Étapes principales du procédé HAZELETT-KRUPP.....	7
<u>Figure 3-1</u> Solubilité de l'hydrogène dans le cuivre sous une pression atmosphérique d'hydrogène ($P_{H_2}=101.3 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$) (Talbot, 1975).....	14
<u>Figure 3-2</u> Défauts de surface en fonction de la quantité d'hydrogène dissoute obtenus par (a) ASARCO (Hugens, 1993) et (b) SUMITOMO (Sato, 1997).....	15
<u>Figure 3-3</u> Diagramme d'équilibre $\log P_{O_2}/\log P_{H_2}$ pour différentes valeurs de P_{H_2O} (0.119 atm, 0.28 atm et 0.5 atm) à 1150°C	18
<u>Figure 3-4</u> Variation de la fraction massique d'hydrogène en ppm en fonction de la fraction massique d'oxygène à 1150°C pour différentes pressions partielles d'eau (Talbot, 1975).....	18
<u>Figure 3-5</u> Variation de la fraction massique de carbone en ppm calculée par le logiciel FACT_Win en fonction de la fraction massique d'oxygène pour $P_{CO}=0.1 \text{ atm}$ à 1150°C	20
<u>Figure 3-6</u> Variation de la fraction massique de soufre en ppm calculée par le logiciel FACT_Win en fonction de la fraction massique d'oxygène pour $P_{SO_2} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$. ($T=1150^\circ\text{C}$).....	20
<u>Figure 3-7</u> Variation de la fraction massique de carbone en ppm calculée par le logiciel FACT_Win en fonction de la pression partielle de CH_4 à 1150°C	22

Figure 3-8 Variation de la fraction massique d'hydrogène en ppm calculée par le logiciel FACT_Win en fonction de la fraction massique de carbone à 1150°C.....22

Figure 3-9 Influence du rapport air/gaz dans les brûleurs sur les produits de combustion (Sanchez).....24

Figure 3-10 Diagramme schématique de la technique CHAPEL (Szokefalvi-Nagy, 1994)... ..28

Figure 3-11 Pressions totales (lignes continues) et pressions partielles d'hydrogène (lignes pointillées) déterminées par spectrométrie de masse pour différents bains de cuivre (1150°C) (Szokefalvi-Nagy, 1994).....29

Figure 3-12 Pression totale (ligne continue) et pression partielle d'hydrogène déterminées par spectrométrie de masse (points) et par une cellule au palladium (ligne pointillée) à 1150°C (Szokefalvi-Nagy, 1994).....29

Figure 3-13 Diagramme schématique de la sonde Alscan (Hugens, 1993).....31

Figure 3-14 Comparaison des sondes Alscan© et Telegas (Martin, 1988).....32

Figure 3-15 Modification de la réponse de la sonde Alscan dans l'aluminium après 36 lectures (Martin, 1988).....33

Figure 3-16 Résultats de la sonde Alscan dans des conditions de production d'aluminium commercial entre 680°C et 760°C. Comparaison avec la technique de surfusion sous vide (Ransley, 1957).....33

Figure 3-17 Variation de la concentration massique d'hydrogène en fonction du temps mesurée par la sonde Realscan© : (a) en fonction du chargement de cathodes et (b) en fonction de l'ajustement du taux de H ₂ dans les brûleurs du four de fusion (Hugens, 1998).....	35
Figure 3-18 Influence de la nature du gaz vecteur sur la réponse de la sonde Realscan© (Hugens, 1998).....	36
Figure 3-19 Schéma du principe de la méthode HYDRIS (Annexe D).....	37
Figure 3-20 Concentration d'hydrogène en fonction du temps obtenue par Sumitomo (Sato, 1997).....	40
Figure 4-1 Schéma simplifié de la sonde à hydrogène Nortorp© (Roggen, 1989).....	42
Figure 4-2 Coupe transversale de la sonde NORTORP KYHS-A1 pour l'aluminium (Yajima, 1995).....	45
Figure 4-3 Comparaison de la f.e.m d'une sonde à hydrogène dans l'aluminium liquide donnée expérimentalement et théoriquement (Équations 4-2 et 4-4) à 800°C (Yajima, 1995).....	46
Figure 4-4 Coupe transversale de la sonde à hydrogène et à oxygène mise au point par N. Kurita et auteurs pour le cuivre liquide (Kurita, 1996).....	49
Figure 4-5 Comparaison de la f.e.m expérimentale de la sonde mise au point par N. Kurita et auteurs avec les valeurs données par l'équation de Nernst (Équation 4-2) et l'Équation 4-7 (Kurita, 1996).....	50

Figure 4-6 Conductivités protoniques de quelques conducteurs représentatifs (Colomban, 1992).....	52
Figure 4-7 Conductivités de quelques conducteurs protoniques importants (Fukatsu, 1995).....	53
Figure 4-8 Conductivités de zirconates dopés $\text{CaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ sous atmosphère hydrogénée (Yajima, 1991).....	54
Figure 4-9 Structure cristallographique Perovskite pour des oxydes de formule générique $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ (Matsushita, 1997).....	55
Figure 4-10 Défauts dans le $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ et formation de protons sous différentes atmosphères (Colomban, 1992).....	57
Figure 4-11 Illustration de la migration des protons dans un oxyde de type perovskite (Iwahara, 1993).....	58
Figure 4-12 Circuit équivalent pour le transport des ions oxygène, des protons et des électrons (trous) dans les perovskites de type ABO_3 (Frade, 1995).....	62
Figure 4.13 Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité électrique de $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures pour $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.01$ (Kurita, 1995).....	64
Figure 4.14 Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité électrique de $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures pour $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.01$ (Kurita, 1995).....	65
Figure 4-15 Influence de la pression partielle d'eau sur la conductivité électrique de $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures pour $P_{\text{O}_2}=0.01$ (Kurita, 1995).....	66

Figure 4-16 Influence de pression partielle d'hydrogène sur la conductivité électrique de $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures pour $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.01$ (Kurita, 1995).....	66
Figure 4-17 Domaines de conduction de différents porteurs de charge dans $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sous forme de diagramme $\text{Log}P_{\text{H}_2}/\text{log}P_{\text{O}_2}$ pour $400 \leq T \leq 1200^\circ\text{C}$ (Kurita, 1996).....	71
Figure 4-18 Domaines de conduction de différents porteurs de charge dans $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sous forme de diagramme $\text{Log}P_{\text{H}_2}/\text{log}P_{\text{O}_2}$ pour $T=1200^\circ\text{C}$ (Kurita, 1996).....	72
Figure 4-19 Montage expérimental : (a) sonde (b) tundish (c) Caniveau Hazelett (d) Machine à Couler Hazelett.....	75
Figure 4-20 Montage expérimental (vue de face).....	78
Figure 4-21 Équipement de la sonde à hydrogène.....	79
Figure 4-22 (a) Électrode de référence (b) Électrode de graphite.....	80
Figure 4-23 Schéma simplifié des électrodes consommables de référence et de mesure.....	81
Figure 4-24 Schéma du câble haute température. (a) vue de profil (b) coupe transversale.....	82
Figure 4-25 Schéma simplifié du circuit d'acquisition de données.....	84
Figure 4-26 Emplacements des brûleurs sur la ligne de coulée continue.....	89

Figure 5-1 Courant mesuré en début d'immersion en fonction du temps.....	93
Figure 5-2 Courbe typique de la f.e.m de la sonde à hydrogène (essai 3).....	95
Figure 5-3 Concentration d'hydrogène corrigée (Équation 4-10) et non corrigée (Équation 4-27) typique (essai 3).....	97
Figure 5-4 Variation de l'erreur relative Δ en fonction de la température (a) et du taux d'oxygène (b) pour l'essai 4.....	98
Figure 5-5 Distribution de la concentration d'hydrogène dissoute en fonction du nombre de résultats obtenus.....	99
Figure 5-6 Concentrations d'hydrogène (a) et d'oxygène (b) obtenues dans le cuivre liquide et dans des échantillons solides.....	101
Figure 5-7 Comparaison entre les concentrations d'hydrogène et d'oxygène obtenues pour les essais 4 et 5, et les valeurs théoriques prévues à 1150°C.....	102
Figure 5-8 Comparaison entre les concentrations d'hydrogène et d'oxygène obtenues pour les essais 4 et 5, et les valeurs théoriques prévues à 1150°C.....	103
Figure 5-9 Évolution de la pression de vapeur d'eau en fonction du temps pour l'essai 15.....	106
Figure 5-10 Évolution de la pression de vapeur d'eau en fonction du temps pour l'essai 15.....	106

Figure 5-11 Évolution de la solubilité théorique et de la concentration mesurée expérimentalement en fonction de la température.....108

Figure 5-12 Évolution de la concentration d'hydrogène mesurée expérimentalement et de la température en fonction du temps pour l'essai 9.....108

Figure 5-13 Évolution de la concentration d'hydrogène moyen mesurée expérimentalement en fonction du taux d'oxygène moyen.....109

Figure 5-14 Variation du taux de cuivre et du débit de la lance à air en fonction du temps.....113

Figure 5-15 Variation du taux d'hydrogène en fonction du temps de coulée.....113

Figure 5-16 Évolution du nombre de défauts de surface B par minute dans le fil produit par Alcatel et de la quantité d'hydrogène dissoute.....117

Figure 5-17 Influence du taux d'hydrogène sur le nombre de défauts B par minutes dans le fil produit par Alcatel.....117

Figure 6-1 Variation de la fraction massique d'oxygène et d'hydrogène en fonction du temps et du ratio air/gaz mesurée par Sumitomo (Sato, 1997).....120

Figure 6-2 Pression de vapeur d'eau à l'équilibre dans le caniveau Hazelett pour différents tests.....131

Figure 6-3 Évolution de la concentration d'hydrogène dissout en fonction de la pression de vapeur d'eau apparente.....132

Figure 6-4 Pressions de vapeur d'eau à l'équilibre calculée par Sumitomo reportées en fonction du temps (a) et sur un diagramme $\text{LogP}_{\text{O}_2}/\text{LogP}_{\text{H}_2}$ (b) (Sato, 1997).....	133
--	-----

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A	LISTE ET COUTS DE L'EQUIPEMENT.....	147
ANNEXE B	RÉSULTATS DES MESURES DE LA F.E.M DE LA SONDE HYDROGÈNE.....	149
ANNEXE C	RÉSULTATS DE LA MESURE SIMULTANÉE DE LA CONCENTRATION D'OXYGÈNE ET D'HYDROGÈNE	157
ANNEXE D	COMPARAISON DE L'ÉVOLUTION DES FRACTIONS MASSIQUES D'HYDROGÈNE ET D'OXYGÈNE PAR RAPPORT AUX VALEURS THÉORIQUES PRÉVUES À 1150°C	166
ANNEXE E	ÉVALUATION DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU À L'ÉQUILIBRE DANS LE CANIVEAU HAZELETT	169
ANNEXE F	CALCUL DE LA PRÉCISION DE LA MESURE DU TAUX D'HYDROGÈNE DISSOUT	183

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

1. Constantes

F :	constante de Fraday (96480 C/mol)
k :	constante de Boltzmann ($1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
R :	constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K)

2. Pressions

P_{CH_4} :	pression partielle de dioxyde de méthane en équilibre avec le cuivre liquide
P_{CO} :	pression partielle de monoxyde de carbone en équilibre avec le cuivre liquide
P_{CO_2} :	pression partielle de dioxyde de carbone en équilibre avec le cuivre liquide
P_{H_2} :	pression d'hydrogène en équilibre avec le cuivre liquide
P_{H_2O} :	pression de vapeur d'eau en équilibre avec le cuivre liquide
P_{H_2ref} :	pression d'hydrogène de référence dans le sonde H_2
P_{H_2S} :	pression partielle de H_2S en équilibre avec le cuivre liquide
P_{O_2} :	pression d'oxygène en équilibre avec le cuivre liquide
P_{O_2ref} :	pression d'oxygène de référence dans le sonde O_2
P_{S_2} :	pression partielle de soufre en équilibre avec le cuivre liquide
P_{SO_2} :	pression partielle de dioxyde de soufre en équilibre avec le cuivre liquide

3. Unités de mesure

Ω :	ohm
atm :	atmosphère
$cm^3/100g$:	0.89 ppm

kPa :	$9.87 \cdot 10^{-3}$ atmosphère
mV :	millivolt
Pa :	pascal
ppm :	partie par million
psi :	0.068 atmosphère
s :	seconde
S :	siemens
t :	tonne

4. Abréviations

ASTM :	American Society for Testing and Materials
f.e.m :	force électromotrice
M.A.C :	machine à couler
Sol. Liq. :	solution liquide

5. Variables

δ :	défaut d'oxygène dans $\text{Ca Zr}_{0.9} \text{In}_{0.1} \text{O}_{3-\delta}$
Δ :	variation relative de [H] entre la valeur calculée avec et sans correction
σ :	conductivité électrique totale
Γ :	variation relative de [H] et de [O]
[C] :	fraction massique de carbone dissout dans le cuivre liquide
μ_{H} :	potentiel protonique
σ_{H} :	conductivité protonique
[H] :	fraction massique d'hydrogène dissout dans le cuivre
σ_{H}^0 :	conductivité protonique sous une atmosphère de H_2
[M'] :	concentration de dopant
μ_{O} :	potentiel ionique
σ_{O} :	conductivité ionique

$[O]$:	fraction massique d'oxygène dissout dans le cuivre
$[S]$:	fraction massique de soufre dissout dans le cuivre liquide
$[H^{\bullet}]$:	concentration de protons (conduction protonique)
$[h^{\bullet}]$:	concentration de trous (conduction électronique)
$[V_O^{\bullet\bullet}]$:	concentration de lacune d'oxygène (conduction ionique)
B_i :	mobilité de l'espèce i
E :	f.e.m de la sonde H_2
E_i :	énergie d'activation pour la conduction de l'espèce i
E_O :	f.e.m de la sonde O_2
f_1 :	facteur de correction du à la conduction ionique
f_2 :	facteur de correction du à la conduction ionique
i :	espèce de transporteur de charge (i = proton, électron ou ion)
K :	constante de vaporisation de la vapeur d'eau
K_1 :	constante de solubilité de l'hydrogène dans le cuivre liquide
K_{CO} :	constante de formation de CO
K_{CO_2} :	constante de formation de CO_2
K_{H_2S} :	constante de formation de H_2S
K_{S_2} :	constante de formation de S_2
K_{SO_2} :	constante de formation de SO_2
t_H :	nombre de transport protonique
t_O :	nombre de transport ionique

AVANT-PROPOS

Le contrôle de la solubilité des gaz dans les métaux liquides est une pratique maintenant courante dans l'industrie métallurgique. Dans la plupart des industries ayant recours à la solidification des métaux, un contrôle de l'oxygène en continu est réalisé grâce à des sondes électrochimiques. Ce contrôle est souvent effectué afin de prévenir, par exemple, la réoxydation des métaux. Concernant le contrôle du taux d'hydrogène, les moyens de mesure sont beaucoup plus coûteux à cause des faibles teneurs en hydrogène impliquées (0.1 à 2 ppm). Dans le domaine de l'aluminium et de l'acier, ce contrôle est parfois réalisé de façon systématique afin de minimiser l'apparition de porosités au refroidissement. Dans l'industrie du cuivre, cette préoccupation est apparue vers le début des années 90.

Dans l'industrie particulière de la fabrication de fils machine de cuivre, la littérature rapporte une relation directe entre la quantité d'hydrogène dissoute dans le cuivre liquide et la porosité formée dans les barres coulées. Actuellement, il existe seulement deux technologies permettant de mesurer, de façon continue, le taux d'hydrogène dans des conditions de production. La première technologie est détenue par la compagnie ASARCO. Elle est présentement inabordable d'un point de vue économique. La seconde, dite méthode électrochimique, est commercialisée par la compagnie japonaise TYK à un coût raisonnable. Bien qu'un instrument de mesure soit disponible sur le marché, cette technologie n'a pas encore fait preuve de son applicabilité industrielle.

L'étude présentée dans ce mémoire a été financée entièrement par ALCATEL et s'inscrit dans une politique d'amélioration de la qualité. Ce rapport expose la mise au point de la mesure du taux d'hydrogène à l'aide d'électrodes achetées à TYK. Il décrit, en particulier, l'ensemble du protocole expérimental et les résultats obtenus. L'importance

du contrôle de l'hydrogène, ainsi que l'influence de certains paramètres du procédé y sont confirmés.

CHAPITRE I INTRODUCTION

Le procédé industriel de coulée continue de fil machine de cuivre “HAZELETT-KRUPP” se produit dans un milieu contenant différentes sources d’hydrogène. La première source d’hydrogène provient des composés organiques contenus dans les cathodes. Elle est indépendante du procédé de coulée et inhérente au procédé de fabrication des cathodes. La seconde source, qui nous intéresse, provient de la combustion incomplète (conditions réductrices) du gaz naturel dans les différents brûleurs du procédé. L’hydrogène ainsi produit est susceptible d’être absorbé par le métal. Il devient alors un contaminant qui risque de provoquer des porosités (gaz emprisonnés au cours du refroidissement) et de rendre le produit final non conforme aux normes de qualité du client. De nombreuses études confirment l’influence majeure de l’hydrogène pour des teneurs supérieures à 0.1 ppm massiques. L’hydrogène semble être à l’origine de nombreuses porosités observées dans le fil produit par Alcatel (Montréal Est, Québec). Il a en effet été constaté qu’un taux d’oxygène inférieur à 150 ppm massiques entraîne l’apparition excessive de défauts de surface. Une sursaturation du bain en hydrogène, associée à une basse teneur en oxygène, pourrait expliquer ce phénomène. La mesure continue de la concentration en hydrogène dissout apparaît donc indispensable au bon contrôle du procédé.

Mon projet de maîtrise, commandité par Alcatel, a donc consisté à mettre au point une sonde à hydrogène sur la ligne de production de l’usine. Il s’est déroulé dans un contexte industriel où les contraintes à la fois techniques, financières et humaines sont importantes. L’installation doit en effet s’effectuer dans un espace restreint où la température est très élevée (1130-1150°C). La sonde doit être capable de donner des valeurs de concentrations en hydrogène faibles ($0.1 < [H] < 0.4$ ppm massiques). Les mesures doivent être suffisamment précises et reproductibles afin d’être exploitables. D’autre part, le coût de la sonde doit être minimisé et elle ne doit pas interférer avec le travail des opérateurs de production.

Grâce à ces résultats, nous tenterons de relier entre eux certains paramètres du procédé ; la température du cuivre, le taux d'oxygène dissout, les défauts de surface (dont les porosités) et la nature de l'atmosphère dans le brûleur du caniveau Hazelett (teneur d'hydrogène en excès dans les brûleurs).

Dans ce rapport, le contexte industriel et les objectifs de mon projet sont présentés. Une revue de littérature rappelle les réactions chimiques impliquées dans l'équilibre cuivre liquide / atmosphère afin de comprendre le rôle des espèces solubles (hydrogène, oxygène, soufre, carbone) dans la formation de porosités lors de la solidification. L'effet particulier de l'hydrogène dissout est mis en évidence. Cette revue dresse ensuite le panorama des méthodes de mesure de l'hydrogène, en continu, dans le cuivre liquide. Les avantages et les inconvénients de chaque technique montrent que la méthode basée sur une cellule galvanique (mesure électrochimique), développée par TYK Corporation (Japon), est la plus adaptée. Un chapitre consacré à la méthodologie du projet aborde ensuite tous les aspects théoriques de cette méthode (calculs, choix de l'électrolyte, ...). Il décrit aussi l'ensemble du protocole expérimental mis en oeuvre. Les résultats des 17 tests sont alors exposés et interprétés afin de valider la mesure et de déterminer les caractéristiques intrinsèques de la sonde. L'influence des paramètres de production sur le taux d'hydrogène est mis en évidence. Des recommandations sont finalement proposées pour réduire la quantité d'hydrogène dissoute et optimiser le procédé en minimisant la porosité

CHAPITRE II CONTEXTE ET OBJECTIFS DU PROJET

Afin de situer mon projet de Maîtrise dans son contexte industriel, j'ai décrit en grandes lignes l'usine de production de tiges de cuivre d'Alcatel. J'ai aussi résumé les différentes étapes du procédé de coulée continue HAZELETT-KRUPP en portant une attention particulière aux critères de contrôle de la qualité. J'aborderais brièvement les méthodes de contrôle employées à l'heure actuelle afin de montrer l'intérêt de la mise au point d'une sonde à hydrogène.

II.1 PRESENTATION DE L'USINE D'ALCATEL

L'usine de coulée continue d'Alcatel, située à Montréal-Est, fabrique depuis 67 ans des produits laminés de cuivre. Jusque en 1982, la production concernait seulement des barres. Depuis l'installation du laminoir allemand Krupp en 1982, l'usine produit des tiges de cuivre de haute qualité (99.9%) de diamètre 8 mm et 10 mm par le procédé HAZELETT-KRUPP. Ce procédé de coulée, tout comme le procédé SOUTHWIRE (Biswas, 1976), permet d'atteindre des débits élevés (au delà de 44 tonnes/heure soit 220 000 tonnes/années) tout en maintenant une très bonne qualité. Le Tableau 3-1 montre la composition typique du fil produit. Ces valeurs sont bien inférieures à la norme ASTM B49.

II.1.1 Les clients d'Alcatel

Les clients d'Alcatel sont des fabricants de câbles électriques comme des câbles de puissance, des fils de transmission de données, de fil émaillé ou encore de fil bobinage. Avec l'apparition dans les années 90 de machine de tréfilage multifil (pouvant aller jusqu'à 22 fils étirés simultanément), les clients sont devenus de plus en plus exigeant quant à la qualité du cuivre qu'ils utilisent. Leurs nouveaux procédés demandent à Alcatel de fournir du fil très pur (>99.9%) contenant peu d'impuretés chimiques (inclusions) et de porosité, et présentant une qualité de surface sans défaut ni oxydation.

Les porosités, les inclusions métalliques (Fe, Mn) et les particules d'oxydes jouent en effet un rôle majeur dans les phénomènes de cassures lors du tréfilage. D'autre part, les impuretés chimiques tendent à dégrader les propriétés mécaniques (élongation avant rupture, étirabilité, température de recuit) et électriques (résistivité).

II.1.2 Les fournisseurs d'Alcatel

Le cuivre utilisé par Alcatel est livré par plusieurs fournisseurs qui sont; CCR Noranda (dont l'usine de raffinage est située à proximité), Inco, Falconbridge et White Pine. Le cuivre est reçu sous forme de cathodes, planes ou ondulées, élaborées par électro-raffinage. Ces cathodes sont très pures (99.9%), mais elles contiennent certaines impuretés inhérentes au procédé de fabrication. Généralement, elles contiennent environ 50 ppm d'oxygène et 2 à 3 ppm de soufre. Elles peuvent aussi contenir une quantité variable (2-3 ppm) d'hydrogène sous forme de composés organiques (colles, graisses, ...). Elles contiennent également quelques ppm massiques d'impuretés métalliques (Pb, Ni, Fe, Ag, ...) dont certaines peuvent avoir des effets dramatiques. Le bismuth, par exemple, diminue considérablement les propriétés d'étirage.

II.2 LE PROCÉDÉ DE COULÉE CONTINUE HAZELETT-KRUPP

Le procédé de coulée continue HAZELETT-KRUPP utilise un four ASARCO, une machine de coulée HAZELETT et un laminoir KRUPP. La Figure 2-1 schématise l'ensemble du procédé.

II.2.1 Description du procédé HAZELETT-KRUPP

Le procédé est composé de 4 étapes principales (Figure 2-2) (Dompas, 1981):

- La fusion des cathodes de cuivre : les cathodes sont fondues dans le four ASARCO d'une capacité de 50 tonnes/heure . Ce four fonctionne au gaz naturel (CH_4 principalement) et présente l'avantage d'avoir peu d'inertie

thermique. Le cuivre suit d'abord le caniveau ASARCO jusqu'à la boîte de scorie. Cette boîte permet d'éliminer le surplus de laitier en surface du bain. Le cuivre est ensuite acheminé dans le four de maintien qui constitue un réservoir de 20 tonnes. Il suit ensuite le caniveau HAZELETT jusqu'au panier répartiteur (panier répartiteur). Tout au long de cette étape, l'atmosphère au dessus du cuivre est maintenue réductrice. C'est une condition importante afin d'éviter la réoxydation du cuivre et l'oxydation des matériaux réfractaires en carbure de silicium. Pour que l'atmosphère soit réductrice, un léger excès de gaz naturel dans les brûleurs est imposé.

- La coulée : après avoir été filtré en passant dans le panier répartiteur, le cuivre est coulé dans la machine à coulée HAZELETT d'où il sort sous la forme d'une barre. Cette barre est solide en surface, mais son cœur reste visqueux.
- Le laminage : la barre de cuivre est ensuite laminée à chaud en passant dans une succession de 14 rouleaux de diamètres décroissants. À la sortie du laminoir KRUPP, le fil a ses dimensions finales (8 mm ou 10 mm). À ce stade, la composition et la microstructure du cuivre sont figées.
- Le décapage : grâce à des guides, le fil est mis sous forme d'une spirale plate et est acheminé vers la cuve de décapage par un tapis roulant. Il est d'abord décapé à l'acide sulfurique, puis rincé par de puissants jets d'eau. Il est ensuite nettoyé par une solution savonneuse avant d'être stocké sur palettes sous forme de bobines pesant de 2.8 à 4.5 tonnes.

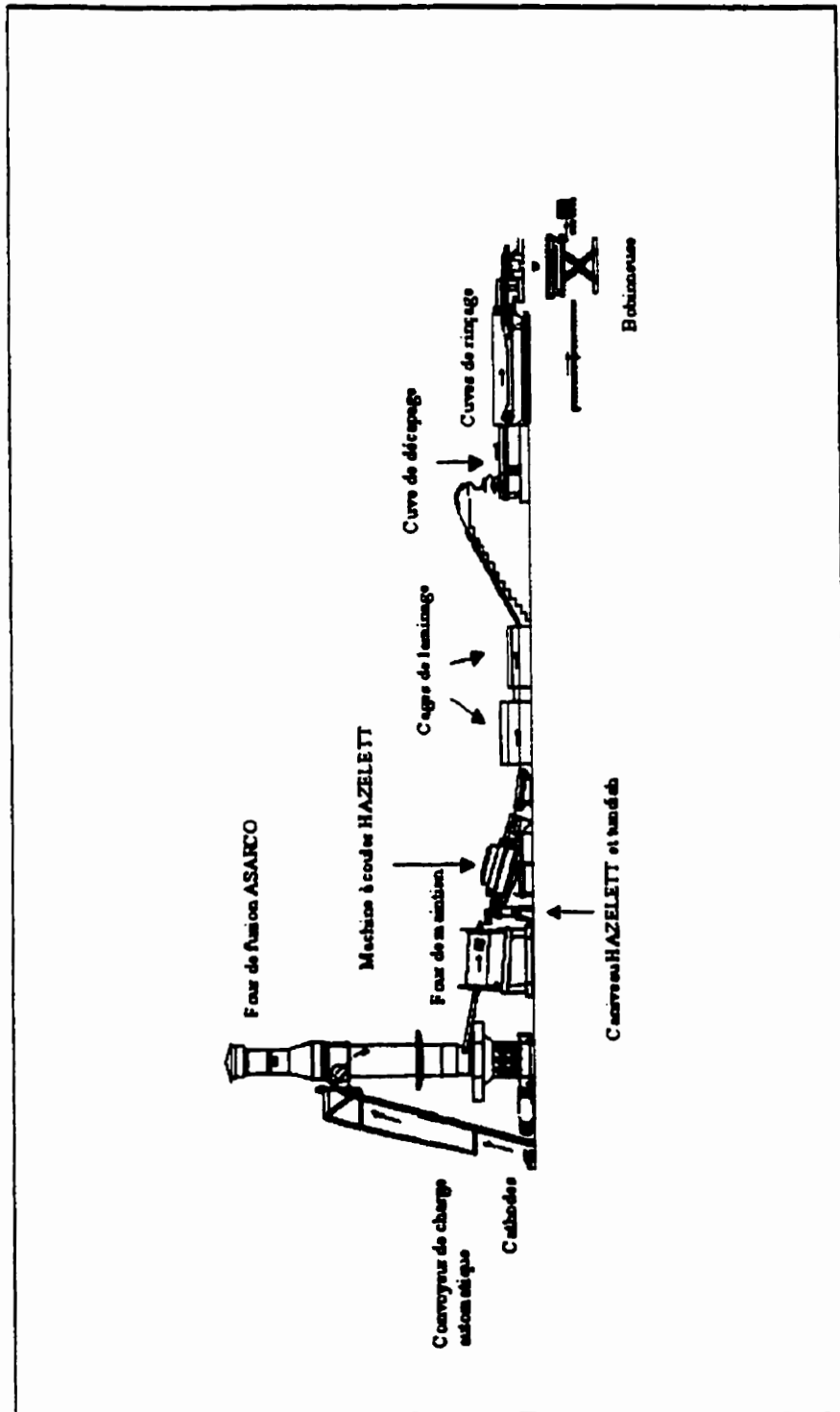


Figure 2-1 Schéma simplifié du procédé HAZELETT-KRUPP

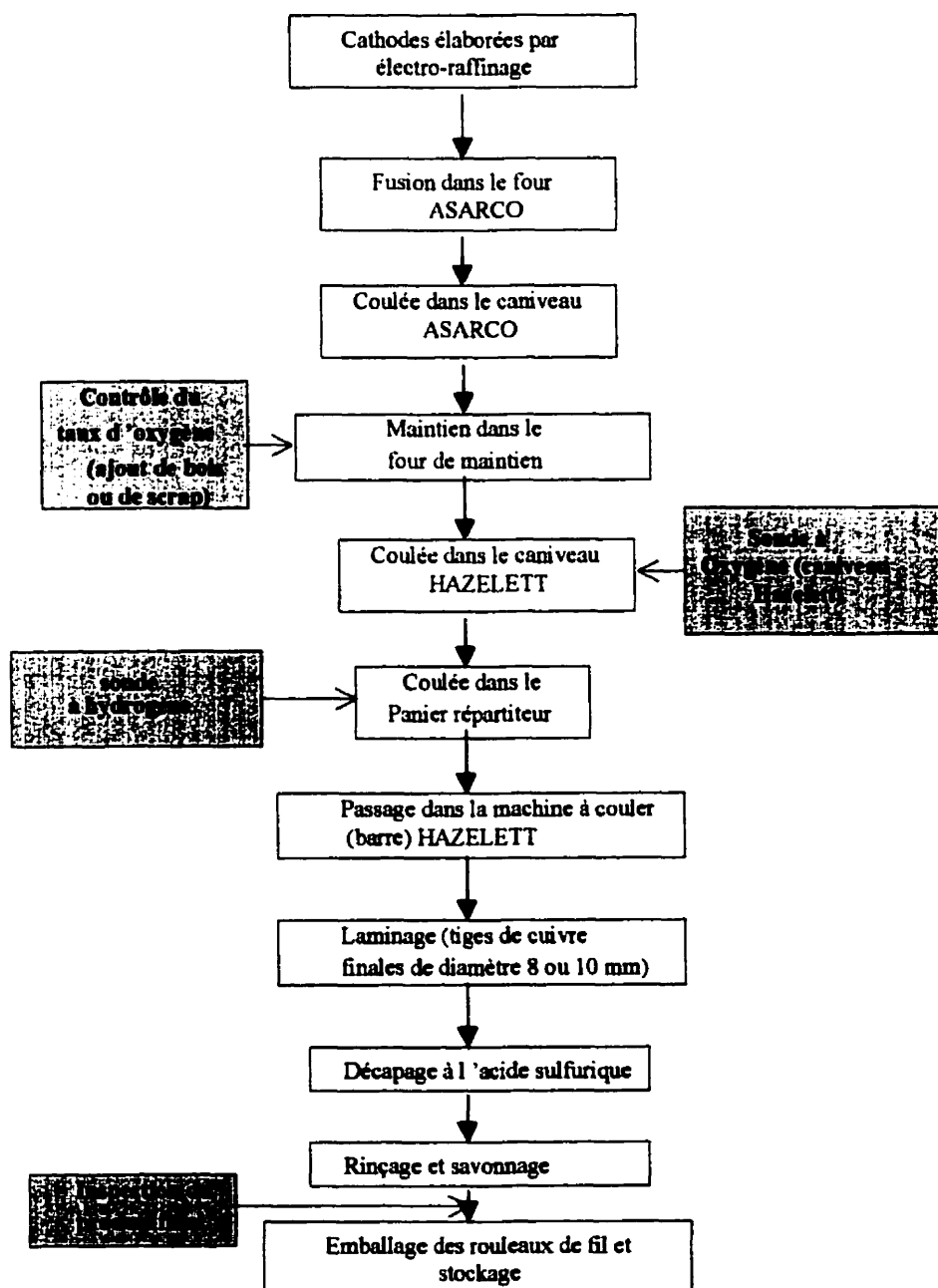


Figure 2-2 Étapes principales du procédé HAZELETT-KRUPP

Le procédé de fabrication étant complexe à cause du nombre importants de paramètres, il est important de pouvoir contrôler celui-ci en permanence. Le contrôle se situe donc à deux niveaux ; le contrôle du procédé de coulée et le contrôle du fil produit.

II.2.2 Le contrôle du procédé

Un contrôle avancé du procédé est réalisé grâce au logiciel FACTORY LINK. Celui-ci permet de centraliser sur une même station les données reçues par l'automate central. Les principaux paramètres suivis en cours de fabrication sont :

- La température du cuivre liquide avant la coulée (caniveau Hazelett).
- La composition des gaz brûlés (taux d'hydrogène et de monoxyde de carbone en particulier) dans les brûleurs.
- Le taux d'oxygène dissout ($150 \text{ ppm} < [\text{O}] < 250 \text{ ppm}$).
- Le niveau de cuivre dans le panier répartiteur et dans la machine à couler.
- La température de la barre après la machine à couler.
- La vitesse des rouleaux de laminage (courant et vitesse des moteurs).

Grâce à toutes ces données, il est possible de suivre le procédé en continu. Il est ainsi possible de détecter les sources de problèmes quand la qualité n'est pas atteinte ou encore de retracer l'influence des opérations effectuées sur la ligne.

II.2.3 Le contrôle de la qualité du produit

Le contrôle de la qualité du fil au sein de l'usine d'Alcatel s'effectue aussi bien en cours de fabrication que sur le produit final.

En cours de fabrication, les paramètres qui font l'objet d'un suivi continu et qui permettent de classer le fil selon sa nuance de qualité sont :

- Le taux d'oxygène dissout ($150 \text{ ppm} < [\text{O}] < 250 \text{ ppm}$)
- Les défauts de surface (porosité ou particules)
- Les défauts ferromagnétiques (inclusions ferreuses ou autres)

Le taux d'oxygène est déterminé par une sonde de type cellule galvanique (sonde Concelox-Cu Electronite) plongée en permanence dans le caniveau Hazelett. Il est ajusté soit par addition de bois ou de déchets de cuivre directement dans le four de maintien (diminution), soit par pulvérisation d'un jet d'air à la sortie du four de maintien (augmentation). Les défauts de surface sont détectés à l'aide d'un défectormètre par courant de Foucault. Cet appareil est constitué d'une bobine dans laquelle passe le fil à grande vitesse. Cet instrument sert également à détecter les particules magnétiques ('Ferromat') traversant le champ magnétique de la bobine.

En fin de ligne, afin de juger de la qualité du produit final, quatre critères principaux sont employés :

- L'apparence du fil : qualité de surface et épaisseur de la couche d'oxydes
- Les propriétés électriques (conductivité électrique)
- Propriétés mécaniques (élongation spirale)
- Composition chimique

II.3 OBJECTIFS DU PROJET

Mon projet s'inscrit dans une politique d'amélioration du contrôle du procédé de coulée continue. Cette politique a pour but d'accroître sans cesse la qualité du fil produit afin de mieux répondre aux exigences des clients. Mon projet consiste à mettre au point une sonde à hydrogène qui sera située au niveau du panier répartiteur, juste avant la machine de coulée. Le but est de mesurer en continu la quantité d'hydrogène dissout juste avant la coulée. La sonde devra être capable de mesurer des valeurs de 0.1 à 0.5 ppm massiques, avec une bonne reproductibilité et une bonne stabilité. Son temps de réponse devra être le plus court possible et sa durée de vie la plus élevée.

Couplée avec la sonde à oxygène Electronite existante, notre sonde à hydrogène sera un outil de contrôle performant afin de comprendre les causes d'apparition de

défauts reliés à la porosité. Elle permettra par exemple de trouver d'éventuelles sources d'hydrogène (brûleurs défectueux) qui auraient tendance à sursaturer le bain.

CHAPITRE III REVUE DE LITTÉRATURE

III.1 ETUDE DE LA POROSITE EN RELATION AVEC LA SOLUBILITE DES GAZ DANS LE CUIVRE LIQUIDE

Une connaissance de la solubilité des gaz dans le cuivre liquide est indispensable pour tenter d'identifier les causes de la porosité. Dans le cas de la coulée continue, le refroidissement est très rapide au contact du laminoir. Le dégazage n'a pas le temps de se produire. Les gaz formés dans le liquide peuvent rester piégés, formant des micro-bulles. Il faut donc connaître quels sont les éléments critiques présents dans le bain.

La composition typique des tiges de cuivre produites par l'usine d'Alcatel Câble figure dans le Tableau 3-1. L'oxygène est l'impureté la plus importante, et il est clair que l'oxygène et l'hydrogène sont les gaz les plus réactifs vis à vis du bain liquide (Eastwood, 1946). Le four ASARCO employé fonctionne au gaz naturel et son atmosphère est riche en vapeur d'eau. L'hydrogène et l'oxygène vont donc avoir tendance à se dissoudre simultanément.

Deux autres gaz peuvent rentrer en jeu dans les réactions gaz-cuivre ; le CO et le SO₂ provenant du carbone et du soufre en solution respectivement. Dans notre cas, ces gaz pourraient avoir une influence sur la porosité. En effet, des analyses chimiques, effectuées sur des fils produits, ont parfois révélées des teneurs en soufre élevées (6 ppm). Par contre, la teneur en carbone reste inconnue.

	Ag ppm	As ppm	Bi ppm	Fe ppm	Ni ppm	O ppm	Pb ppm	S ppm	Sb ppm	Se ppm	Sn ppm	Te ppm
Tiges	16	0.4	0.15	<1	1.5	200	0.5	3	0.5	0.3	<0.2	0.2
Astm B49	25	5	1.0	10	10	-	5	15	4	2	5	2

Tableau 3-1 Composition typique des tiges de cuivre produites

par Alcatel Câble comparée à la norme ASTM B49

Le Tableau 3-2 résume les réactions gaz-cuivre qui peuvent intervenir dans notre procédé.

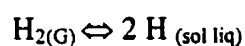
Métal de base	Réaction	Quantité requise pour réagir et produire 1% de porosité	
		% poids (ppm)	% volumique relatif à la température de solidification
Alliage de cuivre	$2\text{H}(\text{sol. liq.}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{gas})$	0.022 H_2	1% H_2
Alliage de cuivre	$2\text{H}(\text{sol. liq.}) \rightleftharpoons \text{O}(\text{sol. liq.}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{gas})$	0.022 H_2 0.173 O_2	1% H_2O
Alliage de cuivre	$\text{C}(\text{sol. liq.}) \rightleftharpoons \text{O}(\text{sol. liq.}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{gas})$	0.130 C 0.173 O_2	1% CO
Alliage de cuivre	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{sol. liq.}) \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{sol. liq.}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{gas}) \rightleftharpoons 6\text{Cu}$	0.346 S 0.346 O_2	1% SO_2

Tableau 3-2 Réactions gaz-cuivre et relation entre le volume de porosité formée en fonction de la teneur en gaz dissout (Eastwood, 1946)

III.1.1 Influence de l'hydrogène gazeux

III.1.1.1 Dissolution de l'hydrogène gazeux

La dissolution de l'hydrogène diatomique H_2 présent au dessus du bain se fait selon la réaction :



Équation 3-1

La constante d'équilibre associée à cette réaction, aussi nommée constante de solubilité, vaut :

$$K_1(T) = \frac{[\text{H}]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

D'où

$$[H] = K_1 * \sqrt{P_{H_2}}$$

Équation 3-2

L'Équation 3-2 est la loi de Sievert. Elle permet de calculer la concentration d'hydrogène dissoute $[H]$ connaissant la pression partielle d'hydrogène P_{H_2} au dessus du bain. Pour nos faibles concentrations, cette pression partielle est égale à l'activité d'hydrogène (loi de Henry). Les données expérimentales (Figure 3-1) donnent la valeur de la constante $K_1(T)$ en fonction de la température (Hugens, 1993):

$$\text{Log } [K_1(T)] = - \frac{2200}{T} + 2.376$$

Équation 3-3

Où $K_1(T)$ est exprimée en cm^3 d'hydrogène dissout pour 100g de cuivre (1 ppm massique = $1.12 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ pour 100g de cuivre) et T en Kelvins ($T > 1356\text{K}$). Par exemple, si la température vaut 1423K (1150°C), la constante K_1 vaut alors 5.85 ppm. La valeur de K_1 a été aussi confirmée par le logiciel Fact_win* en utilisant les données thermodynamiques disponibles (Sigworth, 1974).

III.1.1.2 Effet de l'hydrogène dissout sur la porosité

Les compagnies ASARCO et SUMITOMO ont réalisé des études dont les résultats ont été présentés aux conférences HAZELETT-KRUPP en 1993 et 1997. Ces études ont porté sur la mesure de l'hydrogène dans le cuivre, dans des conditions de production. Les mesures ont été effectuées à l'aide des sondes commercialisées sous les noms Realscan (Section 4.2.3) et Nortorp (Chapitre IV). La Figure 3-2 montre la variation du nombre de défauts de surface par bottes produites (mesure effectuée avec un

* Mis au point par le Centre de Recherche en Calculs Thermodynamiques (CRCT-Université de Montréal)

défectomètre à courant de Foucault) en fonction du taux d'hydrogène. Ces résultats montrent que l'hydrogène joue un rôle direct dans la formation de la porosité.

Dans le cas de l'usine de production d'Alcatel, la durée moyenne pour produire une botte de 3 tonnes est d'environ 4 minutes. D'autre part, si on suppose que dix défauts par minute est notre limite de qualité (valeur réaliste par rapport au critères de qualité d'Alcatel), la limite en hydrogène à ne pas dépasser, selon la Figure 3-2 (a), est de 0.34 ppm d'hydrogène.

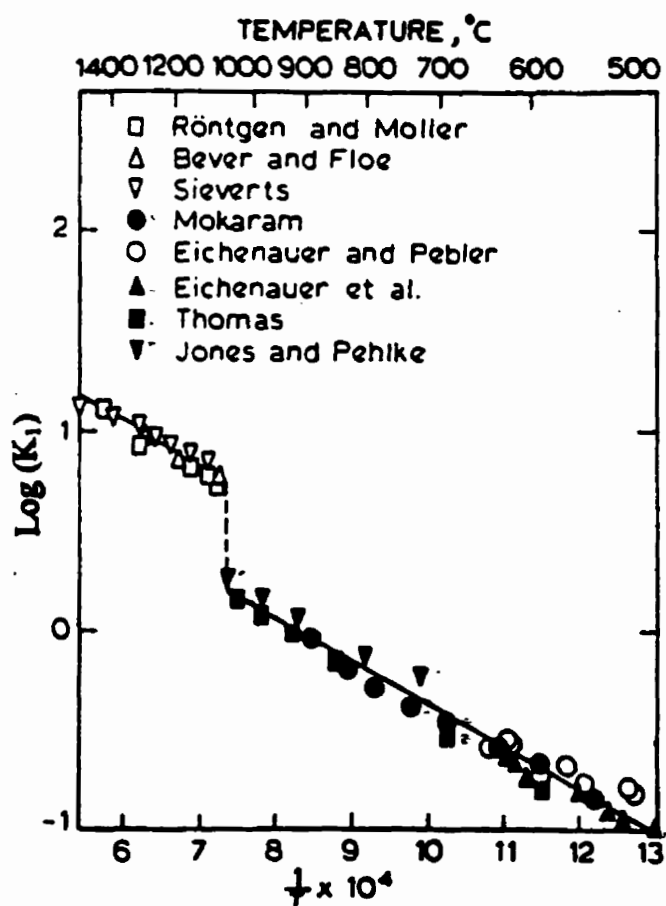
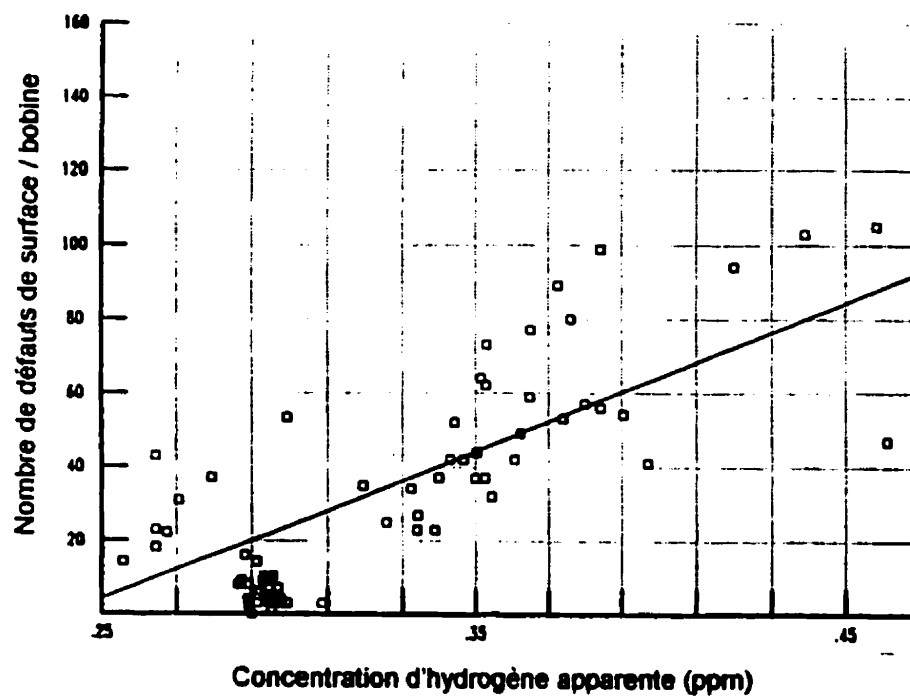
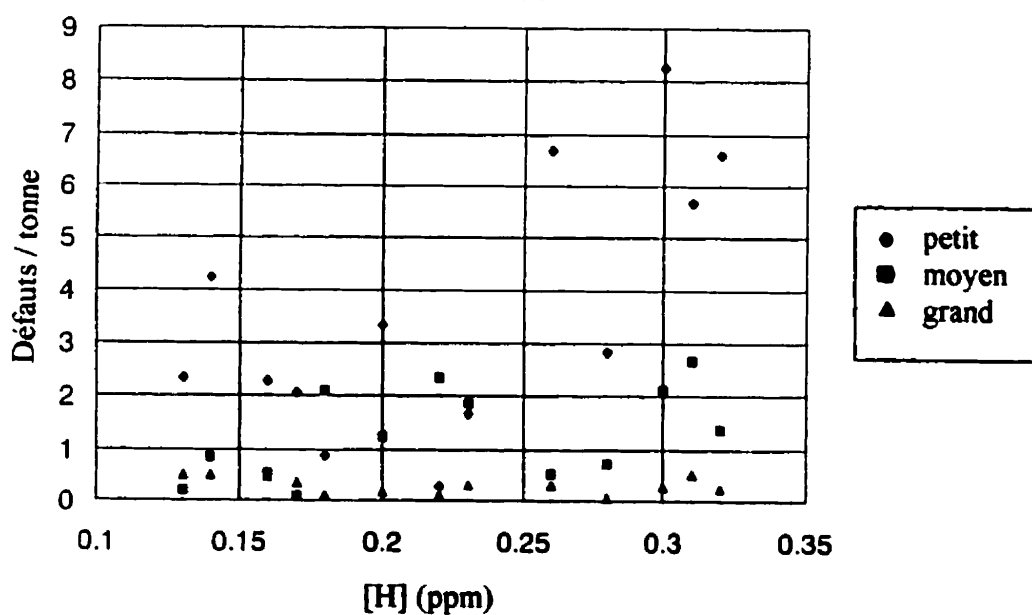


Figure 3-1 Solubilité de l'hydrogène dans le cuivre sous une pression atmosphérique d'hydrogène ($P_{H_2}=101.3 \text{ kPa}=1\text{atm}$) (Talbot, 1975)



(a)



(b)

Figure 3-2 Défauts de surface en fonction de la quantité d'hydrogène dissoute obtenus par (a) ASARCO (Hugens, 1993) et (b) SUMITOMO (Sato, 1997)

III.1.2 Équilibre H₂O/O/H

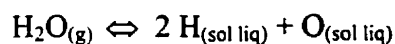
Un rapport des Laboratoires AT&T Bell concernant la porosité dans des barres de cuivre laminées (Canning, 1989) montre que la vapeur d'eau est présente dans seulement 5% des pores (Tableau 3-3). La solubilité mutuelle de l'oxygène et de l'hydrogène peut donc être responsable de la formation de bulles de vapeur d'eau au cours du refroidissement. Dans le cas des données du Tableau 3-3, l'eau a un effet minoritaire.

CO/N ₂	CO ₂	H ₂ O	O ₂ /S	H ₂	Huiles	H ₂ S	SO ₂ /S ₂
98.4 %	98.4 %	4.7 %	70.3 %	62.5 %	76.6 %	29.7 %	26.6 %

Tableau 3-3 Pourcentage de pores contenant des gaz résiduels (Canning, 1989)

III.1.2.1 Prévion de la solubilité simultanée de l'oxygène et de l'hydrogène

L'équilibre entre l'atmosphère du four et le bain de cuivre est régi par l'Équation 3-4 :



Équation 3-4

La constante de la réaction vaut :

$$K(T) = \frac{[\text{O}]^* [\text{H}]^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

D'où

$$[\text{H}] = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} * K}{[\text{O}]}}$$

Équation 3-5

La valeur de la constante K est connue et le logiciel FACT-Win 3.0 nous a permis de tracer le diagramme d'équilibre $H_2/O_2/H_2O$ à 1423K (Figure 3-3). Des résultats expérimentaux ont aussi permis de vérifier la variation de la fraction massique d'hydrogène en fonction de la fraction d'oxygène (Figure 3-4) donnée par l'Équation 3-5. Dans le cas particulier de notre mesure, la pression partielle d'eau est un paramètre important mais sa valeur est inconnue. La teneur en hydrogène ne peut donc pas être calculée simplement. Néanmoins, dans les fours de fusion ASARCO, la pression partielle d'eau en sortie de brûleurs est estimée en moyenne à 28kPa ou 0.276 atm (Philips, 1973), mais nous devons tenir compte des paramètres propres à notre installation (type de four, humidité relative atmosphérique) qui influencent cette valeur. D'après la Figure 3-4 nous devons nous attendre à une teneur en hydrogène de **0.5 à 0.6 ppm** pour une teneur d'oxygène de 200 ppm, ce qui correspond à une activité d'hydrogène d'environ 1% (voir Équations 3-2 et 3-3).

III.1.2.2 Hypothèses sur les causes de porosité excessive

A la lumière de ces considérations, le phénomène de porosité excessive observé à l'usine d'Alcatel pour de faibles teneurs en oxygène (<150ppm) peut éventuellement être expliqué par une sursaturation du bain en hydrogène. Cette sursaturation peut provenir soit du bas taux d'oxygène (à pression de vapeur d'eau constante), soit d'une atmosphère trop riche en eau. En effet, pour une concentration de 200 ppm d'oxygène, la quantité d'hydrogène dissout augmente de 43% (de 0.7 à 1 ppm) si la pression d'eau P_{H_2O} passe de 30700 Pa à 46700 Pa (Figure 3-4).

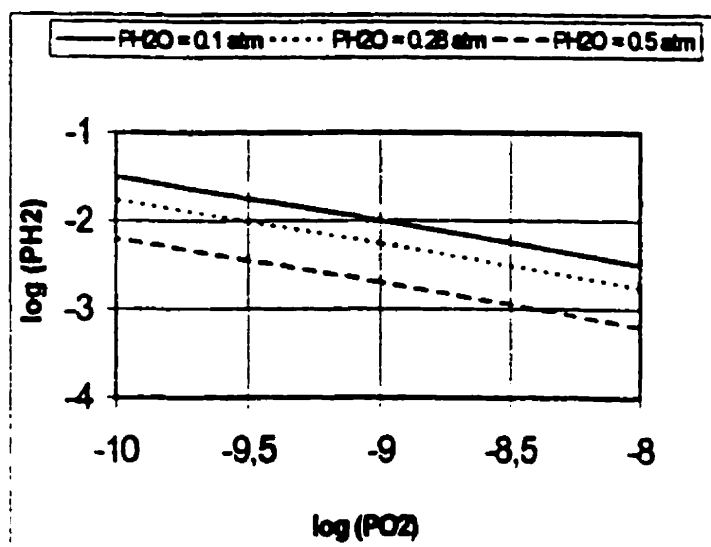


Figure 3-3 Diagramme d'équilibre $\log P_{O_2} / \log P_{H_2}$ pour différentes valeurs de P_{H_2O} (0.119 atm, 0.28 atm et 0.5 atm) à 1150°C

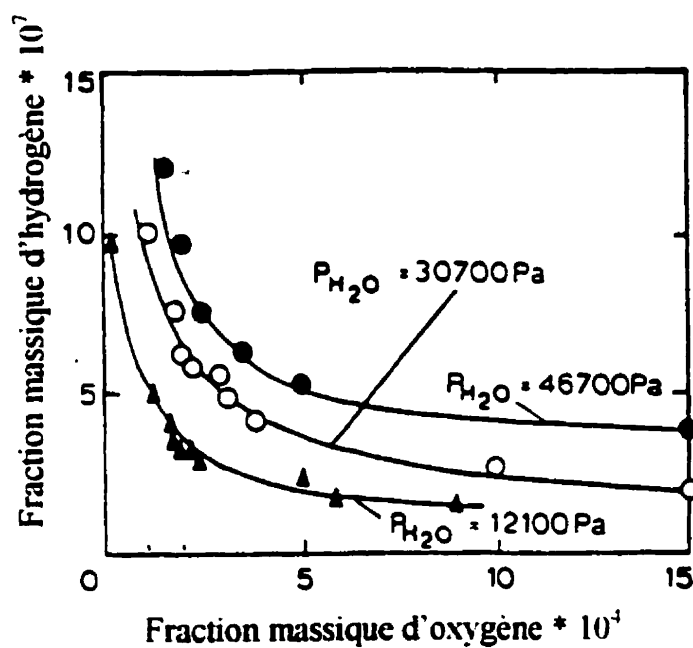
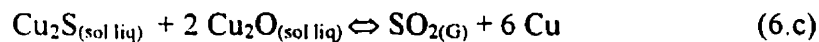
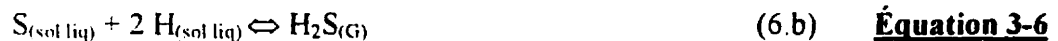


Figure 3-4 Variation de la fraction massique d'hydrogène en ppm en fonction de la fraction massique d'oxygène à 1150°C pour différentes pressions partielles d'eau (Talbot, 1975)

III.1.3 Influence du soufre

Le Tableau 3-3 montre la présence de gaz sulfuriques résiduels sous forme de H_2S , S_2 et SO_2 . Ceci suggère que de faibles teneurs en soufre (Tableau 3-1) suffisent pour provoquer un dégazage au cours du refroidissement. Les cathodes fournies à Alcatel par CCR présentent une teneur en soufre faible, de l'ordre de 2 à 3 ppm, mais certaines analyses chimiques ont révélées des valeurs typiques dans le fil produit allant de 2 à 5 ppm, voire parfois 6 ppm. Nous pouvons donc supposer que les gaz sulfuriques peuvent parfois être impliqués dans la formation de porosité au refroidissement.

Les réactions de formation de ces gaz sont :



Les constantes d'équilibre des Équations 3-6 sont :

$$K_{SO_2}(T) = \frac{P_{SO_2}}{[S] * [O]^2}$$

$$K_{S_2}(T) = \frac{P_{S_2}}{[S]^2}$$

$$K_{H_2S}(T) = \frac{P_{H_2S}}{[S] * [H]^2}$$

Les Équations 3-6 mettent en évidence le rôle important du soufre lorsqu'il est associé à l'oxygène ou à l'hydrogène. Les éléments S, O et H étant moins solubles dans le solide que dans le liquide, les gaz S_2 , H_2S et SO_2 vont donc avoir tendance à se former au refroidissement. Par exemple, concernant la réaction (6.c), nous avons observé l'influence de l'oxygène sur la quantité de soufre dissout à l'aide du logiciel FACT-win

3.0. La Figure 3-5 montre que pour de faibles activités de soufre ($P_{SO_2}=4 \cdot 10^{-6}$ atm), la quantité d'oxygène a beaucoup d'influence ; pour 200 ppm d'oxygène, la solubilité du soufre est 2 ppm, alors qu'elle est de 17 ppm pour 50 ppm d'oxygène. Du soufre en excès pourrait expliquer le phénomène de porosité lors du coulage.

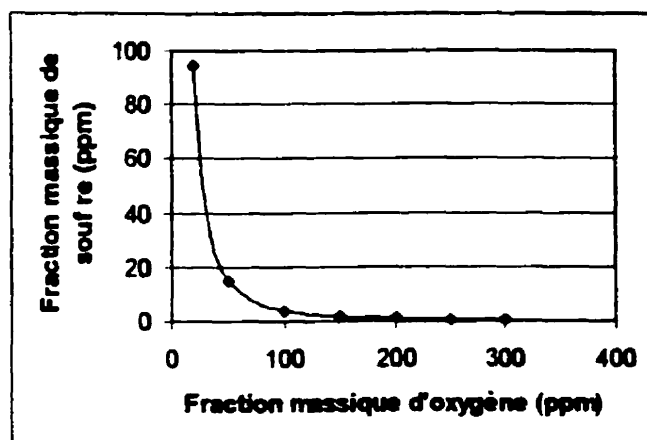


Figure 3-5 Variation de la fraction massique de soufre en ppm calculée par le logiciel FACT_Win en fonction de la fraction massique d'oxygène pour $P_{SO_2}=4 \cdot 10^{-6}$ atm.
($T=1150^{\circ}\text{C}$)

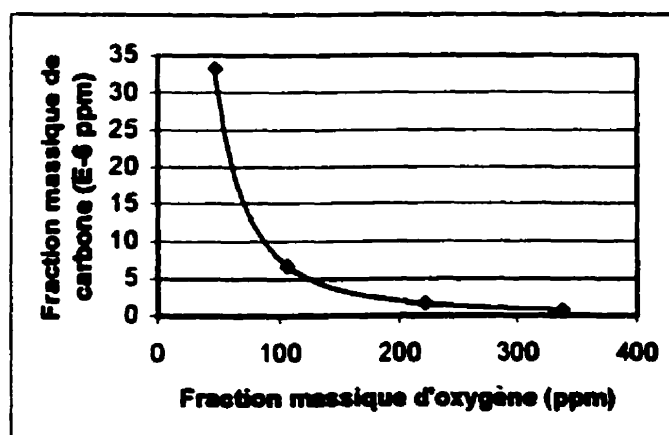


Figure 3-6 Variation de la fraction massique de carbone en ppm calculée par le logiciel FACT_Win en fonction de la fraction massique d'oxygène pour $P_{CO}=0.1$ atm à 1150°C

III.1.4 Influence du carbone

Les gaz CO et CO₂ sont les gaz résiduels les plus importants dans les pores (Tableau 3-2). Il est donc possible que les réactions de formation de ces gaz interviennent dans notre procédé. Notre cuivre solide ne contient pas de carbone (Tableau 3-1) et la teneur dans le liquide est inconnue. Comme le souligne le rapport des laboratoires AT&T Bell (E.J. Canning, 1989), la présence de bulles de CO et de CO₂ peut être attribuée au lubrifiant employé sur la courroie de la machine à couler. Les huiles contenues dans le lubrifiant peuvent être partiellement brûlées par le cuivre liquide. Les gaz produits sont susceptibles d'être piégés lors de la solidification.

Si on suppose que notre cuivre contient tout de même du carbone en solution provenant de notre procédé, les réactions suivantes peuvent se produire au refroidissement :



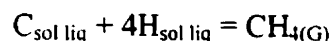
Et les constantes d'équilibre associées valent :

$$K_{CO}(T) = \frac{P_{CO}}{[C]*[O]}$$

$$K_{CO_2}(T) = \frac{P_{CO_2}}{[C]*[O]^2}$$

Afin de simuler la présence éventuelle de CO dans l'atmosphère du four, nous avons calculé la solubilité du carbone dans le cuivre sous une pression partielle de 0.1atm de CO (Figure 3-6). La solubilité reste très faible et nous pouvons supposer que le carbone ne joue pratiquement aucun rôle lors de la formation de porosité.

Enfin, j'ai voulu considérer le cas où l'atmosphère du four contiendrait une faible teneur en gaz naturel CH_4 résiduel non consommé (gaz non brûlé). On obtient alors les résultats des Figures 3-7 et 3-8 en faisant varier l'activité de CH_4 pour la réaction suivante :



Équation 3-8

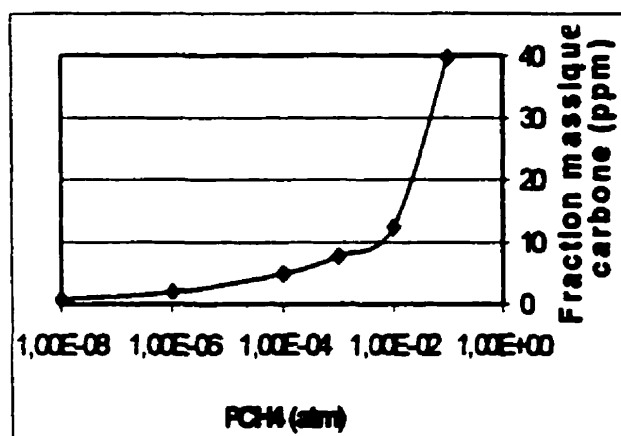


Figure 3-7 Variation de la fraction massique de carbone en ppm calculée par le logiciel FACT_Win en fonction de la pression partielle de CH_4 à 1150°C

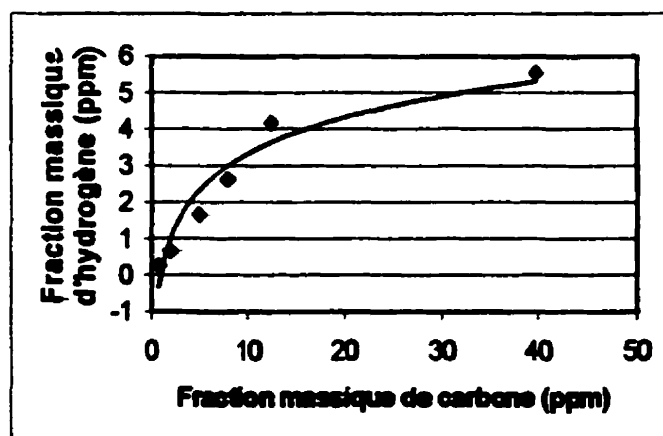


Figure 3-8 Variation de la fraction massique d'hydrogène en ppm calculée par le logiciel FACT_Win en fonction de la fraction massique de carbone à 1150°C

Il apparaît clairement que la présence de CH_4 pourrait expliquer une sursaturation du bain en hydrogène. En effet, pour une activité de CH_4 de 10^{-4} ($P_{\text{CH}_4}=0.01\%$) seulement, la solubilité du carbone est 5 ppm. Simultanément, 1.6 ppm d'hydrogène sont dissous, soit 3 fois plus que la quantité prévue pour une pression d'eau de 0.28 atm et un taux d'oxygène de 200 ppm (Figure 3-4).

III.1.5 Conclusion

A la lumière des observations précédentes concernant les solubilités des différents gaz dans le cuivre, nous pouvons formuler des hypothèses quant à l'origine de la porosité excessive à basse teneur en oxygène (<150ppm) observée à l'usine d'Alcatel.

Une baisse de la teneur en oxygène a tendance à augmenter la solubilité de l'hydrogène et du soufre (Figure 3-4 et 3-5). Ce phénomène pourrait favoriser la formation de gaz H_2O , H_2 , SO_2 , S_2 et H_2S lors du refroidissement. Ces gaz se retrouveraient piégés dans les pores. Dans la suite de notre étude, nous supposons le rôle du soufre dissout négligeable. Néanmoins, une étude approfondie de l'effet de cette impureté pourrait s'avérer intéressante. Nous posons donc l'hypothèse que seul l'équilibre $\text{H}_2\text{O}/[\text{O}]/[\text{H}]$ rentre en compte. Dans ce cas, l'hydrogène en sursaturation dans le bain serait le seul responsable de la porosité observée. Cet hydrogène peut provenir soit de composés organiques contenus dans les cathodes, soit des brûleurs à gaz naturel du procédé. La sursaturation du bain en hydrogène pourrait, par exemple, provenir de brûleurs défectueux ou mal ajustés (Figure 3-9).

La mesure de l'hydrogène en continu apparaît donc comme un moyen efficace de contrôler nos hypothèses sur les causes de porosité. La sonde que nous envisageons de mettre en œuvre sera un outil performant pour l'étude du système hydrogène / cuivre liquide.

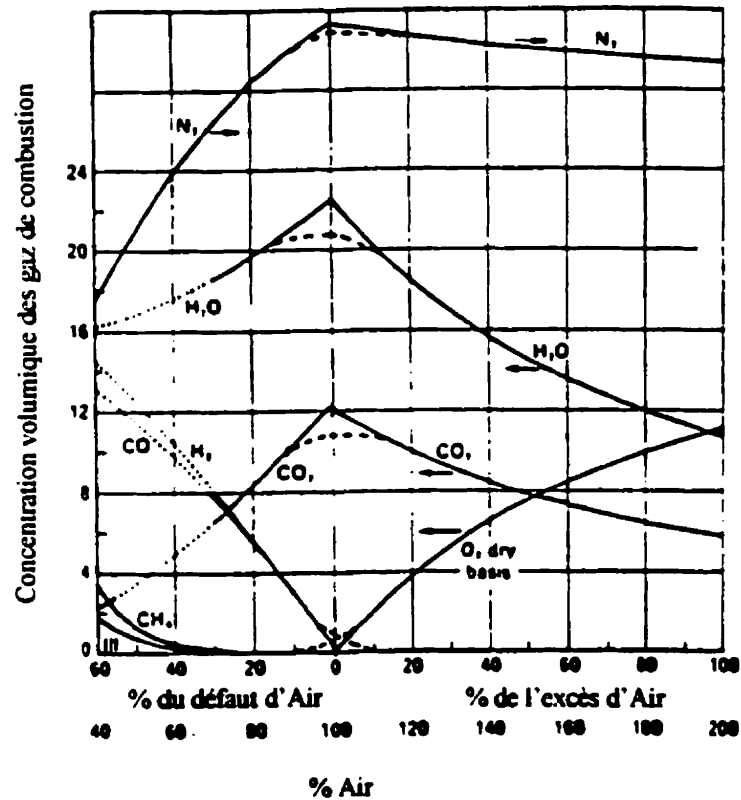


Figure 3-9 Influence du rapport air/gaz dans les brûleurs sur les produits de combustion (Sanchez)

III.2 CHOIX DE LA METHODE DE MESURE DU TAUX D'HYDROGENE

Les différentes techniques de mesure de la concentration d'hydrogène dans le cuivre liquide proviennent de l'industrie de l'aluminium ou de l'acier.

Dans l'industrie de l'aluminium, la mise au point a été plus facile à cause des températures plus faibles impliquées (1073K au lieu de 1423K). De plus, seul l'hydrogène est échangé avec le métal. Le bain est recouvert d'une couche d'oxyde (Al_2O_3) isolante limitant l'équilibre gaz/métal liquide à la réaction H/Al . Actuellement, il

existe quatre méthodes au point pour la mesure dans l'aluminium qui ont fait l'objet d'applications pour le cuivre :

- La technique par extraction solide (ou par surfusion sous vide VSF) qui consiste à solidifier un échantillon de cuivre puis à le chauffer sous vide sous son point de fusion. L'hydrogène diffuse lentement hors de l'échantillon. La quantité de gaz dans l'enceinte est ensuite mesurée par conductivité thermique et la concentration est déduite (Équation 3-2). Cette technique est précise mais difficile à mettre en œuvre. Elle nécessite un laboratoire équipé et des capteurs sensibles seulement à l'hydrogène. Cette technique n'est pas adaptée à notre application industrielle. Par contre nous l'utiliserons afin de confirmer la validité de nos premières mesures (appareils LECO RH 404 et RH 402).
- La technique précédente et les travaux de Szokefalvi-Nagy (1994, 1998) ont permis de mettre au point la méthode CHAPEL. La sonde est constituée d'un disque perméable au gaz et imperméable au métal liquide plongé directement dans le bain. Le vide est appliqué dans le corps de la sonde et un détecteur mesure la pression partielle d'hydrogène à l'équilibre dans le volume. Cette technique est au point au niveau expérimental mais n'a fait l'objet d'aucune commercialisation.
- La technique dite en 'boucle fermée' connue sous le nom de Telegas est basée sur les travaux de C.E Ransley (1957). Elle consiste à faire circuler un gaz vecteur dans une boucle fermée de faible volume. Le principe est le même que la méthode CHAPEL à la différence que le gaz à l'équilibre est un mélange gaz vecteur/hydrogène. Un détecteur mesure la pression partielle de H_2 et la concentration en hydrogène dans le bain est déduite (Équation 3-2). La méthode Telegas a permis de mettre au point des techniques plus performantes comme la sonde Alscan© pour l'aluminium développée par Alcan¹ et commercialisée par

¹ Alcan International Ltd

Bomem Inc.². Pour le cuivre, la compagnie Américaine Asarco a déposé un brevet cette année et la sonde est commercialisée par Bomem Inc. sous le nom de Realscan© (Hugens, 1993).

- La dernière méthode est basée sur le principe électrochimique d'une cellule galvanique (Kiukkola et Wagner, 1957). Elle a été rendue faisable grâce aux oxydes conducteurs de protons (type Perovskite dopé p) à haute température (Colomban, 1992 ; Kurita, 1995). La sonde est constituée d'une électrode de référence où l'activité de l'hydrogène est fixée (gaz de référence), et d'une électrode de mesure (graphite). La différence de potentiel d'hydrogène entre le bain et la référence entraîne une force électromotrice (f.e.m) mesurable. Cette f.e.m est directement reliée à l'activité de l'hydrogène par l'équation de Nernst. Cette méthode présente de nombreux avantages dont la simplicité de mise en œuvre (mesure électrique). La compagnie TYK Corporation³ commercialise depuis peu la sonde Nortorp© disponible pour le cuivre et l'aluminium (Kurita, 1996 ; Yajima, 1995).

Dans l'industrie de l'acier, le principe de la méthode Telegas a été repris. La technique mise au point porte le nom de HYDRIS (Zasowski, 1989). La différence se situe au niveau de la partie immergée. Dans cette technique, la sonde est constituée d'une

Arvida Research and Development Centre
P.O Box 1250, Jonquière, Québec, Canada, G7S 4K8

² Bomem Inc.
450 Avenue St-Jean-Baptiste
Québec, Québec, Canada, G2E 5S5

³ TYK Corporation
Head Office Tekko Building 1-8-2
Tokyo, Japan, 100

cloche immergée dans le métal. Dans cette cloche, un gaz vecteur et inerte est injecté. Cette méthode a ensuite été adaptée depuis au cuivre et fait actuellement l'objet d'un produit commercialisé par la compagnie HERAEUS ELECTRONITE⁴.

III.2.1 Méthode CHAPEL

La méthode CHAPEL pour le cuivre a été développée par Szokefalvi-Nagy (1994, 1998) et fait l'objet de plusieurs brevets (Roggen, 1989 ; Sigworth, 1994). Par contre, aucun produit n'est commercialisé.

III.2.1.1 Principe de la méthode

La méthode CHAPEL est basée sur la mesure de la pression partielle d'hydrogène en équilibre avec le cuivre liquide. La Figure 3-10 schématise la sonde mise au point par Szokefalvi-Nagy (1994, 1998). Elle est constituée d'un disque poreux (électro-graphite dégazé) immergé dans le bain. Ce disque agit comme une bulle artificielle de surface spécifique élevée. Il est perméable aux gaz, mais pas au métal liquide. Il est connecté, par l'intermédiaire de tubes en alumine, à un circuit en boucle fermée dans lequel le vide est appliqué. Un détecteur de pression partielle d'hydrogène (cellule semi-perméable au palladium ou spectromètre de masse) donne l'activité d'hydrogène. La concentration dissoute est déduite de la loi de Sievert (Équations 3-2).

III.2.1.2 Résultats

Les Figures 3-11 et 3-12 montrent les résultats obtenus pour chaque détecteur (cellule palladium ou spectromètre de masse). La Figure 3-11 indique que les gaz H₂,

⁴ Heraeus Electronite

9901, Blue Grass Road

Philadelphia, PA 19114 (USA)

H_2O et CO sont fortement impliqués dans les réactions gaz/cuivre. La Figure 3-12 valide l'emploi d'une cellule semi-perméable au palladium sensible seulement à l'hydrogène.

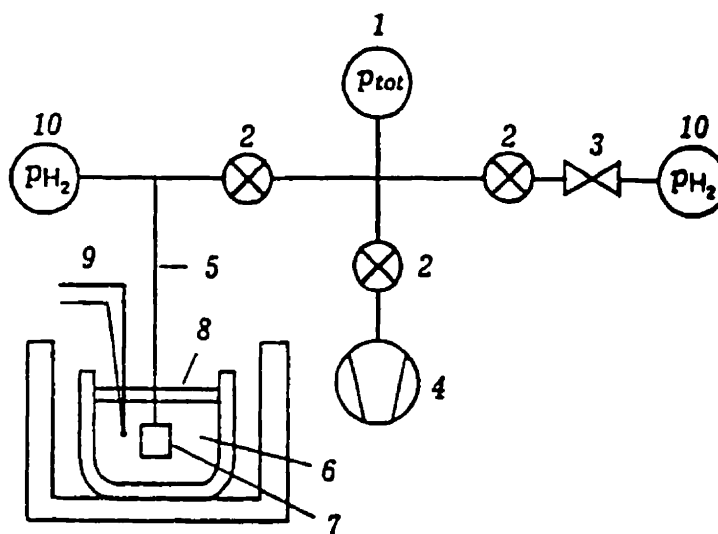


Figure 3-10 Diagramme schématique de la technique CHAPEL: Jauge de pression totale ; 2,3- valves ; 4- pompe à vide ; 5- tube en alumine ; 6- bain de cuivre liquide ; 7- disque poreux (graphite) ; 8- couvercle de carbone ; 9- thermocouple ; 10- détecteur de pression partielle d'hydrogène (cellule palladium ou spectromètre de masse) (Szokefalvi-Nagy, 1994)

III.2.1.3 Performances de la méthode CHAPEL

Bien que la méthode CHAPEL soit parfaitement au point, elle n'a jamais, à notre connaissance, fait l'objet d'applications industrielles. Les brevets déposés suggèrent qu'elle est employée dans des laboratoires isolés. Son faible succès peut s'expliquer par la complexité de sa mise en œuvre (circuit sous vide nécessitant une pompe) ou par son temps de réponse trop long (1 heure). Dans le cas de l'aluminium, l'ajout d'hydrogène dans la boucle fermée permet de réduire ce temps de réponse (Szokefalvi-Nagy, 1998) .

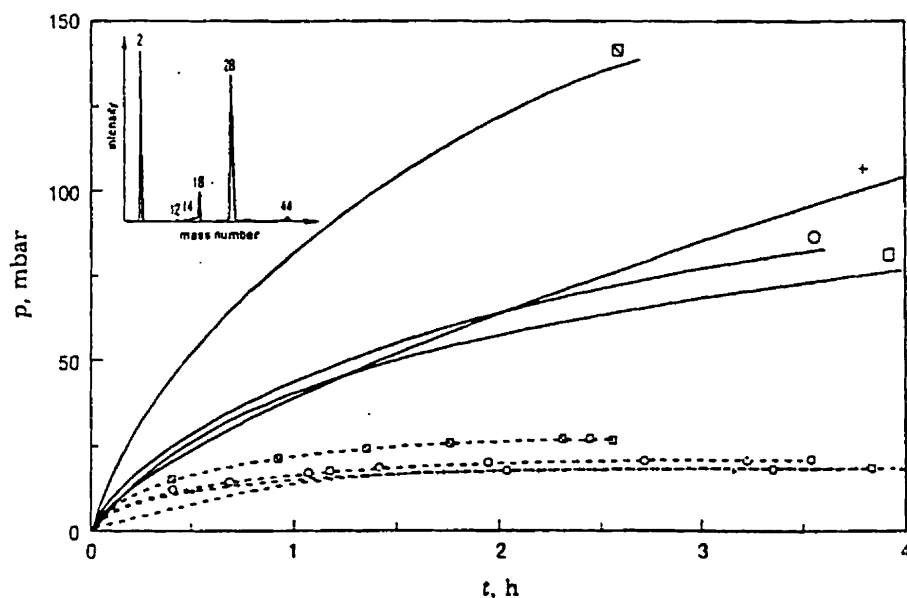


Figure 3-11 Pressions totales (lignes continues) et pressions partielles d'hydrogène (lignes pointillées) déterminées par spectrométrie de masse pour différents bains de cuivre (1150°C) (Szokefalvi-Nagy, 1994)

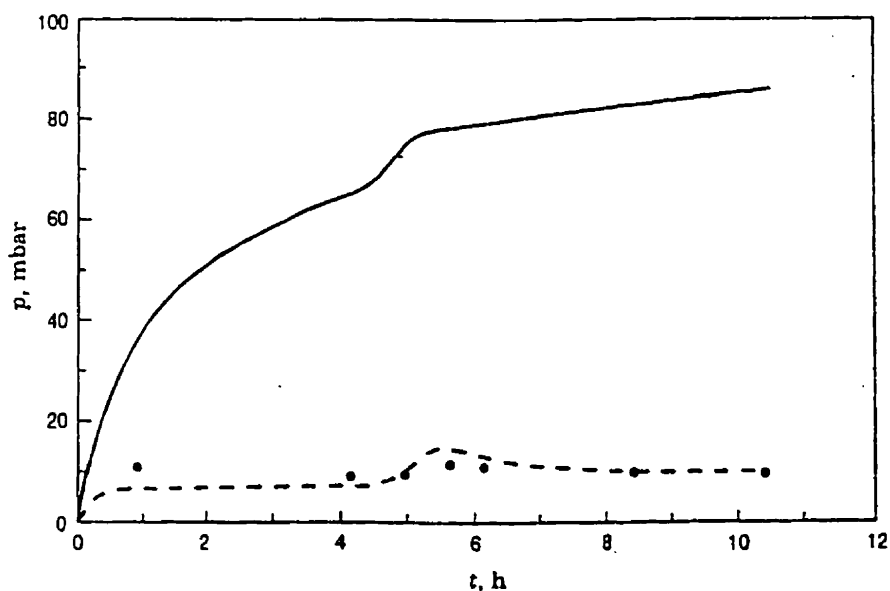


Figure 3-12 Pression totale (ligne continue) et pression partielle d'hydrogène déterminées par spectrométrie de masse (points) et par une cellule au palladium (ligne pointillée) à 1150°C (Szokefalvi-Nagy, 1994)

III.2.2 Méthode Alscan©

III.2.2.1 Description de la méthode Alscan©

La méthode Alscan© est dérivée de la méthode Telegas (US Patent 2861450) et est basée sur le même principe que la méthode CHAPEL. Elle est actuellement protégée par un brevet déposé par Alcan (Martin, 1990). La Figure 3-13 schématise la sonde mise au point par Alcan. Celle-ci est constituée d'un disque immergé dans le bain de cuivre (Figure 3-14). Ce disque est connecté à un circuit en boucle fermée dans lequel un gaz neutre est circulé (N_2). Avant la mesure, le circuit est purgé à l'aide d'une valve afin d'éliminer les gaz résiduels. Le circuit est ensuite fermé et l'équilibre est atteint en quelques minutes. Un capteur permet de mesurer la pression partielle de H_2 .

Dans le cas de l'aluminium, seul l'hydrogène intervient dans l'équilibre gaz/aluminium (Martin, 1988) et la pression partielle peut être déterminée par un catharomètre. Un catharomètre est une jauge de Pirani qui mesure une différence de conductivité thermique entre le gaz analysé et un gaz de référence. La valeur mesurée est proportionnelle à la différence de composition des deux gaz. Dans le cas du cuivre, le détecteur doit être insensible à la vapeur d'eau et au CO (Figure 3-11). Asarco a développé cette méthode pour le cuivre et a breveté la sonde sous le nom de Realscan©. Il est très probable que le détecteur utilisé par Realscan© est une cellule au palladium du même type que celle employée dans la méthode CHAPEL.

III.2.2.2 Résultats de la sonde Alscan pour l'aluminium

Les résultats concernant la mesure de l'hydrogène dissout dans l'aluminium par la sonde Alscan© sont reportées sur les Figures 3-15 et 3-16. Les mesures sont reproductibles comme le montrent la Figure 3-15. Le temps de réponse est court (10 min.) et la durée de vie est bonne (40h environ). Ceci rend cette sonde parfaitement adaptée à une utilisation sur ligne de production.

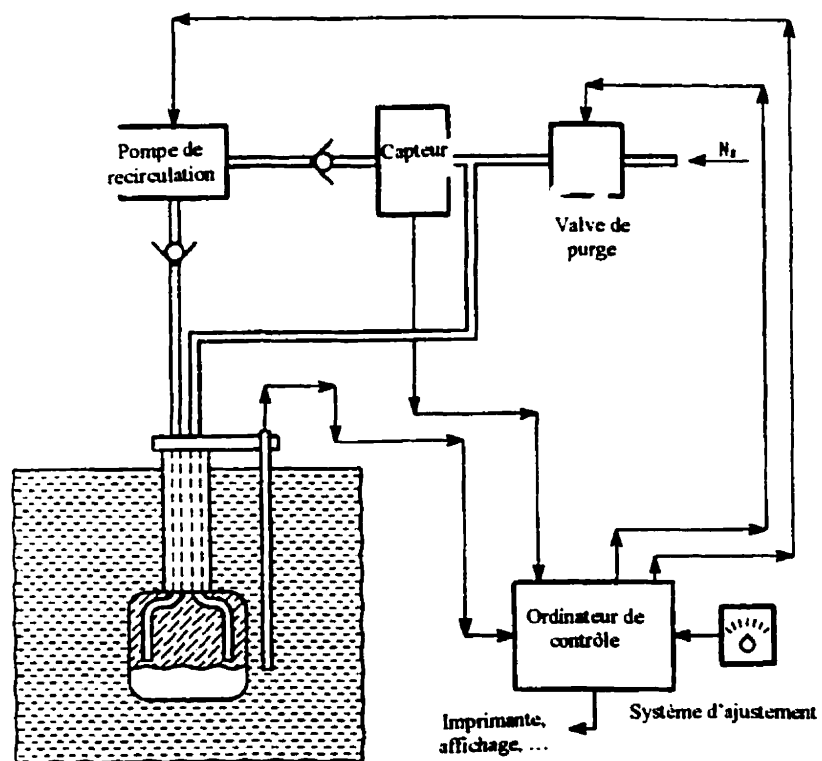


Figure 3-13 Diagramme schématique de la sonde Alscan (Hugens, 1993)

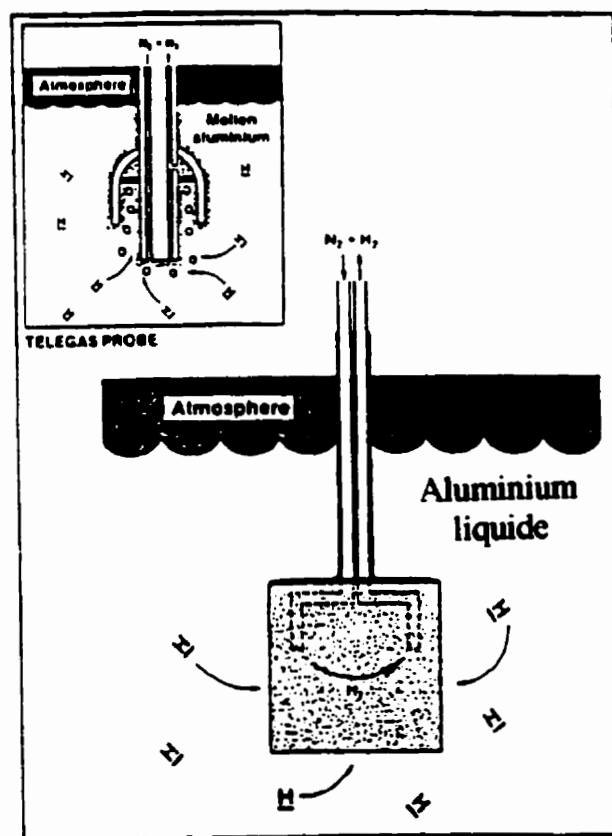


Figure 3-14 Comparaison des sondes Alscan© et Telegas (Martin, 1988)

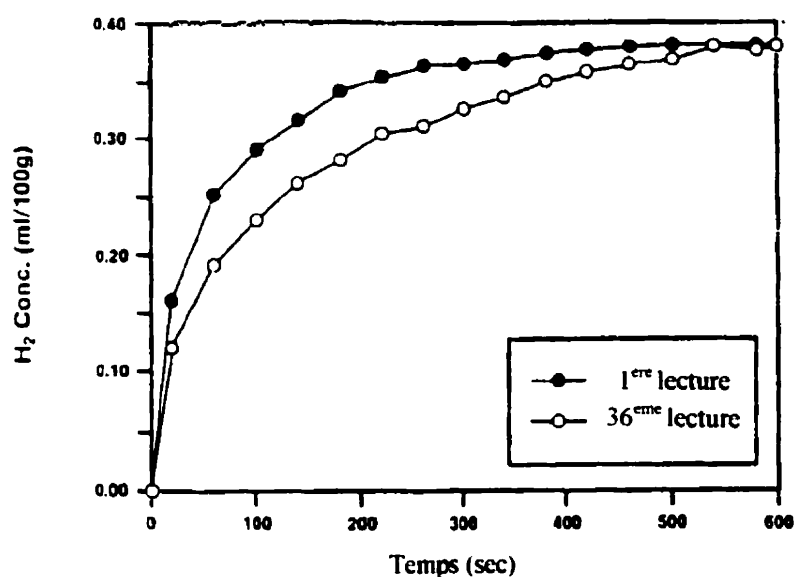


Figure 3-15 Modification de la réponse de la sonde Alscan dans l'aluminium après 36 lectures (Martin, 1988)

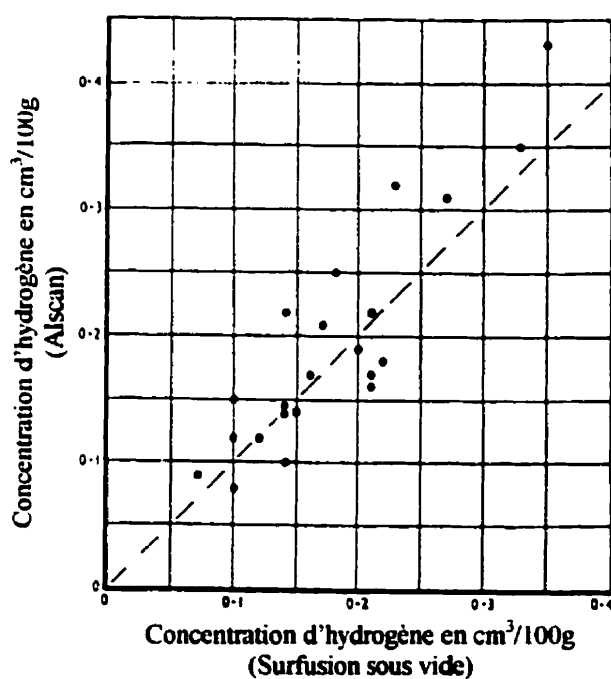
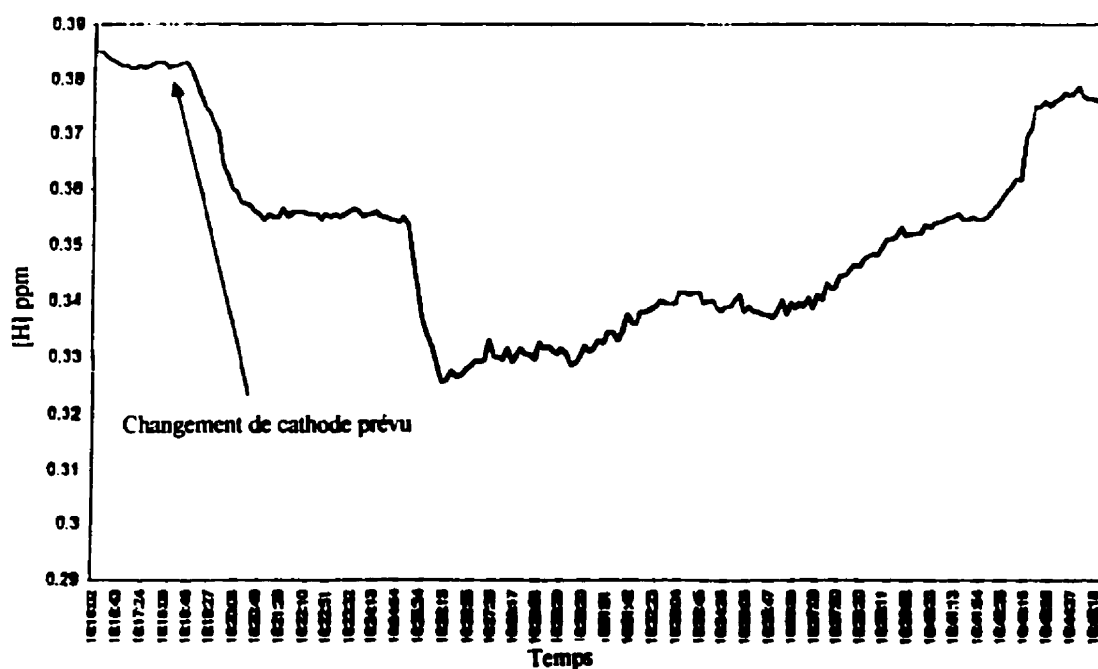


Figure 3-16 Résultats de la sonde Alscan dans des conditions de production d'aluminium commercial entre 680 et 760°C. Comparaison avec la technique de surfusion sous vide (Ransley, 1957)

III.2.2.3 Performances de la sonde Realscan© dans le cuivre

Pour le cuivre, ASARCO a débuté des travaux d'adaptation de la sonde Alscan© en 1991 (Hugens, 1991). Ces travaux ont conduit à la commercialisation de la sonde Realscan© dont les premiers essais semblent concluants (Figure 3-17). Le gaz vecteur neutre N_2 a été remplacé par du monoxyde de carbone CO (Figure 3-18). Malgré le manque de données quantitatives concernant Realscan© nous pouvons néanmoins supposer que la sensibilité de la mesure est bonne (0.01 ppm) et que la réponse du détecteur est rapide (10 min.) comme le suggère la documentation commerciale sur ce produit.



(a)

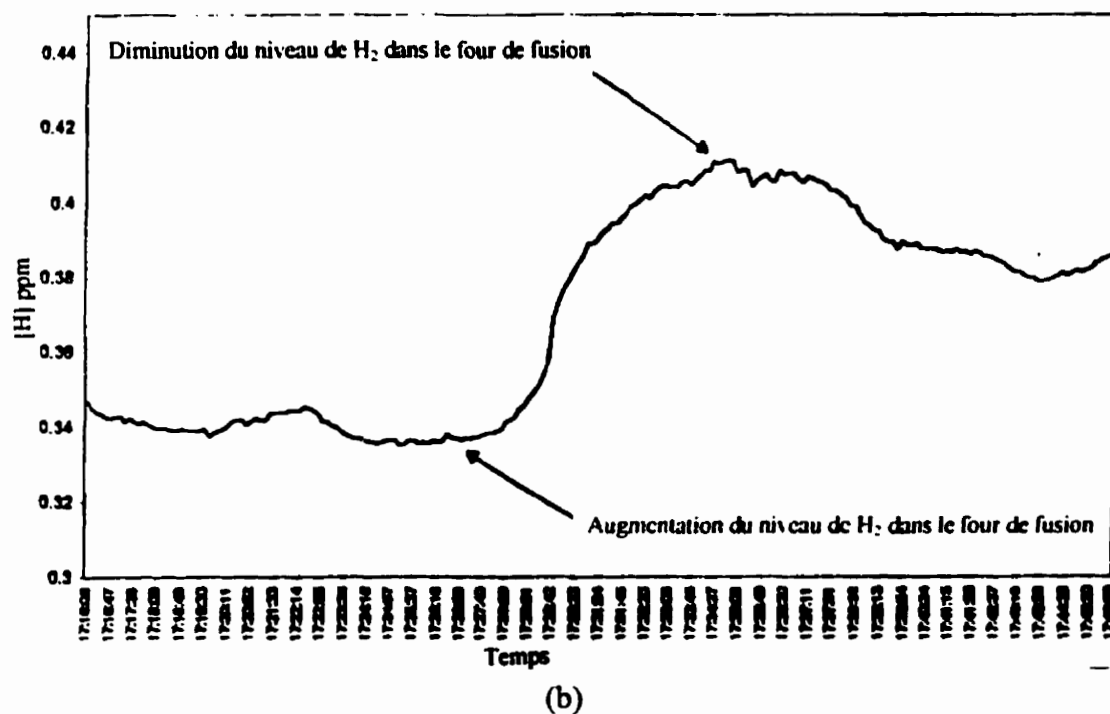


Figure 3-17 Variation de la concentration massique d'hydrogène en fonction du temps mesurée par la sonde Realscan© : (a) en fonction du chargement de cathodes et (b) en fonction de l'ajustement du taux de H_2 dans les brûleurs du four de fusion (Hugens, 1998)

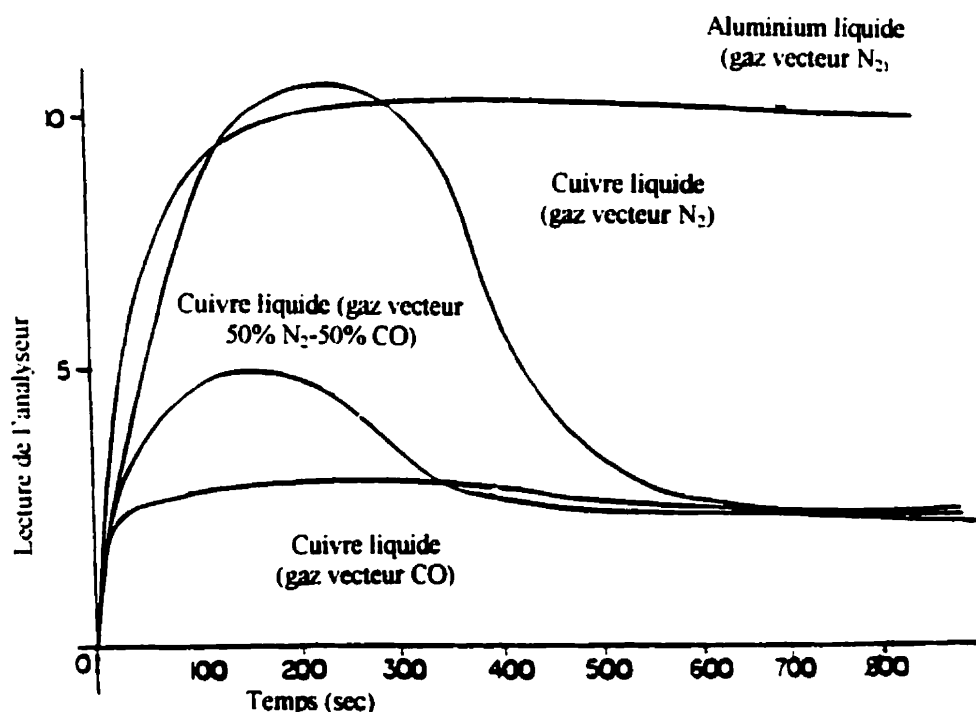


Figure 3-18 Influence de la nature du gaz vecteur sur la réponse de la sonde Realscan®
(Hugens, 1998)

III.2.3 Méthode HYDRIS

Tout comme les méthodes vues jusqu'à présent, la méthode HYDRIS est basée sur la mesure de la pression partielle d'hydrogène en équilibre avec le métal liquide. La Figure 3-19 schématise la sonde mise au point par la compagnie HERAEUS (Plessers, 1991). D'abord mise au point pour l'acier (Zasowski, 1989), cette méthode a été adaptée au cuivre. Elle est constituée d'une cloche poreuse immergée dans le bain. Ce disque agit comme une bulle artificielle de surface spécifique élevée. Il est perméable aux gaz, mais pas au métal liquide. Il est connecté, par l'intermédiaire de tubes en alumine, à un circuit en boucle fermée dans lequel du monoxyde de carbone CO est circulé. Un détecteur de pression partielle d'hydrogène (détecteur de conductivité thermique) donne l'activité d'hydrogène. La concentration dissoute est déduite de la loi de Sievert (Équations 3-2).

Bien qu'aucune littérature ne soit disponible sur les performances de la méthode HYDRIS dans le cuivre liquide, nous avons contacté la compagnie HERAEUS afin de

connaître les spécifications techniques de l'appareil commercialisé. Ce système possède une précision de $\pm 5\%$ pour une gamme d'utilisation de 0.8 ppm à 15 ppm. Comme nous prévoyons une teneur minimale en hydrogène dans notre cuivre de 0.1 ppm, cet appareil n'a pas retenu notre attention. J'ai donc été amené à étudier en détail la méthode électrochimique développée par TYK Corporation.

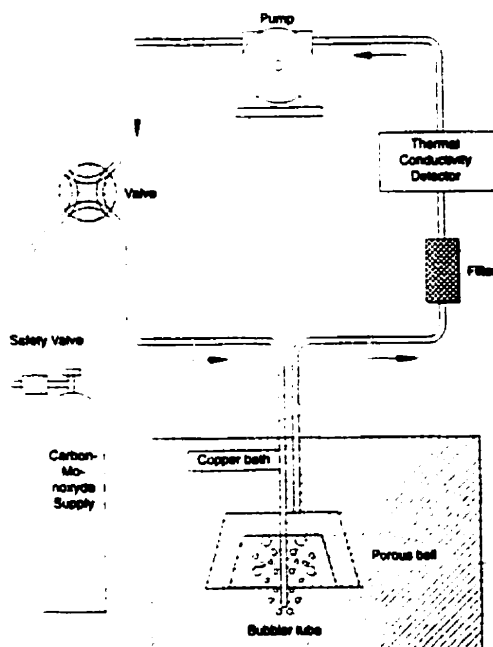


Figure 3-19 Schéma du principe de la méthode HYDRIS

III.2.4 Choix de la méthode

Après l'étude des méthodes de mesure de la concentration d'hydrogène dans le cuivre liquide décrites précédemment, et en tenant compte de l'efficacité de chacune d'elles, nous avons retenu la sonde Realscan développée par ASARCO. Avec C. Sanchez, nous avons donc contacter Monsieur J.R.Hugens (Directeur technique de l'usine ASARCO à Amarillo, Texas). Celui-ci nous a proposé d'acheter la sonde Realscan pour un prix de 80000 US\$, avec obligation d'acheter également les droits du brevet pour 100000 US\$. Il est clair que ces sommes dépassent largement le budget du projet.

Le prix prohibitif de la sonde Realscan nous a conduit à réfléchir à une autre solution. Pour cela, nous nous sommes tournés vers une méthode électrochimique. En effet, lors des conférences CONTIROP USERS présentées en 1997 (Sato, 1997), la compagnie Sumitomo (Osaka, Japon) a présenté les premiers résultats portant sur l'analyse de l'hydrogène dissout dans le cuivre, à l'aide de la sonde NORTORP commercialisée par TYK Corporation (Tokyo, Japon). La Figure 3-20 montre des résultats encourageants qui nous ont amené à choisir cette technique pour notre projet. De plus, cette méthode est parfaitement fiable pour un usage dans l'aluminium (Kurita, 1995).

Avec O. Savadogo, nous avons donc contacté TYK America qui a accepté de nous vendre des pièces détaillées de la sonde NORTORP. Ainsi nous avons pu réduire considérablement le coût de la méthode à 14000 US\$ (hors taxes et en comptant le prix des électrodes consommables). Ce coût est très inférieur à celui de la sonde NORTORP toute équipée (70000 US\$).

III.2.5 Avantages de la méthode électrochimique

La méthode électrochimique présente de nombreux avantages. Elle est facile à mettre en œuvre en comparaison à d'autres méthodes qui nécessitent des pompes et des détecteurs de gaz particuliers. Elle consiste en effet en une simple mesure de tension.

Un autre avantage est que cette méthode est qu'elle a déjà été testée dans une usine similaire à l'usine d'Alcatel. Le rapport de Sumitomo Electric Industries Ltd (Sato, 1997) donne les premiers résultats. La Figure 3-20 montre la variation de la fraction massique d'hydrogène en fonction du temps. La courbe montre que la mesure est instable. Ceci a été expliqué par un mauvais séchage de la sonde avant immersion (dégazage de l'eau contenue dans les réfractaires). Nos personnes ressource chez TYK nous ont confirmé la résolution de ce problème par un séchage approprié des électrodes. Le rapport de Sumitomo montre aussi que la sonde a une durée de vie acceptable (environ 40h), mais il ne permet pas de confirmer l'efficacité de la méthode (reproductibilité et précision de la mesure).

Enfin, le dernier avantage de la méthode électrochimique est son coût de mise en œuvre. Avec O.Savado, nous avons contacté la compagnie TYK America Inc.. Le prix de la sonde Nortorp© pour le cuivre toute équipée (sondes hydrogène et oxygène, électrode de référence, thermocouple, bouteille de gaz, panneau de contrôle, ...) est environ 70 000 US \$. Dans le cadre de notre projet, nous n'avons acheté à TYK que les parties importantes et techniques de la sonde NORTORP. Nous avons ainsi économisé 56 000 US \$ (Annexe A). Nous avons réalisé nous même le traitement des données (calcul de [H]) et l'installation sur la ligne. De plus nous profiterons de la sonde à oxygène Electronite placée dans le caniveau Hazelett afin d'évaluer la précision (paramètres f_1 et f_2) et la sensibilité de nos mesures.

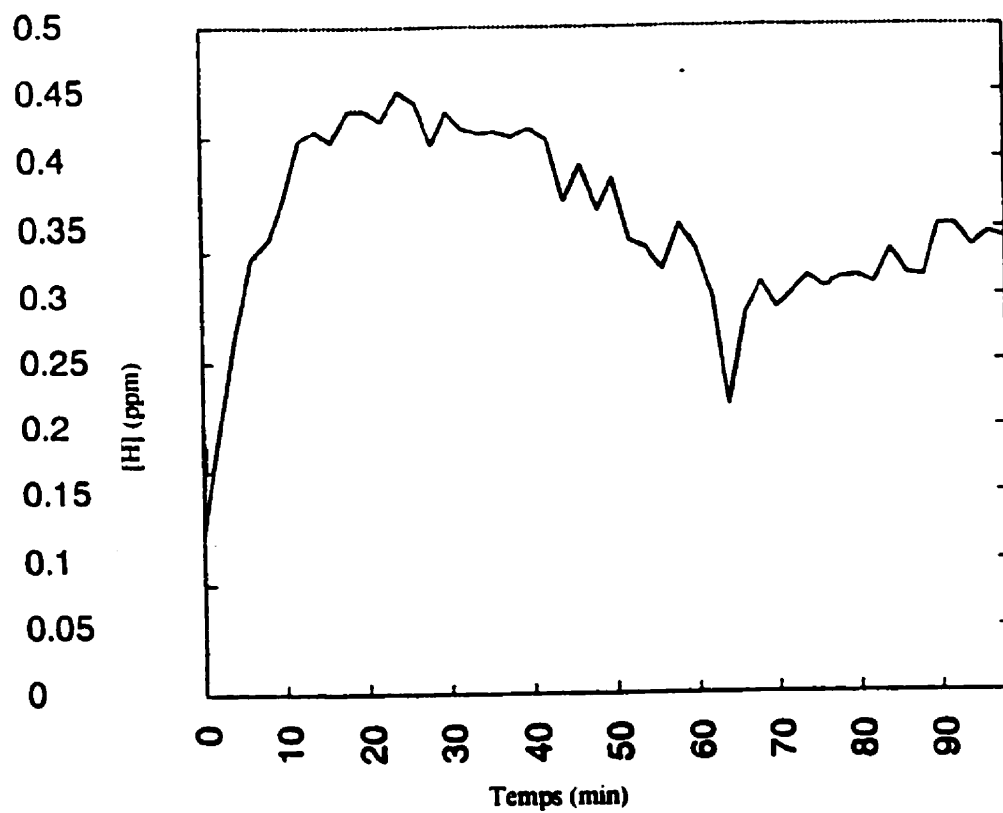


Figure 3-20 Concentration d'hydrogène en fonction du temps obtenue par Sumitomo
(Sato, 1997)

CHAPITRE IV METHODOLOGIE

IV.1 METHODE CHOISIE : MESURE ELECTROCHIMIQUE

IV.1.1 Principe de la méthode

Cette méthode consiste à mesurer une différence de potentiel d'hydrogène grâce à une cellule galvanique. Cette cellule est constituée d'une électrode de référence alimentée en gaz (1% H₂, 1% H₂O), et d'une électrode de mesure en graphite (Figure 4-1). L'électrode de référence permet de fixer un potentiel d'hydrogène sur une face de l'électrolyte, tout en imposant des conditions favorables à la conduction protonique. L'électrode en graphite permet de fermer le circuit et de faire un contact électrique avec le cuivre liquide. Elle constitue également notre électrode de travail

La cellule utilise un électrolyte solide qui présente une forte conduction protonique à haute température. L'électrolyte est le Zirconate de calcium dopé à l'indium $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Cet oxyde, de structure cristallographique Perovskite dopé p, présente en effet un nombre de transport protonique proche de l'unité pour des températures comprises entre 1100 et 1160°C (Yajima, 1995). D'autre part, cet oxyde a l'avantage d'avoir une bonne stabilité chimique et une résistance élevée aux chocs thermiques.

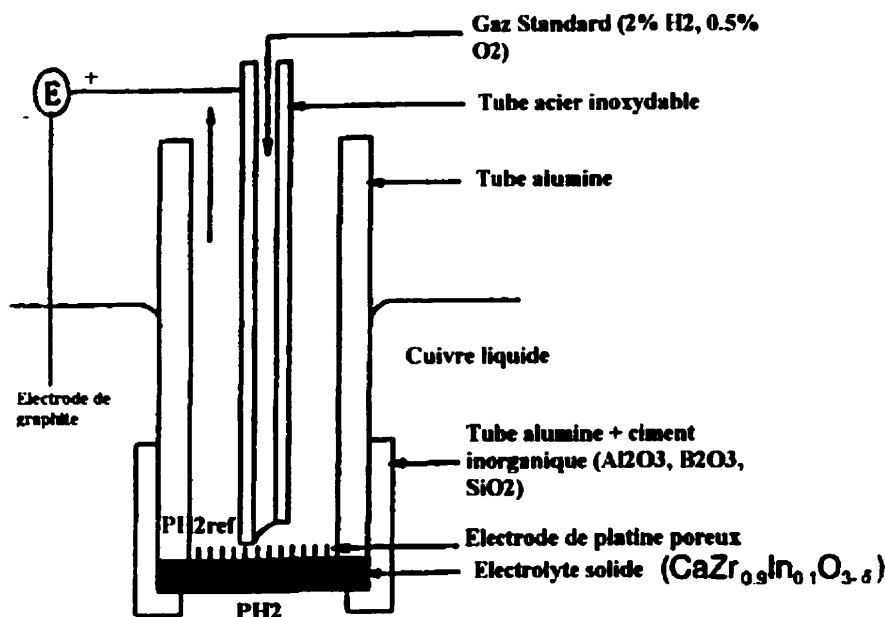


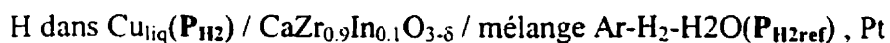
Figure 4-1 Schéma simplifié de la sonde à hydrogène Nortorp© (Roggen, 1989)

IV.1.2 Description de la cellule galvanique

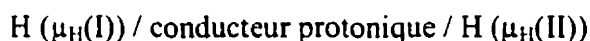
Depuis que Wagner a introduit une méthode électrochimique basée sur l'utilisation d'un électrolyte solide (Kiukkola, 1957), des cellules galvaniques sont utilisées pour l'étude des systèmes Métal/Oxygène. C'est le cas, par exemple, de la sonde à oxygène utilisée par Alcatel. Les électrolytes employés, chimiquement très stables, permettent d'obtenir une bonne conduction ionique (conduction des ions O^{2-}). Maintenant, grâce aux oxydes de type perovskite dopés p (comme le $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$) décrits en détail par la suite (section IV-1-4), il est possible de conduire des protons à haute température. Ceci n'est cependant valable que dans certaines conditions particulières (mélange de 1% H_2 et 1% H_2O). Le système Métal/Hydrogène peut donc être étudiés à l'aide d'une cellule galvanique.

IV.1.2.1 Cas d'une conduction purement protonique / cas de l'aluminium

Soit la cellule suivante :



Où P_{H_2} est l'activité de l'hydrogène dans le cuivre liquide et $P_{\text{H}_2\text{ref}}$ l'activité de l'hydrogène imposée comme référence par un mélange de gaz Argon/Hydrogène/vapeur d'eau. Ce mélange permet d'assurer une conduction protonique maximale au sein de l'électrolyte. Si le nombre de transport des protons dans l'électrolyte vaut l'unité, la conduction est purement protonique et la force électromotrice (f.e.m) E de la cellule est donnée par la différence des potentiels d'hydrogène. La cellule peut se simplifier sous la forme :



On a

$$-N.F.E = \mu_{\text{H}}(\text{II}) - \mu_{\text{H}}(\text{I})$$

Équation 4-1

Où N est le nombre de charges échangées ($N=1$ dans notre cas), F la constante de Faraday ($F=96480 \text{ C/mol}$), E la f.e.m et μ_{H} le potentiel d'hydrogène défini par rapport à l'état standard $\mu^{\circ}_{\text{H}_2}$:

$$\mu_{\text{H}}(\text{I}) = \frac{1}{2} \cdot [\mu^{\circ}_{\text{H}_2} + R.T.Ln(P_{\text{H}_2})]$$

$$\mu_{\text{H}}(\text{II}) = \frac{1}{2} \cdot [\mu^{\circ}_{\text{H}_2} + R.T.Ln(P_{\text{H}_2\text{ref}})]$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J/mol.K}$) et T la température en Kelvins.

L'Équation 4-1 permet de déterminer l'expression de la f.e.m en fonction de l'activité de l'hydrogène (équation de Nernst) :

$$E = \frac{R, T}{2 \cdot F} \ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2, ref}}\right)$$

Équation 4-2

Ainsi, connaissant la f.e.m E, il est possible de déterminer l'activité de l'hydrogène dans le cuivre. Cette valeur est donnée par :

$$P_{H_2} = P_{H_2, ref} \exp\left(\frac{2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right)$$

Équation 4-3

La Figure 4-2 montre une sonde à hydrogène pour l'aluminium liquide basée sur l'équation (11) (Yajima, 1995). Les résultats expérimentaux de cette sonde figurent sur la Figure 4-3. [H] est la concentration en hydrogène exprimée en ml de H₂ pour 100g d'aluminium (unité peu pratique mais couramment utilisée) donnée par la loi de Sievert :

$$[H] = K_1 \cdot \sqrt{P_{H_2}}$$

Équation 4.4

Où P_{H2} est la pression partielle de H₂ calculée au dessus du bain, et K₁ la solubilité de l'hydrogène sous une P_{H2} de 1 atm et à une température donnée (Équation 3-3). Les points expérimentaux sont en accord avec l'équation de Nernst (Équation 4-2). Ces résultats confirment donc que la conduction au sein de l'électrolyte est entièrement protonique à 800°C sous atmosphère contenant 1% de H₂. Cette sonde est commercialisée par la compagnie japonaise TYK sous le nom de NORTORP KYHS-A1.

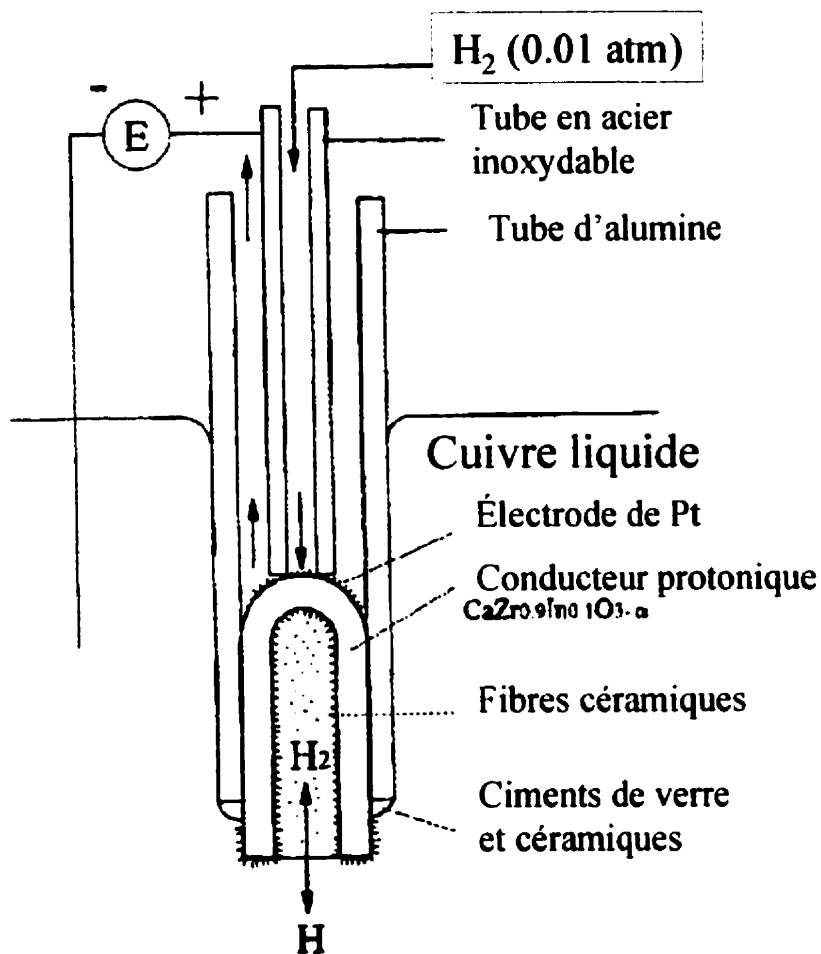


Figure 4-2 Coupe transversale de la sonde NORTORP KYHS-A1 pour l'aluminium
(Yajima, 1995)

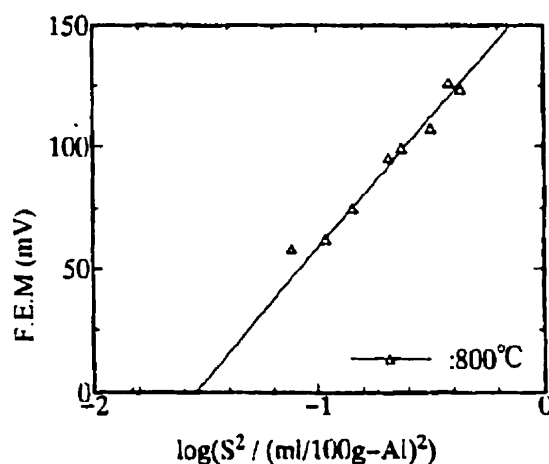
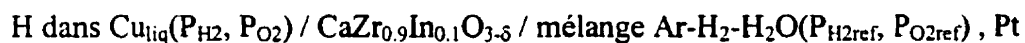


Figure 4-3 Comparaison de la f.e.m d'une sonde à hydrogène dans l'aluminium liquide donnée expérimentalement et théoriquement (Équations 4-2 et 4-4) à 800°C (Yajima, 1995)

IV.1.2.2 Cas d'une conduction mixte/cas du cuivre

Dans le cas de la mesure de l'activité de l'hydrogène dans le cuivre, la température est beaucoup plus élevée que pour l'aluminium (environ 1150°C). Comme notre cuivre contient également entre 150 et 250 ppm d'oxygène, il se produit de la conduction ionique au sein de l'électrolyte. On dit alors que la conduction est mixte. Elle est à la fois ionique et protonique. La cellule galvanique peut alors être symbolisée par :



En tenant compte de la contribution du potentiel ionique μ_{O} , l'Équation 4-1 devient :

$$-N.F.E = t_{\text{H}}[\mu_{\text{H}}(\text{II}) - \mu_{\text{H}}(\text{I})] + t_{\text{O}}[\mu_{\text{O}}(\text{II}) - \mu_{\text{O}}(\text{I})] \quad \text{Équation 4-5}$$

Avec t_{H} et t_{O} les nombres de transport protonique et ionique. t_{H} et t_{O} sont définis par :

$$t_{\text{H}} = \frac{\sigma_{\text{H}}}{\sigma_{\text{H}} + \sigma_{\text{O}}}$$

$$t_{\text{O}} = \frac{\sigma_{\text{O}}}{\sigma_{\text{H}} + \sigma_{\text{O}}}$$

Où σ_H et σ_O sont les conductivités protonique et ionique (exprimées en S/cm). Comme nous le verrons par la suite (section IV-1-4), la conductivité protonique dépend directement de la pression partielle d'eau, et la conductivité ionique est constante (Kurita, 1995). L'expression des conductivités est :

$$\sigma_H = \sigma_H^0 \cdot (P_{H_2O})^{1/2} = \sigma_H^0 \cdot K^{-1/2} \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/4}$$

$$\sigma_O = \text{constante}$$

Avec K la constante d'équilibre définie par :

$$K(T) = \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} = \exp\left(\frac{246000 - 54.8.T}{R.T}\right)$$

Équation 4-6

L'Équation 4-5 peut s'écrire sous forme intégrale :

$$E = \frac{RT}{2.F} \int_{P_{H_2ref}}^{P_{H_2}} \frac{\sigma_H^0 K^{-1/2} P_{H_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/4}}{\sigma_H^0 K^{-1/2} P_{H_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/4} + \sigma_O} dP_{H_2} - \frac{RT}{4.F} \int_{P_{O_2ref}}^{P_{O_2}} \frac{\sigma_O}{\sigma_H^0 K^{-1/2} P_{H_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/4} + \sigma_O} dP_{O_2}$$

Soit en développant :

$$E = \frac{1}{2.F} \int_{\mu_H(II)}^{\mu_H(I)} t_H \cdot d\mu_H - \frac{1}{4.F} \int_{\mu_O(II)}^{\mu_O(I)} t_O \cdot d\mu_O$$

Il a été démontré que cette expression pouvait se simplifier sous la forme (Kurita, 1996) :

$$E = \frac{R.T}{F} \ln \frac{P_{H_2}^{1/2} + f_1}{P_{H_2ref}^{1/2} + f_1} + \frac{R.T}{F} \ln \frac{P_{O_2}^{-1/4} + f_2}{P_{O_2ref}^{-1/4} + f_2}$$

Équation 4-7

Avec :

$$f_1 = \frac{\sigma_o}{\sigma_o^0 \cdot K^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{1/4}}$$

Équation 4-8

$$f_2 = \frac{\sigma_o^0 \cdot K^{-1/2} \cdot P_{H_2ref}^{1/2}}{\sigma_o}$$

Équation 4-9

Nous considérerons que f_1 et f_2 sont des facteurs de correction qui permettent de prendre en compte l'effet de la conduction ionique sur la f.e.m mesurée par la sonde. Afin de pouvoir calculer ces facteurs, nous avons déterminé les conductivités ioniques et protoniques du $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{1.8}$ (section IV-1-4). D'autre part, nous utiliserons la sonde à oxygène Electronite (Annexe A) afin de déterminer l'activité d'oxygène dans le cuivre au cours de nos mesures.

Les Figures 4-4 et 4-5 montrent la sonde mise au point par N.Kurita (1996) et les résultats expérimentaux effectués sous atmosphère contrôlée. Les points représentent les valeurs de la f.e.m expérimentales, et les droites les valeurs calculées à partir des Équations 4-2 et 4-7 (sous pression P_{H_2} fixée). Ces résultats valident l'Équation 4-10. En mesurant la f.e.m de la sonde hydrogène, nous pouvons donc calculer l'activité d'hydrogène dans le cuivre selon l'équation suivante :

$$P_{H_2} = \left[\left(P_{H_2ref}^{1/2} + f_1 \right) \exp \left(\frac{F.E}{R.T} + \ln \frac{P_{O_2ref}^{-1/4} + f_2}{P_{O_2}^{-1/4} + f_2} \right) - f_1 \right]^2$$

Équation 4-10

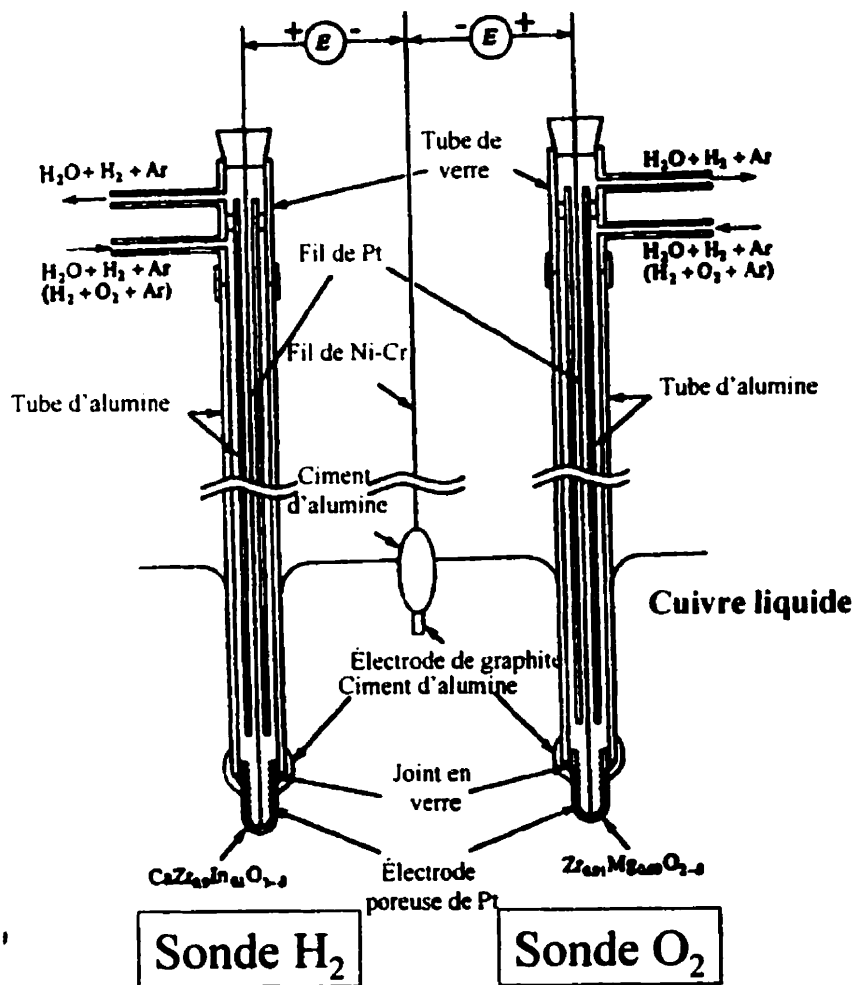


Figure 4-4 Coupe transversale de la sonde à hydrogène et à oxygène mise au point par N.

Kurita (1996) pour le cuivre liquide

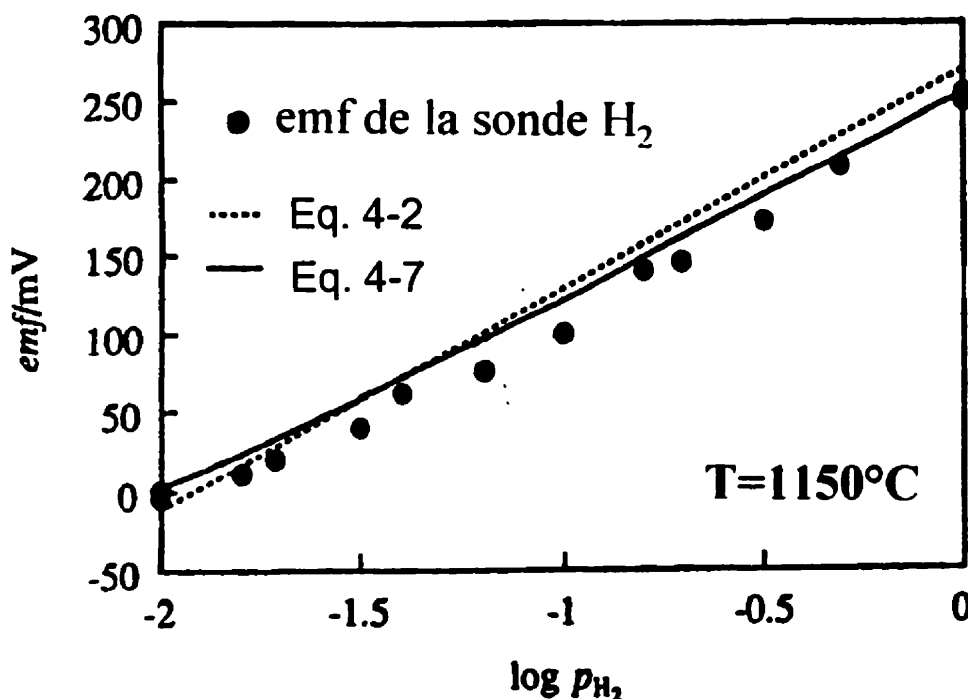


Figure 4-5 Comparaison de la f.e.m expérimentale de la sonde mise au point par N. Kurita et al. avec les valeurs données par l'équation de Nernst (Équation 4-2) et l'Équation 4-7 (Kurita, 1996)

IV.1.3 Choix de l'électrolyte solide $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Les oxydes conducteurs de protons à haute température sont des matériaux très adaptés à notre application dans le cuivre liquide. En dehors de notre application particulière, ces matériaux sont aussi employés pour des applications électrochimiques comme des piles à combustible (Kreuer, 1997), des électrolyseurs de vapeur d'eau (Iwahara, 1981), des gasificateurs de carbone (Shimura, 1998), des cellules isotopes (Matsumoto, 1999) ou encore des pompes à hydrogène. Habituellement, la plupart des conducteurs protoniques se décomposent vers 300°C pour libérer de l'eau. Cependant, l'équipe du professeur H. Iwahara (Colomban, 1992) (Université de Nagoya, Japon) a découvert depuis une dizaine d'années le comportement particulier des oxydes de type perovskite ABO_3 . Ces solides ont tendance à présenter des conductivités protoniques supérieures à 10^{-3} S/cm au delà de 1000°C en présence de vapeur d'eau ou d'hydrogène

(en comparaison, la conductivité électrique typique du cuivre à température ambiante est de $6 \cdot 10^{-3}$ S/cm). Certains oxydes de ce type, lorsqu'ils sont dopés p (cas du $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$), peuvent présenter des coefficients de transport protonique proche de l'unité à 1150°C.

Cette partie présente dans un premier temps un bilan des matériaux les plus conducteurs de protons, en relation avec leur structure cristallographique particulière. Une approche théorique décrit les mécanismes de conduction en fonction des différentes espèces impliquées. L'influence du dopage de type p sur les propriétés de conduction est soulignée. La théorie de Wagner est utilisée pour prévoir l'effet de la composition de l'atmosphère en O_2 et H_2O (Frade, 1995) et prévoir les domaines de conduction. Grâce à une étude expérimentale effectuée sur le zirconate de calcium dopé à l'indium (Kurita, 1995), les conductivités ioniques, protoniques et électroniques ont été déterminées à 800°C (cas de l'aluminium) et à 1150°C (cas du cuivre).

IV.1.3.1 Généralités sur les conducteurs protoniques à haute température

IV.1.3.1.1 État de la recherche

La Figure 4-6 montre les valeurs de conductivité pour différents conducteurs protoniques en fonction de la température. La plupart perdent leurs propriétés de conduction au delà de 300°C et ne sont donc intéressants que pour des applications à basse température. La découverte de la conduction exceptionnelle dans les oxydes de type SrCeO_3 a permis d'élaborer des conducteurs encore plus performants. Actuellement, les zirconates de calcium CaZrO_3 sont les perovskites les plus stables pour des températures supérieures à 1150°C.

Les Figures 4-7 et 4-8 indiquent les valeurs de conductivité pour des perovskites où les ions tétravalents (Zr^{4+} et Ce^{4+}) ont été partiellement substitués par des ions trivalents (In^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+}). La formule générale de ces oxydes est de la forme AB_1 .

$\sqrt{x}M_xO_{3-\delta}$. x est inférieur à 0.1 et δ est le nombre de lacunes d'oxygène par maille élémentaire. L'effet de cette substitution sera abordée en détail dans la section IV-1-4.

La Figure 4-7 montre que la composition optimale pour une utilisation à haute température est $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$.

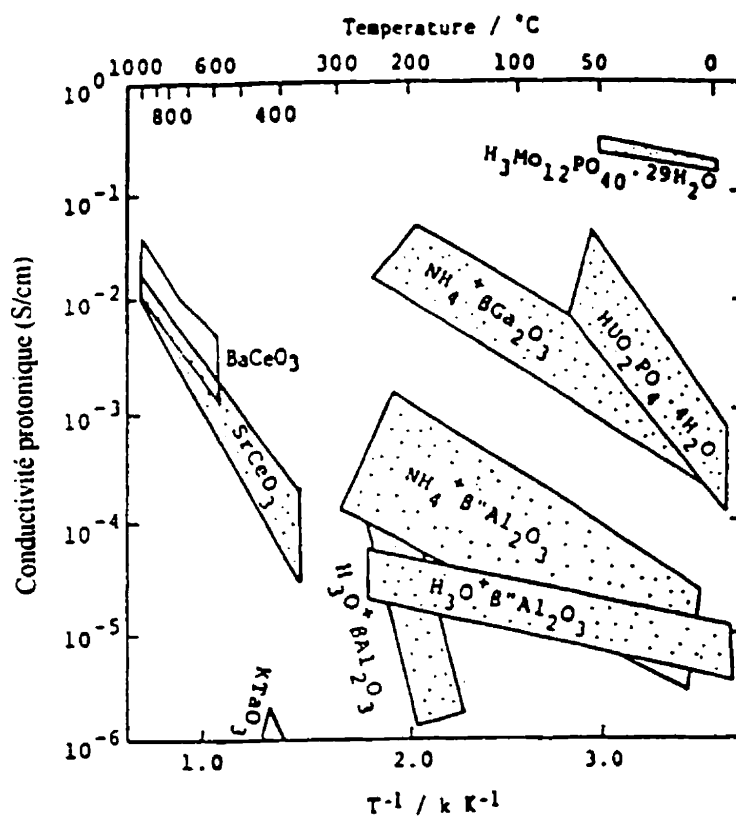
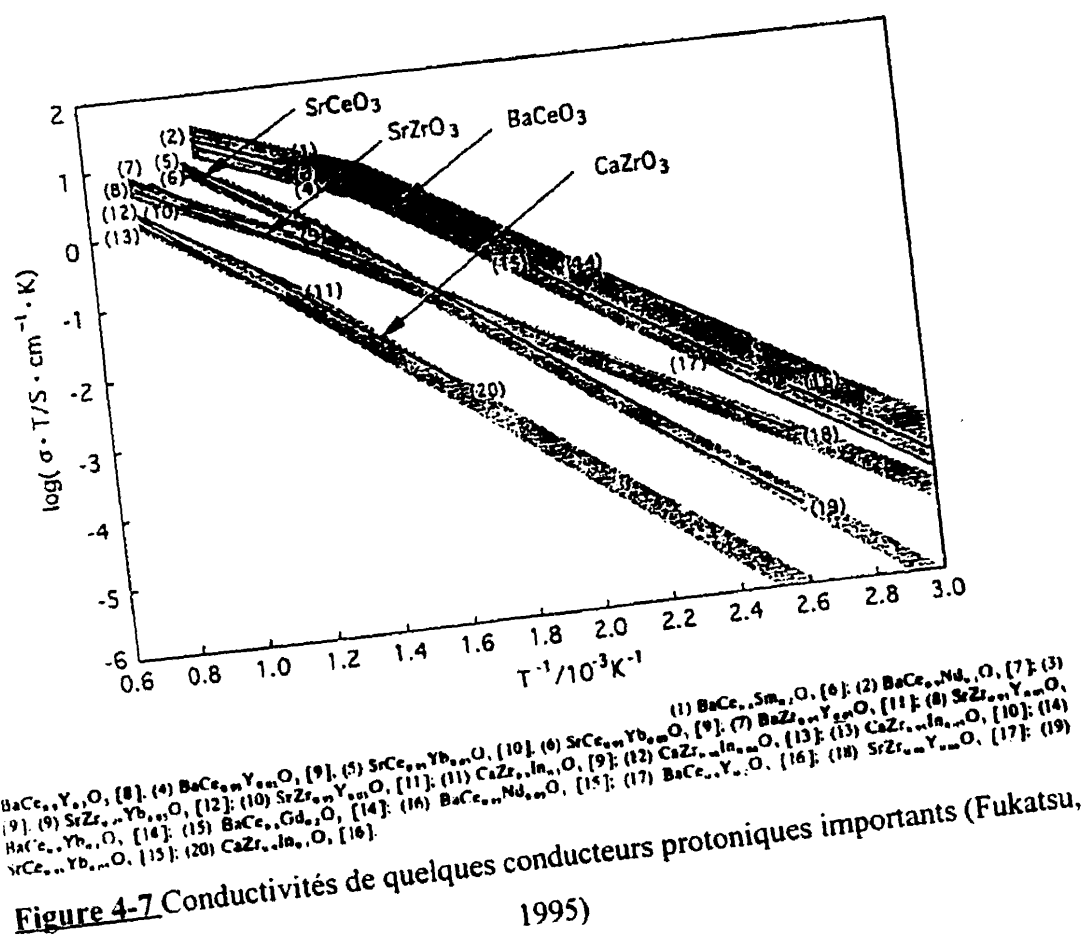


Figure 4-6 Conductivités protoniques de quelques conducteurs représentatifs
(Colomban, 1992)



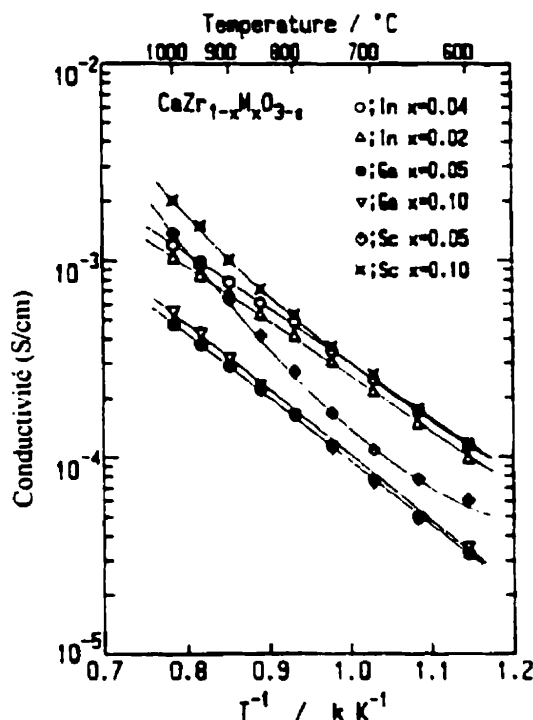


Figure 4-8 Conductivités de zirconates dopés $\text{CaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ sous atmosphère hydrogénée (Yajima, 1991)

IV.1.3.1.2 Structure cristallographique des Perovskites de type ABO_3

La structure cristallographique du ABO_3 est indiquée à la Figure 4-9. Les atomes de A(Ca) et de B(Zr) occupent les coins d'une maille cubique simple, alors que les atomes d'oxygène O occupent le centre des faces de la maille.

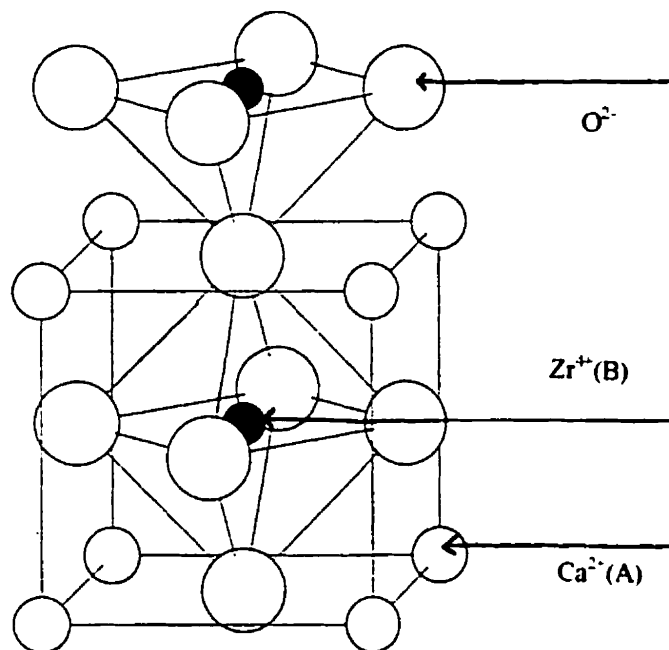


Figure 4-9 Structure cristallographique Perovskite pour des oxydes de formule générique $A^{2+}B^{4+}O_3$ (Matsushita, 1997)

IV.1.3.1.3 Élaboration des Perovskites

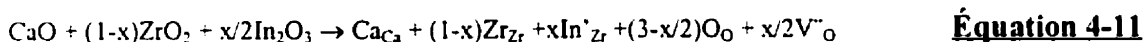
Les oxydes de type Perovskite sont préparés à partir de poudres d'oxydes (CaO , ZrO_2 , ...). La réaction de synthèse se fait à l'état solide (frittage) après un traitement approprié visant à homogénéiser la structure cristalline (mélange des poudres et calcination). Le frittage se fait à des températures de l'ordre de $1500^{\circ}C$ à $1600^{\circ}C$ pendant 10h sous air (Colomban, 1992). Ces températures rendent ces matériaux difficiles à élaborer dans des fours conventionnels. Les oxydes obtenus présentent des densités supérieures à 0.95 et se composent principalement d'une seule phase (Colomban, 1992 ; Fukatsu, 1995).

Les perovskites peuvent aussi être élaborés par Co-précipitation (Wei, 1998).

IV.1.3.2 Approche théorique de la conduction protonique

IV.1.3.2.1 Mécanismes de conduction

Le dopage des perovskites par des cations aliovalents est indispensable pour l'apparition de la conduction protonique dans ces oxydes. Par exemple, la formation de $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ dopé p (excès d'accepteur d'électrons) au cours de la réaction à l'état solide peut s'écrire de la manière suivante (Colomban, 1992) :



La substitution d'ions trivalents va donc avoir pour effet de créer des défauts ponctuels (lacunes d'oxygène V''_{O} et trous associés aux accepteurs ionisés), l'électroneutralité étant assurée par l'ionisation des accepteurs In'_{Zr} sur les sites Zr. Ces défauts facilitent la mobilité des ions O^- et la conduction ionique est observée. En présence d'une atmosphère contenant O_2 et H_2O , d'autres imperfections vont intervenir dans les mécanismes de conduction, comme le montre les réactions suivantes (Frade, 1995) :

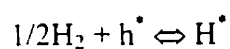


où la notation de Kroger-Vink est utilisée.

Ainsi, les espèces responsables de la conduction sont les lacunes d'oxygène V''_{O} , les protons interstitiels H^\bullet et les trous h^\bullet . Trois types de conduction vont coexister au sein de l'oxyde : conduction ionique, conduction protonique et conduction électronique. Ces oxydes sont appelés oxydes mixtes. La Figure 4-10 résume les différents types de

mécanisme de conduction. La Figure 4-11 illustre le mécanisme de conduction des protons dans un oxyde de type perovskite.

La combinaison des Équations 4-12 et 4-13 permet de montrer l'effet de H_2 :



Équation 4-14

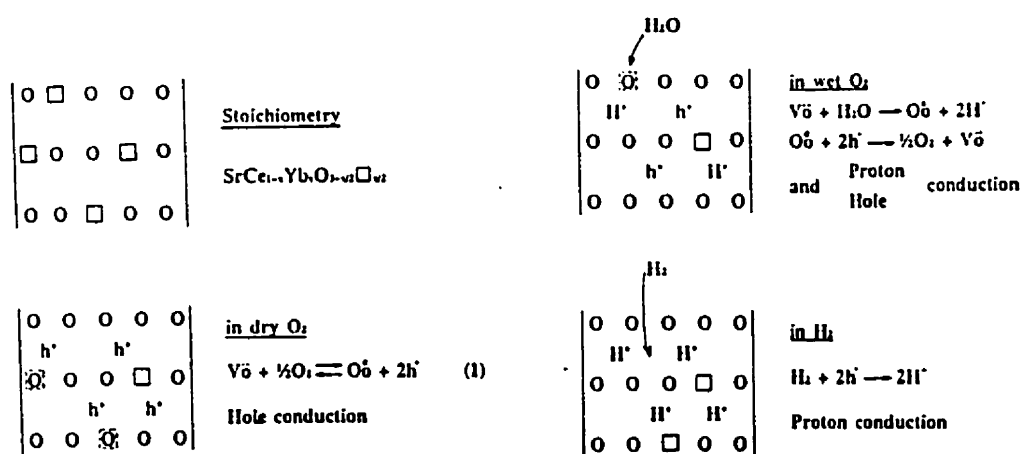


Figure 4-10 Défauts dans le $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ et formation de protons sous différentes atmosphères (Colomban, 1992)

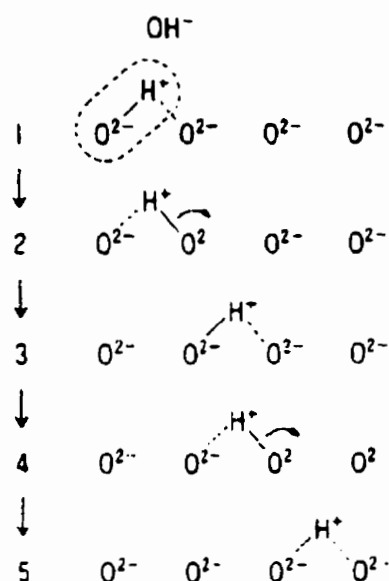


Figure 4-11 Illustration de la migration des protons dans un oxyde de type perovskite (Iwahara, 1993)

IV.1.3.2.2 Application de la théorie de Wagner au calcul théorique des conductivités ioniques, protoniques et électroniques

La conductivité σ_i d'une espèce i en fonction de sa charge q_i , sa concentration C_i et sa mobilité B_i est donnée par :

$$\sigma_i = q_i \cdot C_i \cdot B_i = n_i \cdot F \cdot \mu_i \cdot C_i / v$$

A l'équilibre, les constantes K_1 et K_2 des Équation 4-12 et 4-13 mènent à :

$$[h^{\bullet}] = K_1^{1/2} [V^{\bullet\bullet}O]^{1/2} (P_{O_2})^{1/4} \quad \text{Équation 4-15}$$

$$[H^{\bullet}] = K_2^{1/2} [V^{\bullet\bullet}O]^{1/2} (P_{H_2O})^{1/2} \quad \text{Équation 4-16}$$

où $[h^\bullet]$, $[H^\bullet]$ et $[V^{\bullet\bullet}_O]$ sont les concentrations en trous, protons interstitiels et lacunes d'oxygène, P_{O_2} et P_{H_2O} sont les pressions partielles d'oxygène et d'eau.

La condition d'électroneutralité, dans le cas d'une substitution d'ions tétravalents peut s'écrire (Frade, 1995) :

$$2.[V^{\bullet\bullet}_O] + [h^\bullet] + [H^\bullet] = [M'] = y \quad \text{Équation 4-17}$$

où $[M']$ est la concentration en dopant. Dans l'Équation 4-17, $[h^\bullet]$ peut être négligé à cause de la forte mobilité des électrons (Frade, 1995). L'Équation 4-17 peut se réduire à :

$$2.[V^{\bullet\bullet}_O] + [H^\bullet] = y \quad \text{Équation 4-18}$$

En combinant les Équations 4-15, 4-16 et 4-18, nous obtenons les expressions des concentrations des différentes espèces :

$$\begin{aligned} [H^\bullet] &= \frac{K_2 \cdot P_{H_2O}}{4} \cdot \left\{ \left[\frac{1+8 \cdot y}{K_2 \cdot P_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\} \\ [V^{\bullet\bullet}_O] &= \left(\frac{K_2 \cdot P_{H_2O}}{16} \right) \cdot \left\{ \left[\frac{1+8 \cdot y}{K_2 \cdot P_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\}^2 \\ [h^\bullet] &= \left(\frac{K_1 K_2}{2} \right)^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/4} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot \left\{ \left[\frac{1+8 \cdot y}{K_2 \cdot P_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\} \end{aligned}$$

Si les mobilités B_i des trois espèces sont considérées comme indépendantes des pressions partielles d'oxygène et d'eau (Frade, 1995), nous obtenons pour les formules génériques des conductivités :

$$\sigma_H = [H^\bullet] B_H = \sigma_H^\bullet \cdot \left\{ \left[1 + \frac{\alpha}{P_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\} \cdot \frac{P_{H_2O}}{\alpha}$$

Équation 4-19

$$\sigma_O = 2 \cdot [V_{\bullet O}] B_O = \sigma_O^\bullet \cdot \left\{ \left[1 + \frac{\alpha}{P_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\}^2 \cdot \frac{P_{H_2O}}{\alpha}$$

Équation 4-20

$$\sigma_h = [h^\bullet] B_h = \sigma_h^\bullet \cdot \left\{ \left[1 + \frac{\alpha}{P_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\} \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{\alpha} \right)^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/4}$$

Équation 4-21

avec $\alpha = 8y/K_2$

$$\sigma_H^\bullet = 2 \cdot F \cdot \mu_H / v$$

$$\sigma_O^\bullet = F \cdot \mu_O / v$$

$$\sigma_h^\bullet = 2 \cdot K_1^{1/2} \cdot F \cdot \mu_h / v$$

où F est le nombre de Faraday, μ_i la mobilité de l'espèce i et v le volume molaire de l'oxyde.

Les Équations 4-19, 4-20 et 4-21 permettent de prévoir théoriquement les variations des conductivités. Celles-ci dépendent de la concentration en dopant y , des pressions partielles en eau et en O_2 . L'expression de σ_H montre bien qu'il existe une valeur optimale de la concentration en dopant y . La dépendance de σ_i en terme de température apparaît dans les constantes d'équilibre K_1 et K_2 . Ces résultats sont en accord avec des résultats expérimentaux exposés dans le chapitre V et permettent de prévoir les mécanismes de conduction dominant en fonction de l'atmosphère.

IV.1.3.2.3 Prévision des domaines de conduction

A partir des équations 4-19 à 4-21 déterminées précédemment, il est possible de prédire dans quelles conditions les différents mécanismes sont dominants :

- L'augmentation de la pression partielle d'eau ou d'hydrogène à haute température diminue la conduction électronique (trou) et augmente la conduction protonique. La conduction peut éventuellement devenir purement protonique.
- Une augmentation de la pression partielle de O₂ va aussi avoir tendance à favoriser la conduction protonique, car H₂, O₂ et H₂O sont reliés par une constante d'équilibre qui ne dépend que de la température.
- La température augmente la mobilité ionique car le transport des ions se fait par sauts grâce aux lacunes ioniques. Ce mécanisme est activé thermiquement. A très haute température, la conductivité protonique sera donc moins importante, au profit de la conduction ionique. A des températures encore plus élevées, la conduction électronique devient dominante (Tuller, 1996).
- A pression partielle d'hydrogène fixée, la conductivité ionique est favorisée par de faibles pressions partielles de O₂.
- Si on suppose que l'électroneutralité de l'oxyde est entièrement composée par les lacunes d'oxygène V^{  }O, la conduction est dominée par les lacunes V^{  }O. Les équations 4-19 à 4-21 donnent :

$$[H^*] \propto P_{H_2O}^{1/2} \Rightarrow \sigma_H \propto P_{H_2O}^{1/2}$$

$$[V^{  }O] \approx y/2 \Rightarrow \sigma_V \approx \sigma^*$$

 quation 4-22

$$[h^*] \propto P_{O_2}^{1/4} \Rightarrow \sigma_h \propto P_{O_2}^{1/4}$$

IV.1.3.2.4 Circuit  quivalent

Il est intéressant de représenter l'ensemble des contributions ioniques, protoniques et électroniques sous la forme d'un circuit ouvert équivalent. En se basant sur la relation

entre le potentiel électrique mesuré en boucle ouverte, et les potentiels chimiques d'eau et d'oxygène, J.R. Frade (1995) propose le circuit présenté Figure 4-12. Dans ce cas :

$$V = V_w.t_H - V_{O_2}.(t_v + t_H)$$

$$\text{Où} \quad t_O = \frac{\sigma_O}{\sigma_H + \sigma_O + \sigma_h}$$

$$t_H = \frac{\sigma_H}{\sigma_H + \sigma_O + \sigma_h}$$

$$dV_{H_2O} = \frac{R.T}{2.F} . d \ln(P_{H_2O})$$

$$dV_{O_2} = \frac{R.T}{4.F} . d \ln(P_{O_2})$$

t_H et t_O sont les nombres de transport protonique et ionique, V_{H_2O} et V_{O_2} correspondent au potentiels thermodynamiques de vapeur d'eau et d'hydrogène.

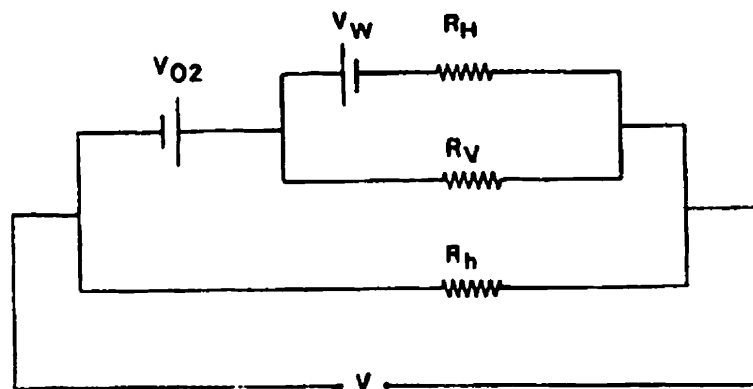


Figure 4-12. Circuit équivalent pour le transport des ions oxygène, des protons et des électrons (trous) dans les perovskites de type ABO_3 (Frade, 1995)

IV.1.3.3 Caractérisation de la conduction protonique dans le zirconate de calcium dopé à l'indium $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

IV.1.3.3.1 Conditions expérimentales

Notre étude est basée sur les travaux de N.Kurita (1995) effectués à l'Institut de Technologie de Nagoya. Les auteurs ont réalisé des mesures de conductivité électrique sur des pastilles de $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (diamètre 5.7mm, épaisseur 2-10mm) plaquées de platine poreux. Le matériau a une densité élevée (>0.95) et contient principalement une seule phase (une seconde phase de composition $\text{CaZr}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{O}_x$ a été observée (Kurita, 1995) mais son effet est supposé négligeable).

La mesure de conductivité électrique est effectuée par un analyseur d'impédance HP-4192A dans la gamme de température 623-1673K. L'atmosphère est composée d'un mélange de composition variable $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

IV.1.3.3.2 Résultats et discussion

Les Figures 4-13 à 4-16 montrent les principaux résultats de l'étude décrite précédemment.

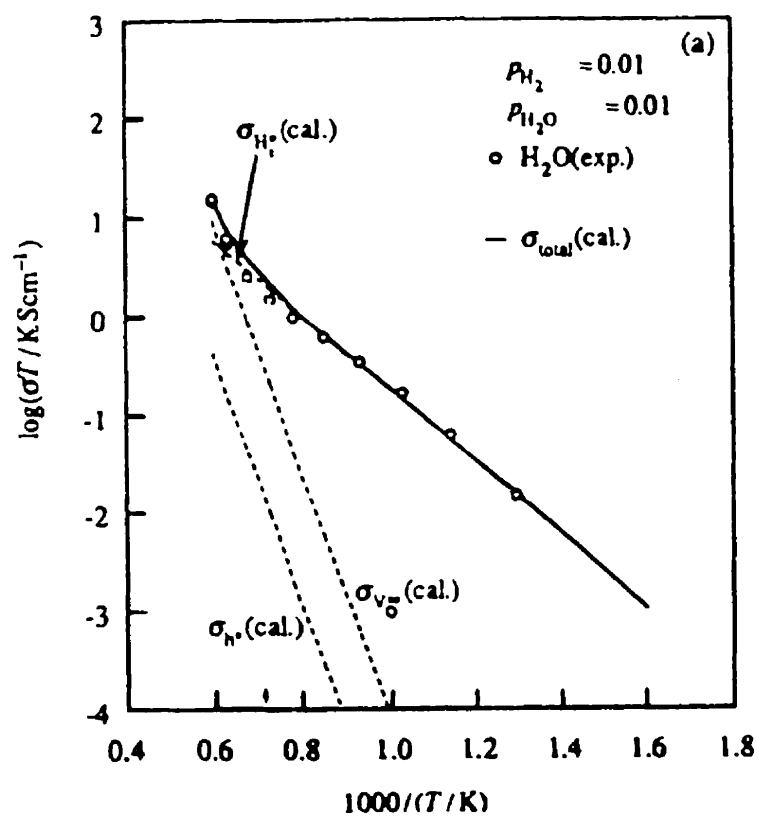


Figure 4-13 Influence de la température sur la conductivité électrique de $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ pour $P_{\text{H}_2}=0.01$ et $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.01$ (Kurita, 1995)

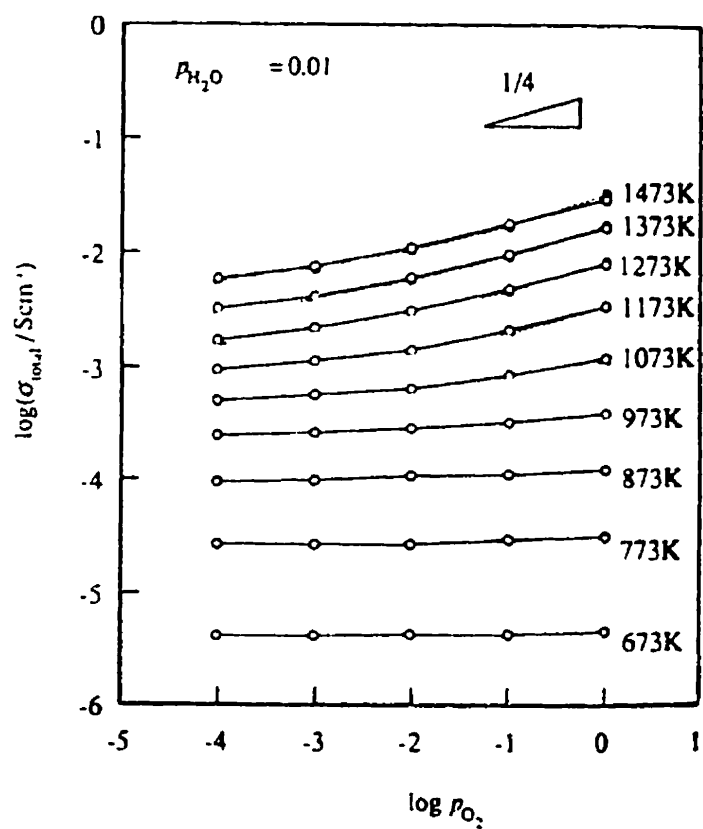


Figure 4.14 Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité électrique de $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures pour $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.01$ (Kurita, 1995)

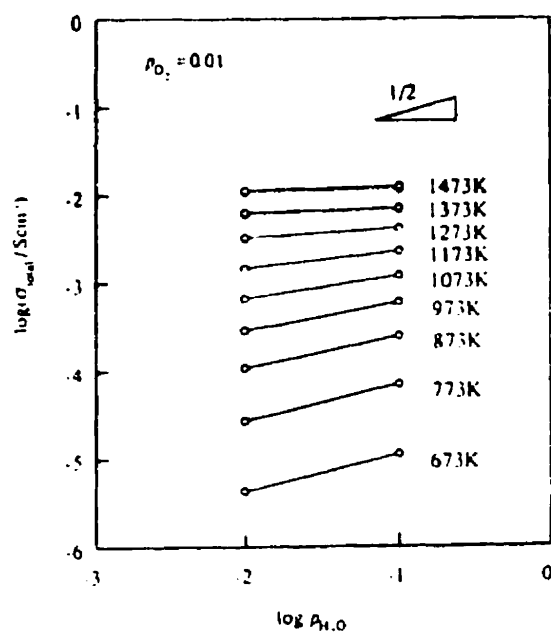


Figure 4-15 Influence de la pression partielle d'eau sur la conductivité électrique de $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ à différentes températures pour $P_{O_2}=0.01$ (Kurita, 1995)

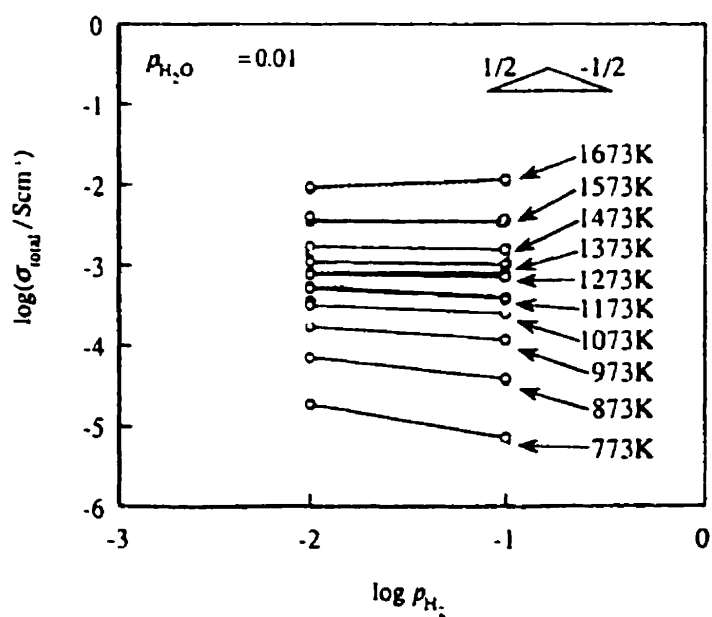


Figure 4-16 Influence de pression partielle d'hydrogène sur la conductivité électrique de $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ à différentes températures pour $P_{H_2O}=0.01$ (Kurita, 1995)

D'après la Figure 4-13, les conductivités pour les différentes espèces obéissent à la loi d'Arrhénius selon l'équation :

$$\sigma_i.T = A_i \cdot \exp \left(- \frac{E_i}{k.T} \right)$$

Équation 4-23

où A_i est le facteur préexponentiel (K.S.cm^{-1}), E_i l'énergie d'activation en joules pour chaque espèce et k la constante de Boltzmann ($k=1.381 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$).

La Figure 4-13 montre aussi que la conduction est gouvernée par les protons à basse température, alors que les lacunes ioniques et les trous dominent à haute température.

Les Figures 4-14 et 4-15 confirment le modèle des défauts ponctuels décrit dans la section IV.1.4.2. Elles confirment la conduction électronique à haute température (pente $\frac{1}{4}$ pour $d(\log(\sigma))/d(\log P_{O_2})$) et la conduction protonique à basse température (pente $\frac{1}{2}$ pour $d(\log(\sigma))/d(\log P_{H_2O})$). Ces résultats sont en accord avec les Équations 4-19 à 4-21.

D'autre part, la Figure 4-16 montre peu d'influence de P_{H_2} sur la conductivité, excepté à basse température. A haute température la conductivité reste constante ; ce qui suggère que la conduction est ionique et contrôlée par les Équations 4-22.

A l'aide des résultats présentés précédemment, nous pouvons conclure que pour des hautes P_{O_2} , σ_H domine à basse température et σ_h à haute température. Pour des hautes P_{H_2} , σ_H domine à basse température et σ_O à haute température.

IV.1.3.3.3 Calcul des conductivités

Le tableau 4 résume les résultats précédents. Les auteurs ont utilisé les résultats pour déterminer les énergies d'activation E_i de chaque porteur de charge et exprimer le facteur A_i en fonction des pressions partielles de O_2 et H_2O . A partir de ce tableau, nous avons calculé les conductivités ioniques, protoniques et électroniques dans les conditions qui nous intéressent ; température de 1150°C et gaz de référence $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ de

composition 0.98/0.01/0.01 et 0.8/0.1/0.1 (Kurita, 1996). Les résultats figurent dans le Tableau 4-1 et 4-2. Afin de confirmer l'influence de la température, nous avons aussi calculé les conductivités à 800°C (Tableau 4-3).

	E_i (eV)		$\text{Log } A_i$ (K.S.cm ⁻¹)		Composition de l'atmosphère
σ_H	0.74	± 0.05	$\frac{1}{2} \log P_{H_2O} + 4.0$	± 0.2	$P_{H_2O}=0.1-0.01$
σ_h	1.21	± 0.07	$\frac{1}{4} \log P_{O_2} + 5.7$	± 0.3	$P_{H_2O}=0.1-0.01$ $P_{O_2}=1-0.0001$
σ_O	2.5	± 0.5	8.5	± 1.5	$P_{H_2O}=0.1-0.01$ $P_{H_2}=0.1-0.01$

Tableau 4-1 Facteur pré-exponentiel A_i et énergie d'activation E_i (Équation 4-23) pour les différentes espèces conductrices (Kurita, 1995)

Les valeurs de conductivités calculées dans le Tableau 4-2 nous permettent de conclure que la conduction au sein de notre électrolyte solide $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à 1150°C est attribuable en majorité aux porteurs de charges protoniques H^+ . Sous atmosphère riche en H_2 et H_2O , la conduction protonique contribue à 84% dans la conduction. La conduction ionique quant à elle contribue à 16% alors que la conduction électronique est négligeable. A plus basse température (Tableau 4-3), la conduction est entièrement protonique. A haute température, nous devons donc tenir compte du nombre de transport ionique dans le calcul de la force électromotrice d'une cellule galvanique basée sur cet électrolyte (Kiukkola, 1957).

composition Ar/H ₂ /H ₂ O		E _i (eV)	A _i (K.S.cm ⁻¹)	σ _H (S.cm ⁻¹)	σ _O (S.cm ⁻¹)	σ _h (S.cm ⁻¹)	t _H
0.98/0.01/0.01	σ _H	0.74	1000	1.68 10 ⁻³	3.1 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁵	0.84
	σ _O	2.5	3.16 10 ⁸				
	σ _h	1.21	501				
0.8/0.1/0.1	σ _H	0.74	3162	5.36 10 ⁻³	3.1 10 ⁻⁴	1 10 ⁻⁵	0.94
	σ _O	2.5	3.16 10 ⁸				
	σ _h	1.21	501				

Tableau 4-2 Conductivité σ_i des porteurs de charge i (protons, ions O⁻ et trous) et nombre de transport t_H des protons à 1150°C sous 1%H₂/1%H₂O et sous 10%H₂/10%H₂O

composition Ar/H ₂ /H ₂ O		E _i (eV)	A _i (K.S.cm ⁻¹)	σ _H (S.cm ⁻¹)	σ _O (S.cm ⁻¹)	σ _h (S.cm ⁻¹)	t _H
0.98/0.01/0.01	σ _H	0.74	1000	2.3 10 ⁻⁴	0	0	≈ 1
	σ _O	2.5	3.16 10 ⁸				
	σ _h	1.21	501				

Tableau 4-3 Conductivité σ_i des porteurs de charge i (protons, ions O⁻ et trous) et nombre de transport t_H des protons à 800°C sous 1%H₂/1%H₂O

Le Tableau 4-2 suggère qu'un gaz de référence riche en hydrogène et en eau est plus adapté à notre sonde, car nous voulons un nombre de transport protonique proche de l'unité. Une sonde précédemment testée utilise un mélange 1.2%H₂ / 1%H₂O (Kurita, 1996). La pression partielle d'hydrogène du gaz de référence doit en effet être choisi de façon à se rapprocher de la pression équivalente correspondant à la teneur en hydrogène dissout dans le métal fondu. La composition de notre gaz de référence devra donc être optimisée lors de la mise en œuvre de la sonde.

IV.1.3.3.4 Domaines de conduction

Les Figures 4-17 et 4-18 résument l'ensemble des résultats sur les mécanismes de conduction dominants dans CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-δ} en fonction des pressions partielles de O₂, de H₂ et de H₂O et de la température. Pour notre application, la conduction se produit dans la zone A de la Figure 4-18.

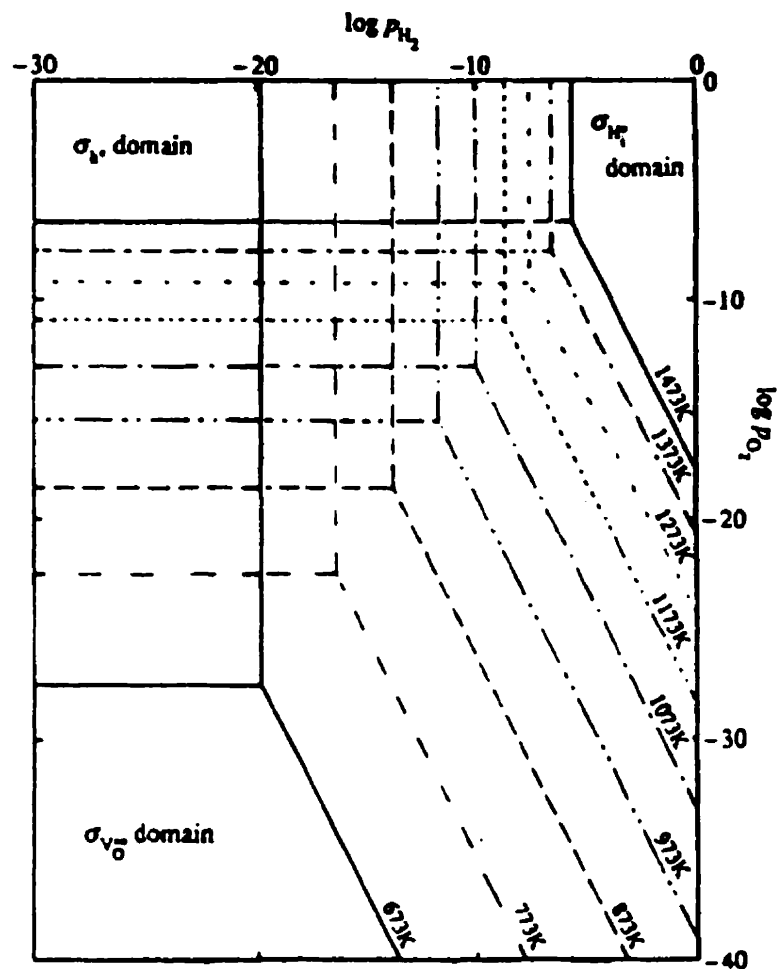


Figure 4-17 Domaines de conduction de différents porteurs de charge dans $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sous forme de diagramme $\text{Log}P_{\text{H}_2}/\text{log}P_{\text{O}_2}$ pour $400 \leq T \leq 1200^\circ\text{C}$ (Kurita, 1995)

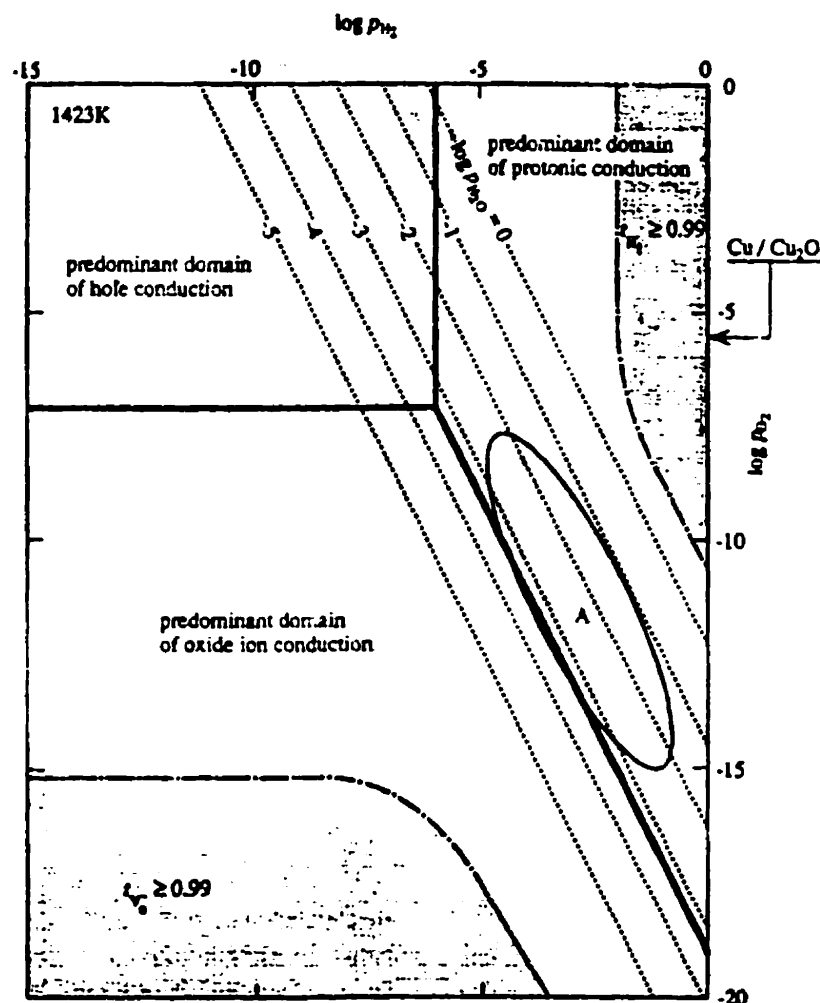


Figure 4-18 Domaines de conduction de différents porteurs de charge dans $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sous forme de diagramme $\text{Log}P_{\text{H}_2}/\text{log}P_{\text{O}_2}$ pour $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$ (Kurita, 1996)

IV.1.3.4 Conclusion

La mesure de la concentration en hydrogène dans le cuivre liquide est rendue possible grâce à une cellule galvanique basée sur un électrolyte solide conducteur de protons. Les oxydes de type perovskite dopés p conviennent parfaitement à ce genre d'application à haute température. Parmi ces oxydes, le Zirconate de Calcium dopé à l'Indium $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ présente la plus forte conductivité protonique. A 1150°C , sa conductivité vaut $1.68 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ sous atmosphère contenant 1% de H_2 et 1% de vapeur d'eau, et son nombre de transport protonique t_{H} vaut 0.84. Il offre aussi une stabilité

chimique et une résistance aux chocs thermiques élevée qui le rendent particulièrement adapté.

Actuellement, d'autres perovskites font l'objet de recherches. Parmi ceux là, Les perovskites de type LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ou Gd) sont particulièrement intéressants (Fujii, 1998). En effet, la substitution des cations trivalents (Ln^{3+}) par des cations divalents (Ca^{2+}) ou monovalents (Mg^+) permet d'atteindre des conductivités de $6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ (soit un ordre de grandeur plus élevé que dans le cas du $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$). Néanmoins, ces nouveaux oxydes présentent des conductions à la fois protoniques et électroniques élevées à haute température ($t_H = 0.5$ à 980°C) qui les rendent inadaptés à notre application.

Le CeO_2 fait également l'objet de recherches (Nigara, 1999) pour des applications protoniques à haute température. D'autres perovskites du type LaCrO_3 et LaMnO_3 trouvent plutôt des applications dans les capteur de basses pressions d'oxygène, de monoxyde d'azote ou d'hydrocarbures (Guth, 1997).

IV.1.4 Calcul de la concentration en Hydrogène

En combinant les Équations 3-3, 4-3 et 4-4, nous sommes en mesure de donner l'expression de la concentration en hydrogène :

$$[H](ppm) = 0.893 * K_1(T) * \sqrt{P_{H_2}}$$

Équation 4.24

Avec :

$$\text{Log}[K_1(T)] = -\frac{2200}{T} + 2.376$$

Équation 4.25

Et

$$P_{H_2} = P_{H_{2ref}} \exp\left(\frac{2.F.E}{R.T}\right)$$

Équation 4-26

Dans un premier temps, nous négligerons dans nos calculs les facteurs de correction f_1 et f_2 (Section IV.1.3.2). Nous négligeons ainsi la conduction ionique et électronique au sein de notre électrolyte solide en supposant que le nombre de transport protonique vaut l'unité.

Les variables nécessaires au calcul de $[H]$ sont donc :

- La température ; en première approximation, nous la supposons inférieure de 7 °C à la température dans le caniveau Hazelett.
- La pression d'hydrogène de référence ; celle-ci est fixée par les conditions expérimentales à 0.0136 atm.
- La force électromotrice E ; elle sera mesurée avec précision à l'aide d'un voltmètre de haute impédance d'entrée, puis par un convertisseur analogique/numérique Action Pack.

IV.2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

La méthode électrochimique ayant été choisie pour la mesure de l'hydrogène dans le cuivre liquide, nous avons commandé des pièces à TYK. La liste du matériel acquis à ce jour, ainsi que son coût figurent en Annexe A. Nous avons ainsi pu réaliser l'installation sur la ligne de coulée.

IV.2.1 Installation de la sonde

Avec C.Sanchez, nous avons décidé d'installer la sonde au niveau du panier répartiteur (panier répartiteur) (voir Figure 4-19). Celui-ci forme un petit réservoir juste avant la machine à couler Hazelett (M.A.C). Le cuivre y est déversé au travers d'une buse en graphite. Cet emplacement présente plusieurs avantages :

- Dans le panier répartiteur, la composition du cuivre (oxygène, hydrogène, autres impuretés, ...) est fixée par le procédé.
- L'accès au cuivre est direct.

- La surface du cuivre est propre. Les scories (oxydes de cuivre) ne risquent pas d'endommager la sonde (alumine).

Néanmoins, le panier répartiteur présente des inconvénients dont nous avons tenu compte pour l'installation :

- Rotation du panier répartiteur en cas d'arrêt d'urgence de la coulée. En effet, le panier répartiteur est contrôlé par un piston qui permet son basculement et ainsi l'arrêt immédiat de la coulée dans la M.A.C. Le support de la sonde a donc été conçu afin de pouvoir pivoter en même temps que le panier répartiteur.
- Encombrement : lors des arrêts fréquents de la coulée en cours de production, de nombreuses opérations de maintenance (changement de la courroie, des chaînes, ...) et d'ajustements (alignement de la M.A.C, ...) sont effectuées à proximité du panier répartiteur. Afin de ne pas gêner le travail des opérateurs, la taille du support de la sonde a donc été minimisée.



Figure 4-19 Montage expérimental : (a) sonde (b) panier répartiteur (c) Caniveau Hazelett (d) Machine à Couler Hazelett

IV.2.2 Montage expérimental

Les Figures 4-20, 4-21 et 4-22 montrent le montage que nous avons réalisé. Dans le panier répartiteur, deux éléments sont immergés; l'électrode de référence (Figure 4-20 (1)) et l'électrode de mesure de potentiel d'hydrogène (Figure 4-20 (2)). Ces deux électrodes constituent l'ensemble de la sonde à hydrogène. Un support ajustable permet de maintenir ces électrodes dans le cuivre. La sonde à oxygène (Figure 4-20 (3)) est située dans le caniveau Hazelett. Elle est directement reliée au système FACTORY-LINK

Le montage expérimental de la sonde à hydrogène est constitué de cinq parties : le système d'alimentation en gaz de référence, les deux électrodes (référence et mesure), le câble, le support de la sonde et le système de mesure (acquisition du signal et calcul de [H] en ppm).

IV.2.2.1 Le système d'alimentation en gaz de référence

Le gaz de référence que nous avons choisi est un mélange primaire de 2% de H_2 et de 0.5% de O_2 avec une balance d'argon. Dans nos conditions expérimentales, la température au bout de la sonde est d'environ 1150°C. L'enthalpie de formation de la vapeur d'eau à cette température vaut -165280 J (Janaf). Si le débit de gaz à l'intérieur de la sonde est suffisamment faible, le mélange réagira instantanément pour former de la vapeur d'eau. La composition finale du mélange, en bout d'électrode, sera 1% H_2 et 1% H_2O .

Ce mélange a été choisi afin de répondre, d'une part aux conditions de conduction protonique de l'électrolyte solide (Section IV.1.3.4), et d'autre part à la gamme de concentrations lues. En effet, pour une température de 1150°C, si on suppose que la concentration en hydrogène typique dans le cuivre est de 0.6 ppm, les Équations 4-24 et 4-25 prévoient une pression d'hydrogène de 1%.

La bouteille de gaz est équipée d'un régulateur 0-200 psi (0-13.6 atm) et d'un débitmètre 0-85 ml/min. Grâce à ceux ci, nous pouvons contrôler la pression partielle en hydrogène de référence.

IV.2.2.2 Les électrodes et leur support

Comme le montre le protocole expérimental, la sonde à hydrogène est constituée de deux éléments (Figure 4-22). L'un vise à imposer une référence au système, l'autre vise à fermer le circuit électrique. Chacun de ces éléments est formé d'un support et d'une électrode consommable de vie limitée.

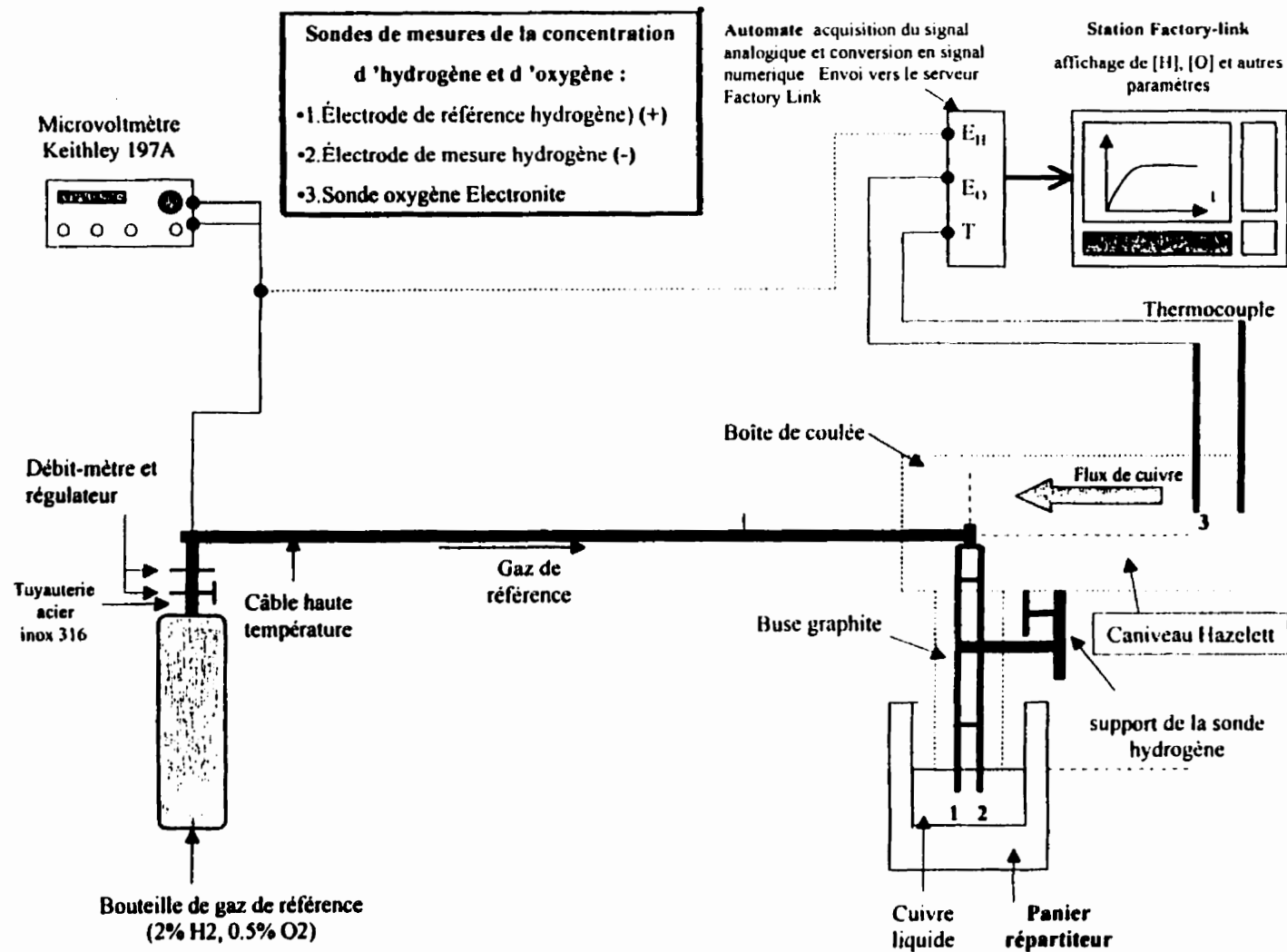
Le support des électrodes est constitué d'un tube en acier dans lequel est inséré un tube d'acier inoxydable, plus fin, gainé par de l'alumine. Ce tube très fin a deux fonctions. La première est d'assurer le contact électrique avec les électrodes consommables. Ceci est réalisé grâce à un ressort qui pousse le tube contre l'électrode lorsque celle-ci est connectée. La seconde fonction est de permettre d'alimenter l'intérieur des électrodes en gaz. Cette double fonction est assurée, au niveau de la connexion avec le câble, par des connecteurs QUICK-CONNECTIONS SWAGELOK. Ces connecteurs rendent également le branchement avec le câble plus aisé.

Les électrodes consommables sont donc de deux types ; l'électrode dite de référence et l'électrode dite de mesure. La Figure 4-23 montre le schéma détaillé de ces deux éléments.

IV.2.2.2.1 Électrodes de référence

L'électrode de référence est formée d'un tube en alumine au bout duquel est inséré l'électrolyte solide (conducteur protonique $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$). La tenue mécanique et chimique de l'ensemble est assurée par un ciment réfractaire à base d'alumine (Al_2O_3), de silice (SiO_2) et d'oxyde de bore (B_2O_3). Le bout supérieur, servant de connexion avec la support d'électrode, est en zircone. Ce matériau a été choisi pour ses propriétés mécaniques (faible extension thermique et résistance mécanique).

Figure 4-20 Montage expérimental (vue de face)



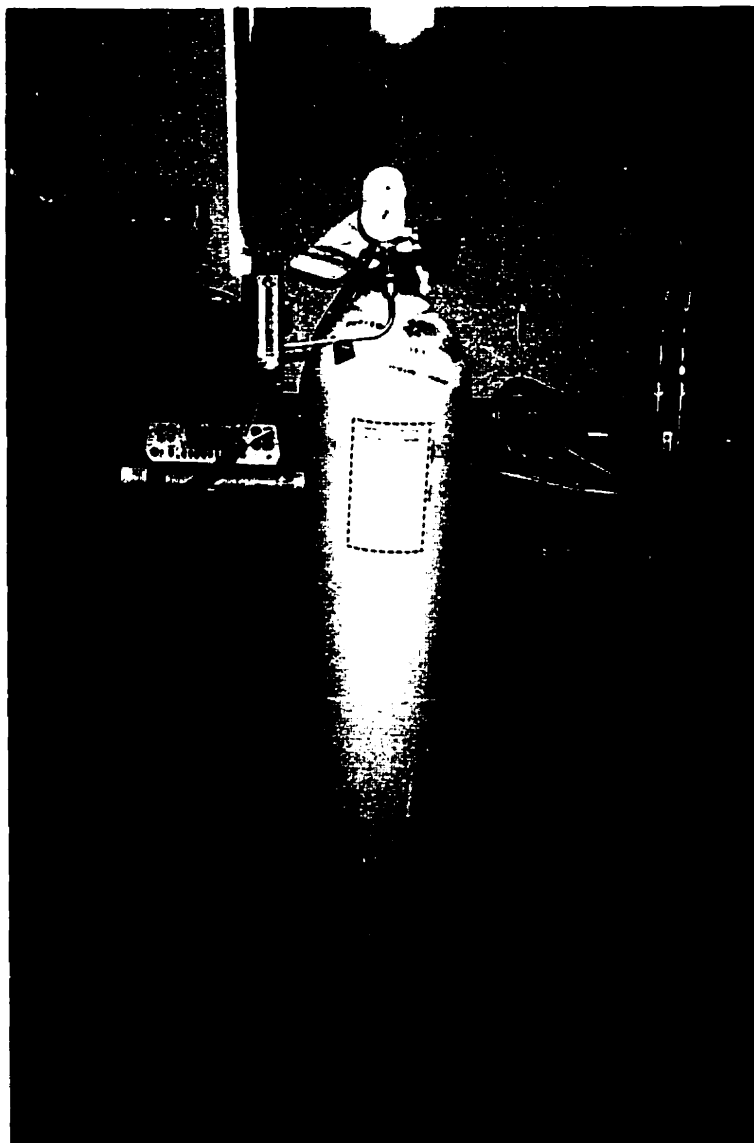


Figure 4-21 Équipement de la sonde à hydrogène

L'électrode de référence est alimentée en gaz de référence ($2\%H_2$, $0.5\%O_2$, Ar) grâce au tube central du support. Ce même tube assure le contact électrique (pôle positif) avec la face interne de l'électrolyte solide. Cette face est recouverte d'un dépôt de platine qui assure le passage du courant entre l'électrolyte et le tube.

IV.2.2.2.2 Électrode de mesure

L'électrode de mesure (pôle négatif) est formée d'un simple tube en Si_3N_4 au bout duquel est fixée une capsule de graphite remplie de fibres de carbone. Le Si_3N_4 a été choisi pour ses propriétés mécaniques (résistance élevée à haute température) et chimique (résistance à l'oxydation par le cuivre liquide). Pour sa part, le graphite, grâce à sa conductivité électrique élevée, permet d'assurer un contact électrique parfait entre le cuivre liquide et le tube interne du support d'électrode.

Cette électrode n'est pas alimentée en gaz. Elle constitue simplement la masse (ground) de notre circuit électrique.



Figure 4-22 (a) Électrode de référence (b) Électrode de graphite

IV.2.2.3 Le câble

Initialement, nous avons commandé un câble à TYK. Ce câble, bien que conçu pour fonctionner avec l'équipement Nortorp, m'a semblé trop fragile pour notre application. En effet, l'installation de la sonde se situe dans une zone très chaude où la température peut atteindre autour de 600°C . Cette température risque de dégrader le câble dont certaines parties sont en caoutchouc. Par conséquent, j'ai décidé de réaliser un câble spécialement conçu pour résister à la température élevée. Le travail a été effectué par la

compagnie Tuyaux Flexibles⁵. La Figure 4-24 montre la conception isolante et le choix des matériaux. Afin de vérifier le bon assemblage du câble, j'ai mesuré la résistance de chaque fil conducteur. La résistance du fil relié à l'électrode de référence (+) est de 0.938Ω et celle du fil relié à l'électrode de mesure (-) est de 0.142Ω . Ces valeurs sont suffisamment faibles pour négliger les pertes ohmiques de notre circuit.

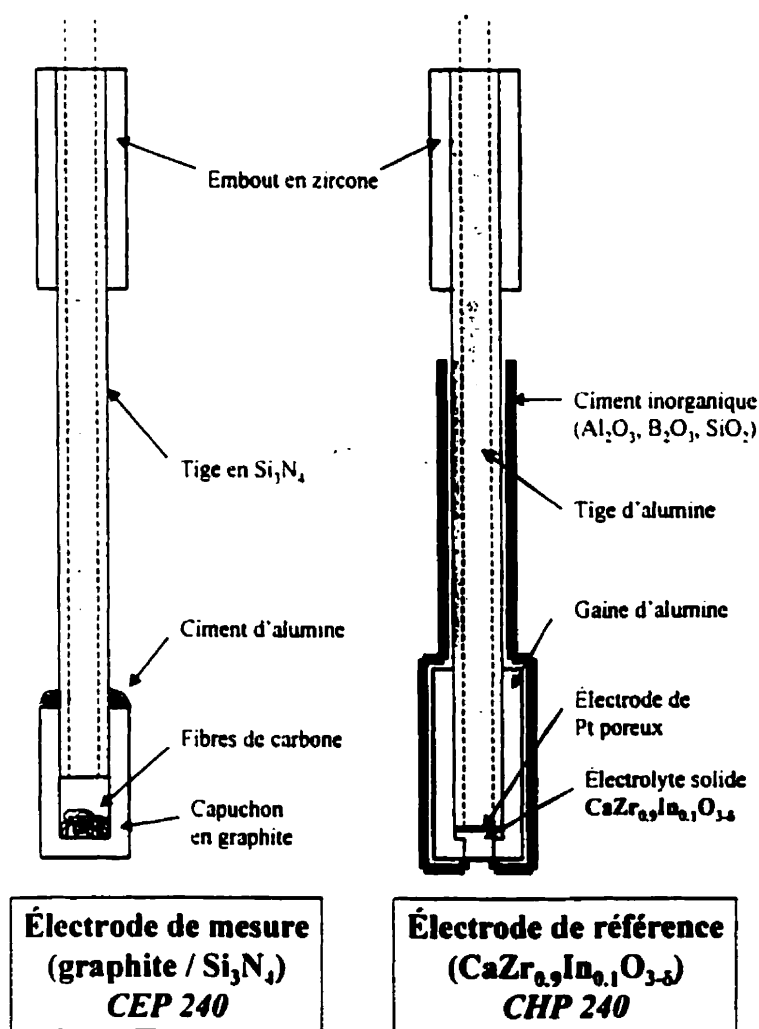
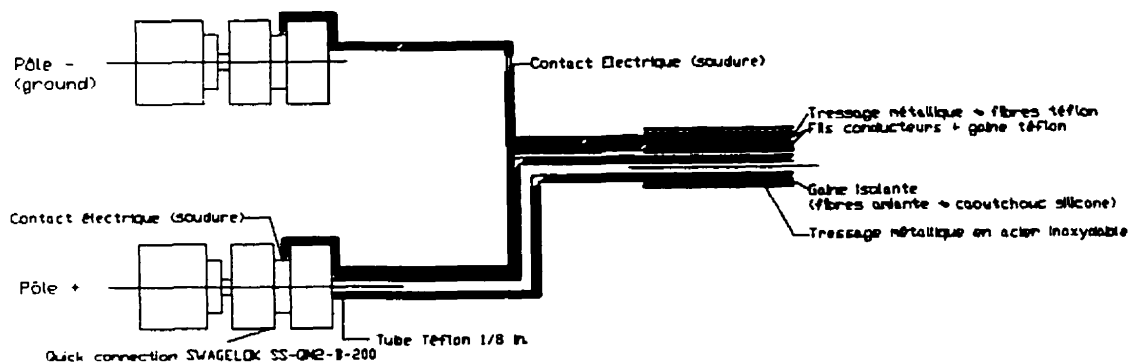
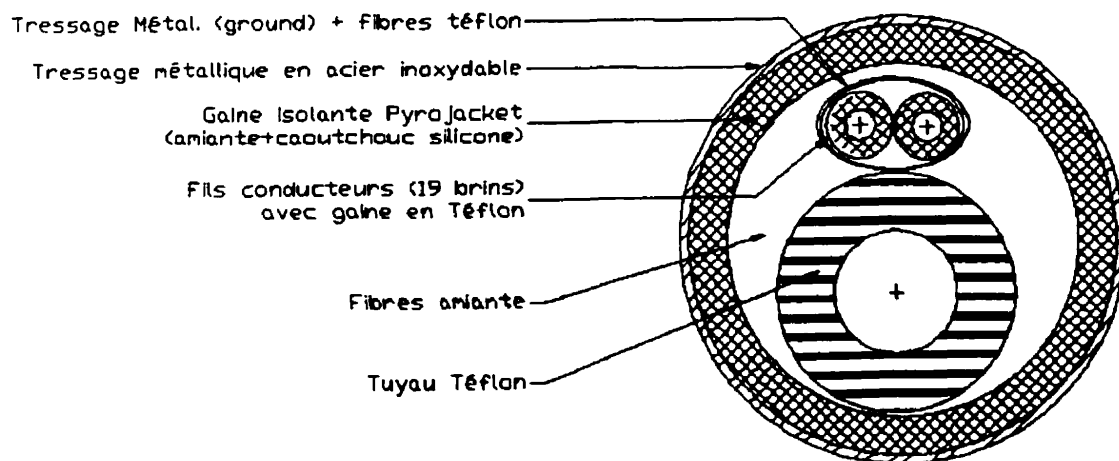


Figure 4-23 Schéma simplifié des électrodes consommables de référence et de mesure

⁵ Tuyaux Flexibles du Québec Inc.



(a)



(b)

Figure 4-24 Schéma du câble haute température. (a) vue de profil (b) coupe transversale

IV.2.2.4 Le support de la sonde

Le support de la sonde a été réalisé au sein de l'atelier mécanique de l'usine d'Alcatel en collaboration avec André Leclerc et Jacques Parent. Sa taille a été minimisée afin de ne pas encombrer l'espace de travail des opérateurs. Ce support permet d'ajuster la hauteur de l'immersion ainsi que l'angle par rapport au flux de cuivre. Les autres directions sont fixes. D'autre part, nous avons monté la sonde sur un axe grâce auquel la sonde peut pivoter vers l'arrière du panier répartiteur. Ceci devrait protéger la sonde lors du basculement du panier répartiteur en cas d'arrêt d'urgence. Le mouvement vers l'avant du panier répartiteur est bloqué par une plaque rigide soudée au support (Figures 4-20 et 4-22).

IV.2.2.5 Le système de mesure

Le système de mesure permet de déterminer la valeur de la f.e.m engendrée par la différence de potentiel d'hydrogène entre l'électrode de mesure (cuivre liquide) (-) et l'électrode de référence (+). Il permet aussi de déterminer le courant qui traverse la sonde. Dans un premier temps, ces grandeurs ont été mesurées par un micro-voltmètre Keithley 197A. Cet appareil présente de nombreux avantages :

- Impédance d'entrée élevée ($>1\text{G}\Omega$) permettant le passage de très faibles courants électriques.
- Très bonne précision, de l'ordre de $1\mu\text{V}$ (10^{-6}V) et 1pA (10^{-12}A).
- Possibilité d'enregistrer jusqu'à 100 mesures.
- Possibilité d'acquérir le signal en continu grâce à une sortie numérique IEEE.

Par la suite, nous avons perfectionner le système en connectant la sonde à un convertisseur analogique/numérique (Action Pack) relié à un automate (Figure 4-25). L'acquisition des données est faite directement par le système Factory-link. Ceci nous a permis de disposer de toutes les valeurs de la f.e.m et de pouvoir relier plus facilement les paramètres entre eux.

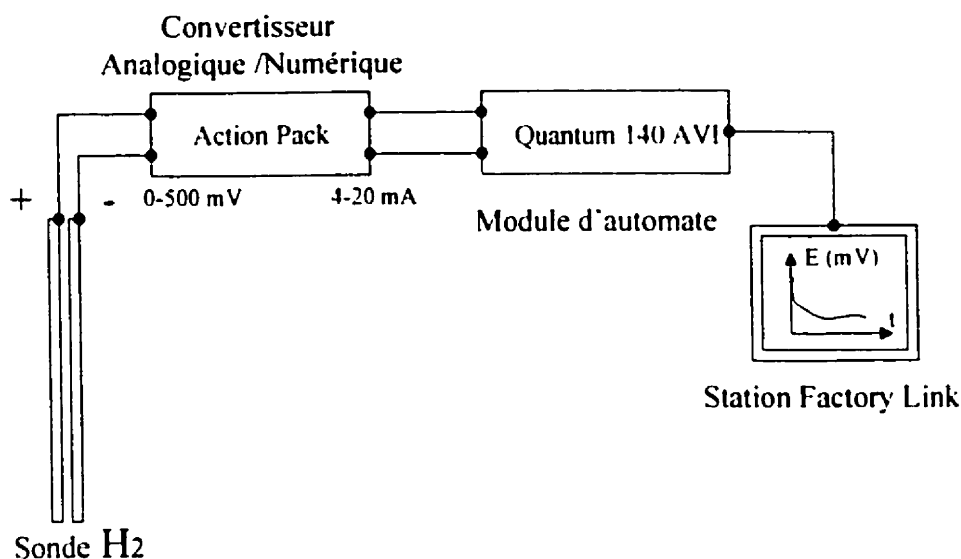


Figure 4-25 Schéma simplifié du circuit d'acquisition de données

IV.2.3 Conditions opératoires

Afin d'effectuer les premiers essais de mesure de concentration d'hydrogène, nous avons dû fixer un certain nombre de paramètres. Pour cela, j'ai pris contact avec D. Orr (Représentant de TYK America en Amérique du Nord), Pr. H. Iwahara (Université de Nagoya) et K. Kathaira (Étudiant sous la tutelle du Pr. H. Iwahara). Grâce à leurs conseils, j'ai fixé les paramètres suivant :

- Pression partielle d'hydrogène de référence P_{ref} : La pression en sortie du régulateur est fixée à 1.36 atm (20 psi). Le mélange contenant 1% de H_2 , la pression partielle d'hydrogène de référence vaut alors $1.36 \cdot 10^{-2}$ atm.
- Débit de gaz : il est fixé à 20 ml/min.

Ces valeurs seront modifiées par la suite afin de comprendre le fonctionnement de la sonde.

Dans ces conditions expérimentales, et en appliquant les Équations 4-24 à 4-26, nous pouvons alors calculer la concentration en hydrogène (en ppm massique). Pour une température T (en K) et une f.e.m. E (V) données, la concentration vaut :

$$[H] = 0.104 * A \log \left(-\frac{2200}{T} + 2.376 \right) * \exp \left(\frac{-11604 * E}{T} \right)$$

Équation 4-27

Au niveau du protocole d'installation de la sonde dans le panier répartiteur, nous avons toujours choisi la même méthode :

- Nettoyage de la surface du panier répartiteur afin d'éliminer les scories qui pourraient coller sur l'électrolyte.
- Préchauffage pendant au moins 15 minutes avec alimentation en gaz de référence.

IV.2.4 Entretien de la sonde

Après chaque utilisation, les électrodes et les supports d'électrodes sont remis en bon état. Ceux-ci subissent en effet des dégradations causées par leur utilisation à haute température. Les causes de fin de vie des électrodes seront abordées dans la section V.1.

La rupture des électrodes entraîne généralement une pénétration du cuivre dans le corps de la sonde et une corrosion des tubes internes en acier inoxydable. Lorsque ceci s'est produit (9 fois en tout), nous avons démonté la sonde afin d'extraire le tube interne en acier. Nous avons dissout le cuivre avec de l'acide nitrique pur et nous avons sablé les tubes afin d'éliminer les traces d'oxydation. Nous avons également aligné ces tubes qui tendent à se tordre sous l'effet de l'expansion thermique.

En dernier lieu, nous avons toujours vérifié la possibilité de dévisser chaque partie de la sonde.

IV.2.5 Paramètres mesurés

Comme nous l'avons vu précédemment, le premier objectif de mon projet est de mesurer la quantité d'hydrogène dissoute dans le cuivre, juste avant son passage dans la machine à couler. Cette concentration est calculée à l'aide de deux paramètres :

- La force électromotrice de la cellule galvanique.
- La température du cuivre.

À plus long terme, nous voulons déterminer les facteurs qui influencent la concentration d'hydrogène et souhaitons connaître les effets de cet hydrogène sur la qualité de surface du fil produit. Pour cela, nous mesurons d'autres paramètres en continu, sur toute la durée des essais :

- La concentration d'oxygène dissout.
- Le nombre de défauts de surface par minute.
- La concentration en hydrogène dans les différents brûleurs du procédé.
- Le température du caniveau Hazelett.
- Le débit de la lance à air.

Ces paramètres sont lus en permanence par l'automate central qui envoie ensuite les données sur la station informatique située au bureau de l'ingénierie. Grâce au logiciel industriel Factory-link, nous avons accès aux valeurs de tous les paramètres, acquises toutes les secondes. Les données sont stockées pendant une semaine et ainsi facilement analysables et exploitables.

IV.2.5.1 La concentration et l'activité d'oxygène

La concentration d'oxygène dissoute dans le cuivre, au niveau du caniveau Hazelett, est donnée par la sonde Electronite. Cette sonde est aussi une cellule galvanique qui repose sur le même principe que notre sonde hydrogène (Steele, 1967). La différence se situe au niveau de l'électrolyte. Dans ce cas, le matériau choisi est un zirconate stabilisé au magnésium. Le nombre de transport ionique (porteurs de charge : ions oxygène) vaut l'unité (Alcock, 1967 ; Carter, 1967 ; Diaz, 1967). La conduction au sein de cet électrolyte est donc purement ionique et la cellule peut être schématisée par :



La force électromotrice de cette cellule vaut alors :

$$P_{O_2} = \exp\left(55.6 - 4.6 \cdot \log[O] - \frac{19698}{T}\right)$$

La pression d'oxygène de référence PO_{2ref} est fixée par une jonction Ni-NiO. Son expression en fonction de la température est (Steele, 1967) :

$$P_{O_{2ref}} = \exp\left(-\frac{56275}{T} + 20.4\right)$$

D'après la fiche technique Electronite, E_O (en mV) peut s'écrire en fonction de la température (en K) et du taux d'oxygène dissous donné par Factory-link (en ppm) :

$$E_O = \frac{7943 - (\log[O] - 7.64)T}{10.08}$$

Ainsi l'activité d'oxygène PO_2 pourra être calculée selon l'Équation 4-28 en connaissant la température et le taux d'oxygène (ppm).

$$P_{O_2} = \exp\left(55.6 - 4.6 \cdot \log[O] - \frac{19698}{T}\right)$$

Équation 4-28

IV.2.5.2 Le nombre de défauts de surface

Le nombre de défauts de surface par unité de temps est utilisé pour classer les bobines de cuivre produites par Alcatel par grade de qualité. Les défauts de surface sont mesurés par courant de Foucault. Le fil passe à grande vitesse dans le centre de la bobine du défectorètre FORSTER. La surface est inspectée sur une profondeur d'environ 1 mm. Un défaut de surface, comme une porosité ou une particule, crée une perturbation du champ magnétique dans la bobine, et engendre ainsi une variation de courant quantifiable.

Les défauts sont classés en deux catégories :

- Défauts A : Ils correspondent à des défauts majeurs dont l'intensité est égale ou supérieure à 100%.
- Défauts B : Ils correspondent à des défauts mineurs d'intensité comprise entre 30 et 100%.

IV.2.5.3 La quantité d'hydrogène dans les brûleurs

Comme le montre la Figure 3-9, la quantité d'hydrogène qui sort des brûleurs doit être maintenue autour de 1%, afin de maintenir des conditions réductrices tout au long du procédé. La quantité d'hydrogène sortant des brûleurs est un paramètre important car c'est elle qui fixe la quantité d'hydrogène dissoute dans le cuivre.

Le procédé contient de nombreux brûleurs qui s'étendent du four de fusion jusqu'au caniveau Hazelett (Figure 4-26). Grâce à deux analyseurs d'hydrogène gazeux (basés sur une cellule de conductivité thermique), il est possible de contrôler la quantité d'hydrogène dans les produits de combustion de certains brûleurs :

- Brûleurs du four de fusion ASARCO (1-3).
- Brûleurs du four de maintien (6).
- Brûleurs du caniveau Hazelett (9-12).

IV.2.5.4 La température du cuivre dans le caniveau Hazelett

La température du cuivre dans le caniveau est mesurée continuellement. La mesure est effectuée à l'aide d'un thermocouple immergé.

IV.2.5.5 Débit de la lance oxygène

A la sortie du four de maintien, une lance à air est utilisée afin de ré-oxyder le cuivre et maintenir une concentration d'oxygène entre 200 et 250 ppm. La lance utilisée emploie de l'air comprimé asséché. A un débit de cuivre et débit d'oxygène fixés, la quantité d'oxygène qui se dissout dans le cuivre est constante. Ce débit est mesuré à l'aide d'une cellule de débitmètre.

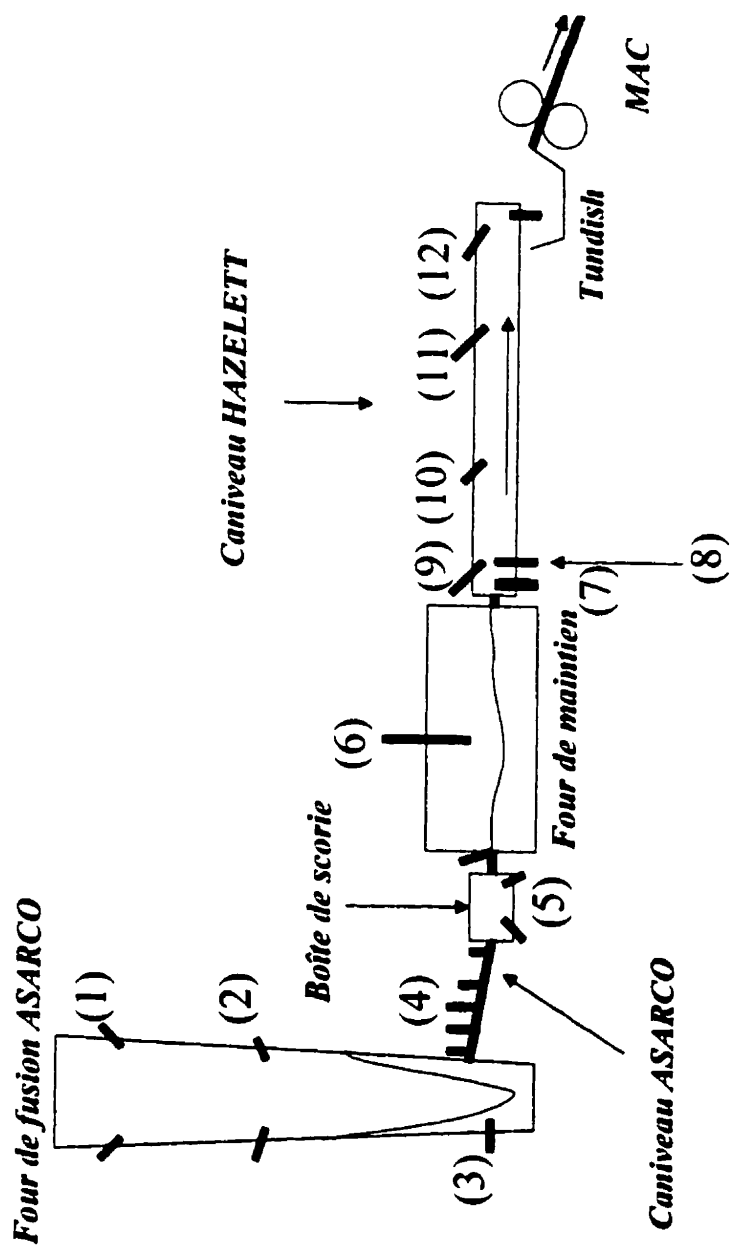


Figure 4-26 Emplacements des brûleurs sur la ligne de coulée continue. Brûleurs (1) du four de fusion rangée C (2) du four de fusion rangée B (3) du four de fusion rangée A (4) du caniveau Asarco (5) de la boîte de scorie (6) du four de maintien (7) lance à air (8) brûleur de préchauffe (9) du caniveau Hazelett HL1 (10) HL2 (11) HL3 (12) HL4

CHAPITRE V RÉSULTATS

Suivant le protocole expérimental décrit précédemment, nous avons réalisé 17 tests du taux d'hydrogène dans le cuivre produit par Alcatel, d'une durée allant de 10 minutes à 6 heures. Au total, nous avons réalisé 40 heures de mesure. Ceci a été rendu possible par la mesure, en continu, de la force électromotrice de la cellule galvanique à hydrogène.

Les résultats obtenus portent sur deux aspects. Le premier aspect est le fonctionnement et des caractéristiques de la sonde à hydrogène : durée de vie des électrodes, intensité et stabilité de la f.e.m, intensité du courant électrique. Le second aspect porte sur la compréhension des phénomènes de dissolution des gaz au cours du procédé de coulée continu HAZELETT-KRUPP : dissolution simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène, pression d'eau en équilibre avec le cuivre.

V.1 DURÉE DE VIE DES ÉLECTRODES

La vie des électrodes de référence et de mesure, dans le cuivre liquide, ont toutes été limitées par leur tenue chimique et mécanique. Les électrodes de référence n'ont jamais duré assez longtemps pour faire apparaître une dégradation des propriétés électrochimiques de l'électrolyte solide. Le Tableau 5-1 résume, pour les deux types d'électrode, les durées de vie et les causes de dégradation.

V.1.1 Électrodes de mesure (Si_3N_4)

Dans le cas des électrodes de mesure, la dégradation se produit au niveau de la capsule en graphite (Figure 4-23). Le Tableau 5-1 montre que 5 électrodes sur 8 ont subi une dissolution totale ou partielle du graphite. Cette dissolution est causée par l'oxygène contenu dans le cuivre (150 à 400 ppm) après un temps moyen de 6 heures et trois immersions. L'oxygène tend en effet à oxyder le carbone pour libérer du CO et du CO_2 .

Le second type de dégradation a été causé par une mauvaise tenue mécanique de la capsule en graphite. L'électrode 6 a été brisée à cause d'un choc thermique, et deux électrodes à cause de chocs mécaniques.

Numéro d'électrode	Électrode de mesure		
	Durée de vie (h)	Cause de dégradation	Nombre d'immersions
1	1	Accident	1
2	2	Accident	2
3	9	Dissolution du graphite	2
4	7,3	Dissolution du graphite	3
5	7,5	Dissolution du graphite	3
6	2,3	Chocs thermiques	2
7	5	Dissolution du graphite	2
8	2,3	Dissolution du graphite	2
Électrode de référence			
	Durée de vie (h)	Cause de dégradation	Nombre d'immersions
1	0,5	Poids du câble	1
2	0,3	Accident	1
3	5,5	Accident	2
4	13	Chocs thermiques	4
5	3,2	Poids du câble	1
		Contrainte du ressort	
6	6	Chocs thermiques	3
7	0	Poids du câble	1
		Contrainte du ressort	
8	6,5	Chocs thermiques	3
9	2,5	Contrainte du ressort	3

Tableau 5-1 Durée de vie des électrodes de mesure et des électrodes de référence

Dans tous les cas de cassure et de dissolution du graphite, en cours d'utilisation, le résultat a été catastrophique. En effet, il s'est produit une dégradation du tube interne du support par pénétration du métal et oxydation. Après 6 incidents de ce type, nous avons dû remplacer le tube interne en acier inoxydable par un nouveau tube commandé à TYK.

V.1.2 Électrode de référence ($\text{CaZr}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$)

Comme le montre le Tableau 5-1, les électrodes de référence ont subi deux types de dégradation ; des cassures (60%) ou des fissurations (40%).

Les cassures se sont produites au niveau de l'électrolyte et au niveau de la gaine d'alumine (Figure 4-23). Elle ont pu être causées par :

- des chocs thermiques. Ceux-ci se produisent si le préchauffage est insuffisant, comme ce fut le cas pour l'électrode 8.
- des chocs mécaniques. Cela s'est produit par exemple pour l'électrode 2 (accident).
- des contraintes mécaniques. Ces dernières ont eu comme origine le poids du câble et la rigidité du ressort contenu dans le support des électrodes. Dans les deux cas, une force est exercée contre le tube interne en acier inoxydable. Cet inconvénient a pu être limité en fixant le câble au support de la sonde. Le problème inhérent au ressort interne n'a pas pu être résolu, mais la compagnie TYK commercialise actuellement des supports d'électrode sans ressort. K. Katahira nous a confirmé une meilleure tenue des électrodes grâce à ce nouveau système.

Les secondes dégradations observées, les fissures, sont apparues parallèles à l'axe de l'électrode et ont été observées au niveau du ciment réfractaire. Les premières fissurations se sont produites après une durée d'utilisation comprise entre 6 et 13 heures ou 3 immersions.

Dans tous les cas de cassure et de fissuration des électrodes de référence, en cours d'utilisation, le résultat a été catastrophique. En effet, le tube interne du support en acier a été oxydé par le contact avec le cuivre liquide. Après 5 incidents de ce type, nous avons réussi à préserver le bon état du tube interne.

V.2 MESURE DU COURANT DANS LA SONDE HYDROGÈNE

Au début de deux tests, nous avons branché le multimètre Keithley 197A en série (Figure 4-25), juste avant le boîtier ACTION PACK (convertisseur analogique / numérique). Ceci nous a permis d'enregistrer le courant traversant le circuit au

moment de l'immersion dans le cuivre. La Figure 5-1 montre que le courant atteint un pic de quelques dixièmes de microvolts, juste après l'immersion. Ce pic peut être expliqué par une libération subite de porteurs de charges au sein de l'électrolyte. Le courant devient ensuite pratiquement nul ($<10^{-9}$ A).

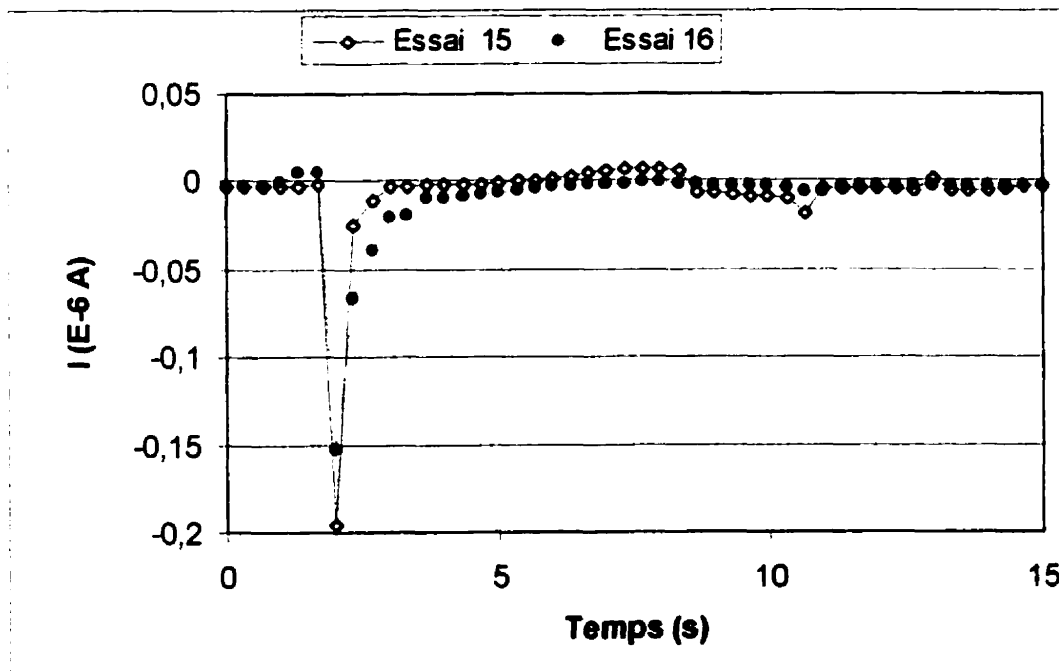


Figure 5-1 Courant mesuré en début d'immersion en fonction du temps

V.3 MESURE DE LA FORCE ELECTROMOTRICE DE LA SONDE HYDROGENE

Pour chaque test, nous avons enregistré la lecture de la f.e.m aux bornes de la sonde hydrogène. Les mesures ont été réalisées avec le multimètre Keithley 197A, puis par l'automate relié à Factory Link. Les lectures se sont avérées identiques d'une méthode à l'autre.

Les valeurs de la f.e.m ont variées de 70 à 300 mV . Le Tableau 5-2 résume l'ensemble des résultats concernant les valeurs de f.e.m typiques et le temps de réponse de la sonde pour chacun des 17 tests.

Essai	f.e.m. typique (mV)	Temps de réponse (min)	Stabilité du signal
1	80	-	Problèmes de contact en début d'immersion
2	200	-	Problèmes de contact en début d'immersion
3	80	20	Bonne stabilité
4	100	20	Bonne stabilité
5	200	22	Bonne stabilité
6	220	38	Bonne stabilité
7	150	-	Problèmes de contact en cours d'immersion
8	220	17	Bonne stabilité
9	90	15	Problèmes de contact en début d'immersion
10	100	20	Bonne stabilité
11	110	25	Bonne stabilité
12	180	20	Problèmes de stabilité en début d'immersion
13	170	25	Problèmes de stabilité en début d'immersion
14	140	10	Bonne stabilité
15	150	20	Bonne stabilité
16	80	15	Problèmes de stabilité en cours d'immersion
17	110	25	Problèmes de stabilité en cours d'immersion

Tableau 5-2 F.e.m et temps de réponse de la sonde hydrogène mesurées sur l'ensemble des tests

Une courbe typique d'évolution de la f.e.m en fonction du temps, sur une durée de 70 minutes, est représentée par la Figure 5-2. L'ensemble des résultats obtenus sont présentés en Annexe B.

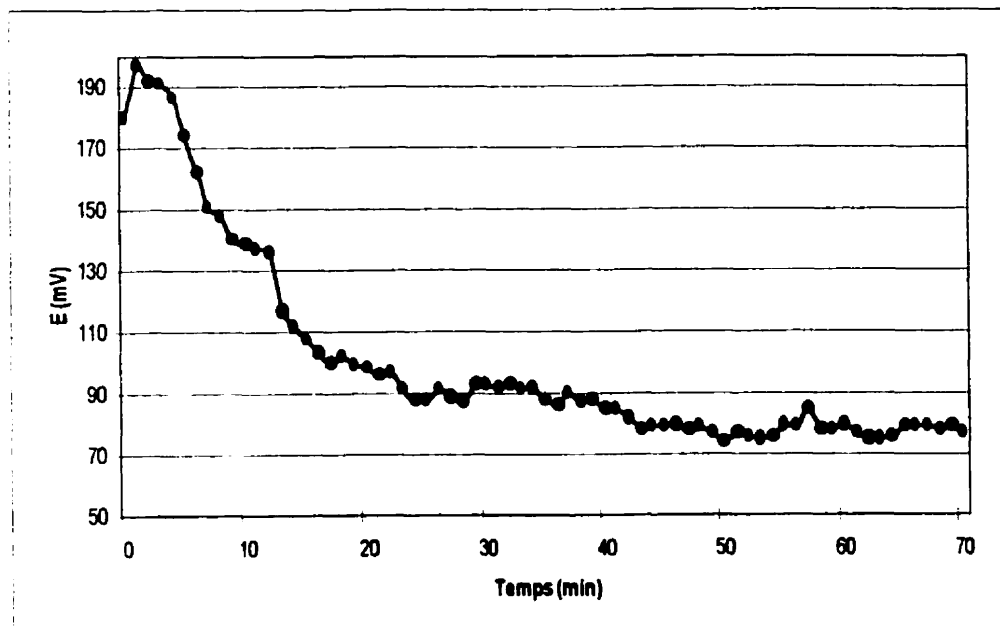


Figure 5-2 Courbe typique de la f.e.m de la sonde à hydrogène (essai 3)

Dans la plupart des essais, l'évolution de la f.e.m en fonction du temps est toujours la même. Après immersion des électrodes, la f.e.m augmente de façon significative pour atteindre un pic au bout de quelques secondes. Elle tend ensuite à diminuer pour atteindre une valeur stable. Le temps nécessaire pour atteindre cette valeur est défini comme le temps de réponse de la sonde. Ce temps de réponse moyen est de 23 min (Tableau 6-1).

Pour la majorité des essais, la stabilité du signal s'est avérée satisfaisante. Dans certains cas, la f.e.m subie des chutes de potentiel. Lorsque ces baisses de potentiel apparaissent en début d'immersion, elles peuvent être attribuées à un mauvais contact électrique entre le tube interne et le fond de l'électrode (début des essais 1-2-7-13). Lorsqu'elles apparaissent en cours d'utilisation, elles peuvent être expliquées par une dissolution du capuchon de graphite (essai 17). Les chutes de potentiel brutales apparues aux essais 8 et 15 n'ont pu être expliquées, mais sont certainement en relation avec les contacts tube / électrodes.

V.4 EVALUATION DU TAUX D'HYDROGENE

Grâce au système Factory Link, nous avons enregistré simultanément les valeurs de :

- la f.e.m de la sonde hydrogène dans le panier répartiteur.
- la température du cuivre dans le caniveau Hazelett. Nous avons supposé que cette valeur était supérieure de 7°C par rapport à la température dans le panier répartiteur.
- la concentration d'oxygène dans le caniveau Hazelett .

Dans un premier temps, avec ces données, nous avons calculé la valeur de la concentration d'hydrogène dissoute à l'aide de l'Équation 4-27. Cette équation n'est valable que dans le cas d'une conduction purement protonique. Dans un second temps, nous avons calculé la concentration en hydrogène en tenant compte de la contribution ionique de la conduction. Nous avons appliqué l'Équation 4-10. La Figure 5-3 montre une courbe typique représentant les valeurs corrigées et non corrigées du taux d'hydrogène dissout.

Nous avons défini Δ comme la variation de concentration d'hydrogène relative due à la conduction ionique dans l'électrolyte solide (Équation 4-10).

$$\Delta (\%) = \frac{[H] - [H]_{corr}}{[H]_{moy}} \cdot 100$$

Équation 5-1

L'erreur Δ est reportée en fonction du taux d'oxygène et de la température sur la Figure 5-4. Elle montre que la température présente peu d'effet et que l'erreur est d'autant plus grande que le taux d'oxygène est élevé. La valeur de Δ ne dépasse pas 5%. Nous estimons que la contribution ionique est faible et nous la négligerons dans tous nos calculs. Nous devons néanmoins savoir que les valeurs calculées surestiment la valeur

réelle de 2 à 5 %. L'ensemble des résultats concernant la concentration d'hydrogène figure en Annexe C.

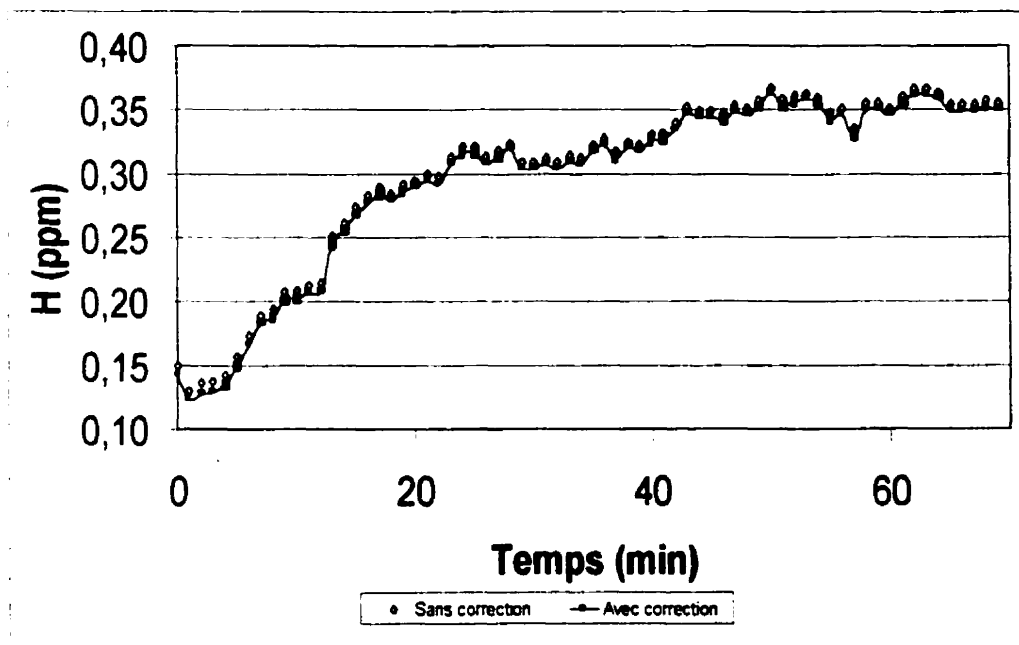
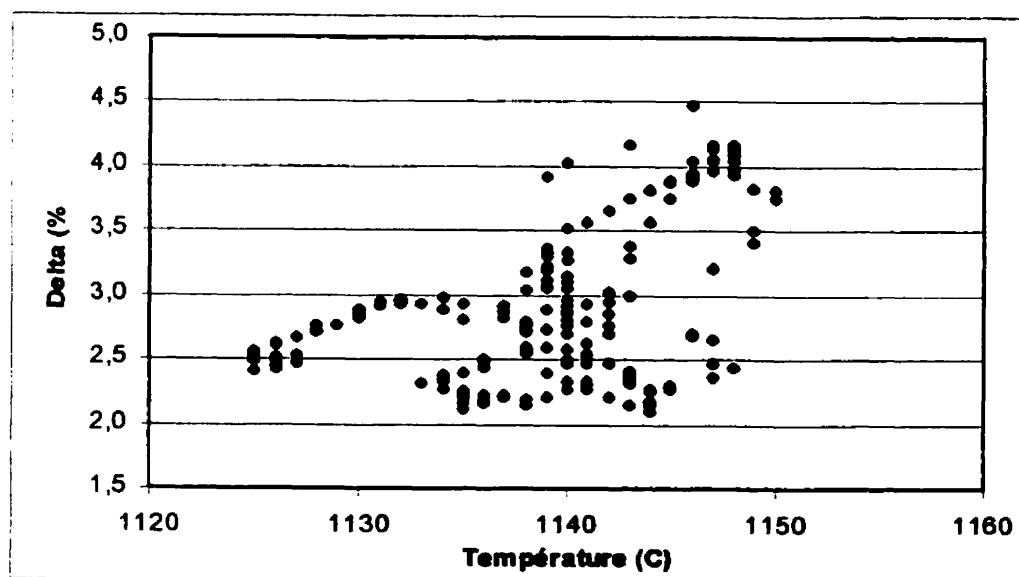


Figure 5-3 Concentration d'hydrogène corrigée (Équation 4-10) et non corrigée (Équation 4-27) typique (essai 3)



(a)

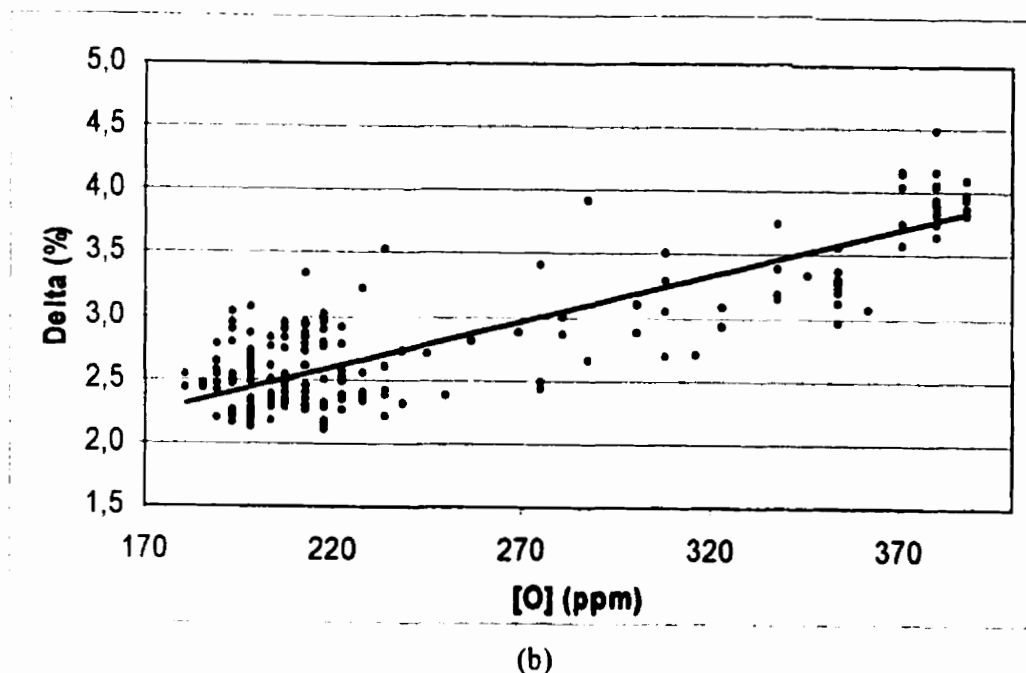


Figure 5-4 Variation de l'erreur relative Δ en fonction de la température (a) et du taux d'oxygène (b) pour l'essai 4

V.4.1 Distribution du taux d'hydrogène

Les résultats des 17 tests nous ont permis de déterminer la distribution du taux d'hydrogène. La Figure 5-5 montre que la majorité des valeurs se situent entre 0.15 et 0.35 ppm.

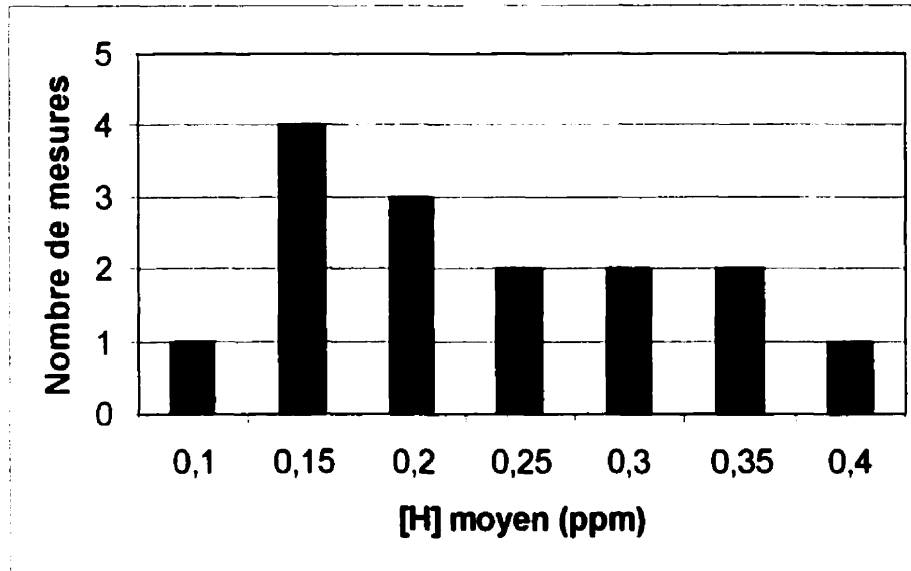


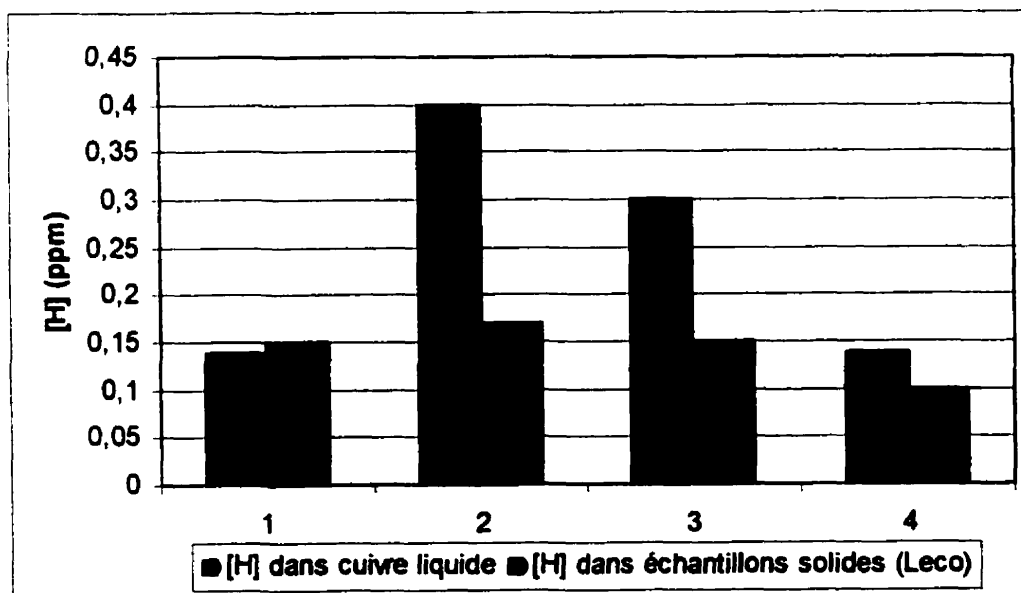
Figure 5-5 Distribution de la concentration d'hydrogène dissoute

V.4.2 Comparaison de l'hydrogène dissout dans le cuivre liquide et solide

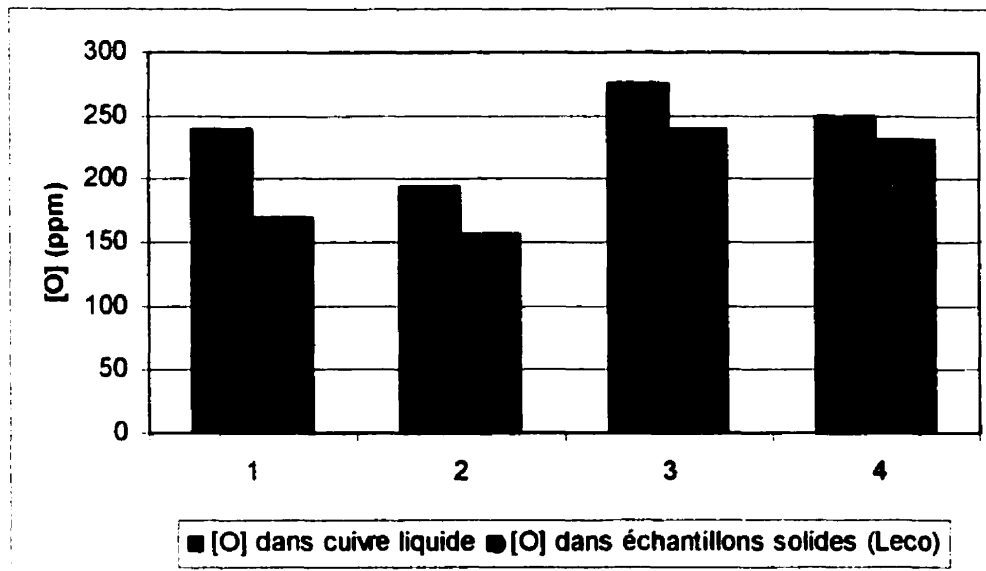
Afin d'essayer de valider nos mesures, nous avons prélevé quatre échantillons de cuivre liquide au niveau du panier répartiteur. Les échantillons ont été pris à l'aide de tubes en silice vitreuse (OD : 7mm) et d'une simple pompe manuelle. Ils ont ensuite été trempés dans l'eau immédiatement après le prélèvement.

Sur ces quatre échantillons solides, nous avons effectué des mesures de taux d'oxygène et d'hydrogène à l'aide d'instruments Leco. L'instrument RO-116 a été utilisé pour la mesure du taux d'oxygène. Il est employé par l'inspecteur de contrôle de la qualité. La précision sur cette grandeur est de $\pm 2\%$. Dans le cas de l'hydrogène, les analyses ont été réalisées par les laboratoires Leco à l'aide de l'instrument RH 402. Cet appareil présente également une très bonne précision ($\pm 2\%$). Ces analyses étant très coûteuses à cause de leur rareté, nous avons limité leur nombre à 4. La compagnie Leco a accepté de ne nous charger aucun frais pour ces tests.

Les résultats de la Figure 5-6 montre que l'ordre de grandeur entre les valeurs lues dans le cuivre liquide et les valeurs lues sur les échantillons solides est le même. Néanmoins, les valeurs dans les échantillons sont toutes inférieures, ce qui tendrait à penser qu'il y a dégazage lors de la prise d'échantillon avec formation de vapeur d'eau. Pour l'oxygène, les valeurs de concentration dans les échantillons solides sont, en moyenne, 20% plus faibles que dans le cuivre liquide. Comme il est montré dans la section V-4-3, la variation d'hydrogène devrait être deux fois plus grande, soit 20%. Or, les résultats de la Figure 5-6 montrent que la variation est en moyenne de 40%. Ceci prouve que l'hydrogène a tendance à quitter l'échantillon lors du refroidissement en se combinant, d'une part avec l'oxygène dissout dans le cuivre, et d'autre part avec l'oxygène présent dans le tube de silice. Ce phénomène a été prouvé par la présence de nombreuses bulles en surface des échantillons. Les valeurs dans nos échantillons ne peuvent donc pas valider entièrement nos résultats.



(a)



(b)

Figure 5-6 Concentrations d'hydrogène (a) et d'oxygène (b) obtenues dans le cuivre liquide et dans des échantillons solides

V.4.3 Évolution des concentrations d'hydrogène et d'oxygène

Pour chacun des 17 tests effectués, nous avons tracé sur un même graphique les valeurs de la concentration en oxygène et en hydrogène dissout. La Figure 5-7 montre des courbes typiques obtenues lors de l'essai 8. L'ensemble des résultats figure en Annexe C.

Nous avons constaté, sur l'ensemble de nos tests, que la teneur en hydrogène varie de façon inverse par rapport à la teneur en oxygène. Ceci s'explique par l'Équation 3-5. En effet, pour une température et une pression d'eau au dessus du bain données, le rapport $[H]^2 \cdot [O]$ est constant. $[H]$ évolue alors en fonction de $[O]^{1/2}$. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons défini Γ comme le rapport de la variation relative du taux d'oxygène et de la variation relative du taux d'hydrogène. Γ est défini par :

$$\Gamma = \frac{\frac{\Delta[O]}{[O]_m}}{\frac{\Delta[H]}{[H]_m}}$$

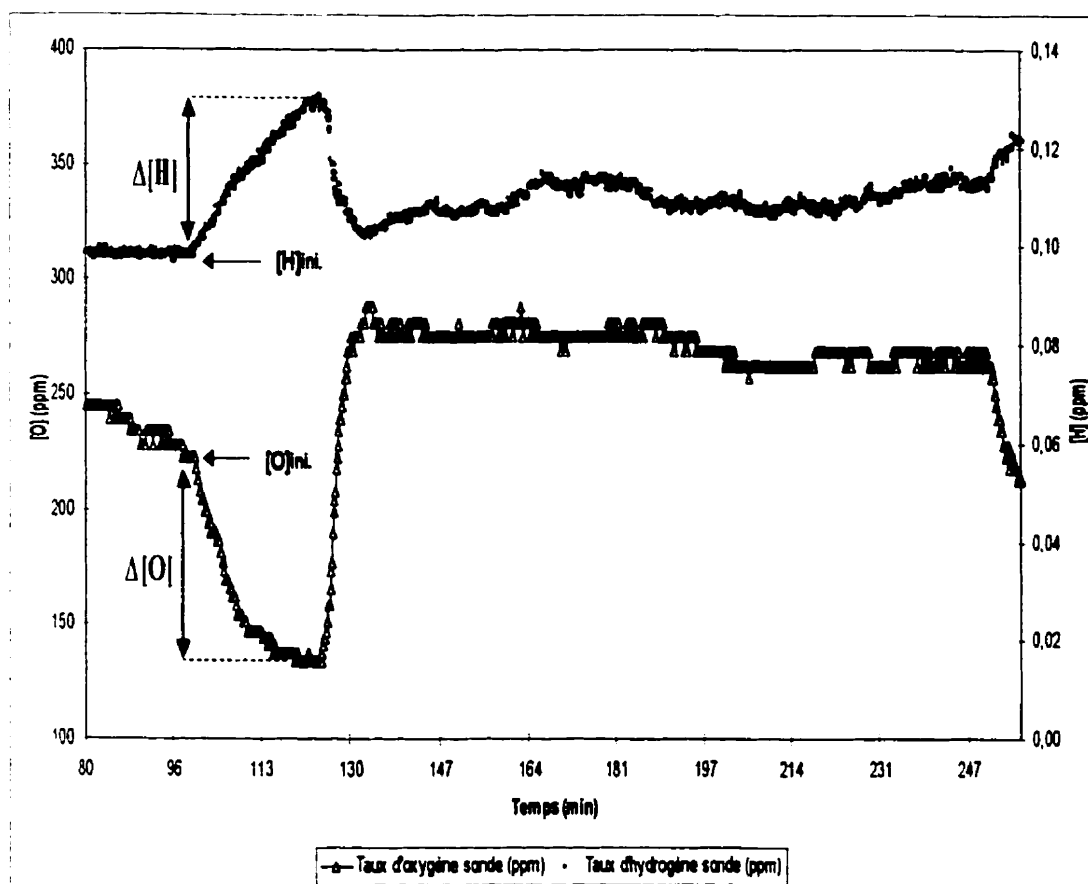


Figure 5-7 Résultats typiques de l'évolution relative du taux d'hydrogène et du taux d'oxygène (essai 8)

Le Tableau 5-3 donne les valeurs de Γ calculées pour les tests 3 à 15. La valeur moyenne est 2.3, valeur très proche de la valeur théorique ($\Gamma_{th} = -2$) prévue en dérivant l'Équation 3-5. Les essais 12 et 15 ont donnés des valeurs particulièrement proches de -2 . Les courbes en Annexe C montrent une lecture très stable du taux d'hydrogène. Ceci prouve que, pour un signal stable, notre mesure du taux d'hydrogène est aussi sensible que celle du taux d'oxygène réalisée avec la sonde Electronite.

Essai	3	4	6	8	9	11	12	14	15
Γ	-1.8	-1.7/-3/-3.1	-1.6/-3	-2.5	-1.6	-2.1/-1.7/-3	-2.1	-1.5	-2.1
Γ_{moy}	-2.3								

Tableau 5-3 Calcul du facteur Γ pour différents tests

En utilisant ensuite les données figurant en Annexe C, nous avons tracé l'évolution du taux d'hydrogène en fonction du taux d'oxygène pour tous les tests. La Figure 5-8 confirme que la solubilité de l'hydrogène augmente pour un taux d'oxygène décroissant. La concordance avec les valeurs théoriques pour différentes pression d'eau est respectée. L'ensemble des courbes ainsi obtenues est répertorié en Annexe D. Ces résultats tendent à prouver qu'il existe, pour chacun des tests, une pression partielle d'eau en équilibre avec le cuivre du caniveau Hazelett, et que cette pression fixe les solubilités relatives de l'hydrogène et de l'oxygène.

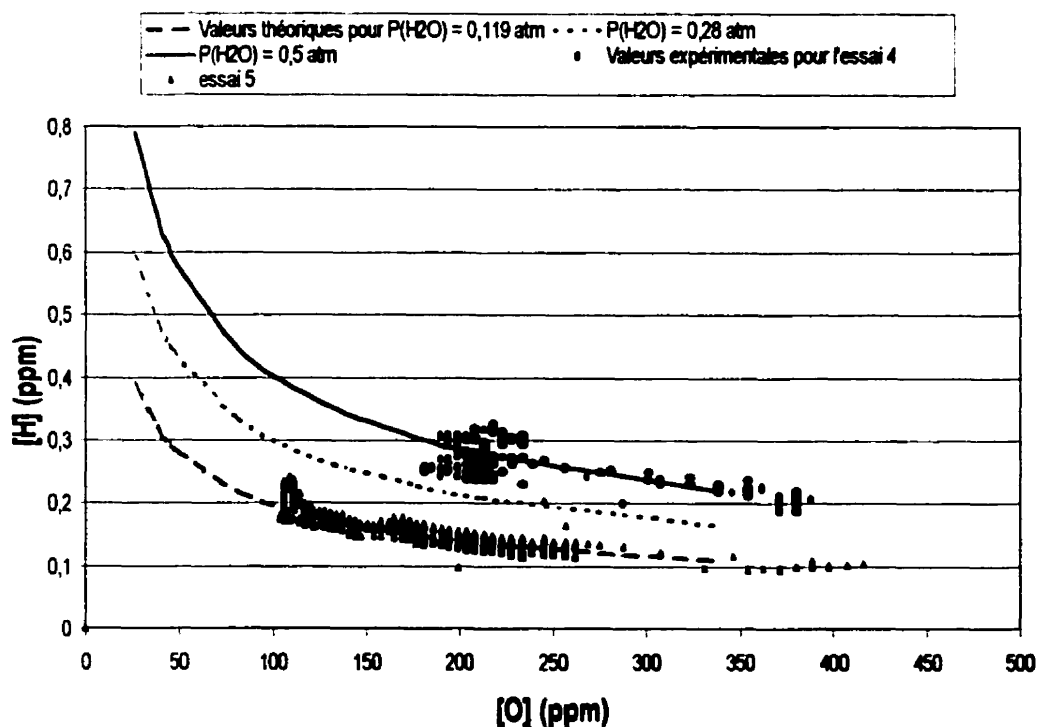


Figure 5-8 Comparaison entre les concentrations d'hydrogène et d'oxygène obtenues pour les essais 4 et 5, et les valeurs théoriques prévues à 1150°C

V.5 EVALUATION DE LA PRESSION D'EAU A L'EQUILIBRE DANS LE CANIVEAU HAZELETT

La Figure 5-8 montre que les solubilités relatives de l'oxygène et de l'hydrogène semblent être fixées par la pression partielle d'eau à l'équilibre dans le caniveau Hazelett. Comme les concentrations mesurées varient dans le même sens que les valeurs théoriques, nous avons voulu connaître, au cours de nos tests, la valeur de cette pression. Le but est de déterminer si cette pression pourrait expliquer la variation du taux d'hydrogène entre 0.1 et 0.4 ppm. Avant d'effectuer les calculs, nous avons posé un certain nombre d'hypothèses.

V.5.1 Hypothèses de calcul

Les grandeurs nécessaires à l'évaluation de la pression d'eau sont l'activité d'hydrogène P_{H_2} et l'activité d'oxygène P_{O_2} dans le caniveau Hazelett. L'activité d'oxygène est calculée à l'aide de la sonde Electronite à l'aide de l'Équation 4-28. L'activité d'hydrogène doit être estimée à partir de notre sonde. Notre première hypothèse est donc que l'activité d'hydrogène est la même dans le caniveau et dans le panier répartiteur. Nous supposons ainsi qu'il n'y a pas d'échanges gazeux entre le cuivre et l'atmosphère lors du passage du caniveau au panier.

La seconde hypothèse consiste à supposer que l'équilibre thermodynamique est respecté entre le cuivre liquide et l'atmosphère du caniveau. Dans la pratique, nous savons que le cuivre est en grande partie recouvert de scorie dans le caniveau. Néanmoins nous négligerons les facteurs cinétiques et nous supposerons que la pression partielle d'eau calculée est en équilibre avec le cuivre.

V.5.2 Calcul de la pression d'eau

La réaction de dissolution de l'hydrogène et de l'oxygène dans le cuivre liquide est la suivante :



La constante de la réaction vaut :

$$K(T) = \frac{P_{H_2} * \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}}$$

D'où

$$P_{H_2O} = \frac{P_{H_2} * \sqrt{P_{O_2}}}{K(T)}$$

Équation 5-2

La constante K est définie par rapport à l'enthalpie de formation de la vapeur d'eau $\Delta G^0_{H_2O}$ (J/mol) selon l'équation suivante :

$$\Delta G^0_{H_2O} = 246000 - 54.8 * T = -RT \ln(K)$$

Soit en développant l'équation 5-2 :

$$P_{H_2O} = \frac{P_{H_2} * \sqrt{P_{O_2}}}{728.7} \exp\left(\frac{29589}{T}\right)$$

Équation 5-3

Pour chaque test, nous avons donc été en mesure d'estimer la valeur de la pression de vapeur d'eau en équilibre dans le caniveau Hazelett. La Figure 5-9 montre une courbe typique enregistrée au cours de l'essai 15. Nous avons également reporté les valeurs de P_{H_2O} sur un diagramme $\text{Log}(P_{O_2}) / \text{Log}(P_{H_2})$ afin de visualiser nos résultats par rapport aux valeurs théoriques (Figure 5-10). L'ensemble des résultats sont répertoriés en Annexe E. Ces résultats montrent que la pression de vapeur d'eau, évaluée selon nos hypothèses, varie de 0.06 à 1 atm. Ils seront discutés en détail dans le Chapitre VI.

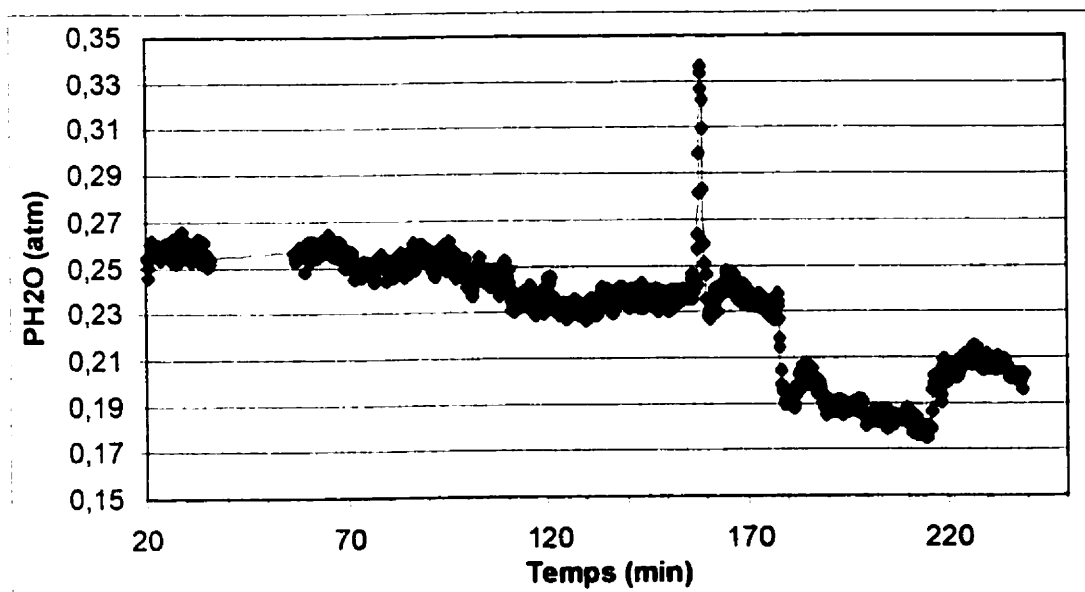


Figure 5-9 Évolution de la pression de vapeur d'eau en fonction du temps pour l'essai 15

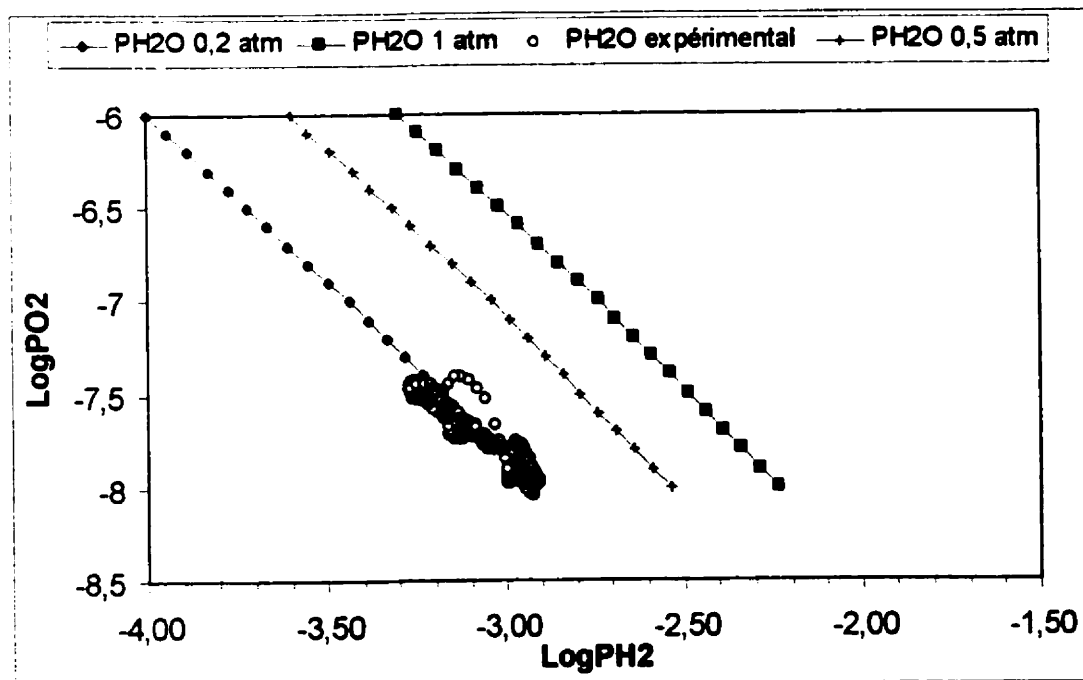


Figure 5-10 Évolution de la pression de vapeur d'eau pour l'essai 15 sur un diagramme $\text{Log}(P_{O_2}) / \text{Log}(P_{H_2})$

V.6 INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LE TAUX

D'HYDROGENE

Comme nous l'avons vu dans la section V.4.2, nous n'avons aucun moyen de vérifier avec certitude la quantité d'hydrogène dissoute dans le cuivre liquide. Par conséquent, nous avons utilisé les moyens à notre disposition pour évaluer la sensibilité de notre mesure de façon qualitative. Comme nous disposons d'une sonde à oxygène parfaitement fiable, il est possible de vérifier la réaction de la sonde à hydrogène en fonction d'un certain nombre de paramètres du procédé :

- La température du cuivre
- Le taux d'oxygène dissout
- La concentration en hydrogène (produit de combustion) à la sortie des différents brûleurs
- La vitesse de coulée
- Le temps de coulée
- Le débit de la lance à air
- Le type de chargement

V.6.1 Influence de la température

Pour chaque test, la température moyenne a été calculée, ainsi que le taux d'hydrogène typique de la mesure. La Figure 5-11 montre les résultats obtenus. La courbe suggère une tendance à augmenter la solubilité de l'hydrogène à haute température. Ceci est confirmé par la Figure 5-12 qui permet d'évaluer de façon plus précise l'impact de la température. D'après la courbe, une augmentation de la température, de l'ordre de 1 à 2.5%, entraîne une augmentation du taux d'hydrogène de l'ordre de 10 à 20%. Ces résultats doivent être pris avec précautions car les changements de température entraînent aussi une baisse du taux d'oxygène à laquelle est associée une baisse d'hydrogène.

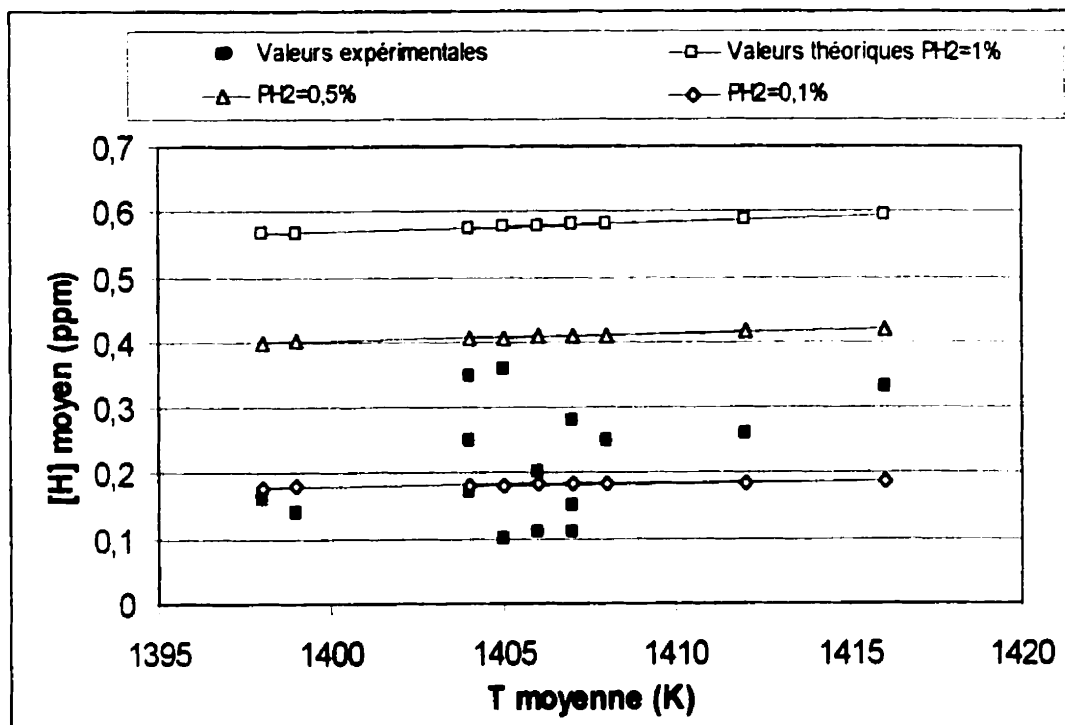


Figure 5-11 Évolution de la solubilité théorique et de la concentration mesurée expérimentalement en fonction de la température

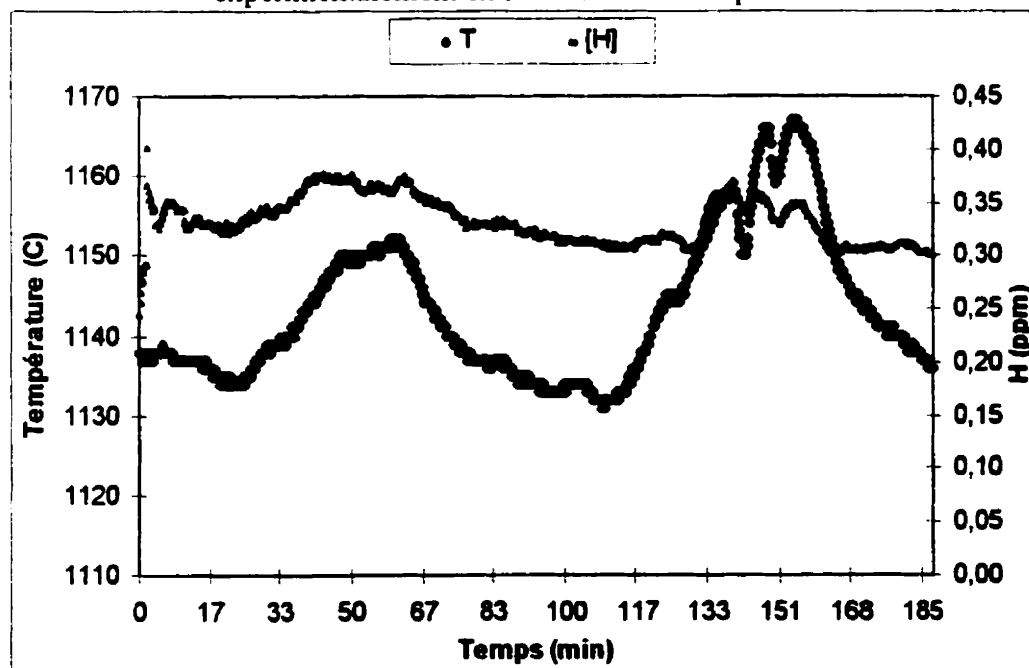


Figure 5-12 Évolution de la concentration d'hydrogène mesurée expérimentalement et de la température en fonction du temps pour l'essai 9

V.6.2 Influence du taux d'oxygène

Pour chaque test, le taux d'oxygène dissout, lu avec la sonde à oxygène Electronite, a été relevé, ainsi que le taux d'hydrogène typique de la mesure. La Figure 5-13 montre les résultats obtenus. La courbe ne montre aucune corrélation directe entre le taux d'oxygène dissout et la quantité d'hydrogène dissout. L'influence mutuelle de ces deux grandeurs est décrite en détail dans la section V.4.3.

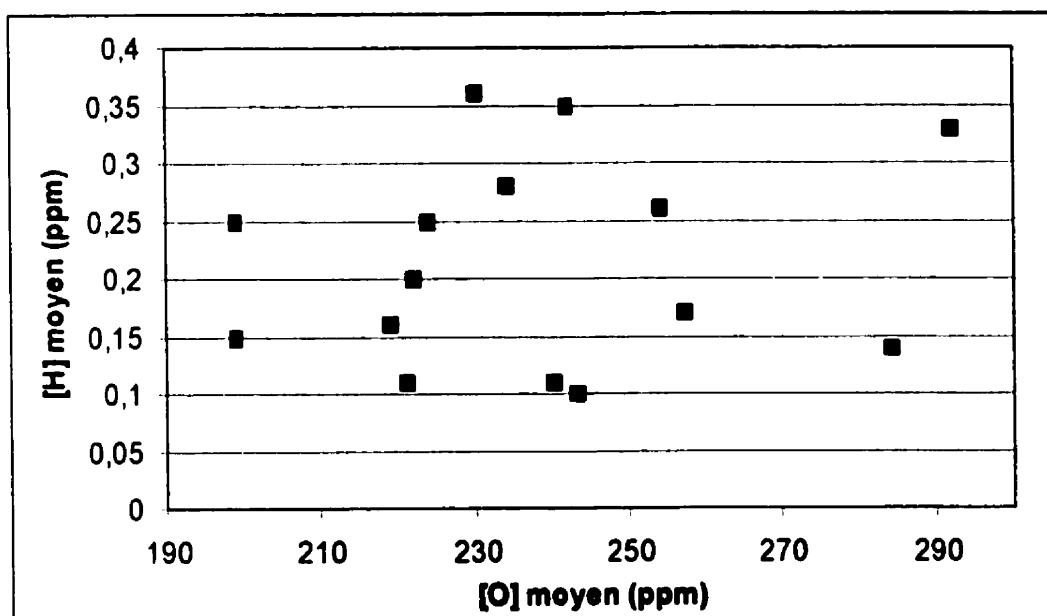


Figure 5-13 Évolution de la concentration d'hydrogène moyen mesurée expérimentalement en fonction du taux d'oxygène moyen

V.6.3 Effet des brûleurs

Tous les essais ont été réalisés avec l'accord du Superviseur de Production, ainsi qu'avec la collaboration des opérateurs de la salle des fours. En effet, les réglages des brûleurs s'effectuent à proximité de la coulée. Ces interventions nécessitent l'accord des travailleurs impliqués dans les opérations.

V.6.3.1 Brûleurs du caniveau Hazelett

Les premiers brûleurs que nous avons décidé d'analyser sont les brûleurs du caniveau Hazelett (Figure 4-26). Les brûleurs sont au nombre de 4 (HL 1 à HL 4), auquel il faut ajouter un brûleur de préchauffe qui reste en fonction après le démarrage de l'usine. La caniveau est en effet un endroit très important du procédé car c'est là que le cuivre acquiert sa composition finale en oxygène, et en hydrogène.

Le premier brûleur étudié est le HL4. Il se situe au bout du caniveau, juste avant la buse qui déverse le cuivre dans le panier répartiteur (Figure 4-26). Nous avons augmenté le rapport gaz/air afin de passer de 1% à 5 % d'hydrogène en sortie du brûleur (voir Figure 3-9). La courbe en Annexe C (essai 3) montre que l'effet du HL 4 sur le taux d'hydrogène dissout est négligeable (4%).

Le second brûleur étudié est le HL1 qui se situe juste après la sortie du four de maintien. Comme pour le HL 4, nous avons augmenté le rapport gaz/air afin de passer de 1% à 5 % d'hydrogène en sortie du brûleur. La courbe de l'essai 3 en Annexe C montre que l'effet du HL 1 est très marqué. Les effets produits sont une baisse du taux d'oxygène de 270 ppm à 170 ppm (- 37 %) et une augmentation du taux d'hydrogène de 0.35 à 0.42 ppm (+ 20%). L'effet marqué de ce brûleur peut être expliqué par la grande surface de cuivre exposée au brûleur. En effet, la sortie du four de maintien est suivie d'une petite cascade où le cuivre est très agité et où la surface est très propre. Au bout du caniveau, au contraire, la surface du cuivre est recouverte de scories qui limitent les échanges entre l'atmosphère du caniveau et le cuivre. Ceci expliquerait le faible effet du HL 4.

V.6.3.2 Brûleurs du four de maintien

Le four de maintien de 20 tonnes contient un seul gros brûleur. Nous avons voulu estimer si il pouvait avoir un effet sur le taux d'hydrogène dissout. Au cours des tests 6 et 8 (Annexe C), nous avons augmenté le ratio gaz/air afin d'avoir 5 % au lieu de 1% d'hydrogène dans le brûleur. Dans le cas de l'essai 6, une augmentation de la teneur en

hydrogène de 20% est observée après environ 10 minutes. Néanmoins cette hausse ne peut être validée car elle peut provenir d'autres sources du procédé (nettoyage du caniveau, de la boîte de scorie ou changement de la lance à air). L'essai 8 ne montre aucun effet du brûleur.

V.6.3.3 Brûleurs du four de fusion ASARCO

Comme l'indique la figure 4-26, le four de fusion de 70 tonnes possède 3 rangées de brûleurs : la rangée inférieure (A), la rangée médiane (B) et la rangée supérieure (C). Nous avons choisi de voir l'effet de la rangée A à cause de la proximité du trou de sortie (Tap hole). L'essai 17 en Annexe C montre une légère diminution du taux d'hydrogène environ 13 minutes après la baisse des brûleurs de la rangée A de 1.2 à 0.8 %. La courbe en Annexe C est instable à cause de la dissolution de l'électrode de graphite en cours d'immersion. Néanmoins l'effet obtenu est une augmentation du taux d'oxygène de 30 % (230 à 300 ppm) et une diminution de l'hydrogène de 14 % (0.37 à 0.32 ppm). Ces résultats portent à croire que le taux d'hydrogène dissout peut être très sensible au réglage des brûleurs du four de fusion.

V.6.3.4 Brûleurs du caniveau ASARCO

Les brûleurs du caniveau Asarco ne possèdent pas de système d'analyse. Ils sont contrôlés par des valves grossières. La composition des gaz produits par la combustion ne peut donc pas être suivie avec précision, et les réglages restent aléatoires. Il est probable que ces brûleurs ont un effet néfaste sur le procédé à cause de leur caractère incertain. Ils pourraient peut être expliquer la variation du taux d'hydrogène dissout de 0.1 à 0.4 ppm.

V.6.4 Influence de la vitesse de coulée

Au cours de l'essai 4, nous avons eu la chance de suivre simultanément le taux d'hydrogène et le taux d'oxygène au cours d'une journée de production entrecoupée par de nombreux arrêts. Ces arrêts ont tous été causés par des vrillages dans le laminoir obligeant à diminuer de la vitesse de coulée (de 44 t/h à 26 t/h). La courbe figurant en

Annexe C (essai 4) montre qu'un ralentissement de la vitesse de coulée entraîne une augmentation de la teneur en oxygène de 200 ppm massique à 380 ppm en 5 minutes (+100%). Comme le débit de cuivre dans le caniveau Hazelett est réduit et que le four de maintien stoppe le flux de métal, le cuivre contenu dans le caniveau s'enrichit en oxygène (à débit de la lance à air constant), et par conséquent s'appauvrit en hydrogène dans des proportions fixées en Section V.4.3. Le taux d'hydrogène a été diminué de 0.3 à 0.2 ppm (-50%).

V.6.5 Effet de la lance à air

Comme il a été vu dans la section V.4.3, la variation du taux d'hydrogène est directement proportionnelle à la variation du taux d'oxygène. La lance à air, à cause de sa position à la sortie du four de maintien, dans une zone où le cuivre est fortement agité, est un appareil du procédé qui joue un rôle majeur. La lance est en effet employée pour contrôler le taux d'oxygène en envoyant de l'air comprimé à l'entrée du caniveau Hazelett. Il a donc été intéressant de pouvoir constater l'effet du débit de cette lance sur le taux d'hydrogène et d'oxygène. Les résultats figurent en Annexe C (essai 5 et essai 8). La Figure 5-14 montre l'évolution du débit de la lance à air et du taux d'hydrogène pour l'essai 5. Dans les conditions du procédé au moment de l'essai, la valeur minimale de la lance à air avant une augmentation dramatique du taux d'hydrogène est d'environ 25 l/min.

V.6.6 Influence du temps de coulée

Pour chacun des 17 tests, nous avons relevé le temps de coulée. Le temps de coulée est la durée depuis laquelle la coulée a débuté. En effet, il nous a paru intéressant de suivre l'évolution du taux d'hydrogène en fonction de l'avancement de la coulée. En début de coulée, le taux d'oxygène est élevé (800 ppm) mais diminue pour atteindre entre 150 et 250 ppm. Nous avons donc supposé que le taux d'hydrogène pourrait avoir tendance à varier de façon inverse. Le temps de coulée maximum est de 38 heures, mais

il peut varier en fonction des exigences de la production. Les résultats de la Figure 5-15 ne montrent aucune corrélation directe le taux d'hydrogène et le temps de coulée.

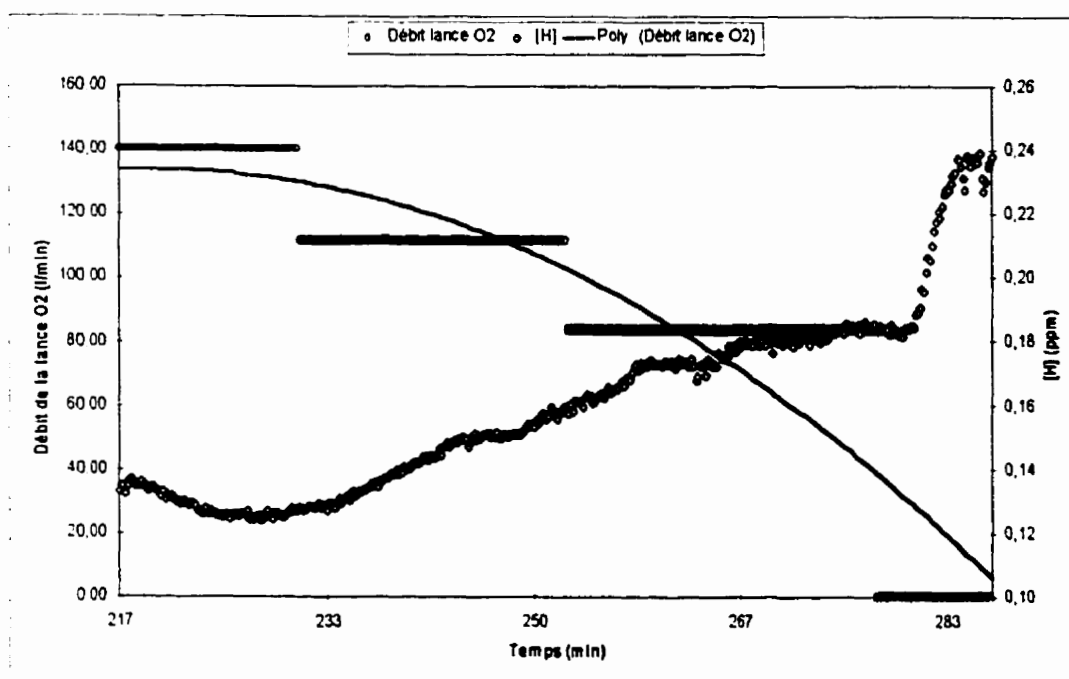


Figure 5-14 Variation du taux d'hydrogène et du débit de la lance à air en fonction du temps

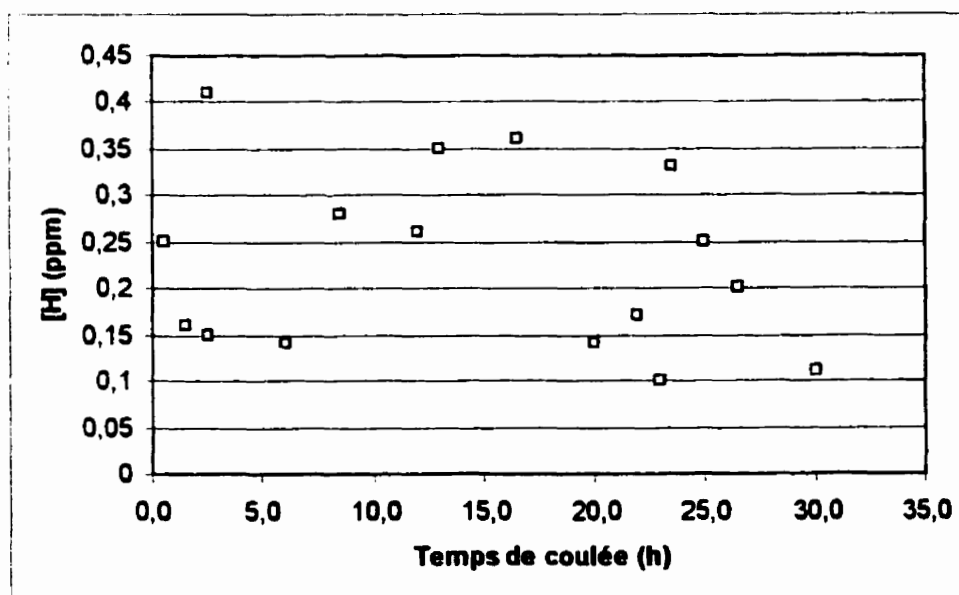


Figure 5-15 Variation du taux d'hydrogène en fonction du temps de coulée

V.6.7 Influence du chargement du four de fusion ASARCO

Actuellement, la quantité de composés organiques présente dans les cathodes, ainsi que leur impact sur la métallurgie du cuivre sont mal connus. Ces composés, formés de chaînes carbonées, sont dégradés au cours de la fusion, et les produits de combustion, comme l'hydrogène, peuvent rester piégés dans le cuivre liquide. Ainsi, comme il est mentionné par S. Y. Young (1999), la qualité des cathodes utilisées comme chargement dans le four de fusion ASARCO pourrait avoir une influence sur le taux d'hydrogène dissout dans le cuivre produit. Cet effet est d'autant plus marqué que le cuivre contient peu d'oxygène pour réagir avec l'hydrogène et l'éliminer. Les cathodes contiennent parfois des contaminants organiques qui peuvent provenir, soit de l'électrolyte servant à l'électrodéposition (réactifs de placage, solvants), soit de contaminants divers (graisses, huiles). Les producteurs de cathodes ont en effet l'habitude d'ajouter des composés organiques aux bains électrolytiques afin d'améliorer l'efficacité du placage.

Nous avons donc déterminé globalement le type de chargement avant et pendant nos 17 tests. Ces résultats ont été répertoriés ainsi que le taux d'hydrogène moyen dans le Tableau 5-4. La nature des chargements a été difficile à évaluer car les feuilles de chargement, remplies par les opérateurs, se sont avérées trop peu détaillées et ne permettent pas de connaître avec certitude le type de chargement à une heure précise. Les différents types de chargement sont :

- Cathodes fournies par CCR Noranda, White Pine (WP), Falconbridge (FK) ou Inco
- Copeaux de tiges ou de rebuts
- Barres provenant des rebuts de production

Les résultats du Tableau 5-4 ne font pas apparaître de corrélation entre la nature des cathodes et le taux d'hydrogène. Ils restent insuffisants pour conclure sur l'effet des cathodes sur la qualité. Néanmoins, des mesures effectuées par ASARCO (Figure 3-17)

tendent à penser que certaines cathodes permettent de réduire le taux d'hydrogène dissout. Ceci a également été remarqué à l'usine SCCC de Chauny (Aisnes, France).

ESSAI	[H] (ppm)	CHARGEMENT FOUR DE FUSION
2	0.14	CCR
3	0.35	CCR
4	0.3	CCR
5	0.4	Inco + WP + CCR + barres
6	0.12	CCR + WP + FK + Inco
8	0.11	CCR
9	0.3	FK
10	0.3	FK
11	0.3	CCR
12	0.14	CCR
13	0.16	CCR + barres
14	0.22	CCR + barres
15	0.18	CCR + barres
16	0.37	CCR
17	0.27	Inco + barres

Tableau 5-4 Taux d'hydrogène moyen et chargement typique pour chaque test

V.7 RELATION ENTRE LA POROSITE ET LE TAUX D'HYDROGENE

Pour réussir à évaluer l'impact du taux d'hydrogène sur la qualité du fil produit par Alcatel, nous avons décidé de nous placer dans des conditions favorables à l'apparition de porosité (défauts A et B du déflectomètre). La condition pour laquelle la porosité semble atteindre un seuil critique est un taux d'oxygène inférieur à 120 ppm massique. L'outil le plus efficace à notre disposition est la lance à air, qui, lorsqu'elle est inactive, permet de descendre jusqu'à 100 ppm.

Nous avons donc effectué l'essai 5 (voir Essai 5 en Annexe C) lors d'une journée où la qualité produite était très bonne. Ainsi nous pouvons nous assurer du bon réglage des nombreux paramètres du procédé. La concentration d'hydrogène typique ce jour ci était de 0.13 ppm et de 220 ppm pour l'oxygène. En réduisant le débit de la lance à air, nous sommes descendu jusqu'à 100 ppm d'oxygène. Simultanément, le taux d'hydrogène est passé de 0.13 ppm à 0.24 ppm (soit une augmentation de 85%) et le nombre de défauts B a augmenté de 10 à 80 défauts B par minute (Figure 5-16). D'autre part, au niveau de la machine à couler, les opérateurs ont remarqué une coloration noirâtre du cuivre à l'entrée de la machine à couler.

La Figure 5-17 montre l'évolution du nombre de défauts de surface B en fonction du taux d'hydrogène. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'Asarco (Figure 3-2). Un taux d'oxygène inférieur à 120 ppm entraîne l'apparition d'une porosité excessive due à une augmentation dramatique de la quantité d'hydrogène dissoute de 33 % (0.18 à 0.24 ppm). Si nous nous plaçons dans une perspective de qualité, la limite à ne pas dépasser afin d'assurer une qualité optimum (moins de 10 défauts B/min) est un taux d'hydrogène de 0.17 ppm correspondant à un taux d'oxygène de 130 ppm. Cependant ces résultats sont à considérer avec précaution. La valeur limite de la concentration d'oxygène de 130 ppm n'est valable que pour des coulées à bas taux hydrogène (0.1-0.2 ppm). En effet, nous avons tenté de diminuer le taux d'oxygène en cours de production, pendant des journées de bonne qualité, et nous avons parfois eu apparition de porosité à partir de 160 ppm. Ceci pourrait s'expliquer par un taux d'hydrogène plus élevé, de l'ordre de 0.3 à 0.4 ppm.

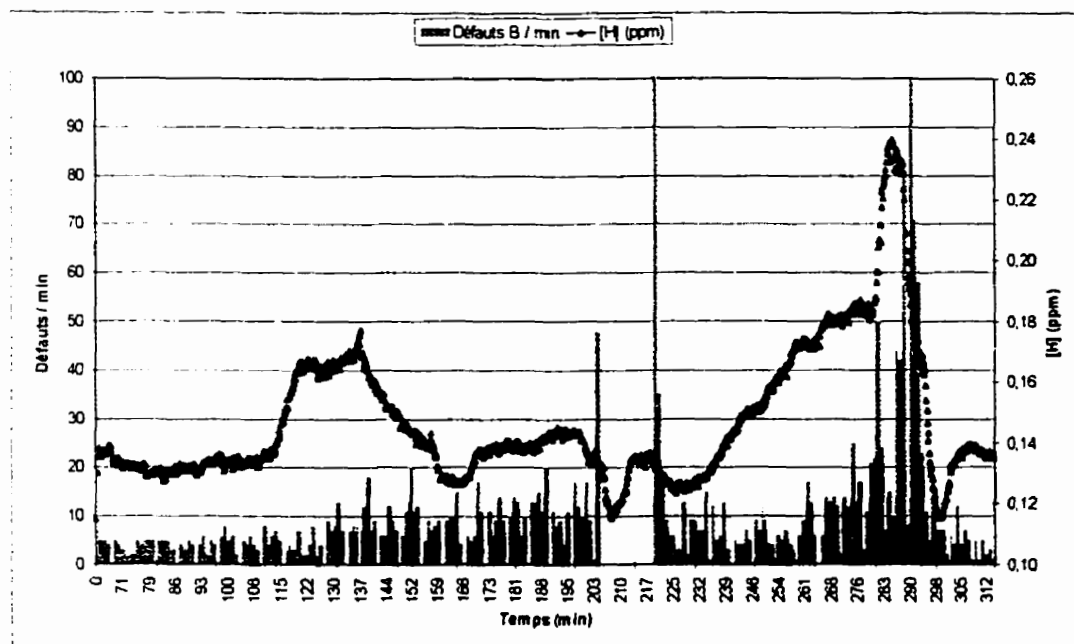


Figure 5-16 Évolution du nombre de défauts de surface B par minute dans le fil produit par Alcatel et de la quantité d'hydrogène dissoute

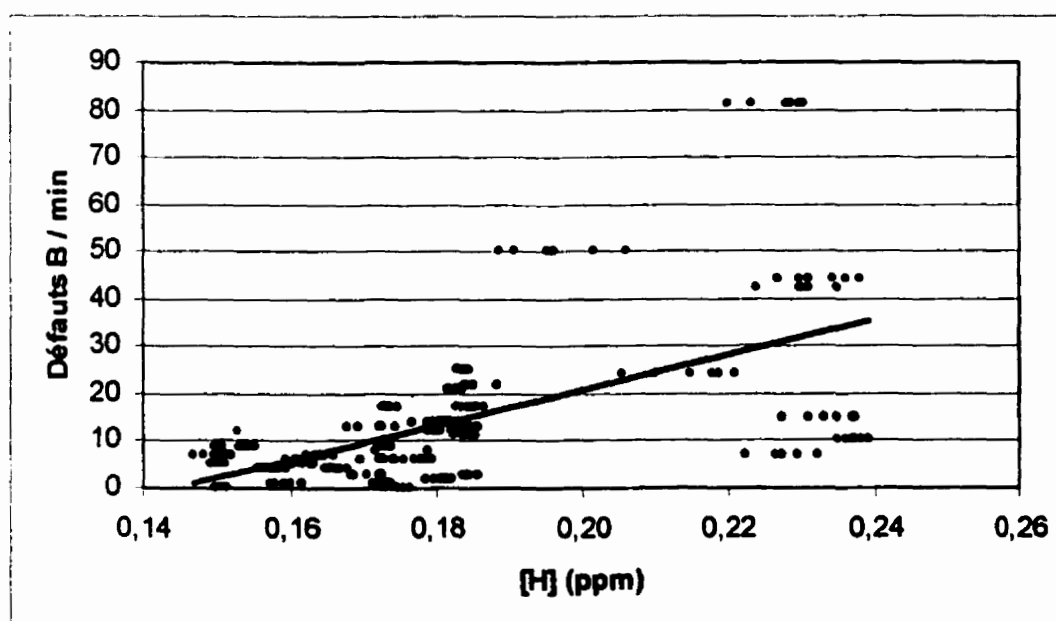


Figure 5-17 Influence du taux d'hydrogène sur le nombre de défauts B par minute dans le fil produit par Alcatel

CHAPITRE VI INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons discuter les résultats obtenus grâce aux 17 tests effectués en cours de production. Dans un premier temps nous avons validé les valeurs de concentration d'hydrogène mesurées par la sonde mise au point, et nous proposons des moyens pour confirmer ces valeurs. Dans un second temps, nous traitons en détail les caractéristiques de la sonde à hydrogène et nous déterminons ses limites d'applicabilité dans le contexte manufacturier de l'usine d'ALCATEL. Dans un dernier temps, nous discutons du contrôle du taux d'hydrogène dans le cadre du procédé HAZELETT-KRUPP. Nous proposons des moyens de réduire la quantité d'hydrogène dissoute lors du coulage et nous apportons des recommandations quant à l'optimisation du procédé.

VI.1 VALIDATION DE LA MESURE DE LA CONCENTRATION D'HYDROGÈNE

Pour valider nos résultats concernant la mesure de la concentration massique d'hydrogène dissout dans le cuivre liquide, nous avons utilisé toutes les données disponibles; les valeurs calculées théoriquement d'après les conditions de production, et les données de deux concurrents d'ALCATEL, ASARCO et SUMITOMO.

VI.1.1 Comparaison avec les valeurs théoriques

La Figure 5-11 permet de comparer les valeurs de taux d'hydrogène mesurées expérimentalement, et les valeurs théoriques calculées à partir de l'équation de Sievert (Équations 3-2 et 3-3) pour différentes pressions partielles d'hydrogène. D'après la Figure 5-11, la pression d'hydrogène en équilibre au dessus de notre cuivre se situe entre 0 et 0.5%.

Dans la réalité, les brûleurs du procédé sont ajustés à 1%, ce qui correspond environ à 0.5-0.6 ppm d'hydrogène dissout. Il est possible d'expliquer la différence entre

les valeurs expérimentales et théoriques en considérant la surface du cuivre dans le caniveau Hazelett. Dans ce caniveau, la surface se recouvre rapidement de scories (composées principalement d'oxyde de cuivre) à cause de la lance à air qui vient enrichir le cuivre en oxygène à la sortie du four de maintien. Cette différence peut aussi être expliquée par un phénomène de dégazage se produisant lors du coulage dans le panier répartiteur. En effet, lorsque le cuivre se trouve exposé à l'air ambiant, la pression d'oxygène dans l'atmosphère est grande (0.2 atm), et l'hydrogène a tendance à se combiner avec cet oxygène pour former de la vapeur d'eau. Pratiquement, ce phénomène a été observé. Lors de tests effectués à haut taux d'hydrogène, les flammèches de cuivre étaient importantes, dénotant l'expulsion d'eau en dehors du cuivre. De la vapeur d'eau a également été observée. De plus, lors de la prise d'échantillons à l'aide de pipettes, nous avons remarqué la présence d'importantes bulles en surface, prouvant la libération de vapeur d'eau. Les résultats de la figure 5-6 tendent à prouver que le taux d'hydrogène en équilibre avec le solide est 0.1 ppm. Ceci met en évidence le rôle important du dégazage de l'hydrogène.

Un certain nombre d'autres données nous ont permis de valider nos résultats d'un point de vue qualitatif. La Figure 5-11 montre une tendance à dissoudre plus d'hydrogène à haute température. Nos mesures montrent une tendance similaire, bien que moins marquée. D'autre part, les courbes figurant en Annexe D confirment que la solubilité de l'oxygène et de l'hydrogène varient de façon inverse (en particulier les essais 5 et 11).

VI.1.2 Comparaison avec les données de l'industrie (Asarco, Sumitomo)

La seconde façon utilisée pour valider nos mesures est de comparer nos résultats avec ceux provenant d'études similaires. Tout d'abord nous avons analysé en détail les résultats d'ASARCO. La Figure 3-2 donne des résultats allant de 0.25 à 0.45 ppm. Nos valeurs varient de 0.1 à 0.47. Elles sont donc dans le même ordre de grandeur. D'un point de vue de la sensibilité de la mesure, la Figure 3-17 montre qu'une augmentation de l'hydrogène dans les brûleurs augmente le taux d'hydrogène dissout de 20%. Nos essais 3

et 6 (Annexe C et sections V.6.3.1 et V.6.3.2) mettent en évidence l'effet des brûleurs HL1 et four de maintien dans les mêmes proportions.

Nous avons également comparé nos résultats à ceux de Sumitomo obtenus avec le même type de sonde. La Figure 6-1 montre les valeurs du taux d'hydrogène et du taux d'oxygène en fonction du temps, en fonction de la variation du ratio air/gaz dans les brûleurs. La nature des brûleurs concernés n'est pas mentionnée. Les valeurs du taux d'hydrogène varient de 0.2 à 0.45 ppm. Elles sont en accord avec nos mesures. Au niveau de la variation de la mesure, Sumitomo enregistre une baisse de 24% de l'hydrogène comparable à nos valeurs (20% pour HL1 et le four de maintien). De plus, les courbes de la Figure 6-1 montrent que l'augmentation du taux d'oxygène, associé à la baisse de 20% du taux d'hydrogène, est de 44%. Le facteur 2 est respecté entre les variations relatives du taux d'hydrogène et d'oxygène (section V.4.3).

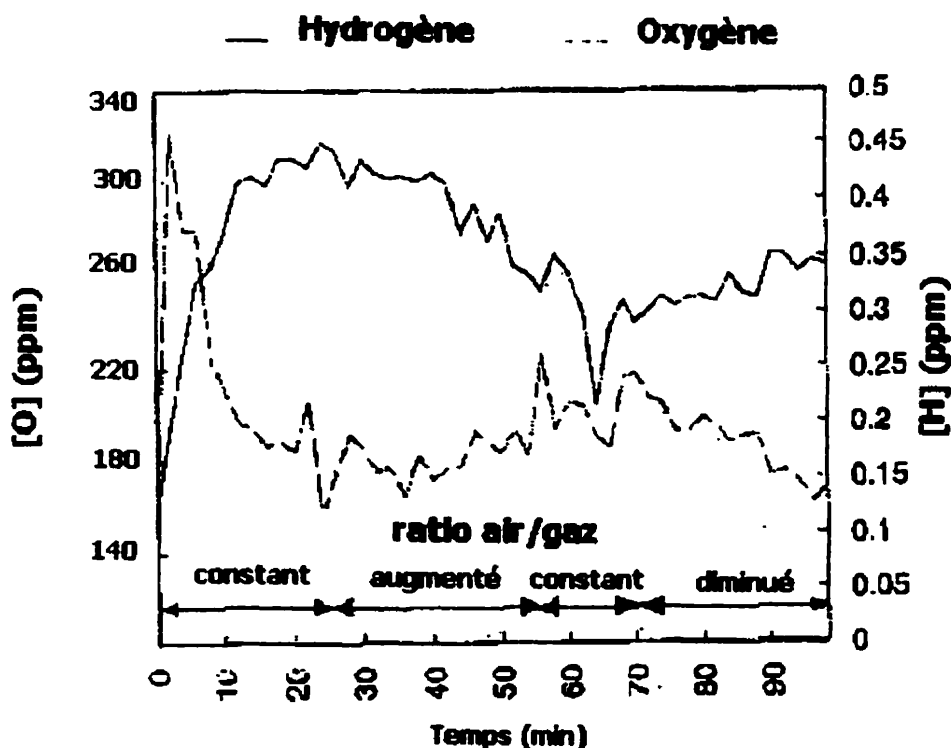


Figure 6-1 Variation de la fraction massique d'oxygène et d'hydrogène en fonction du temps et du ratio air/gaz mesurée par Sumitomo (Sato, 1997)

VI.2 CARACTERISTIQUES DE LA SONDE HYDROGENE

Dans cette partie nous discutons des caractéristiques intrinsèques de la sonde à hydrogène mise au point à l'usine d'ALCATEL. Nous précisons les propriétés de la sonde et des électrodes fournies par TYK et nous proposons des améliorations à apporter au présent système afin d'améliorer la précision des mesures et de réduire le coût par test.

VI.2.1 Caractéristiques mécaniques et chimiques

Comme le montre les résultats de la section V.1 du chapitre V, la durée de vie des électrodes est fixée par la tenue mécanique et chimique des électrodes de référence et de mesure.

Au niveau purement mécanique, la faiblesse de notre système se situe dans la durée de vie. Comme il a été détaillé auparavant (section IV.2.2.1 et V.1), la plupart des électrodes de référence ont été endommagées par des chocs thermiques ou des contraintes induites à cause du tube interne en acier inoxydable. Pour résoudre ce problème, TYK a développé des supports moins contraignants pour les électrodes, mais ceux-ci nécessitent des électrodes de plus petite taille. Pour limiter les dégâts mécaniques subis par les électrodes, nous proposons d' :

- Améliorer l'ergonomie du support des électrodes afin de procéder à des immersions très progressives et de limiter les chocs thermiques. Le support devrait aussi permettre un mouvement fluide, afin de limiter les causes de chocs mécaniques.
- Améliorer le système de fixation câble/support. Actuellement, le câble est composé d'un tressage métallique épais qui augmente son poids et sa rigidité. Des contraintes sont ainsi imposées sur la connexion avec le support, créant une contrainte sur la tige en acier inoxydable qui fait contact avec le fond des électrodes. Pour limiter cet inconvénient, nous proposons, soit d'assouplir le bout du câble afin de libérer la connexion de toute contrainte, soit d'utiliser le

câble acheté à TYK plus souple, mais composé d'une gaine protectrice en caoutchouc.

Au niveau chimique, les résultats ont montré une très bonne tenue chimique des électrodes de référence. Aucun cas de rupture par corrosion n'a été relevé. Ceci s'explique par un bon choix des matériaux qui composent l'électrode (Figure 4-23). Les électrodes de mesure (Si_3N_4 et graphite), pour leur part, présentent une moins bonne tenue chimique. Comme il a été vu en détail dans la section V.1.1, le corps en nitrure de silicium présente une légère oxydation due aux scories, et les capsules de graphite tendent à se dissoudre rapidement sous l'effet de l'oxygène contenu dans le cuivre. Cependant, nous avons noté que l'intérieur du support des électrodes de mesure n'est pas alimenté en gaz. Par conséquent, il contient de l'air riche en oxygène qui aggrave l'oxydation du graphite par l'intérieur. De plus, nous avons remarqué la disparition de la laine de graphite contenue dans le capuchon de graphite après quelques heures d'utilisation (Figure 4-23), ce qui nous porte à croire qu'un phénomène d'oxydation se produit à l'intérieur de l'électrode de mesure. Pour limiter l'oxydation du graphite cette électrode nous proposons :

- d'alimenter l'électrode de mesure avec le même gaz de référence que l'électrode de référence. Ce gaz, composé de 1% de vapeur d'eau, de 1% d'hydrogène et d'argon, permet d'imposer un environnement réducteur protégeant l'électrode de mesure de l'oxydation interne.
- de concevoir une électrode de mesure basée sur un matériau différent du graphite, et présentant une bonne conductivité électrique et une bonne résistance à l'oxydation. Le matériau doit également être sans effet sur la réponse de la cellule galvanique. Des électrodes en chrome ont déjà été employées dans les années 60 afin de mesurer, de façon similaire à notre méthode, la concentration d'oxygène dissoute. Diaz (1967) reporte un très bon comportement d'électrodes de mesure en chrome. Ces électrodes ont présenté

une durée de vie supérieure à 10-12 jours, dans des conditions de haute température (1200°C) et de forte teneur en oxygène (5000 ppm massique).

TYK travaille actuellement sur l'amélioration de la tenue mécanique des électrodes vendues pour la sonde NORTORP. Une équipe, à laquelle appartient Koji Katahira, mène des travaux qui incluent le choix de nouveaux matériaux réfractaires présentant à la fois une bonne compatibilité chimique avec les autres matériaux des électrodes (électrolyte, tube d'alumine), un bas coefficient de dilatation et une bonne résistance à l'oxydation. Par contre, il ne semble pas que la préoccupation de TYK se situe au niveau de l'électrode de graphite. C'est elle en effet qui doit être remplacée le plus souvent.

VI.2.2 Reproductibilité et sensibilité de la mesure

La reproductibilité de la mesure, en utilisant les mêmes électrodes, a été confirmée en réalisant deux tests la même journée. Les essais 13 et 14 d'une part, et 16 et 17 d'autre part, donnent des résultats cohérents. Les valeurs mesurées lors des essais 13 et 14 sont 0.16 et 0.2 ppm. Les essais 16 et 17 donnent, malgré l'instabilité du signal, 0.32 et 0.28 ppm. Il serait intéressant d'effectuer des tests comparatifs à l'aide de tests effectués la même journée (donc à un taux d'hydrogène relativement constant), mais avec des électrodes de mesure et de référence différentes. Ceci permettrait de détecter d'éventuels phénomènes de polarisation des électrodes.

Au niveau de la sensibilité de la mesure, le Tableau 5-3 dans la section V.4.3 montre que le rapport de la variation relative de la concentration d'oxygène (mesurée par la sonde Electronite), et de la variation de la concentration d'hydrogène est proche de la valeur théorique. Ceci nous confirme donc la réaction de la sonde lorsque des changements des paramètres du procédé se produisent (hydrogène dans les brûleurs par exemple). Les résultats de l'Annexe C nous permettent de donner une sensibilité

moyenne, dans de bonnes conditions d'utilisation, de 0.01 ppm d'hydrogène. Cette valeur est comparable à la sensibilité de la sonde Realscan.

Cependant cette sensibilité peut être affectée par l'instabilité du signal lors de problèmes de contacts électriques. Les essais 16 et 17, en particulier, montrent les oscillations du signal correspondant à 0.03-0.05 ppm. Ce problème peut être limité si :

- les tubes en acier inoxydable du support sont maintenus très propres (exempts d'oxydation)
- l'électrode de graphite ne se dissout pas (application d'un gaz réducteur dans le corps de la sonde)
- les contacts électriques sont de bonne qualité entre les tubes en acier inoxydable et le fond des électrodes

VI.2.3 Temps de réponse

Le temps de réponse de notre sonde est défini comme le temps nécessaire à la stabilisation du signal. Les résultats de la f.e.m mesurée en Annexe B ont permis d'évaluer les temps de réponse pour chaque test. Le Tableau 6-1 permet de calculer un temps de réponse moyen de 23 min. Ce temps est en accord avec le temps de réponse obtenu par Sumitomo. En effet la figure 6-1 donne un temps de réponse d'environ 25 min. Si ces temps de réponse sont comparables, ils restent plus élevés que ceux obtenus avec la sonde Realscan d'ASARCO. Le temps de réponse typique donné pour cette sonde par les Figures 3-15 et 3-18 est d'environ 12 minutes.

La Tableau 6-1 suggère une certaine dispersion des résultats. Les essais 3 et 5 ont un temps de réponse anormalement élevé (40 et 50 minutes). Ce phénomène a pu être causé par un temps de préchauffage de la sonde trop court avant immersion. Par la suite, il serait intéressant de noter les résultats de la mesure pour différents temps de préchauffage, mais c'est un travail qui nécessite beaucoup d'électrodes et qui risque de créer des ruptures d'électrodes par chocs thermiques à bas temps de préchauffage.

ESSAI	TEMPS DE RÉPONSE (min)
3	40
4	20
5	50
6	25
8	15
9	15
10	25
11	20
12	20
13	20
14	10
15	20
16	20
17	20
TEMPS DE RÉPONSE MOYEN (min)	23

Tableau 6-1 Temps de réponse en fonction des essais et temps de réponse moyen

VI.2.4 Précision de la mesure

Nous avons distingué deux approches pour estimer la précision de notre mesure. La première approche a consisté à déterminer la précision théorique imposée par l'équipement et par les conditions de conduction (Section IV.1.2.2). La seconde approche, basée sur des observations expérimentales, a permis d'évaluer la précision reliée directement à la stabilité du signal.

La précision théorique de la mesure dépend tout d'abord de la précision de l'équipement expérimental utilisé. Elle est fixée par :

- la précision du manomètre indiquant la pression de gaz de référence. L'incertitude sur la lecture est de 1 psi, soit 0.07 atm.
- la précision de la température. Comme la lecture est effectuée dans le caniveau Hazelett, nous estimons pouvoir avoir une erreur de 6°C dans le panier répartiteur.
- la précision de la lecture de la f.e.m. Elle est de 10^{-3} mV.

Cette précision a été évaluée en dérivant l'équation de Sievert (Équation 4-4). Le développement du calcul est détaillé en Annexe F et donne, dans nos conditions opératoires, une précision d'environ $\pm 4.3\%$ sur la valeur de la concentration d'hydrogène en ppm.

D'autre part, comme il a été abordé dans la section IV.1.2.2, la conduction ionique au sein de l'électrolyte peut apporter une contribution positive à la f.e.m mesurée. L'erreur de lecture reliée à cette contribution a été estimée à environ $\pm 5\%$ (Section V-4).

Globalement, nous pouvons donc estimer la précision théorique de notre sonde à $\pm 9\%$.

La précision expérimentale a été déduite des courbes figurant en Annexe C. Dans le cas des tests présentant une bonne stabilité du signal (par exemple essais 6-7-9-14), la variation du taux d'hydrogène a été estimée entre 2 et 5%, soit environ $\pm 2.5\%$. Par contre, dans le cas de lectures instables dues à la dissolution de l'électrode de mesure (essais 11 et 16) ou à d'autres problèmes de contacts électriques, la variation du taux d'hydrogène attend parfois 12%, soit environ $\pm 6\%$. Cette incertitude reste néanmoins comparable à celle de la sonde Realscan d'ASARCO qui est de $\pm 5\%$.

VI.2.5 Influence des conditions opératoires

Par conditions opératoires, nous entendons les paramètres qui fixent la valeur en hydrogène dissout calculée. Ces paramètres incluent le débit du gaz de référence, ainsi que sa pression. Nous avons fait varier le débit de gaz de 5 ml/min à 40 ml/min. Nous n'avons noté aucune influence sur la mesure.

Nous avons ensuite fait varier la pression de gaz de référence de 10 à 40 psi. De manière surprenante, la lecture de la f.e.m n'a montré aucun changement remarquable.

Les paramètres opératoires ne semblent donc pas avoir d'influence sur la mesure. Le peu d'effet du débit peut être expliqué par la rapidité de la vaporisation de la vapeur d'eau à haute température (mélange 2% H₂ et 0.5% O₂ devenant, à haute température, 1% H₂ et 1% H₂O). Par contre, le peu d'effet de la pression de référence est difficile à interpréter.

Peut être la longueur du câble a-t-elle pour effet de limiter l'impact de la pression du gaz de référence ?

VI.2.6 Les limites de l'applicabilité industrielle

Nous avons discuté jusqu'ici des caractéristiques de la sonde à hydrogène en termes de performances. Ces caractéristiques (sensibilité, temps de réponse, ...) valident le choix et l'efficacité de la méthode électrochimique. La sonde mise au point possède des caractéristiques comparables à la sonde Realscan détenue par ASARCO. Néanmoins, nos nombreux essais nous ont permis de mettre en lumière un certain nombre d'inconvénients qui viennent poser des limites quant à l'emploi industriel de la sonde à hydrogène mise au point à l'usine d'ALCATEL. Sur le plan pratique, ces inconvénients concernent :

- L'encombrement de la sonde qui nécessite une bouteille de gaz et un câble rigide.
- La sécurité, car la bouteille de gaz doit être isolée de la chaleur de la ligne de production.
- La fragilité des électrodes en céramique. Celles-ci ne doivent être choquées sous aucun prétexte, sous peine de briser au premier choc thermique.
- La tenue chimique des électrodes. L'électrode de graphite a une durée de vie maximum de 10 heures, ce qui limite grandement la possibilité d'implanter une sonde permanente pour une semaine de production complète. L'électrode de référence est plutôt sujette à la corrosion par la scorie en surface de bain (oxydes de cuivre très basiques). Celle-ci n'a pas été observée de façon remarquable dans le panier répartiteur.
- L'entretien. Les tiges en acier inoxydable ont tendance à s'oxyder et à se tordre. Un entretien minutieux doit être pratiqué afin d'assurer de bons contacts électriques.
- La fiabilité de la mesure. Il se produit parfois des problèmes de contacts électriques qui faussent la mesure (voir essais 16 et 17 en Annexe B).

- La résistance aux ruptures prématurées des électrodes. Le plus souvent, ces ruptures causent la pénétration du cuivre dans le support et la très forte détérioration des tubes en acier inoxydable par corrosion. Ces ruptures, comme nous l'avons vu dans la section V.1.2, peuvent être réduites en optimisant la méthode d'immersion (pour éviter les chocs thermiques), en modifiant le type de câble, ou en effectuant des tests de courte durée.

Comme le montre ces nombreux problèmes, la sonde utilisant les électrodes de TYK ne peut être employée de façon permanente dans le caniveau Hazelett. Par contre, elle peut être utilisée de façon ponctuelle, afin de faire des tests sur le taux d'hydrogène dissout. Ce type d'instrument est parfaitement adapté à un contrôle poussé du procédé métallurgique.

VI.3 CONTROLE DU TAUX D'HYDROGENE DANS LE PROCEDE HAZELETT-KRUPP

Comme nous disposons d'une sonde de mesure du taux d'hydrogène fiable, nous pouvons utiliser les résultats des 17 tests pour discuter du rôle de l'hydrogène dans la qualité du procédé d'ALCATEL.

Comme j'ai pu le constater à de nombreuses reprises, la production de fil de cuivre, contenant une teneur en oxygène inférieure à 200 ppm, pose un problème de qualité majeur. En effet, la diminution du taux d'oxygène a tendance à accroître de façon remarquable la fréquence d'apparition des porosités de surface (défauts A et B). Ce phénomène se produit, selon les journées (journées de très bonne qualité), pour des valeurs limites d'oxygène comprises entre 120 et 160 ppm. Sous ces valeurs, le taux de porosité devient inacceptable. La dissolution de l'hydrogène, associée à cette baisse, est responsable de la formation des défauts. Ceci est confirmé par nos résultats présentés à la Figure 5-17. Il apparaît donc clairement que l'accroissement de la qualité des tiges

produites, qui passe par la réduction du taux d'oxygène, nécessite un contrôle précis du taux d'hydrogène dissout dans le cuivre coulé.

Dans cette partie, nous discutons de la valeur optimale du taux d'hydrogène dissout. Nous montrons dans quelle mesure les paramètres du procédé peuvent permettre d'ajuster cette grandeur. Nous apportons également certaines recommandations sur le procédé qui devront permettre, à plus ou moins long terme, de réduire la formation de porosité associée à l'hydrogène dissout. Ainsi, il devra être possible de produire du fil de meilleure qualité contenant moins d'oxygène (< 150 ppm).

VI.3.1 Taux d'hydrogène optimal

Nos mesures du taux d'hydrogène dissout ont donné des valeurs réalistes allant de 0.1 à 0.4 ppm. Ces valeurs montrent une certaine dispersion dont nous ignorons les causes exactes. Elles montrent néanmoins qu'il est possible de couler avec un très bas taux d'hydrogène. La concentration optimale qui doit être visée est donc de **0.1 ppm** d'hydrogène.

VI.3.2 Réduction du taux d'hydrogène

Comme nous venons de la voir, le taux d'hydrogène dissout doit être maintenu le plus bas possible. L'ensemble des résultats du chapitre V nous ont permis de déterminer les facteurs qui permettent de réduire ce paramètre. Ainsi, les moyens disponibles sont :

- ◆ Réduction de la température du cuivre dans le caniveau Hazelett (Figure 5-11) à 1130°C .
- ◆ Augmentation du taux d'oxygène à l'aide de la lance à air (Figure 5-8). Dans la pratique, cette méthode n'est pas intéressante car elle conduit à la production de fil machine de moins bonne qualité.
- ◆ Réduction de la quantité d'hydrogène en sortie de tous les brûleurs ; brûleurs du four de fusion, brûleur du four de maintien et brûleurs du caniveau Hazelett

(Annexe C). En maintenant une teneur en hydrogène inférieure à 1%, nous minimisons considérablement les risques de contamination du bain en hydrogène. Idéalement, cette valeur devrait être le plus proche possible de 0%, mais sans risquer d'endommager les réfractaires en carbure de silicium. Le brûleur HLI, situé au dessus de la cascade de cuivre en sortie du four de maintien, s'est avéré être le brûleur le plus efficace à cause de la grande surface de cuivre exposée à l'atmosphère du caniveau.

VI.3.3 Interprétation de la pression de vapeur d'eau apparente en équilibre dans le caniveau Hazelett

Comme l'indique la Figure 5-8, la valeur du taux d'hydrogène, en fonction du taux d'oxygène, semble être fixée par la pression de vapeur d'eau apparente (Section V.5) en équilibre au dessus du bain. Nous avons considéré l'évolution du taux d'hydrogène dissout en fonction de la pression de vapeur apparente. Les Figures 6-2 et 6.3 confirment la corrélation entre ces deux grandeurs. Nous avons donc considéré l'influence de la pression de vapeur d'eau, qui, selon nous, doit être contrôlée pour réduire la quantité l'hydrogène dissout.

La pression de vapeur a été évaluée dans la section V.5 (Équation 5-3), pour chaque test, et pour des hypothèses bien définies. Comme le résume la Figure 6-3, la pression de vapeur d'eau apparente en équilibre varie beaucoup, en fonction des essais, de 0.1 atm à 0.9 atm. Elle peut parfois atteindre des valeurs très élevées proches de 1 atm. La dispersion de ces résultats nous a conduit à évaluer la validité de nos calculs. Nous avons comparé nos résultats aux valeurs calculées expérimentalement à l'usine de Sumitomo (Figure 6-4). La Figure 6-4 (a) montre une tendance à stabiliser la pression de vapeur d'eau à une valeur comprise entre 0.1 et 0.28 atm au delà d'une heure de fonctionnement. Des valeurs comparables ont été obtenues dans 50% de nos essais. La figure 6-4 (b) indique d'autre part que lors d'un test, les points expérimentaux reportés sur un diagramme $\text{LogPO}_2/\text{LogPH}_2$ tendent à s'aligner selon la valeur de la pression de

vapeur d'eau. Nos résultats en Annexe E présentent le même type de comportement. Ce phénomène est d'autant plus visible que le taux d'oxygène varie beaucoup lors du test (voir en particulier l'essai 6). D'un point de vue qualitatif, nos résultats sont donc en accord avec les données recueillies par Sumitomo avec une sonde à hydrogène similaire à la nôtre.

Nous avons ensuite voulu valider ces valeurs d'un point de vue quantitatif. Dans la théorie, la pression de vapeur en sortie des brûleurs est de 0.28 atm (Figure 3-9). Nos résultats montrent que 36% des valeurs calculées sont proches (entre 0.2 et 0.4 atm) de cette valeur théorique (essais 11 à 15).

Comme nous l'avons vu précédemment, le test 5 a été réalisé afin d'apprécier l'effet de la lance oxygène. Les résultats concernant la pression de vapeur d'eau du test 5 (Annexe E) nous ont paru très intéressants. Il montre que lorsque la lance possède un débit normal (environ 160 l/min), la pression de vapeur calculée est environ de 0.1 à 0.15 atm. Lorsque le débit est réduit, puis la lance supprimée, cette pression atteint 0.2 atm. Ces résultats semblent confirmer, de façon quantitative, la validité des pressions de vapeur évaluées.

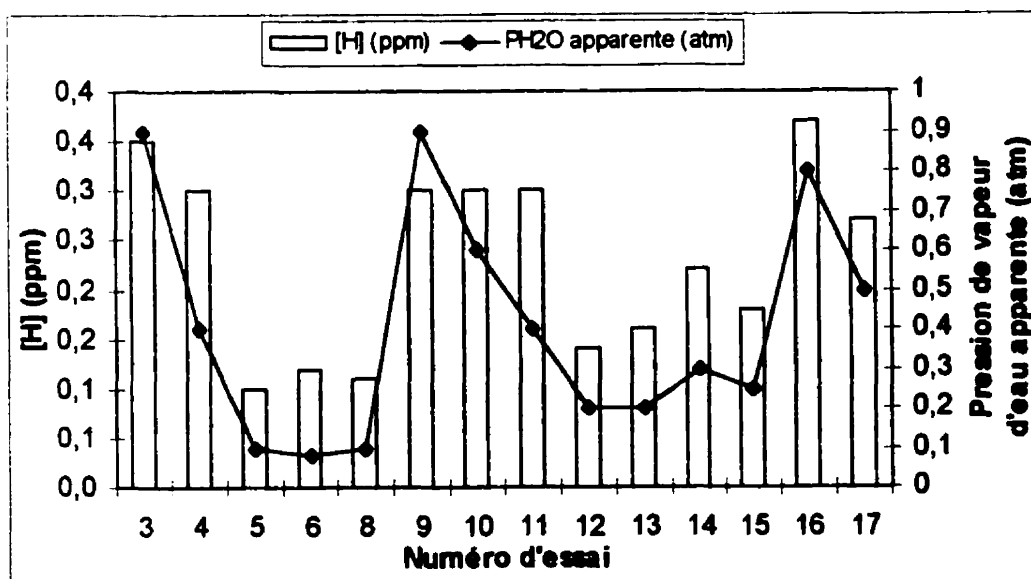


Figure 6-2 Pression de vapeur d'eau à l'équilibre dans le caniveau Hazelett et taux d'hydrogène dissout calculés pour différents tests

Comme l'indique la Figure 6-2, les valeurs de pression de vapeur d'eau peuvent être, par rapport à la valeur théorique de 0.28 atm, soit trop basses, soit proches, soit trop hautes. Pour obtenir des taux d'hydrogène satisfaisants, inférieurs à 0.2 ppm, il faut maintenir la pression de vapeur d'eau inférieure ou égale à 0.3 atm. Pour expliquer les pressions de vapeur d'eau élevée (supérieures à 0.5 atm), et en prenant en compte que le calcul utilise l'équation 5-3, nous proposons deux hypothèses :

- ◆ Soit l'activité d'oxygène dans le cuivre est trop élevée par rapport à l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, cela signifierait que le cuivre contient trop d'oxygène. La lance oxygène pourrait être la cause de ce problème.
- ◆ Soit l'activité d'hydrogène est trop élevée. Dans ce cas, cela signifierait que le cuivre contient trop d'hydrogène dissout. Les moyens disponibles pour réduire cette grandeur sont exposés dans la section VI.3.1.2.

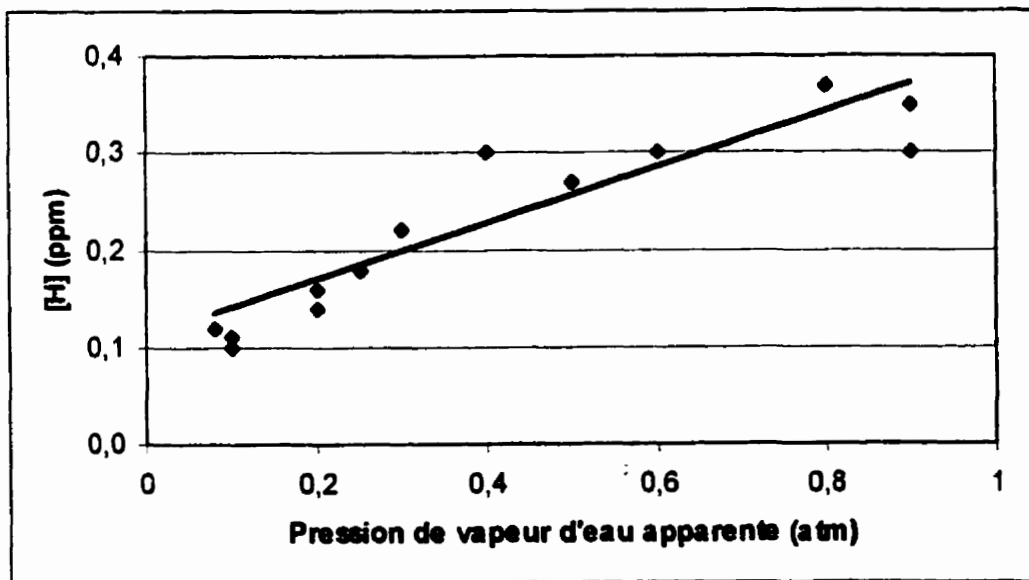


Figure 6-3 Évolution de la concentration d'hydrogène dissout en fonction de la pression de vapeur d'eau apparente

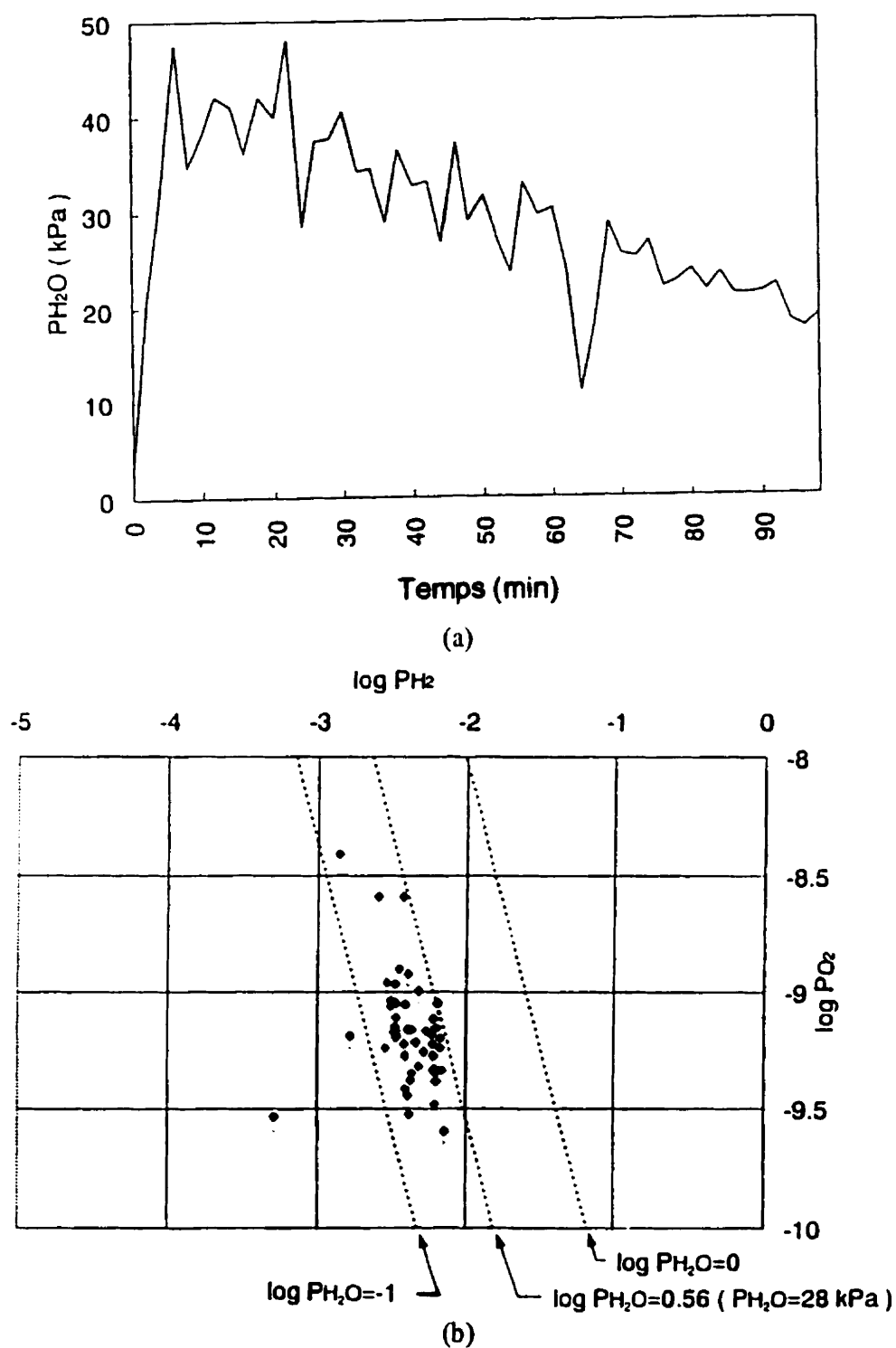


Figure 6-4 Pressions de vapeur d'eau à l'équilibre calculée par Sumitomo reportées en fonction du temps (a) et sur un diagramme $\text{Log}P_{O_2}/\text{Log}P_{H_2}$ (b) (Sato, 1997)

VI.4 RECOMMANDATIONS TECHNIQUES POUR L'OPTIMISATION DU PROCÉDÉ

Grâce à l'ensemble des résultats présentés dans le chapitre V, nous sommes en mesure de proposer un certain nombre de mesures qui permettront de réduire la quantité d'hydrogène dissoute. À court terme, les mesures que nous conseillons concernent le contrôle de la température du cuivre, la propreté du caniveau, la réduction du rôle de la lance à air, le contrôle de la concentration en hydrogène dans les brûleurs et le rôle des cathodes.

VI.4.1 Température

La température du cuivre liquide doit être maintenue, dans le caniveau Hazelett, le plus bas possible. Idéalement, la température devrait rester inférieure à 1130°C afin de réduire la solubilité de l'hydrogène.

VI.4.2 Propreté du caniveau Hazelett

Il faut maintenir le caniveau Hazelett le plus propre possible afin de permettre un bon échange gazeux entre le cuivre et l'atmosphère du caniveau. De cette façon, si le taux d'hydrogène en excès dans le cuivre, celui-ci ne risque pas de rester piégé à cause de la croûte de scorie en surface.

La propreté du caniveau peut être améliorée en maintenant ce dernier le plus clos possible, afin de limiter la pollution de son atmosphère par l'oxygène de l'air ambiant. Nous conseillons également de déplacer, ou d'éliminer, la lance à air qui a tendance à rendre l'atmosphère du caniveau oxydante.

VI.4.3 Lance à air

Le débit de la lance à air devrait être diminué. Cette lance, bien que nécessaire au bon contrôle du taux d'oxygène, constitue un élément qui devrait être éliminé ou déplacé en amont dans le procédé. Il semble en effet qu'il ait tendance à perturber l'équilibre

gazeux dans le caniveau Hazelett en augmentant la pression de vapeur d'eau. De plus, il nous apparaît comme un élément perturbant dans la continuité du procédé. Deux solutions sont envisageables. D'une part, il serait intéressant d'essayer de déplacer cette lance dans le boîte de scorie afin de maintenir une meilleure continuité de l'atmosphère entre le caniveau Hazelett et le four de maintien. D'autre part, l'emploi d'un brûleur oxydant, dont les produits de combustion peuvent être contrôlés, à la place de la lance, permettrait de mieux contrôler la quantité d'oxygène apportée dans le procédé. Ce type de brûleur, capable d'imposer un ratio gaz/air inférieur à un, est un équipement de faible coût qui devrait s'avérer très profitable.

VI.4.4 Taux d'hydrogène dans les brûleurs

Comme nous l'avons vu en détail, la quantité d'hydrogène en sortie des brûleurs est un paramètre important qui fixe la solubilité de l'hydrogène dans le cuivre. Nous avons montré que tous les brûleurs ont un impact sur la quantité d'hydrogène dissoute. Deux tests devraient être envisagés afin de confirmer cette conclusion :

- mesurer le taux d'hydrogène en augmentant de façon significative le taux d'hydrogène dans les brûleurs du four de maintien (5%).
- mesurer le taux d'hydrogène en augmentant de façon significative le taux d'hydrogène dans les brûleurs de la rangée A du four de fusion (2-3%). Ce test permettrait de confirmer les résultats de ASARCO présentés à la Figure 3-17.

Il apparaît donc primordial de maintenir, pour tous les brûleurs du procédé, un taux d'hydrogène le plus bas possible, tout en s'assurant de ne pas les éteindre. Ce taux devrait toujours être maintenu inférieur à 1%., et idéalement inférieur à 0.5%. D'autres essais seraient nécessaires pour valider cette hypothèse et éviter de dégrader prématurément les réfractaires.

Dans la pratique, un tel ajustement est difficile à mettre en oeuvre. Les valeurs lues par les analyseurs de la salle des fours montrent parfois des variations très

importantes et inexpliquées. Nous proposons certaines recommandations afin d'améliorer ce contrôle :

- ◆ Vérifier le bon fonctionnement des valves d'ajustement du ratio gaz/air, et au besoin les changer régulièrement. Ces valves doivent en effet être particulièrement fiables afin d'assurer un flux de gaz de combustion homogène et stationnaire.
- ◆ Vérifier régulièrement la calibration des analyseurs de gaz, et s'assurer que les circuits de prise d'échantillons gazeux ne contiennent pas de fuites. Ce problème a déjà été constaté à l'usine d'Alcatel.

VI.4.5 Contrôle des brûleurs du caniveau ASARCO

Notre étude a montré que les 15 brûleurs du caniveau ASARCO (incluant ceux de la boîte de scorie) étaient les seuls du procédé qui ne sont pas contrôlés de façon systématique. Actuellement, ceux-ci sont ajustés "à l'oeil". Comme le cuivre dans le caniveau est directement exposé au jet de ces brûleurs sur une distance de 10 mètres (pas de scorie en surface du cuivre), il est très probable qu'il s'enrichisse en hydrogène à cet endroit.

Nous proposons donc de relier ces brûleurs aux analyseurs de la salle des fours. La tuyauterie (circuit de prise des échantillons gazeux) nécessaire est déjà installée sur place. Il reste maintenant à finaliser l'acquisition des données sur le serveur Factory-link.

VI.4.6 Rôle des cathodes

Bien que notre étude n'ait pas permis de mettre en évidence l'impact des cathodes sur le taux d'hydrogène (Tableau 5-4), nous sommes porté à croire qu'il existe tout de même une corrélation. Comme le suggère la Figure 3-17, le taux d'hydrogène peut être réduit en changeant de type de cathode. Il serait intéressant de vérifier cette constatation en réalisant des mesures pour des campagnes de chargement définies et parfaitement suivies. Des mesures du taux d'hydrogène sur les échantillons de cathodes permettraient, d'autre part, d'estimer la quantité de composés organiques présents initialement. De cette

façon, il serait possible de déterminer quelles cathodes permettent d'optimiser la qualité en réduisant les risques de porosité liés à l'hydrogène.

VI.5 RECOMMANDATIONS SCIENTIFIQUES

Comme nous l'avons montré dans la Section VI.4, nos mesures ne peuvent être validées que par comparaisons qualitatives, et non par des résultats absolus. Néanmoins, elles sont réalistes. Les mesures effectuées sur des échantillons solides, prélevés dans le panier répartiteur, par l'appareil Leco RH-402 (Figure 5-6), montrent un important dégazage de l'hydrogène avant solidification dans la pipette. Les analyses des échantillons n'ont pas permis de corréler nos valeurs expérimentales.

Néanmoins, il existe un certain nombre de travaux qui pourraient être réalisés afin de s'assurer de la validité des valeurs calculées. Tout d'abord, l'analyse sur échantillons devrait être réalisée à l'aide d'une pipette sous vide. Certains produits existent, permettant ainsi de limiter le dégazage lors de la prise de l'échantillon, et d'éviter la formation de vapeur d'eau.

D'autres travaux pourraient consister à recréer une atmosphère réductrice dans un four de laboratoire. Dans ce cas, le protocole expérimental consisterait à faire fondre un bain de cuivre et d'imposer un flux de gaz composé de 20% d'eau et une pression d'hydrogène définie. Ainsi, en imposant une pression d'équilibre, nous imposons la quantité dissoute. Bien que cette expérience nécessite un équipement approprié, elle serait très intéressante du point de vue scientifique.

Enfin, la troisième façon dont nous pourrions valider le taux d'hydrogène serait d'utiliser la sonde Realscan détenue par ASARCO. C'est la technique qui a été utilisée par TYK pour valider les résultats de la sonde NORTORP pour l'aluminium.

Malheureusement, ceci n'est pas actuellement réalisable à cause de l'attitude protectionniste d'ASARCO envers la sonde Realscan.

CHAPITRE VII CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La mesure du taux d'hydrogène dissout dans le cuivre liquide a été réalisée, en continu, sur la ligne de production de l'usine d'ALCATEL. La sonde à hydrogène, utilisant des électrodes fournies par TYK Corporation (Japon), a permis d'obtenir des résultats valides, reproductibles et exploitables. La précision de la mesure est estimée à $\pm 5\%$ sur une gamme de mesures allant de 0.1 ppm à 0.4 ppm. Les limites de l'emploi permanent de la sonde sont sa fragilité, son encombrement et la durée de vie de ses électrodes. La sonde peut néanmoins être utilisée comme un outil de contrôle ponctuel, précis et novateur. Nous avons suggéré certaines perspectives d'amélioration qui pourraient permettre d'améliorer les caractéristiques techniques de la sonde.

Les résultats de cette étude ont montré que le taux d'hydrogène dissout dans le cuivre coulé par ALCATEL est compris entre 0.1 et 0.4 ppm. Ces valeurs sont en accord avec les données de l'industrie (ASARCO, SUMITOMO) et de la littérature. Elles varient en fonction de certains paramètres ; le taux d'oxygène, la température et la quantité d'hydrogène en excès produit par les brûleurs. Parmi ces paramètres, certains ont présenté un effet très marqué. Le taux d'hydrogène dissout s'est avéré particulièrement sensible au brûleur HL1 (premier brûleur du caniveau Hazelett) et au débit de la lance à air situés à la sortie du four de maintien. Néanmoins, les paramètres étudiés ne suffisent pas à expliquer entièrement la variation du taux d'hydrogène.

Au niveau de la qualité du fil machine produit, l'étude a permis de confirmer le rôle de l'hydrogène dans la formation de défauts de surface. En effet, nous avons observé une augmentation de ces défauts pour un taux d'hydrogène dissout croissant. Nous avons aussi constaté que la baisse du taux d'oxygène dissout entraîne une augmentation importante de la solubilité de l'hydrogène conduisant à la formation de défauts. En diminuant le taux d'oxygène à sa valeur minimale (104 ppm sans lance à air), nous avons doublé la quantité d'hydrogène dissoute (0.24 ppm). Le contrôle et la réduction du taux

d'hydrogène apparaissent donc comme un moyen d'améliorer, de façon notable, la qualité du fil produit.

Pour minimiser l'effet néfaste de l'hydrogène sur la qualité, nous recommandons de réduire le taux d'hydrogène dans les brûleurs. Grâce aux analyseurs d'hydrogène de la salle des fours, nous devrions toujours maintenir cette grandeur inférieure à 1%. Nous suggérons aussi de couler à basse température. Une température du cuivre liquide inférieure à 1130°C est recommandée. Nous conseillons également d'étendre le contrôle des brûleurs au caniveau ASARCO. Ses brûleurs sont actuellement ajustés de façon aléatoire. Enfin, un contrôle automatique des brûleurs pourrait grandement améliorer la stabilité du procédé.

Afin de compléter la présente étude, un certain nombre de travaux peuvent être envisagés. Au niveau scientifique, il serait intéressant de valider, de façon absolue, nos mesures. Ceci peut être réalisé en effectuant d'autres mesures, en laboratoire, et dans les conditions expérimentales de production. Ces travaux nécessitent un équipement approprié (sonde à oxygène, four à atmosphère contrôlée, ...). Au niveau du procédé, une étude approfondie de l'effet des cathodes, sur le taux d'hydrogène dissout, pourrait peut être expliquer la dispersion de nos mesures. Il reste également à vérifier l'impact des brûleurs du four de fusion ASARCO, ainsi que la possibilité de réduire l'hydrogène en excès à 0.5% sans endommager les réfractaires.

REFERENCES

1. ALCOCK, C.B. (1967), Transport of ions and electrons in ceramic oxides, Proceeding of a symposium held by the Nuffield Research Group, Imperial College, 109-124.
2. BISWAS, A.K. et DAVENPORT, W. G. (1976), Extractive Metallurgy of Copper 336-368.
3. CANNING, E.J. , SINCLAIR, P.F. et MOSS, H.S. (1989), A comparison of bar quality factors among cast copper bar from several rod mills, rapport AT&T Bell Laboratories.
4. CARTER, R.E. et ROTH, W.L. (1967), Conductivity and structure in calcia-stabilized zirconia, Proceeding of a symposium held by the Nuffield Research Group, Imperial College, 125-144.
5. COLOMBAN, P. (1992), Proton conductors : solids, membranes, and gels ... materials and devices, Cambridge University Press 122-137.
6. DIAZ, C.M. et RICHARDSON, F.D. (1967), Electrochemical measurement of oxygen in silver and copper, Proceeding of a symposium held by the Nuffield Research Group, Imperial College, 29-108.
7. DOMPAS, J. (1981), Manufacture of copper wire rod, US Patent 4290823.
8. EASTWOOD, L.W. (1946), Gases in non ferrous metals and alloys, New York Chapman & Hall, 33-34.

9. FRADE, J.R. (1995), Theoretical behaviour of concentration cells based on ABO_3 perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction, Solid State Ionics 78 87-97.
10. FUJII, H., KATAYAMA, Y., SHIMURA, T. et IWAHARA, H. (1998), Protonic conduction in perovskite-type oxide ceramics based on LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ or Gd) at high temperature, J. of Electroceramics, 2 :2 119-125.
11. FUKATSU, N., KURITA, N., YAJIMA, T., KOIDE, K., et OHASHI, T. (1995), Proton conductors of oxide and their application to research into metal-hydrogen systems, J. of alloys and compounds 231 706-712.
12. GUTH, U., HARTUNG, R., JACOBS, S., SANDOW, K.P. et WESTPHAL, D., Oxides as electrode material for solid electrolyte gas sensors, Electrochemical Society Proceedings Vol. 97-24 231-250.
13. HUGENS, J.R. (1991), Profile of hydrogen in solution during continuous cast operation, 7th Contirod user's meeting (Paris).
14. HUGENS, J.R. (1993), An apparatus for monitoring dissolved hydrogen in liquid copper, Contirod users meeting, Amarillo (Texas, USA).
15. HUGENS, J.R. (1993), An apparatus for monitoring dissolved hydrogen in liquid copper, The Min., Met. & Mat. Soc. 657-667.
16. HUGENS, J.R. (1998), Asarco shaft melting and casting technologies, North American conference on modern copper technologies (St-Louis sept. 1998).

17. HUGENS, J.R. (1998), Making of metal products using a gas analyser, US Patent 5850034.
18. IWAHARA, H., ESAKA, T., UCHIDA, H. et MAEDA, N. (1981), Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, Solid State Ionics 3/4 359-363.
19. IWAHARA, H., YAJIMA, T., HIBINO, T., OZAKI, K. et H. SUZUKI (1993), Proton conduction in calcium, strontium and barium zirconates, Solid State Ionics 61 65-69.
20. Janaf thermochemical tables.
21. KIUKKOLA, K. et WAGNER C. (1957), J. Electrochem. Soc., 102 308-379.
22. KREUER, K.D. (1997), Strategies in the development of proton conducting oxides for fuel cell applications, Electrochemical Society Proceedings Vol. 97-24 17-27.
23. KURITA, N., FUKATSU, N., ITO, K. et OHASHI, T. (1995), Protonic conduction domain of Indium Doped Calcium Zirconate, J. Electrochem. Soc., Vol. 142 N°5 1552-1559.
24. KURITA, N., FUKATSU, N., OHASHI, T., MIYAMOTO, S., SATO, F., NAKAI, H., et IRIE, K. (1996), Measurement of hydrogen activities in molten copper using an oxide protonic conductor, Met. and Mat. Trans. B, 27B 929-935.
25. MARTIN, J.P., DUBÉ, G., et DOUTRE, D.A. (1990), Hydral : probe for the determination of gas concentration in molten metal, US Patent 4907440.

26. MARTIN, J.P., TREMBLAY, F., et GAGNON, G. (1988), A new and simple method for in-line analysis of hydrogen in aluminium alloys, Light Metals 1989 The Minerals, Metals and Materials Society 903-912.
27. MATSUMOTO, H., TAKEUCHI, K. et IWAHARA, H. (1999), Electromotive force of hydrogen isotope cell with a high temperature proton-conducting solid electrolyte $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$, J. Electrochem. Soc. 146 (4) 1486-1491.
28. MATSUSHITA, E. et TANASE, A. (1997), Theoretical approach for protonic conduction in perovskite oxide ceramics, Solid State Ionics 97 45-50.
29. NIGARA, Y., KAWAMURA, K., KAWADA, T., MIZUSAKI, J. et SHIGAME, I. (1999), Hydrogen permeability in sintered CeO_2 at high temperature, J. _____ of Electrochem. Soc. 146 (8) 2948-2953.
30. PHILIPS, A.J. (1973), Gas and other impurity reactions in copper, Met. Trans. Vol. 4 1935-1943.
31. PLESSERS, J.J. et MASS, R. (1991), Apparatus and method for measuring a gas content of liquid metal and probe used therein, US Patent 4998432.
32. RANSLEY, C.E., TALBOT, D.E.J. et H.C. BARLOW (1957), An instrument for measuring the gas content of aluminium alloys during melting and casting, J. of the Institute of Metals Vol. 86 121-219.
33. ROGGEN, R. (1989), Device for measuring Hydrogen concentration in a aluminium melt, US Patent 4878375.

34. SANCHEZ, C., Rapport d'utilisation du four de fusion, Documentation interne Alcatel.
35. SATO, R. (1997), Application of the hydrogen sensor for molten copper, 10th Contirod users' meeting.
36. SHIMURA, T., ITOH, M. et IWAHARA, H. (1998), A novel approach for gasification of carbon using a mixed conductor, J. of Applied Electrochemistry 28 683-688.
37. SIGWORTH, G.K. (1994), Gas analyser for molten metals, US Patent 5345808.
38. SIGWORTH, G.K. et ELLIOTT, J.F. (1974), The thermodynamics of dilute liquid copper alloys, Canadian Met. Quarterly Vol. 13 N°3 455-461.
39. STEELE, B.C.H (1967), High Temperature Thermodynamic Measurements involving solid electrolyte systems, Proceeding of a symposium held by the Nuffield Research Group, Imperial College, 3-28.
40. SZOKEFALVI-NAGY, A., STOJANOVA, L., et FROMM, E. (1998), A novel method for the determination of the hydrogen solubility in aluminium and aluminium alloy melts, Met. And Mat. Trans. B Vol. 29B 421-427.
41. SZOKEFALVI-NAGY, A., STOJANOVA, L., WEIGEL, J. et FROMM, E. (1994), Continuous hydrogen activity measurement in aluminium and copper melts, J. Mat. Science and Technology Vol.2 No. 1 10-25.
42. TALBOT, D.E.J (1975), Effects of hydrogen in aluminium, magnesium, copper, and their alloys, Intern. Met. Reviews Vol. 20 166-184.

43. TULLER, H.L. (1996), Ionic and mixed conductors: materials design and optimisation, Proceedings of the 17th Riso International Symposium on Materials science 139-153.
44. US Patent 2861450.
45. WEI, Y., GUANGQIANG, L. et ZHITONG, S. (1998), Coprecipitation synthesis and impedance study of $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$, J. of Materials Science Letters 17 241-243.
46. YAJIMA, T., KAZEOKA, H., YOGO, T. et IWAHARA, H. (1991), Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO_3 , Solid State Ionics 47 271-275.
47. YAJIMA, T., KOIDE K., TAKAI, H., FUKATSU, N., et IWAHARA, H. (1995), Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminium industries, Solid State Ionics 79 333-337.
48. ZASOWSKI, P.J., BRANION, R. V. et MOONEY, D. C. (1989), Application of direct measuring system for process evaluation, Steelmaking conference proceedings 393-400.
49. YOUNG, S. K. (1999), What's in a cathode? Other than copper, that is?, 69th wire and cable technical symposium conference proceedings 254-258.

ANNEXE A LISTE ET COÛTS DE L'ÉQUIPEMENT

Le matériel nécessaire à l'élaboration de la sonde à hydrogène est fourni en partie par TYK Corporation. Les pièces que nous avons reçues sont :

- 15 électrodes de référence basée sur un électrolyte solide $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. TYK est actuellement la seule compagnie à maîtriser cette technologie.
- 10 électrodes de mesure de potentiel d'hydrogène en graphite.
- 4 supports d'électrodes qui permettent d'alimenter l'électrode CHP 240 en gaz de référence et de mesurer le potentiel.
- 2 fixations d'électrode.
- Le câble grâce auquel il est possible d'alimenter la sonde en gaz tout en mesurant le potentiel de l'électrode.

Les autres accessoires que nous avons acheté pour compléter le montage sont :

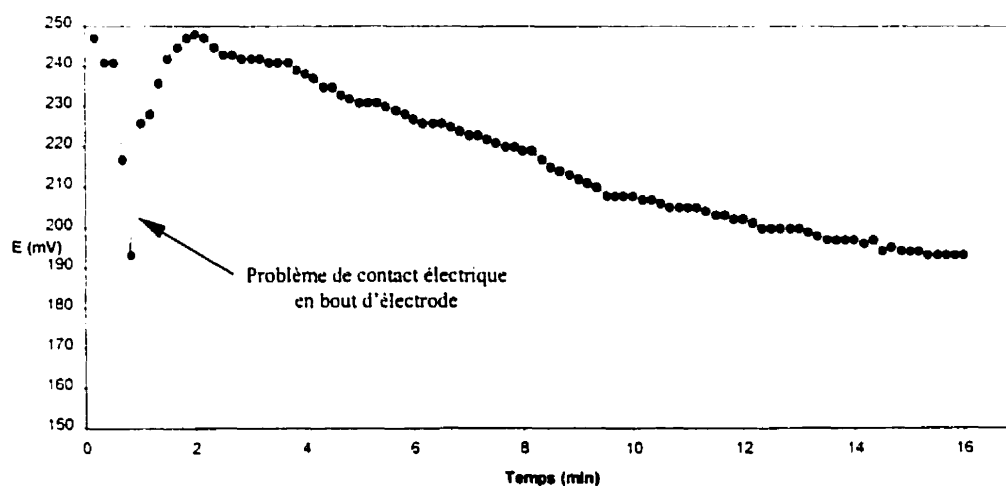
- Un régulateur de gaz 0-200 psi (0-13.6 atm) et un débitmètre 0-85 ml/min.
- Une bouteille de gaz de référence (2% H_2 et 0.5% O_2) fournie par Air Liquide.
- Un second câble réalisé sur mesure par la compagnie Tuyaux Flexibles (Montréal, Québec).

Le tableau suivant montre le coût de notre équipement :

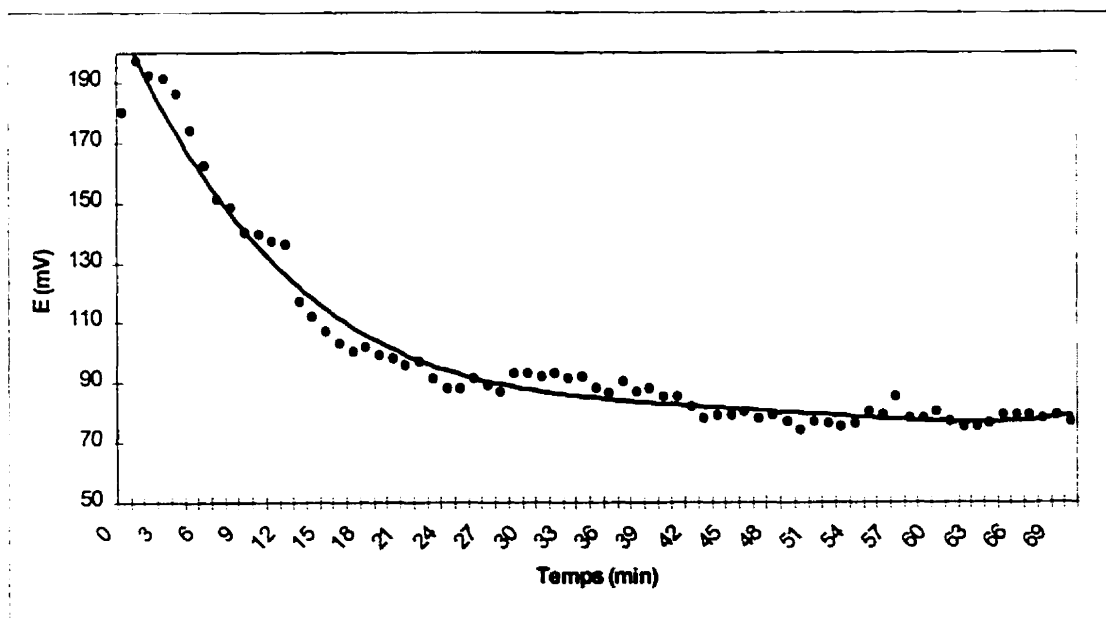
Pièce	Numéro de produit TYK	Nombre de pièces achetées	Prix (US \$)
Câble (10 m)	CC 10	1	1365
Electrode Hydrogène	CHP 240	15	4350
Electrode Référence	CEP 240	10	1574
Tige support	CH 1000	4	3900
Support de sonde	CJH 1	1	345
Joint de support	CJH 2	1	270
Débitmètre	-	1	238
Régulateur	-	1	110
Bouteille de gaz	-	1	183
Câble Haute Température	-	1	243
Coût total hors taxes (US \$)			12.580

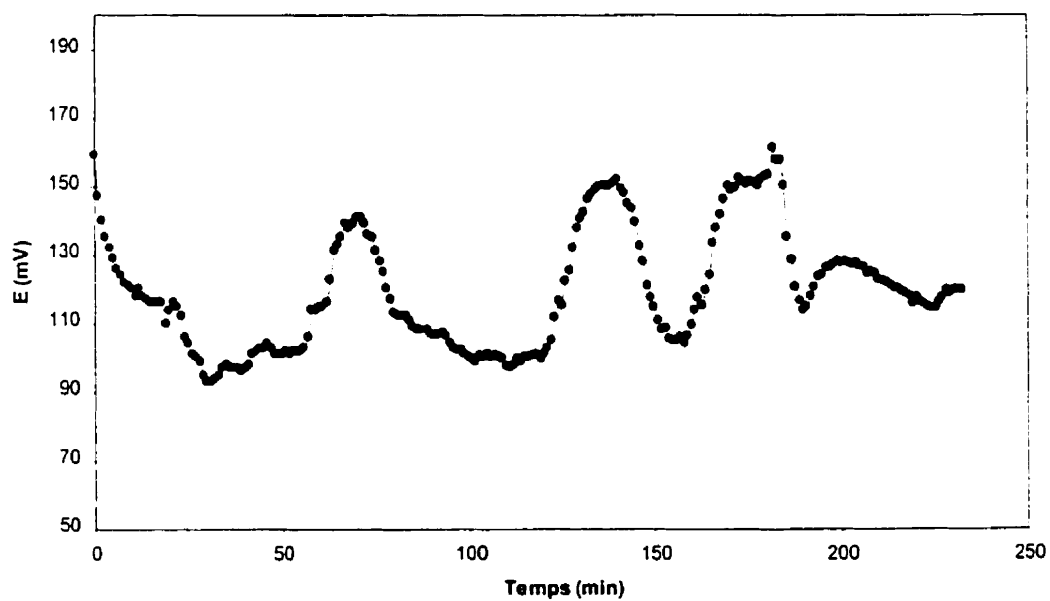
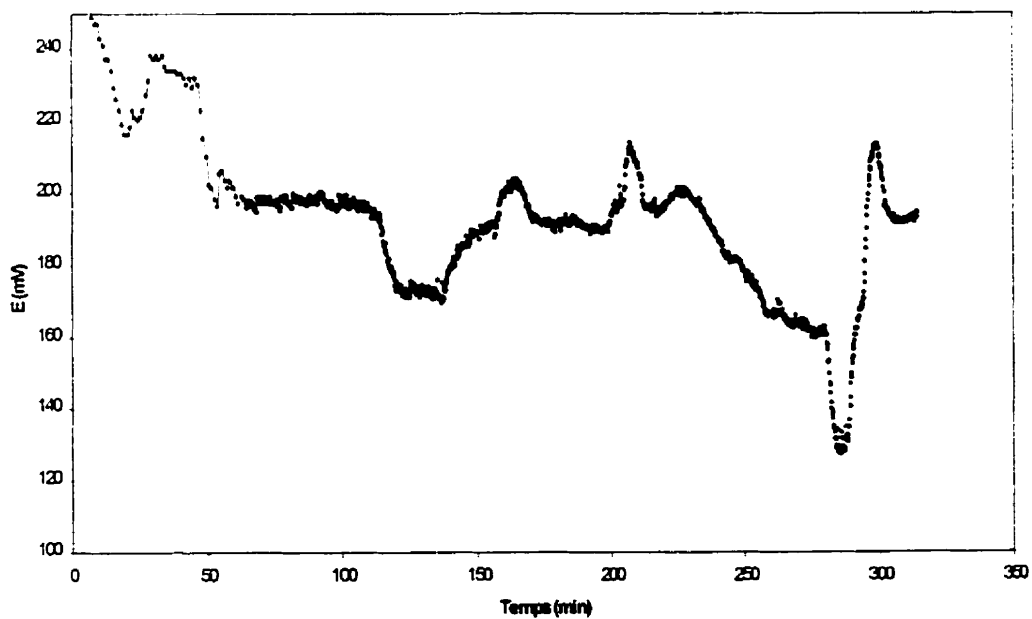
ANNEXE B RÉSULTATS DES MESURES DE LA F.E.M DE LA SONDE
HYDROGÈNE

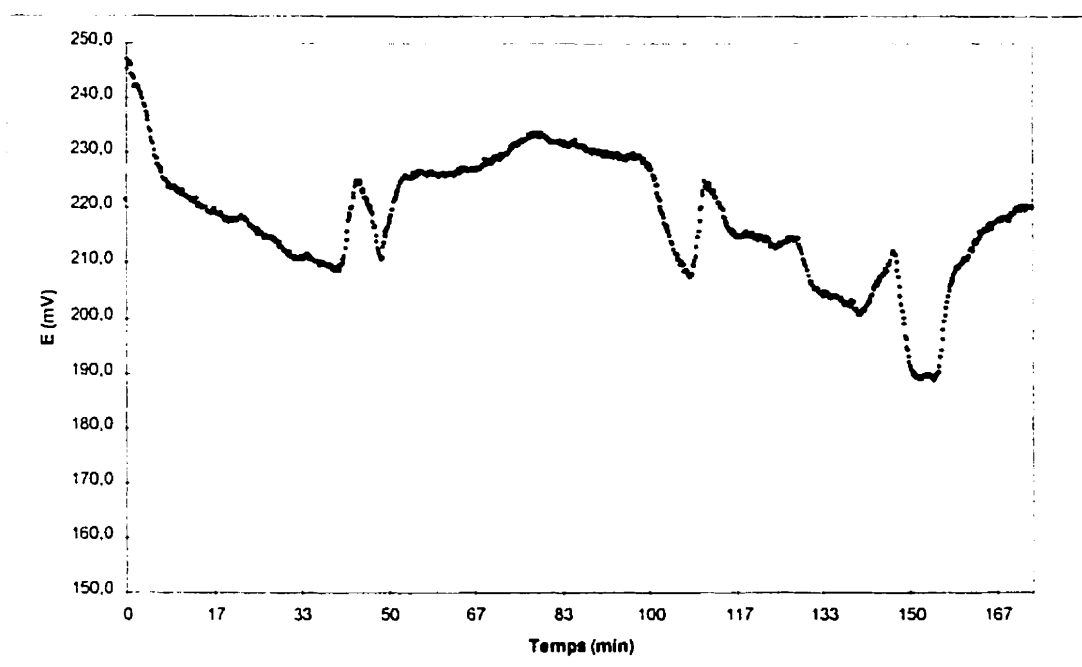
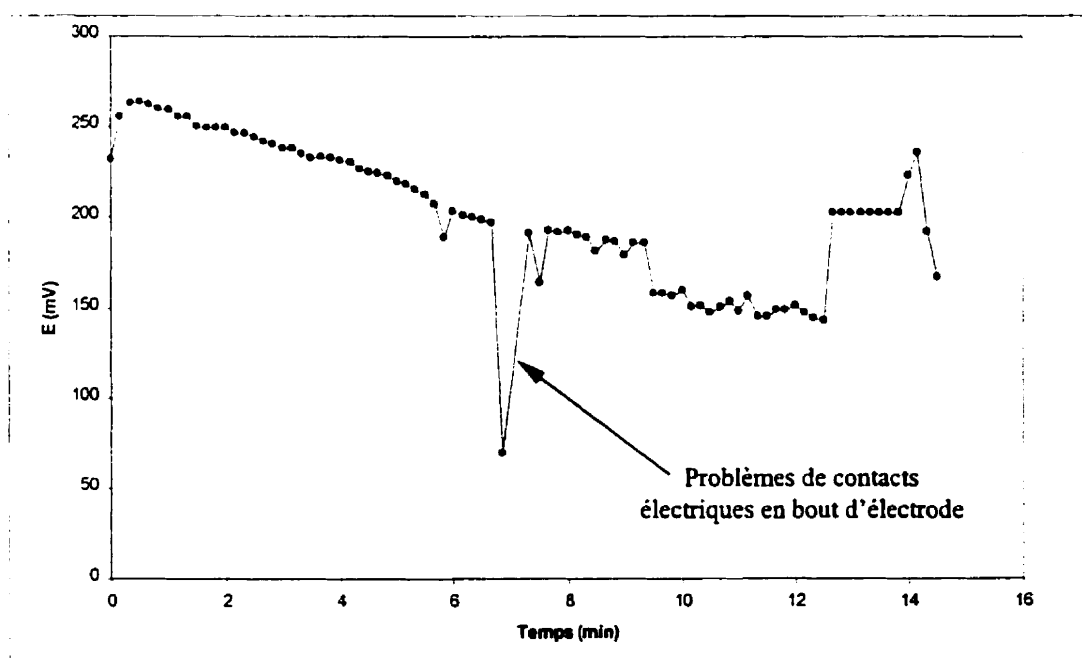
ESSAI 2

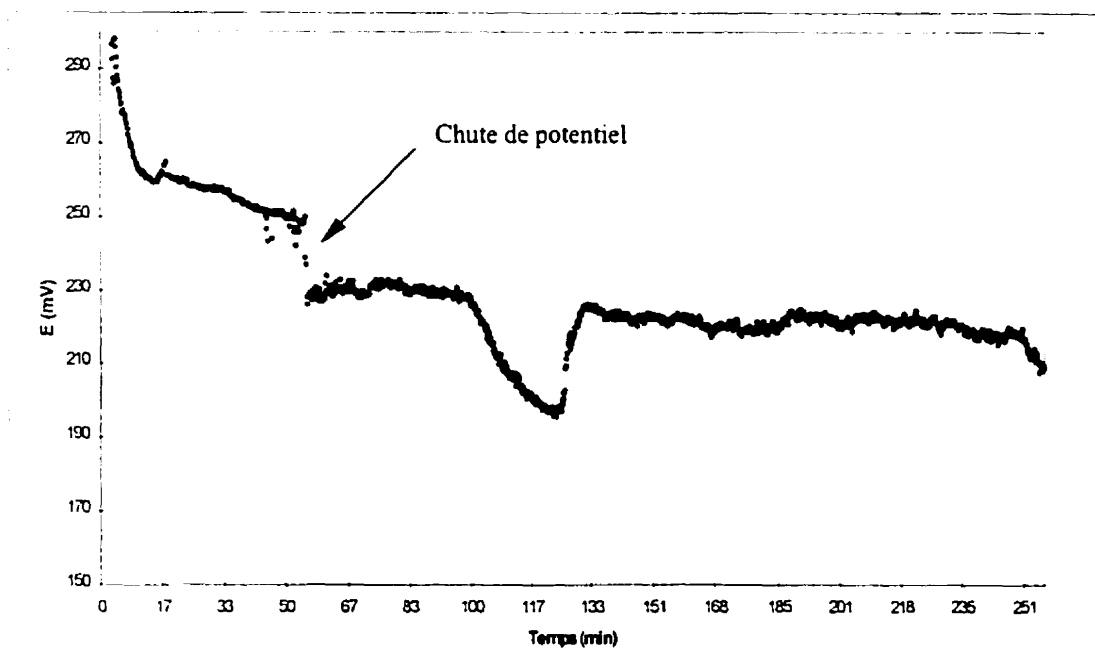
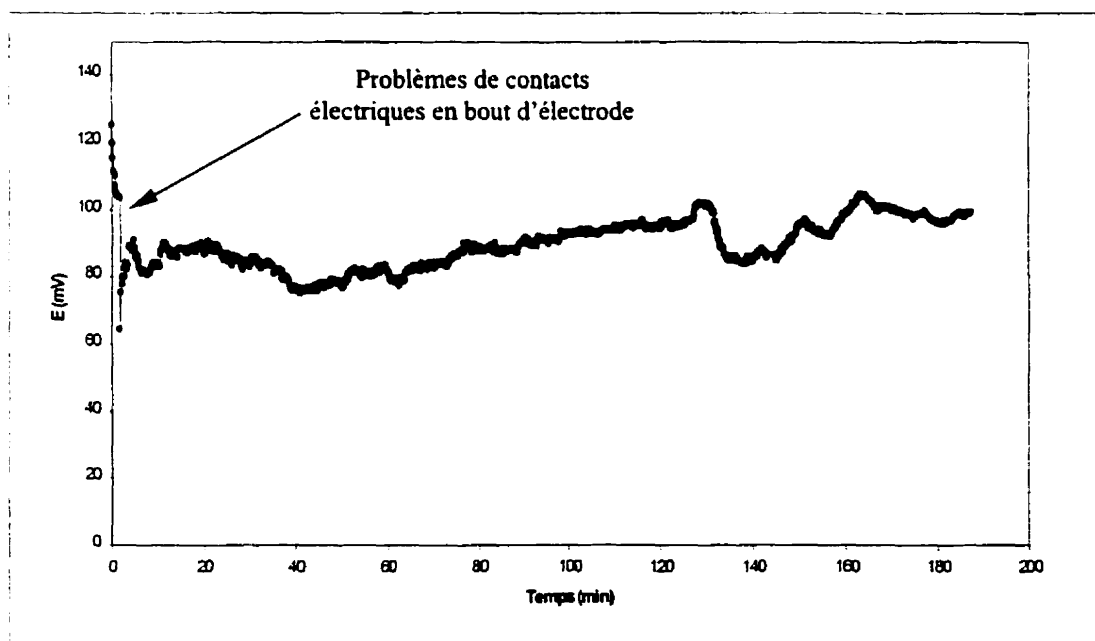


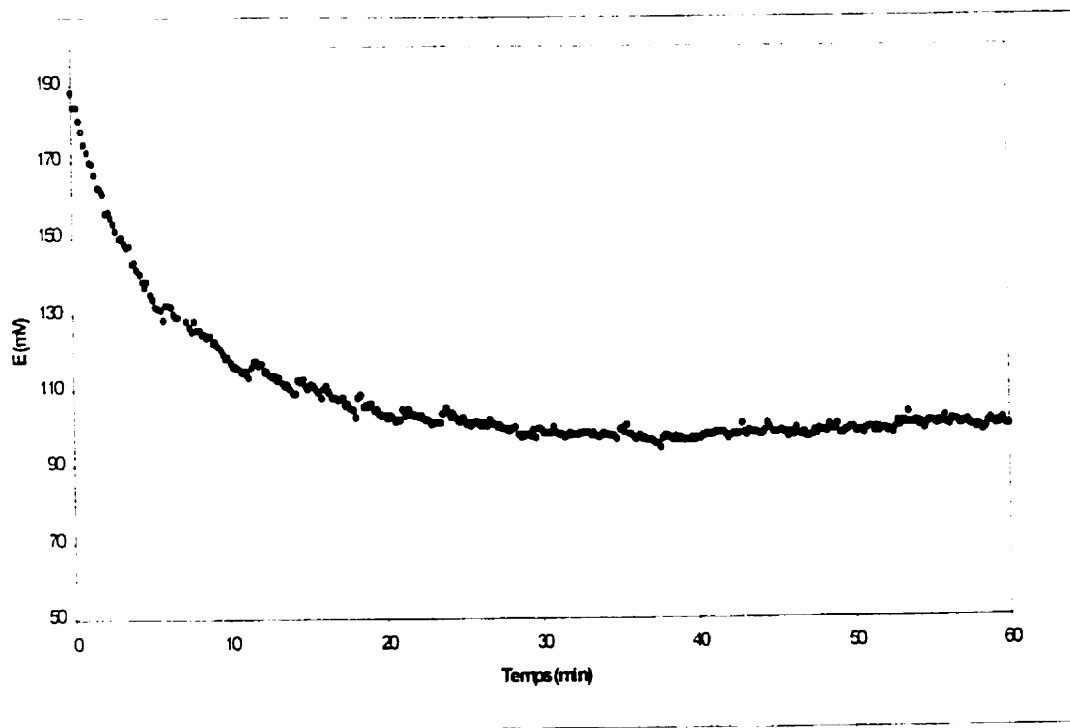
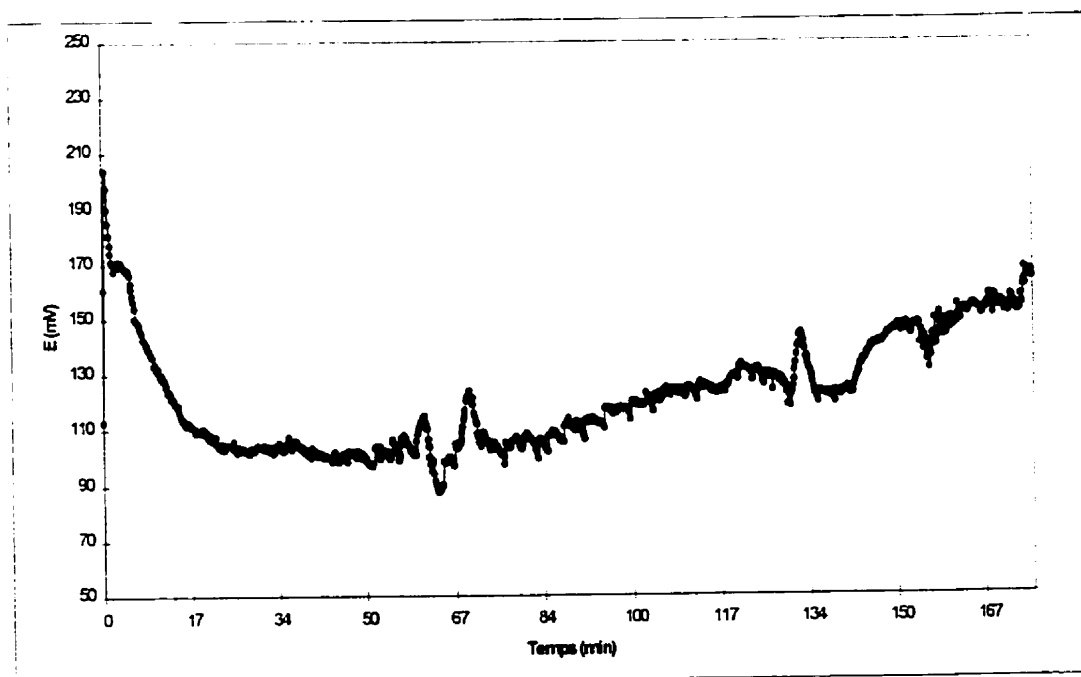
ESSAI 3

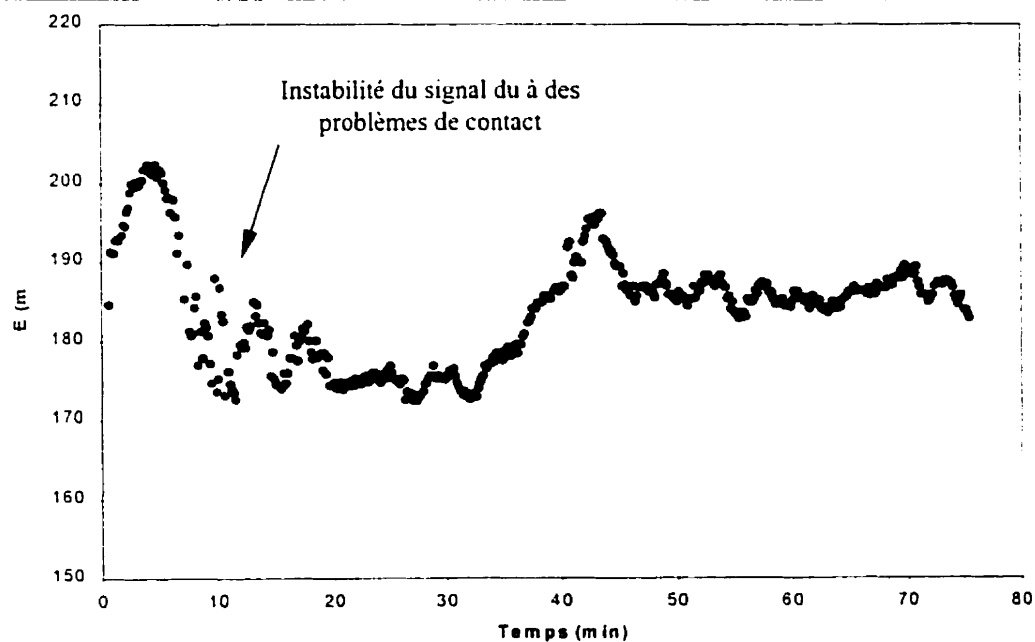
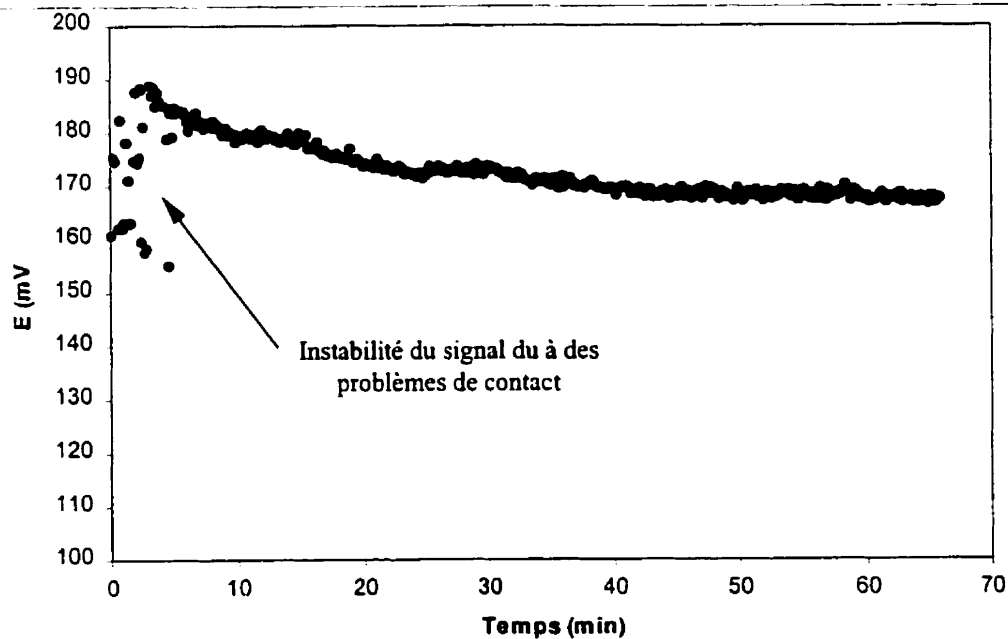


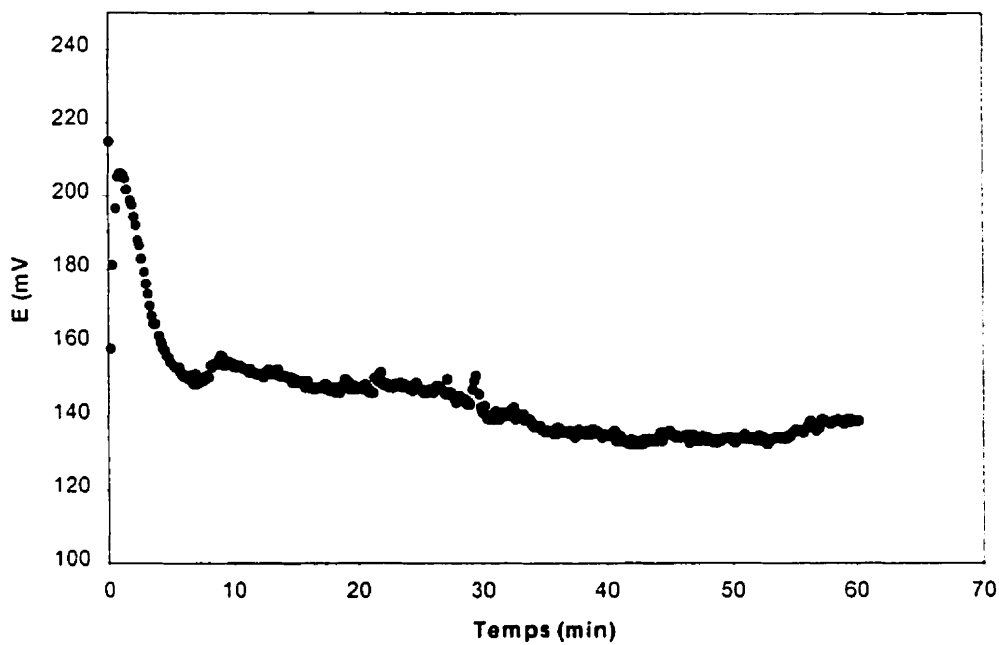
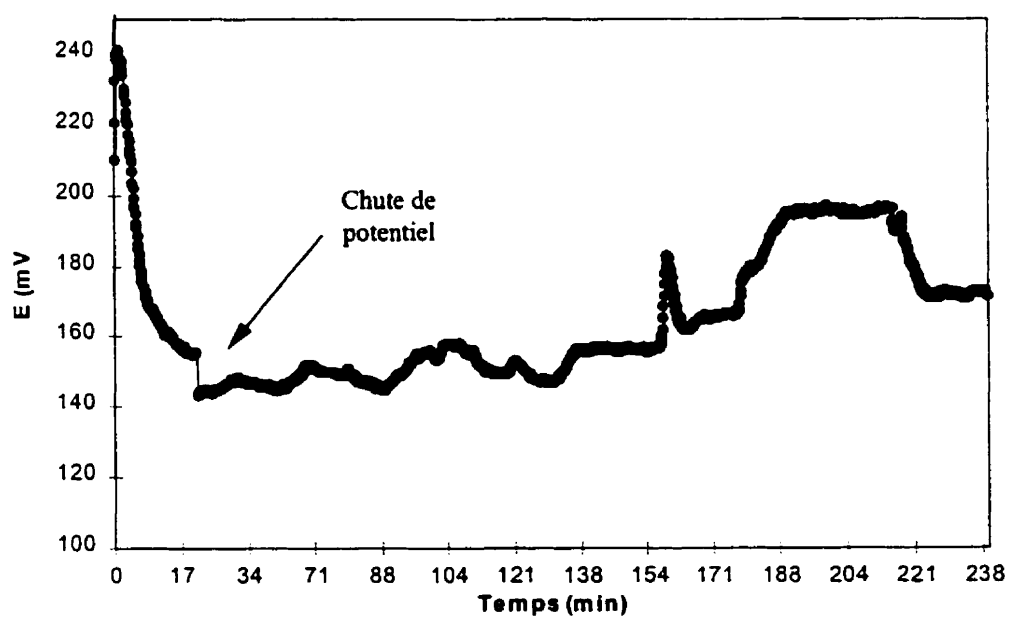
ESSAI 4**ESSAI 5**

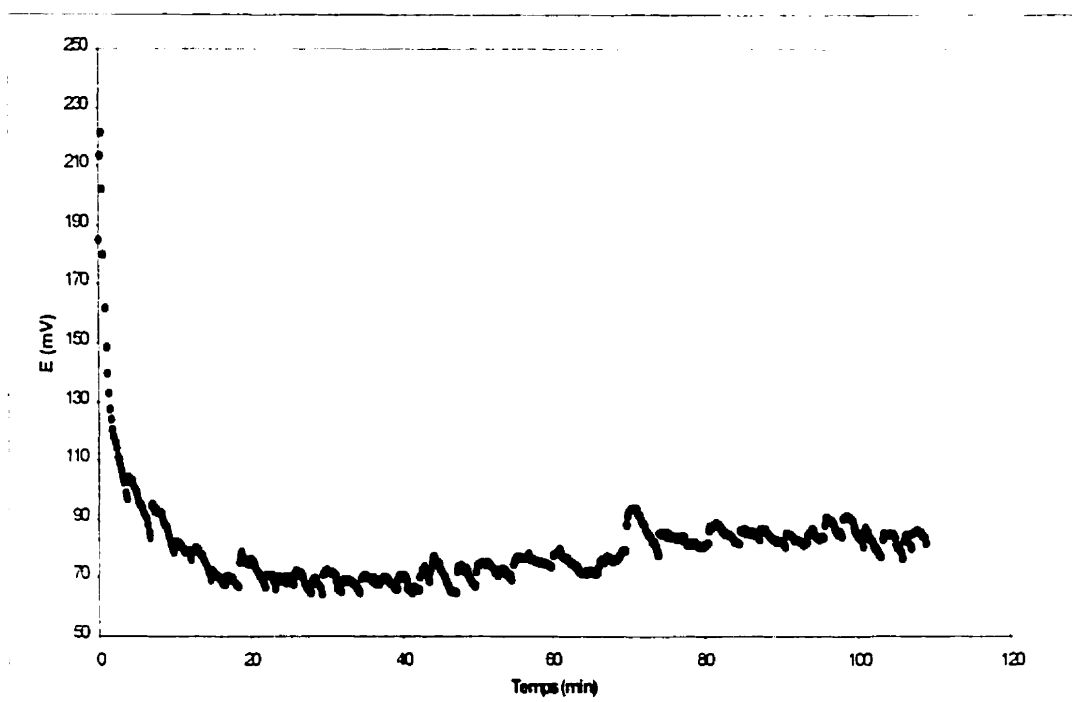
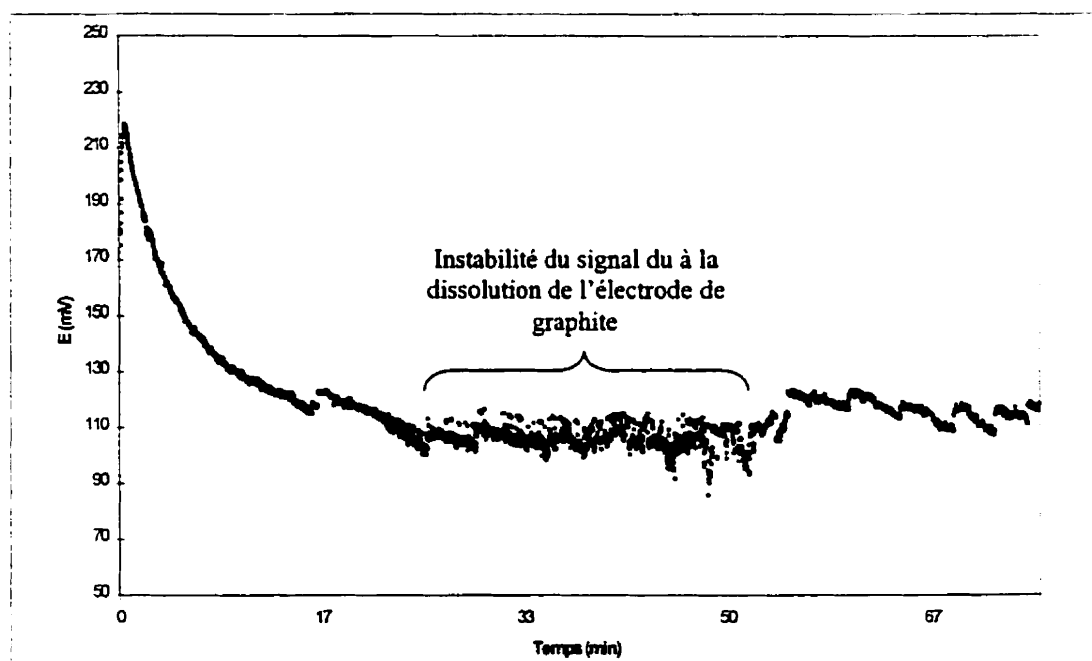
ESSAI 6**ESSAI 7**

ESSAI 8**ESSAI 9**

ESSAI 10**ESSAI 11**

ESSAI 12**ESSAI 13**

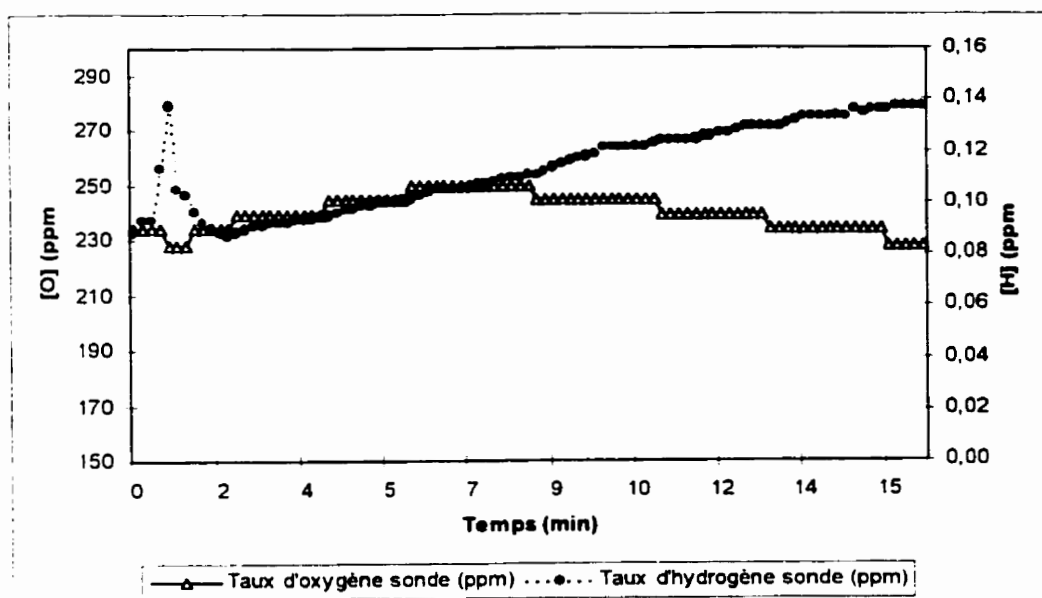
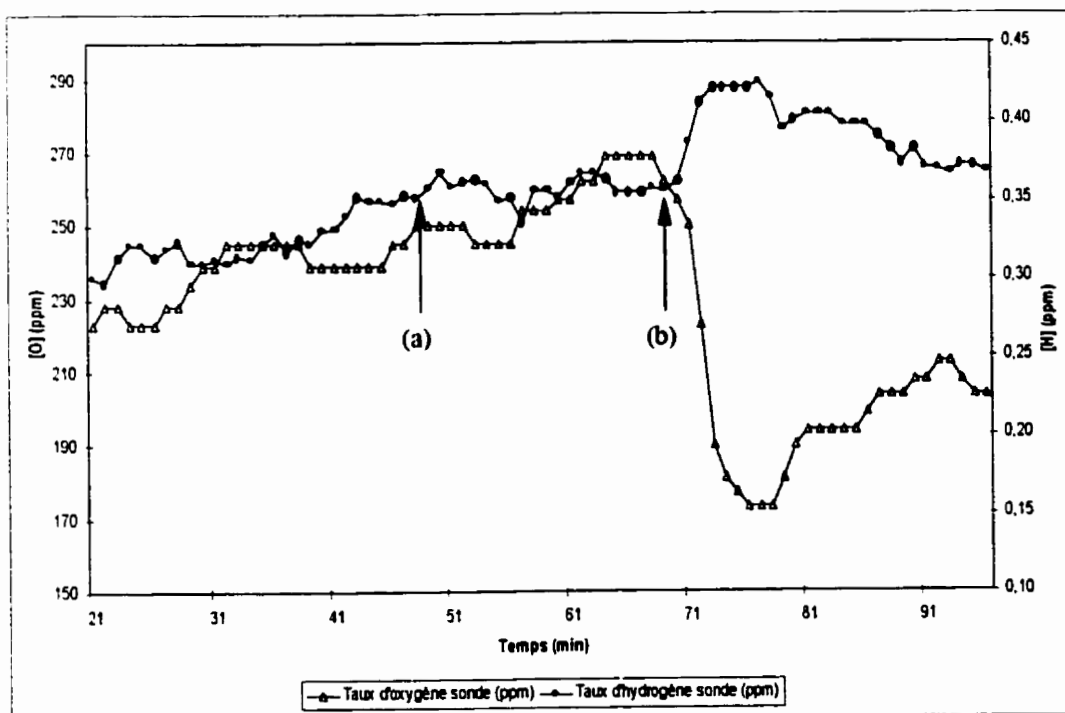
ESSAI 14**ESSAI 15**

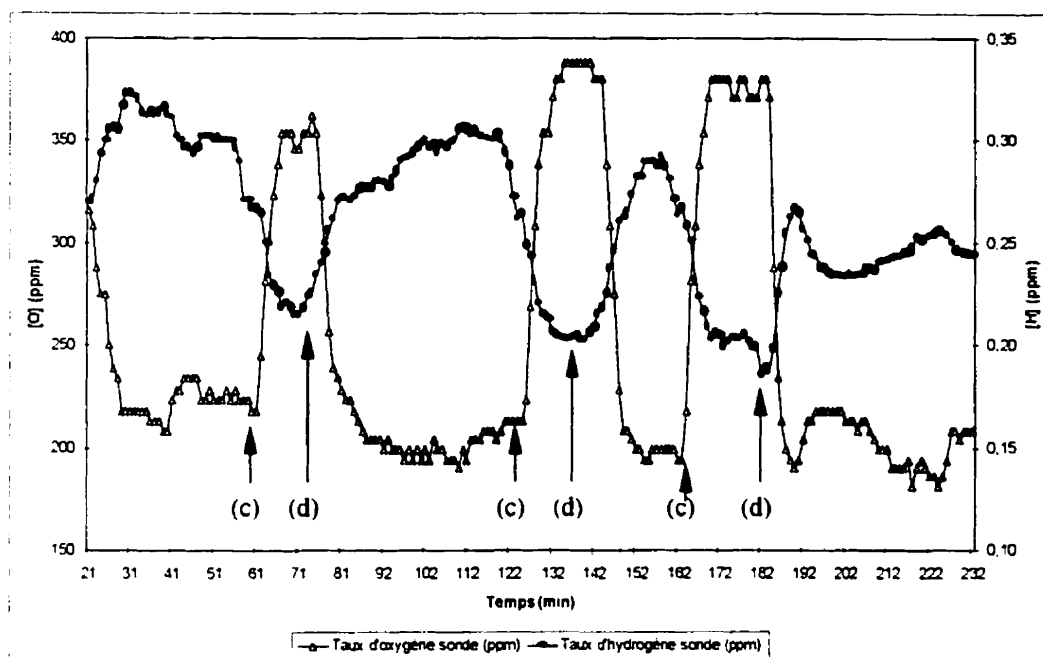
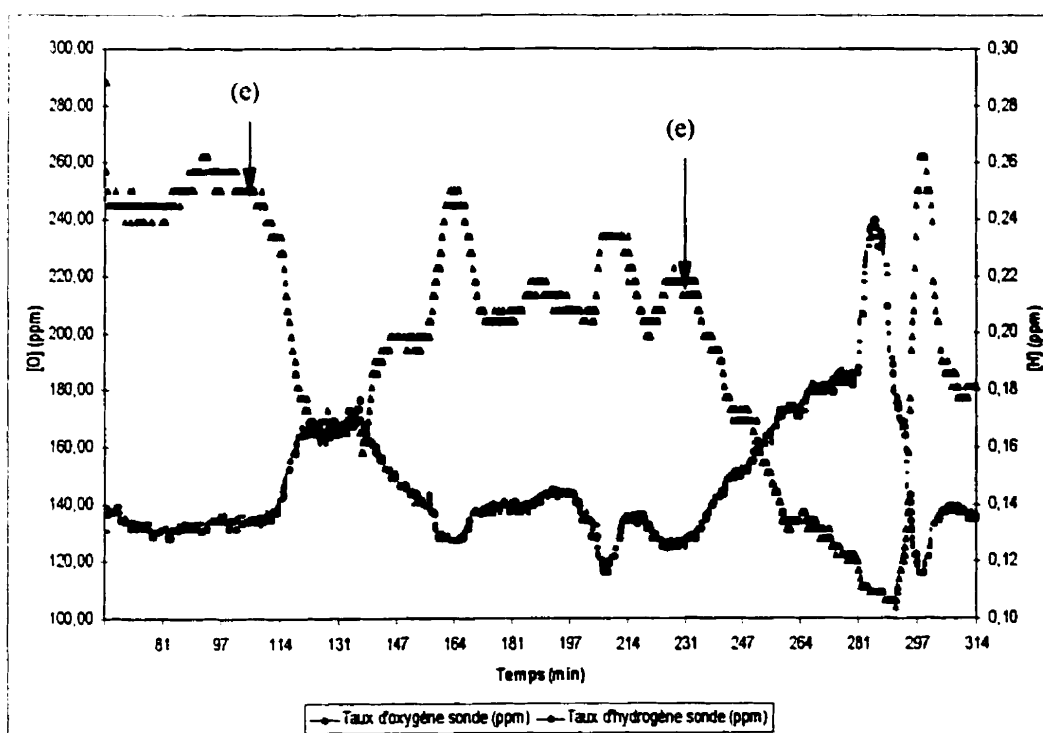
ESSAI 16**ESSAI 17**

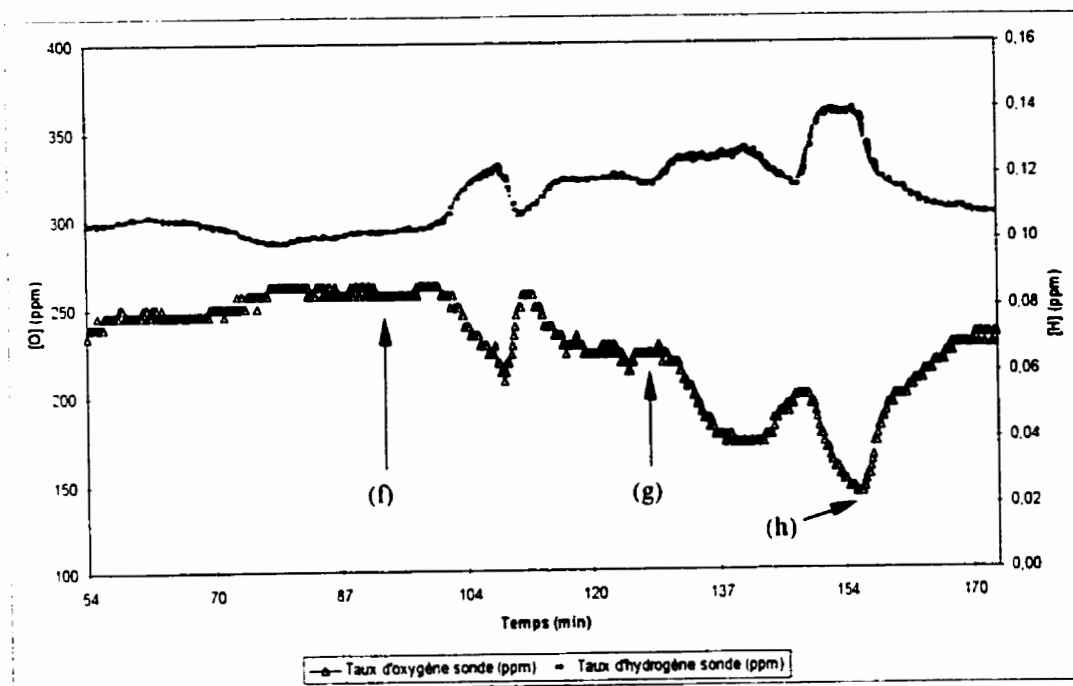
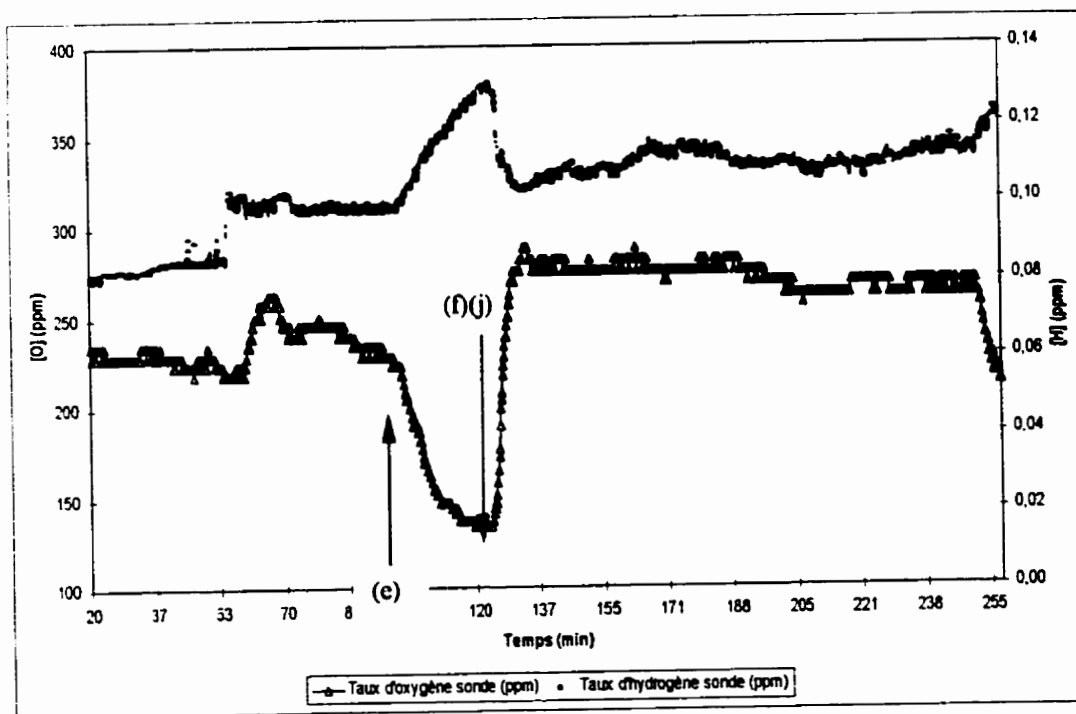
**ANNEXE C RÉSULTATS DE LA MESURE SIMULTANÉE DE LA
CONCENTRATION D'OXYGÈNE ET D'HYDROGÈNE**

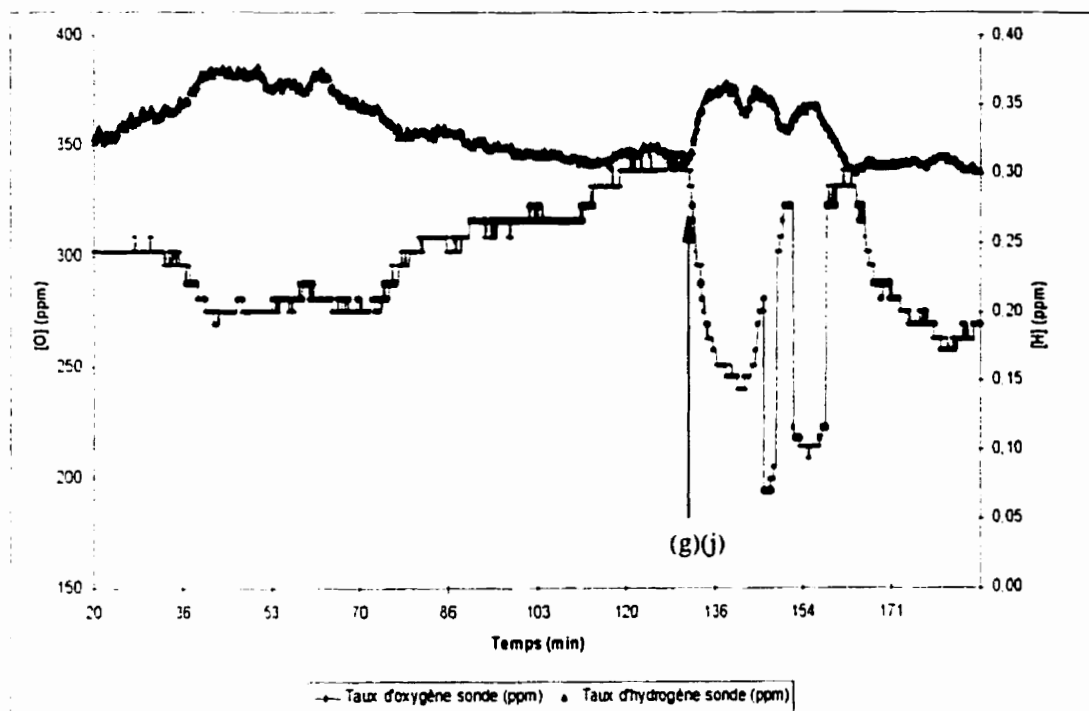
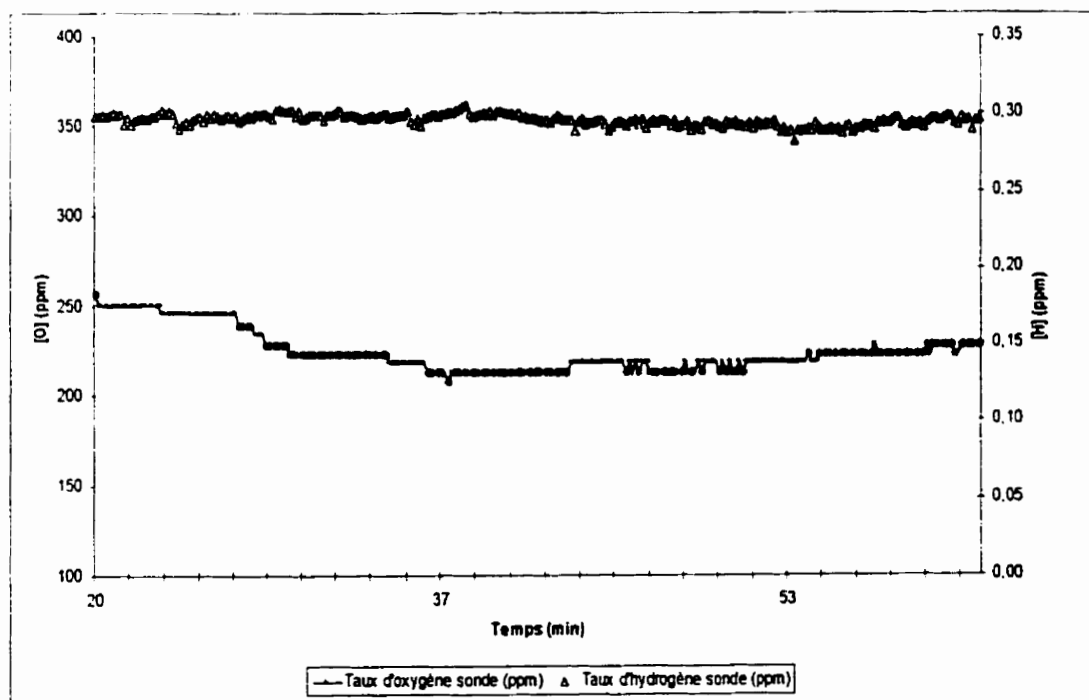
**LISTE DES ACTIONS RÉALISÉES SUR LE PROCÉDÉ DE COULÉE
CONTINUE EN COURS DE PRODUCTION**

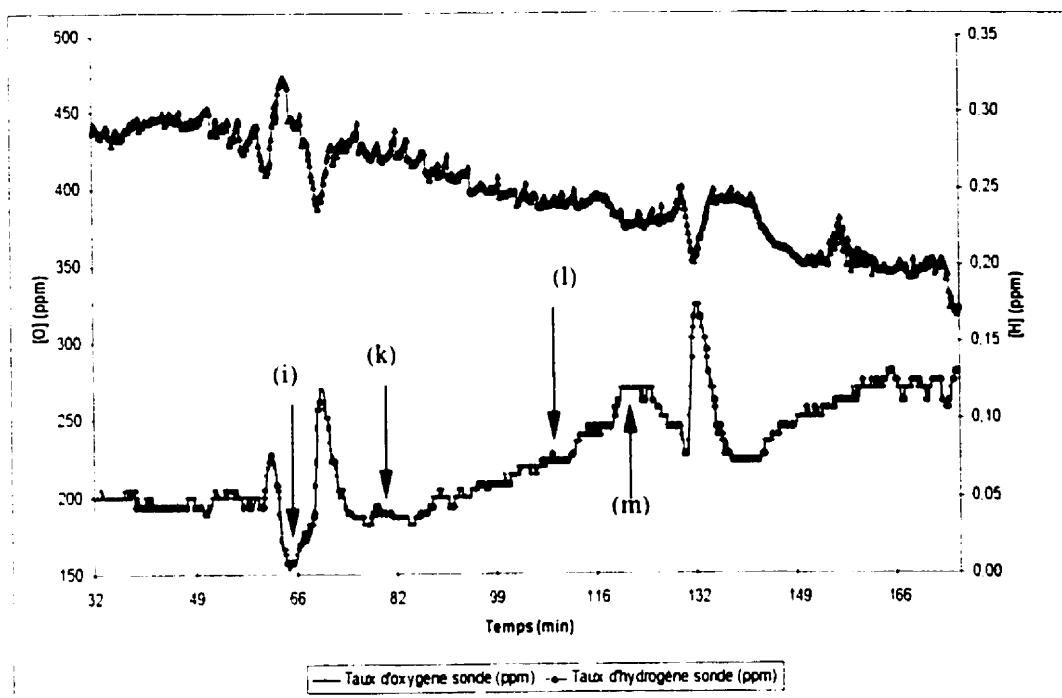
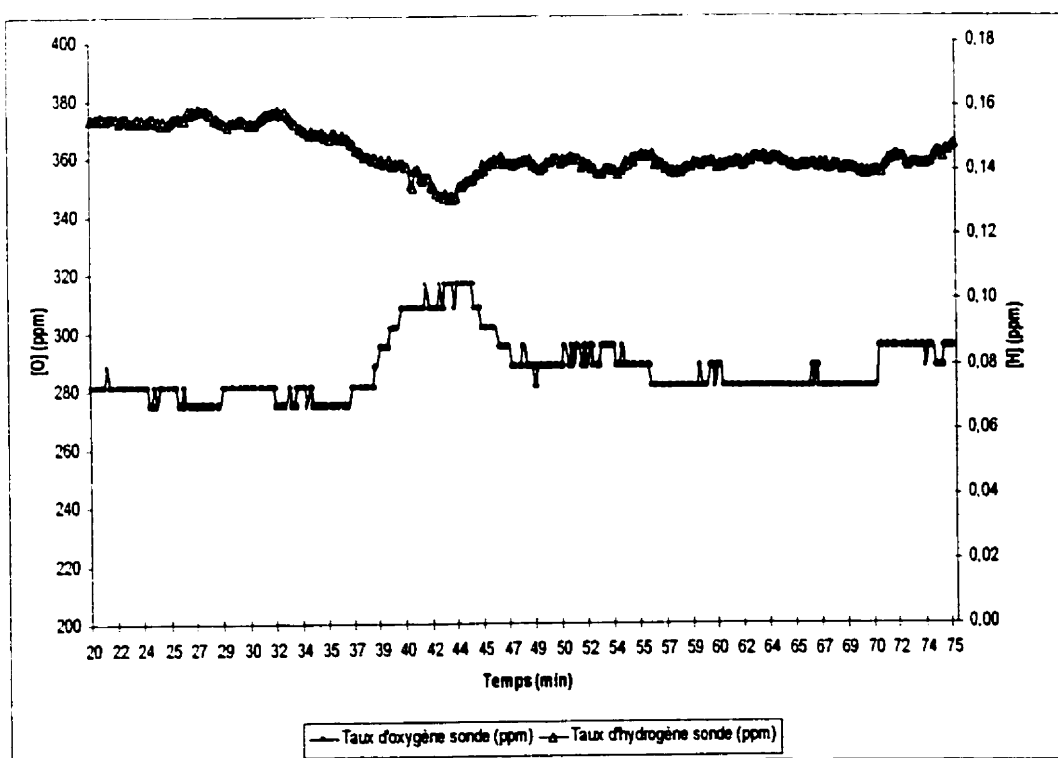
- (a) Augmentation de la teneur en hydrogène en excès dans le brûleur HL4 du caniveau Hazelett
- (b) Augmentation de la teneur en hydrogène en excès dans le brûleur HL1 du caniveau Hazelett
- (c) Baisse de la vitesse de coulée suite à un arrêt du laminoir (vrillage, arrêt programmé, ...)
- (d) Augmentation de la vitesse de coulée suite à un début de coulée (entrée dans le laminoir)
- (e) Diminution du débit de la lance à oxygène
- (f) Augmentation de la teneur en hydrogène en excès dans le brûleur du four de maintien
- (g) Nettoyage du caniveau Hazelett
- (h) Diminution de la teneur en hydrogène en excès dans le brûleur du four de maintien
- (i) Augmentation du débit de la lance à oxygène
- (j) Ajoût de tiges de cuivre (scrap) dans le four de maintien
- (k) Nettoyage de la boîte de scorie
- (l) Pas d'utilisation du brûleur de préchauffage
- (m) Ajout du brûleur de préchauffe
- (n) Baisse de la teneur en hydrogène en excès dans les brûleurs de la rangée A du four de fusion

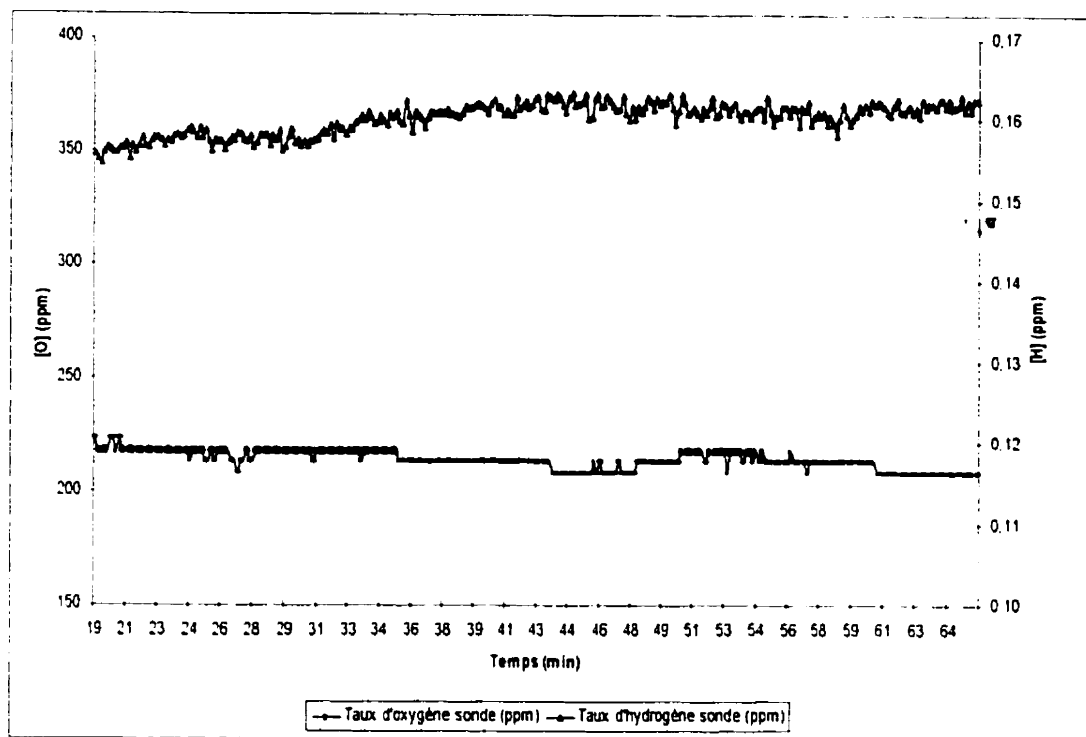
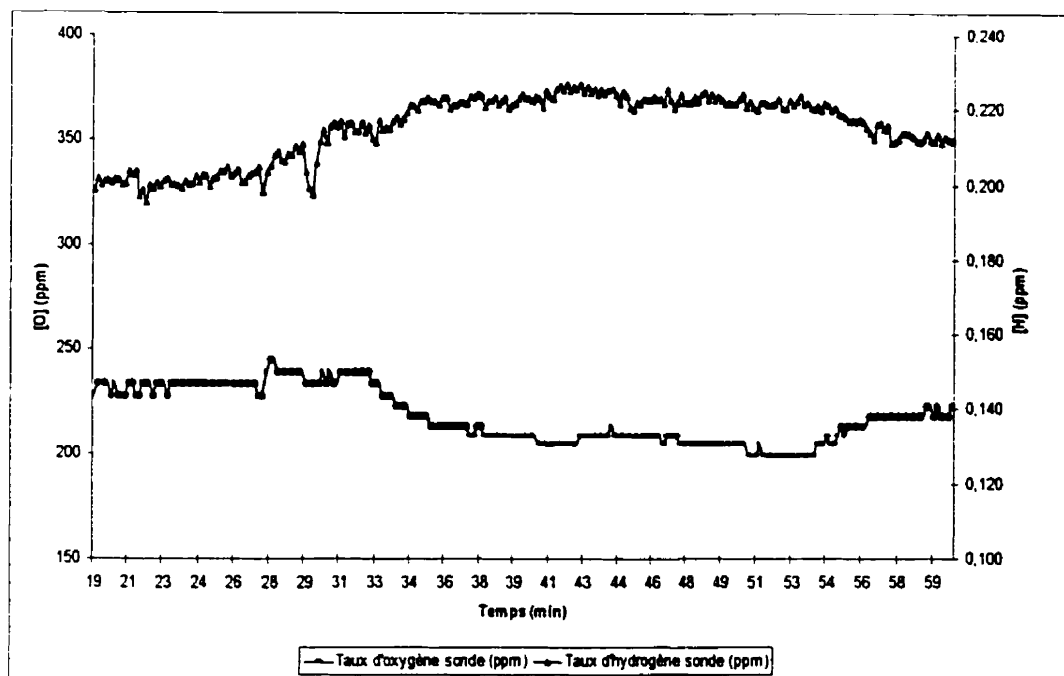
ESSAI 2**ESSAI 3**

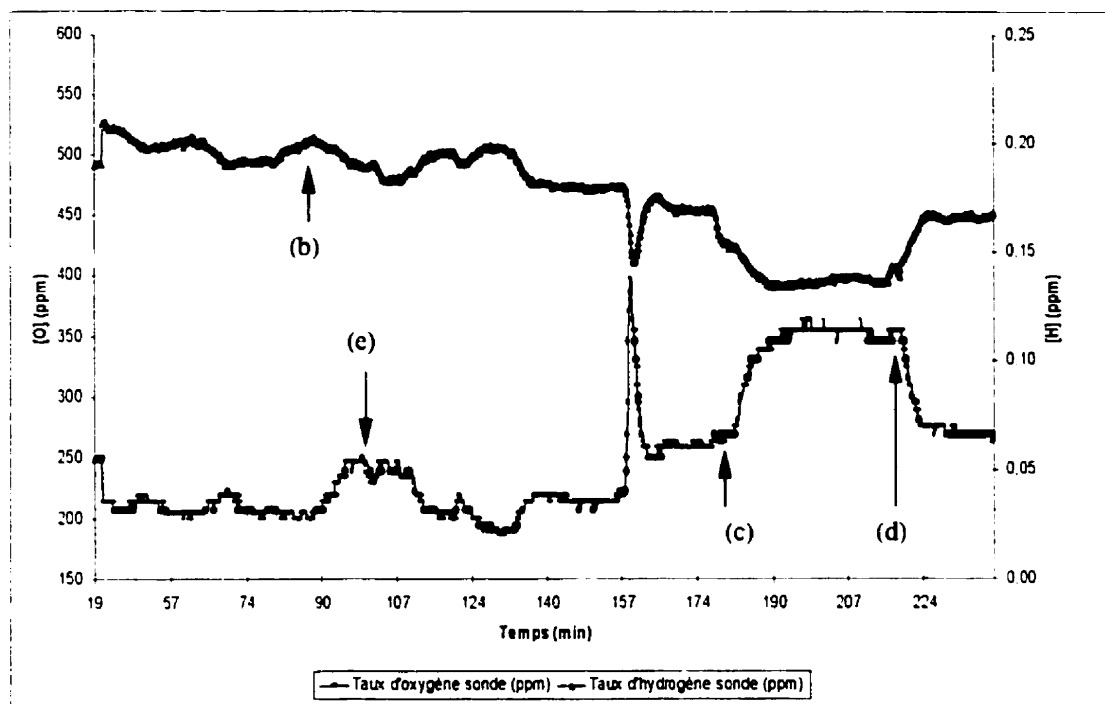
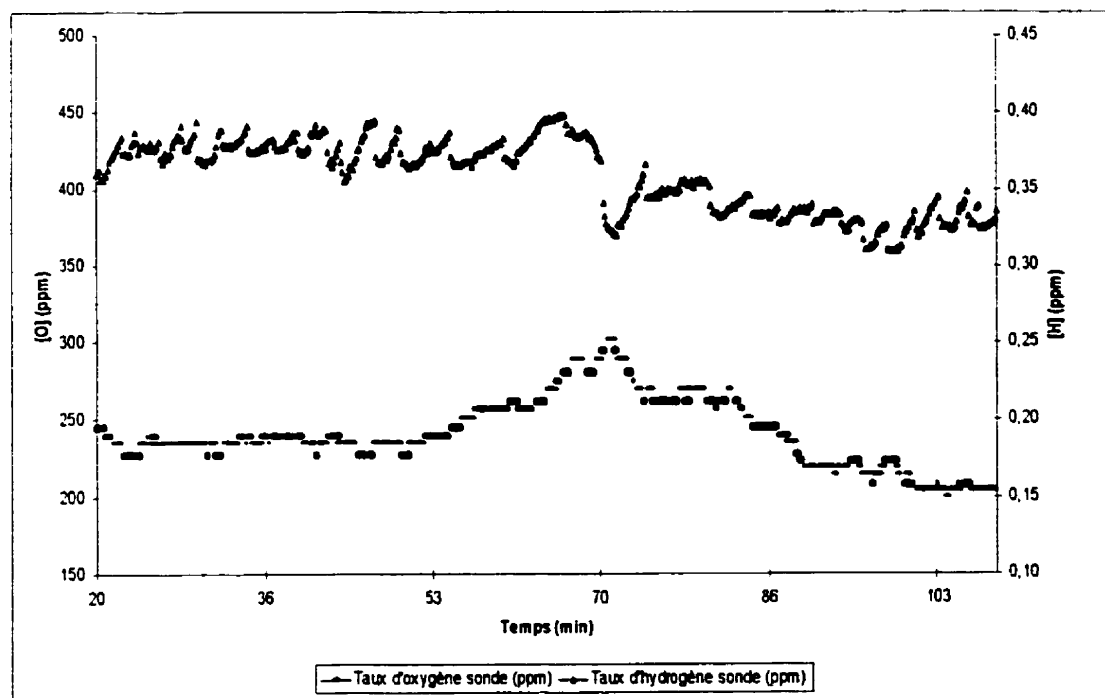
ESSAI 4**ESSAI 5**

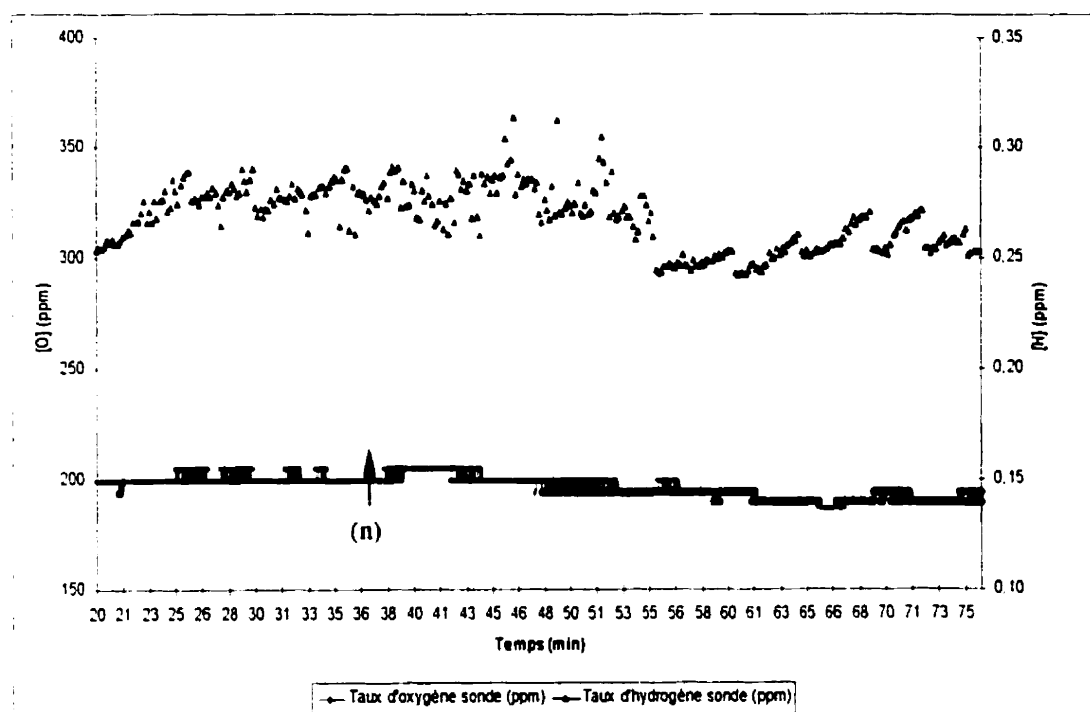
ESSAI 6**ESSAI 8**

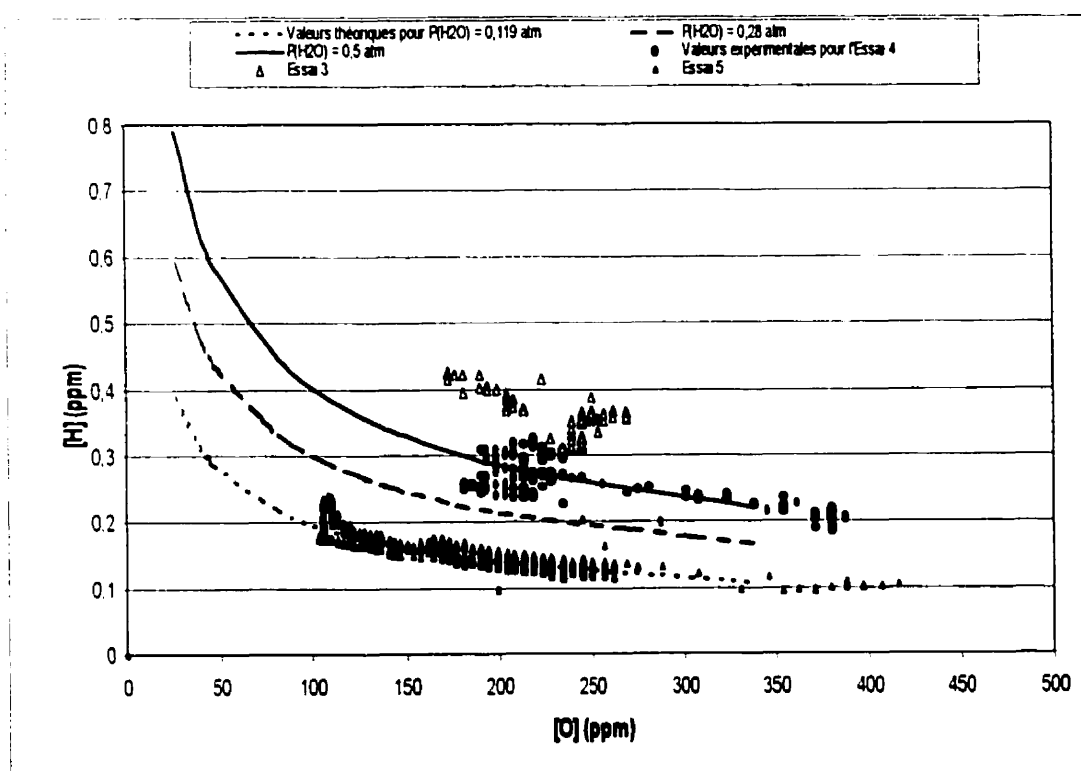
ESSAI 9**ESSAI 10**

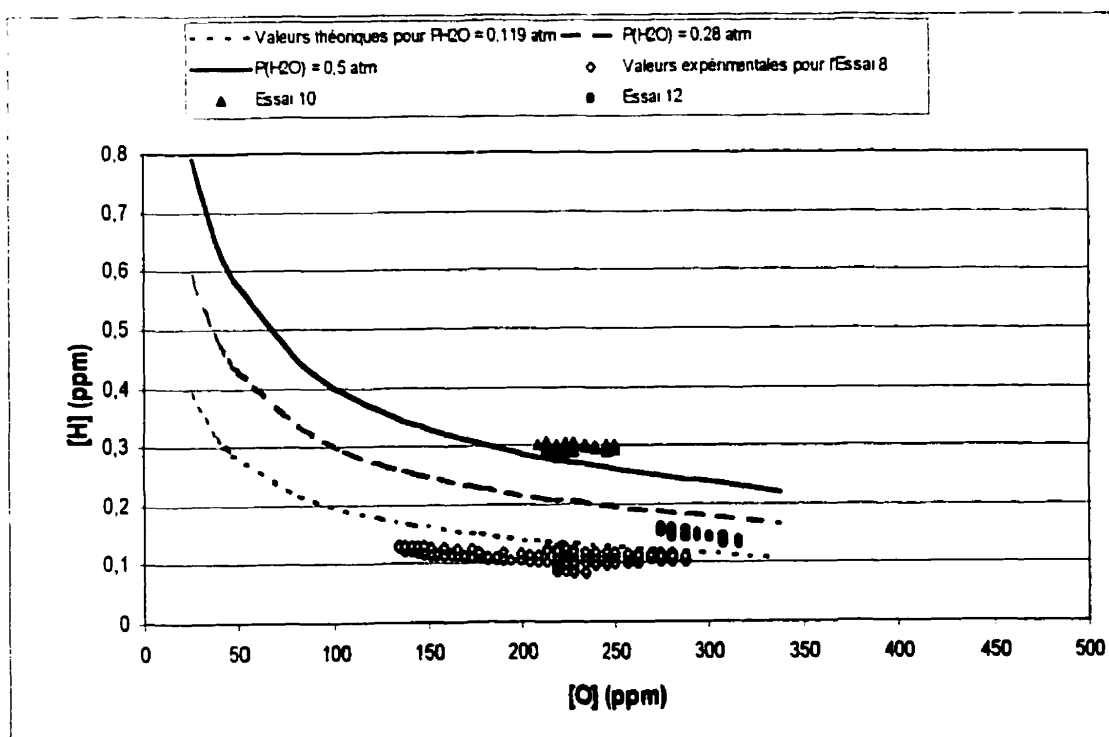
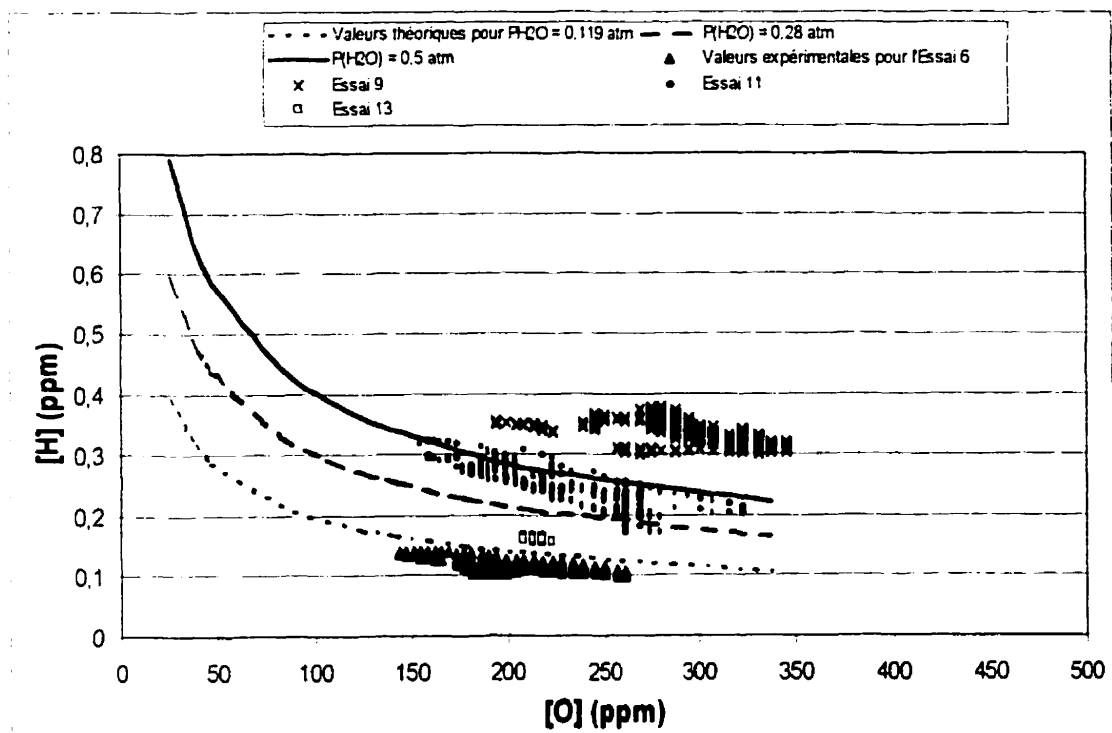
ESSAI 11**ESSAI 12**

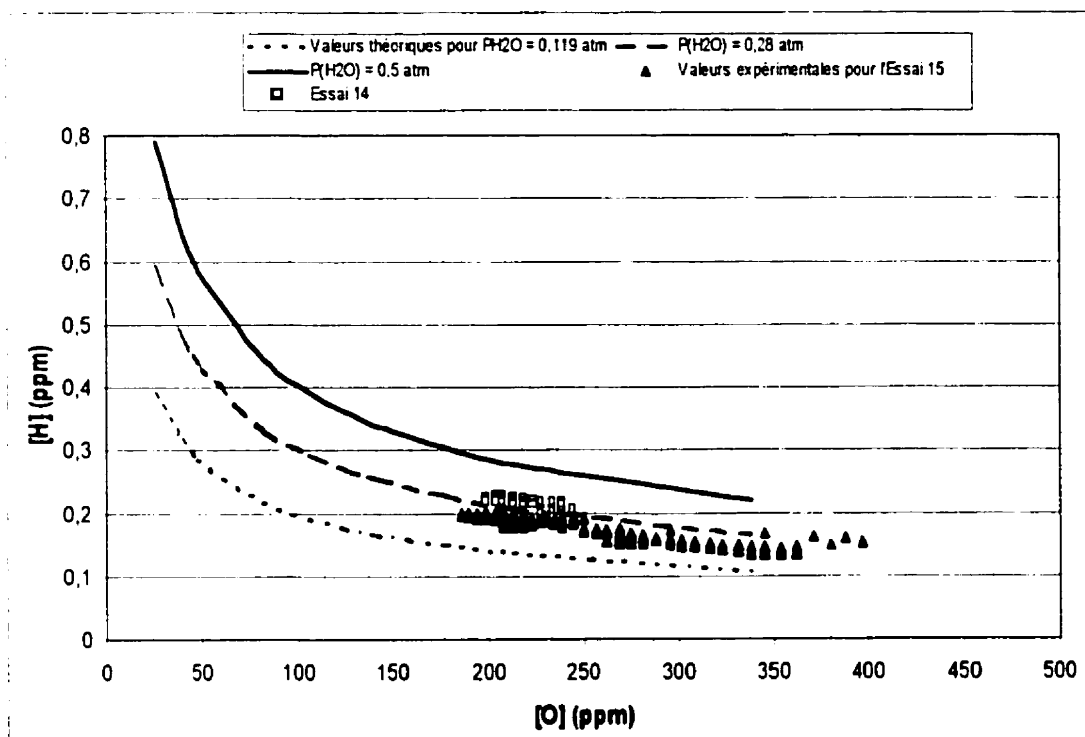
ESSAI 13**ESSAI 14**

ESSAI 15**ESSAI 16**

ESSAI 17

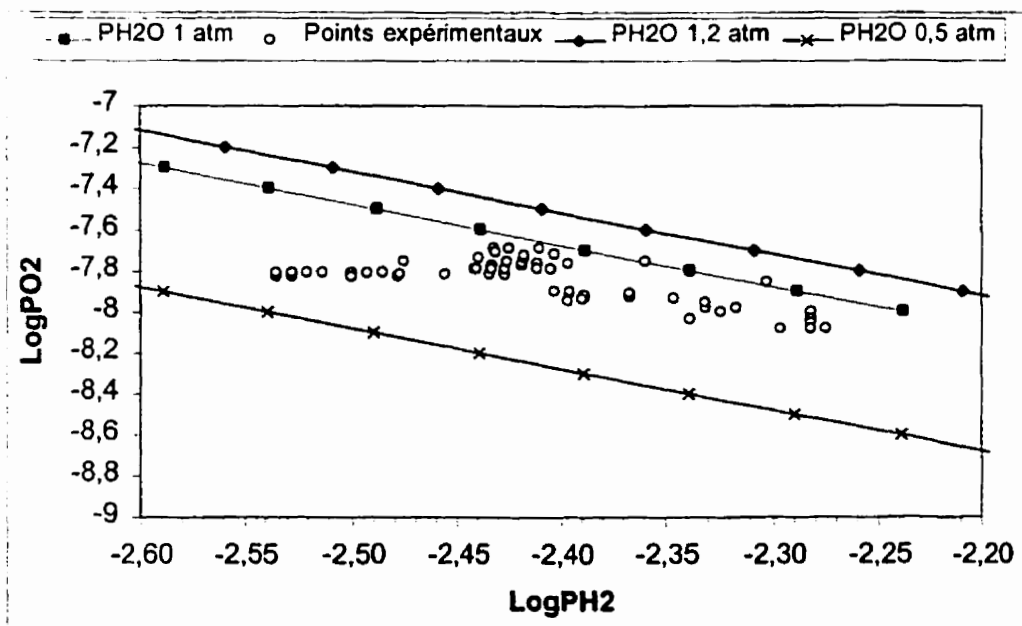
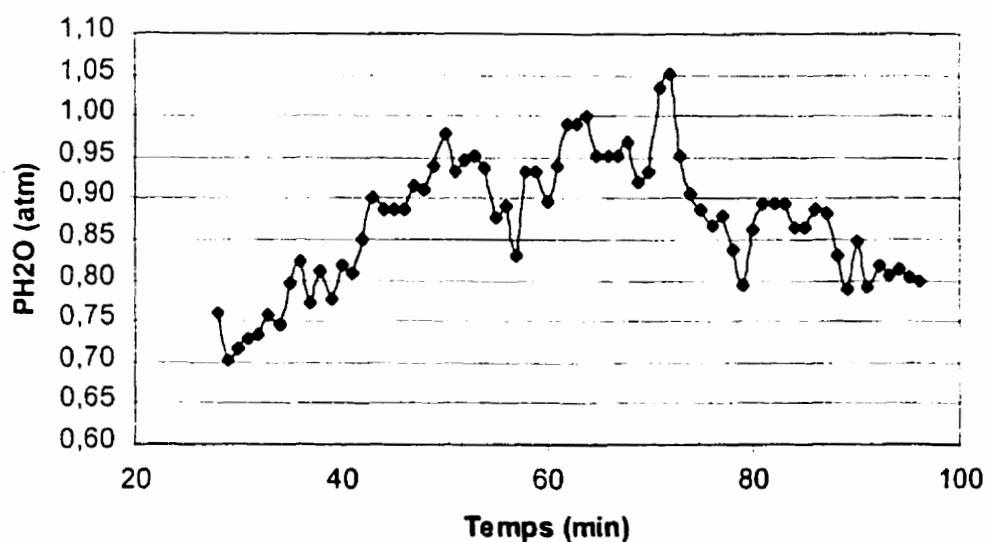
ANNEXE D**COMPARAISON DE L'ÉVOLUTION DES FRACTIONS MASSIQUES
D'HYDROGÈNE ET D'OXYGÈNE PAR RAPPORT AUX VALEURS
THÉORIQUES PRÉVUES À 1150°C**

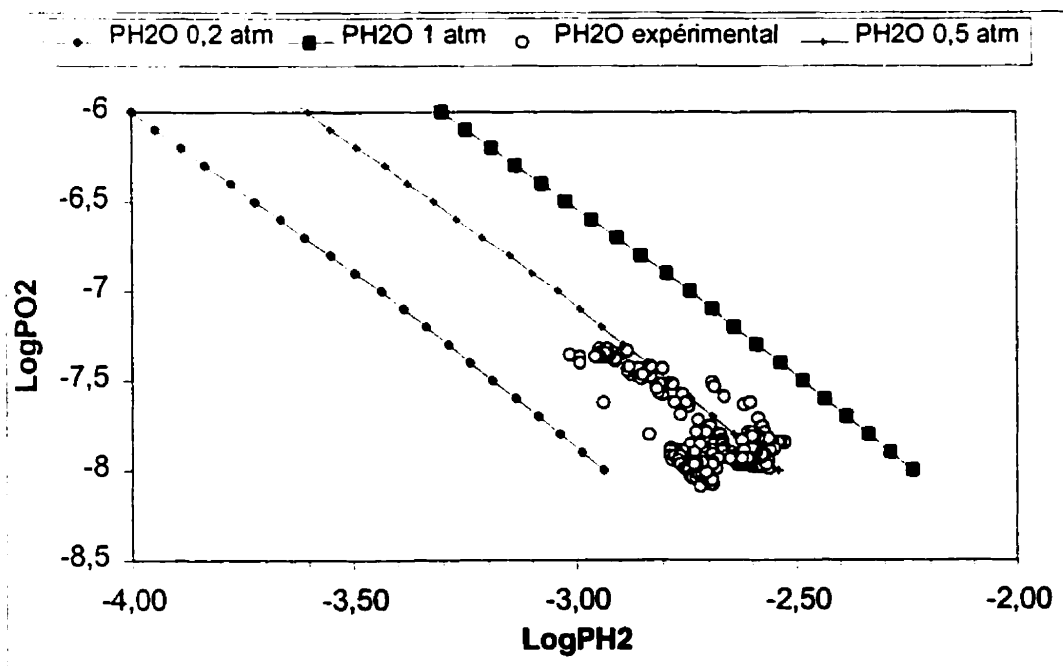
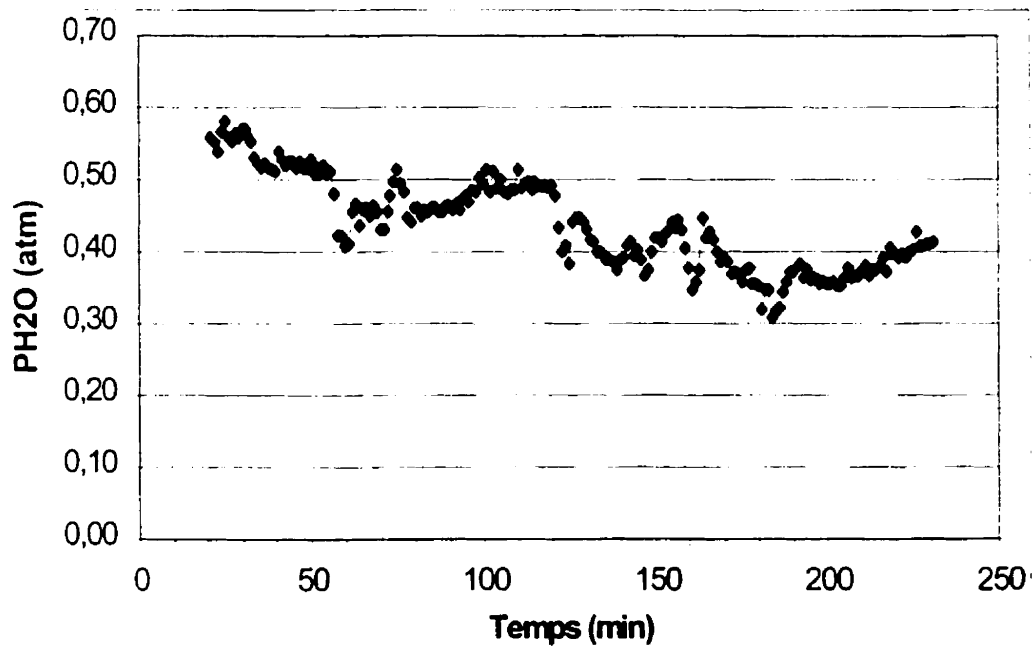


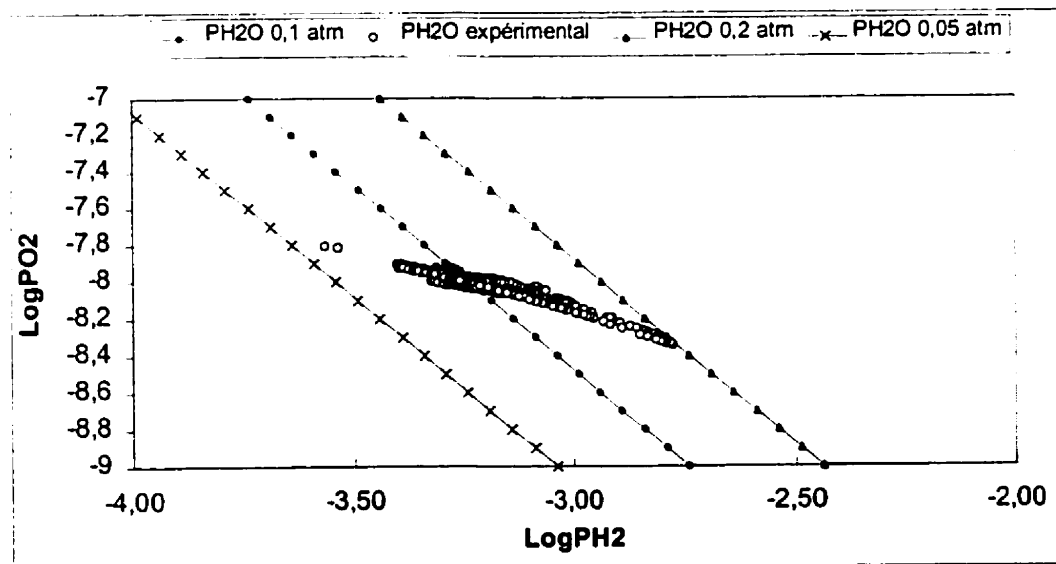
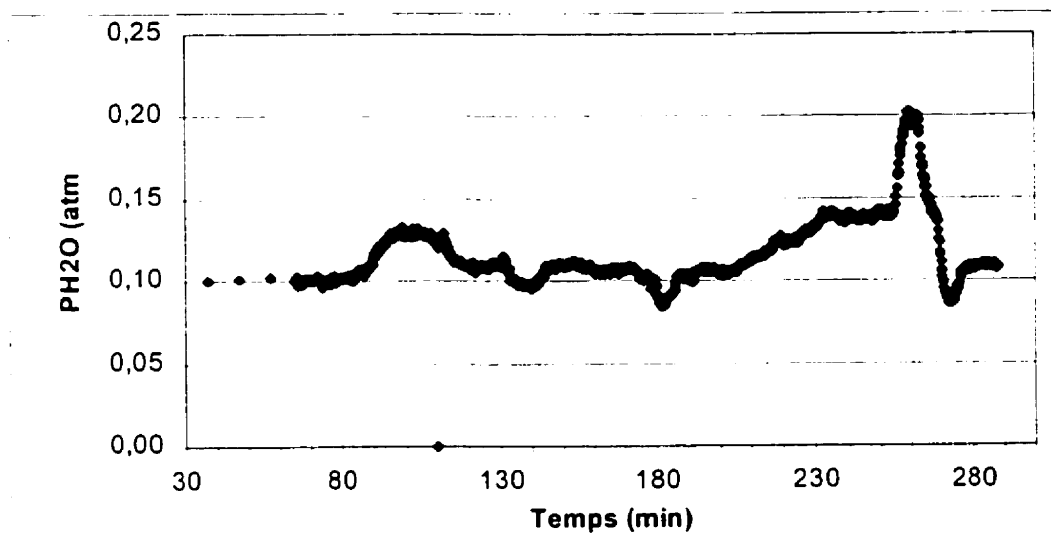


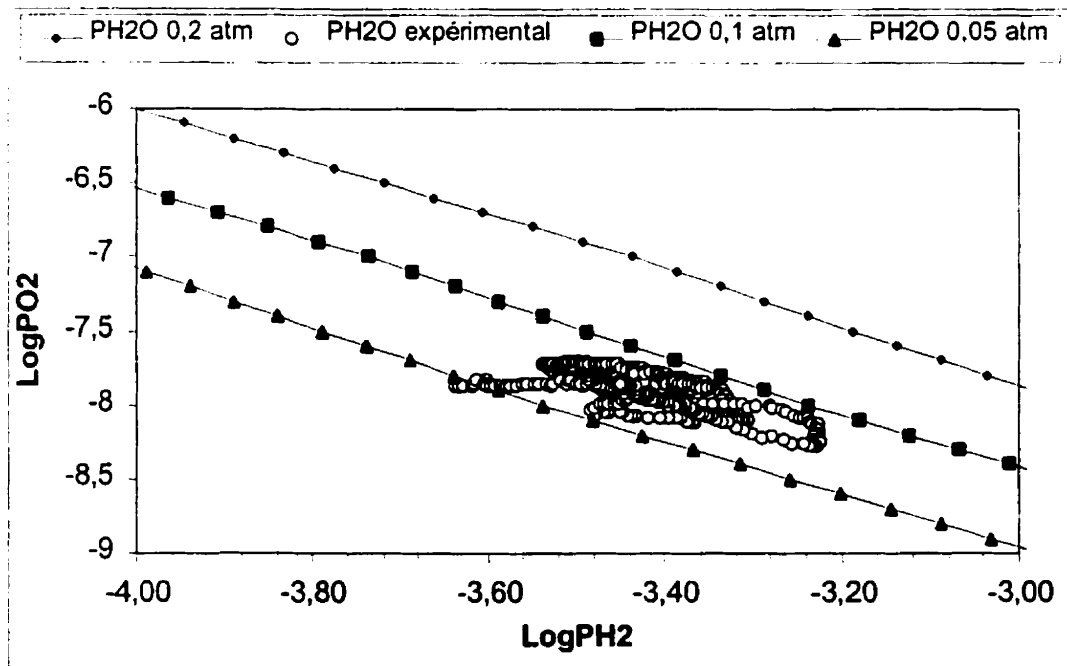
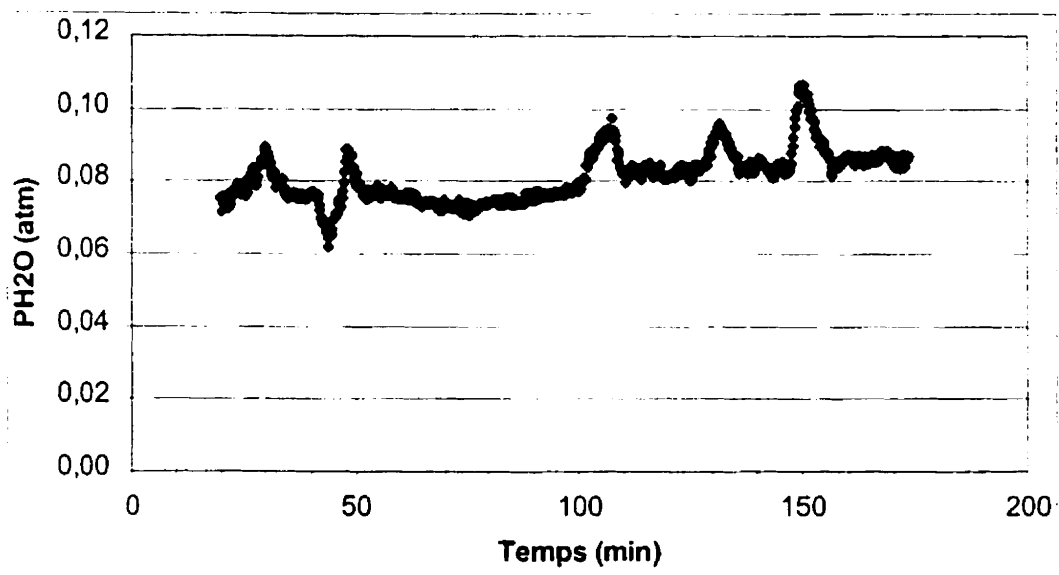
**ANNEXE E ÉVALUATION DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU À
L'ÉQUILIBRE DANS LE CANIVEAU HAZELETT**

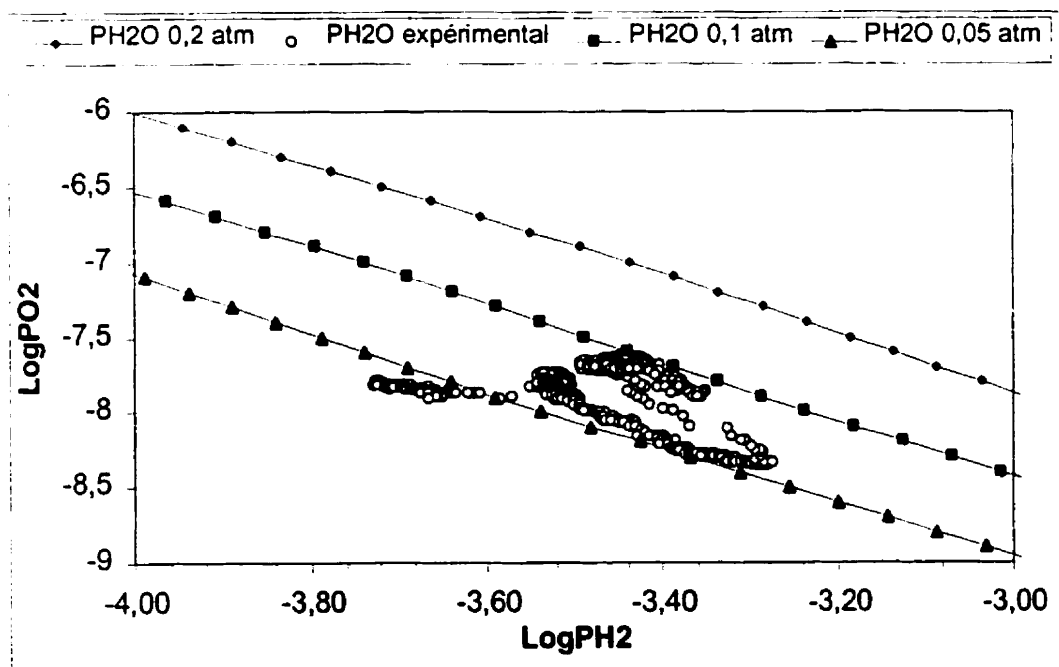
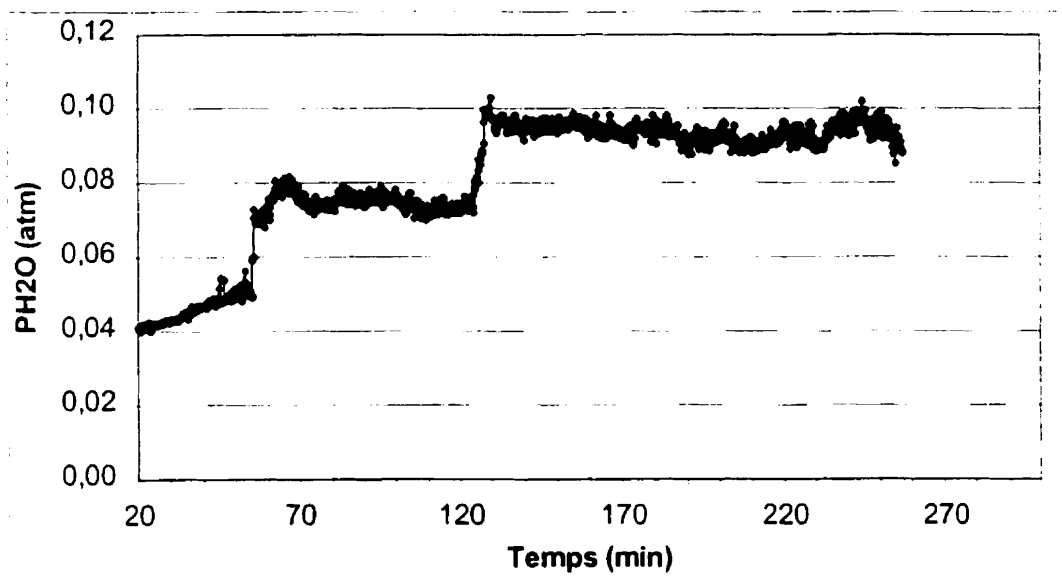
ESSAI 3

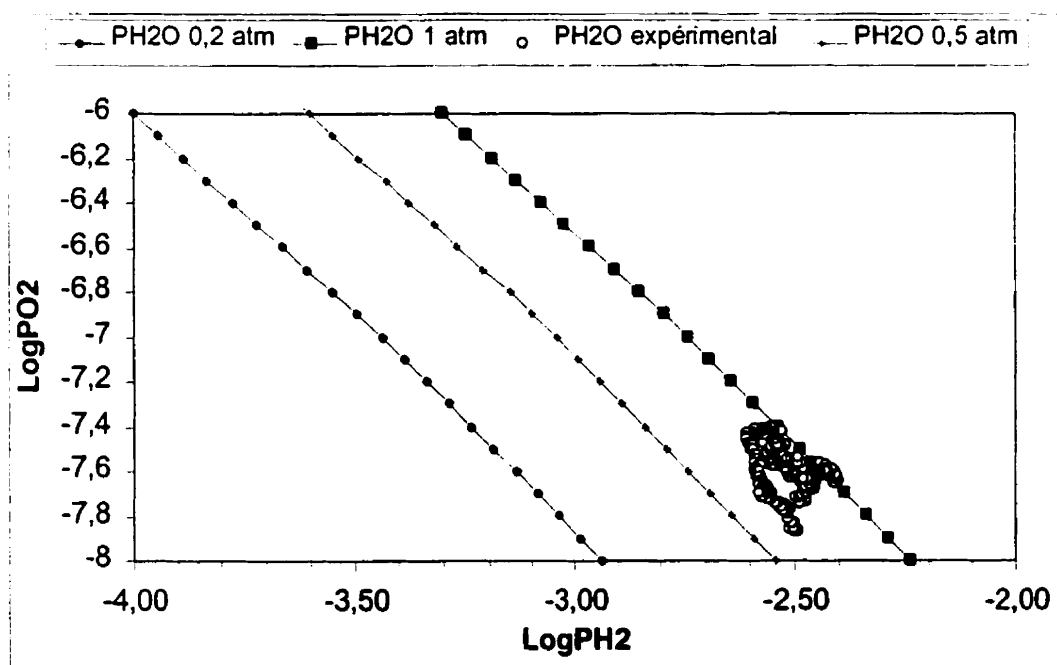
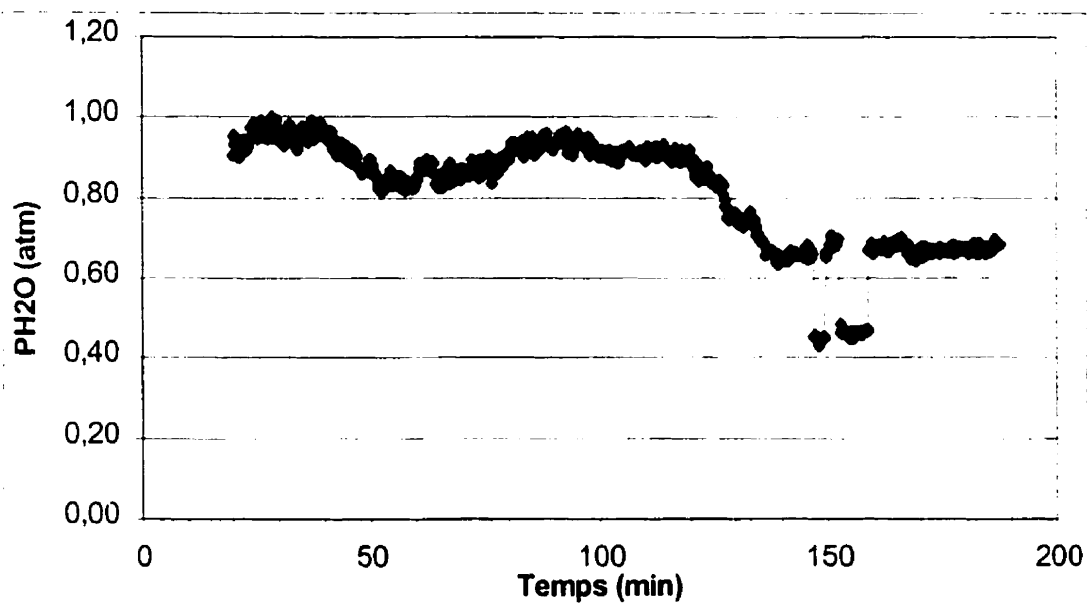


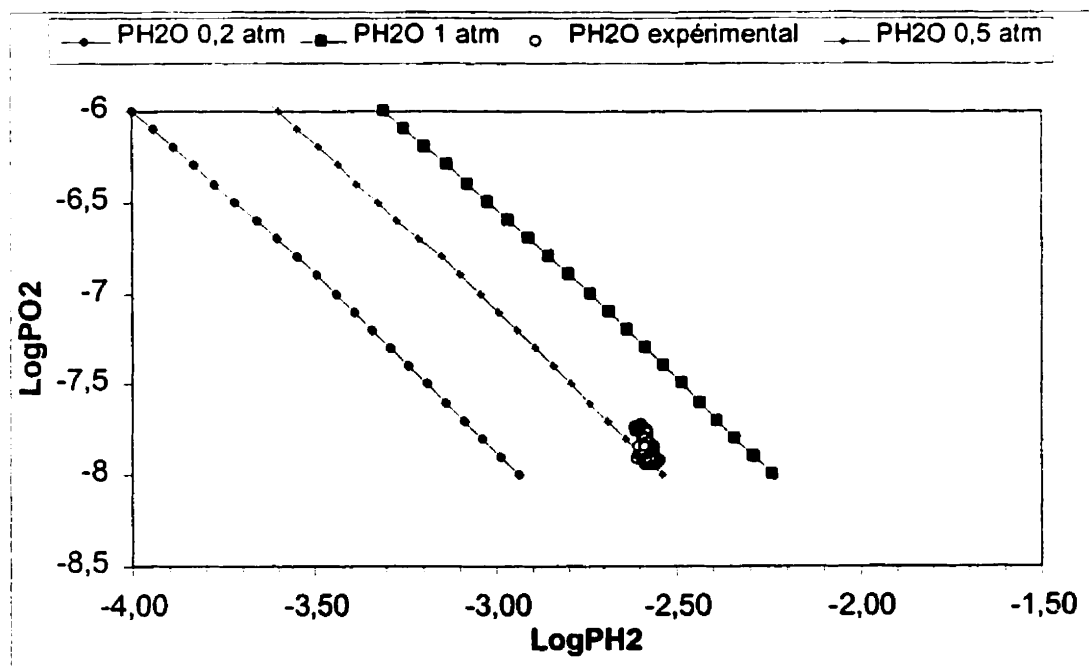
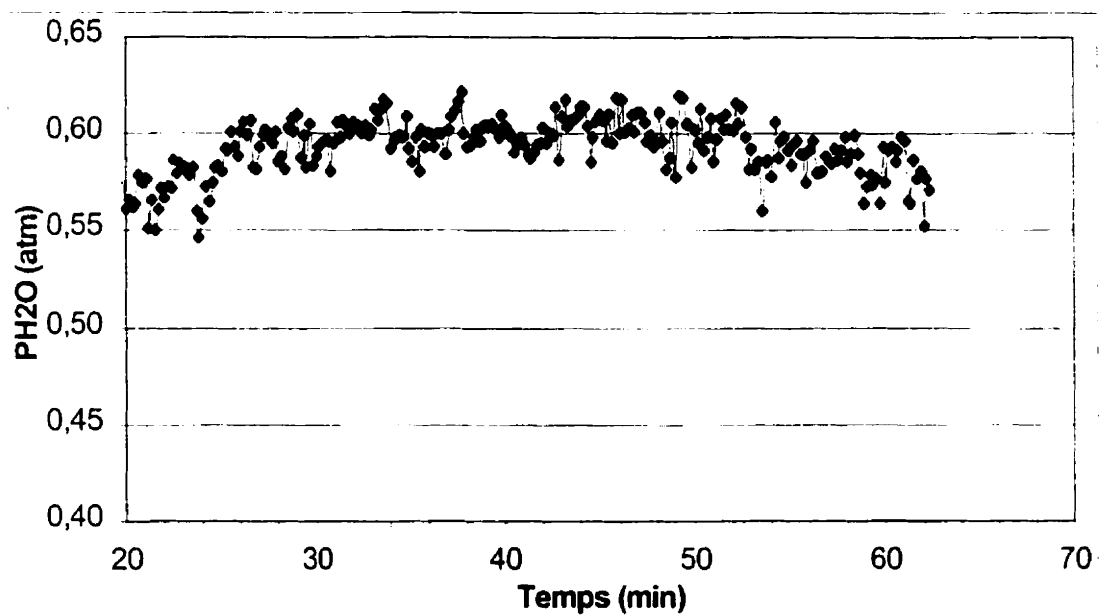
ESSAI 4

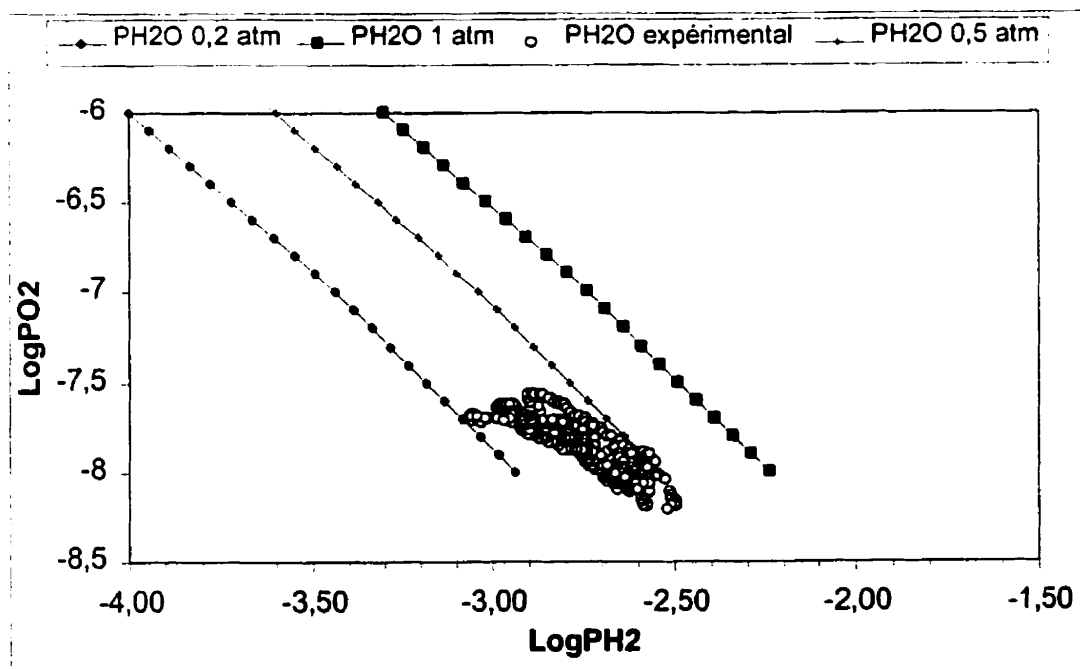
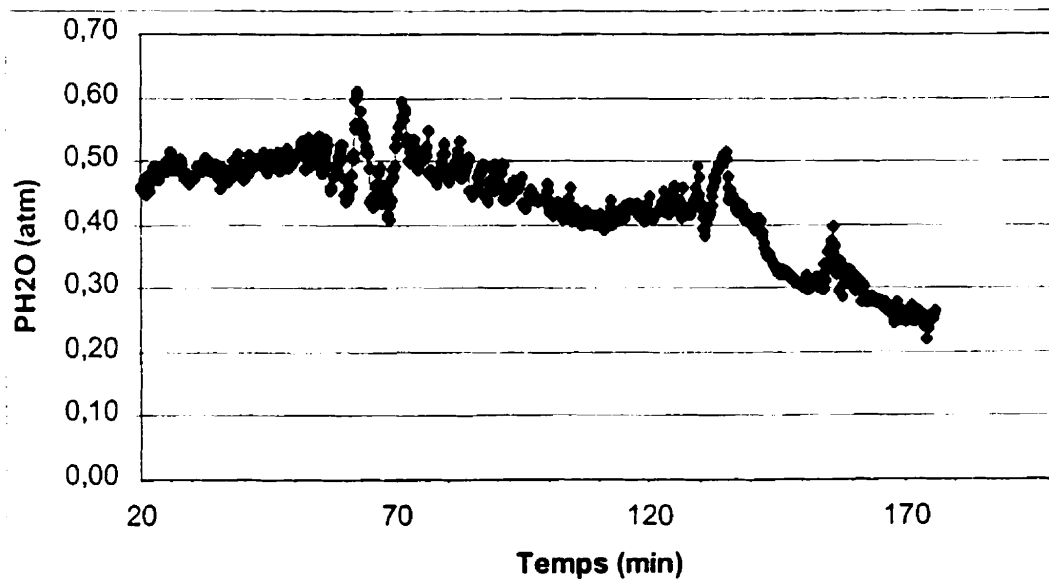
ESSAI 5

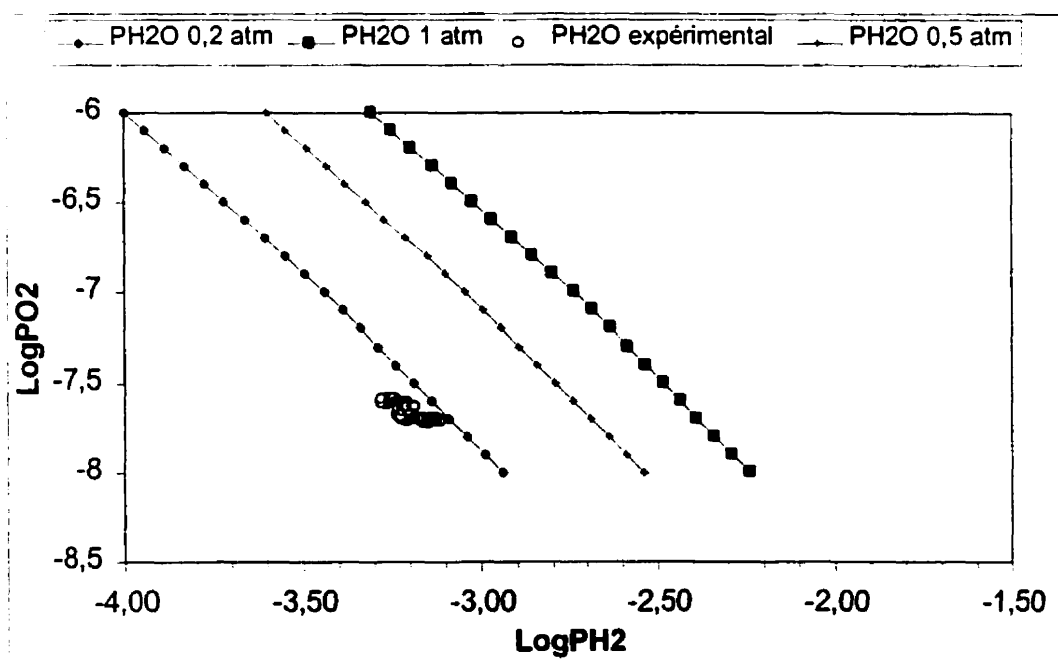
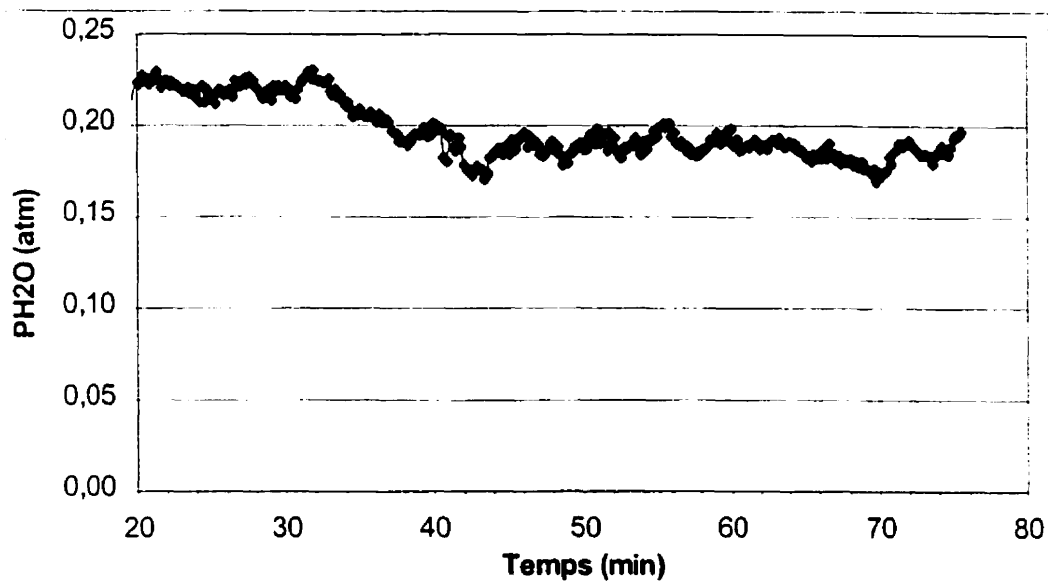
ESSAI 6

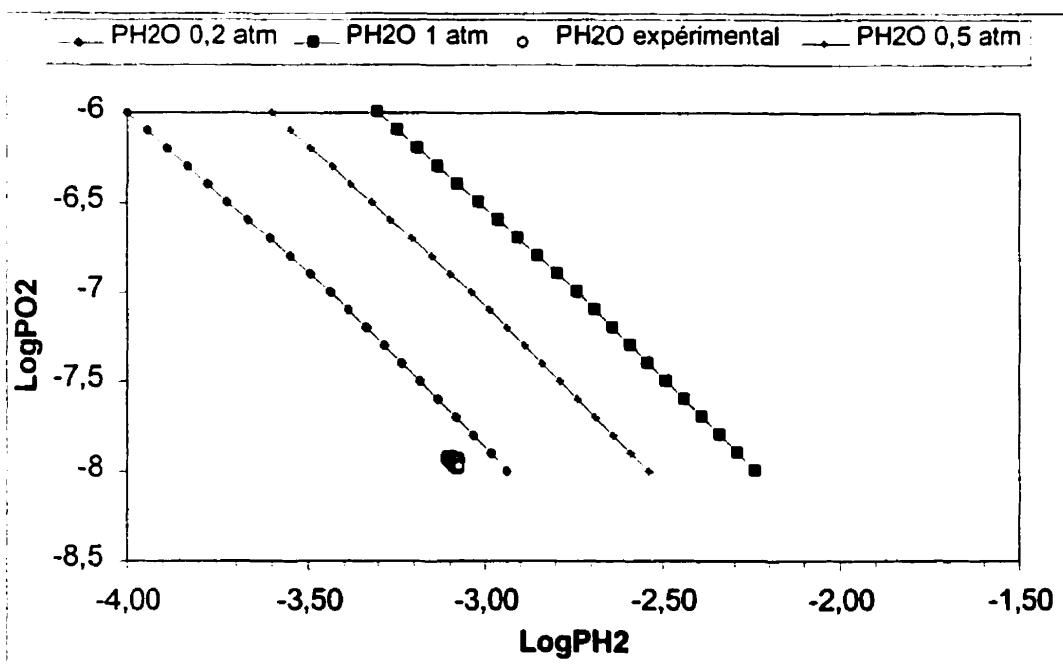
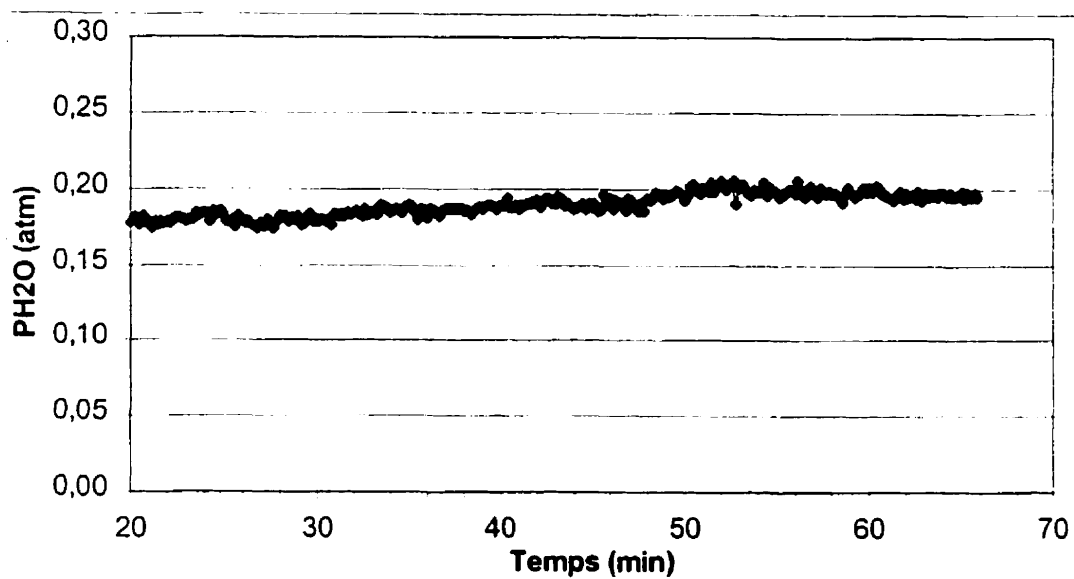
ESSAI 8

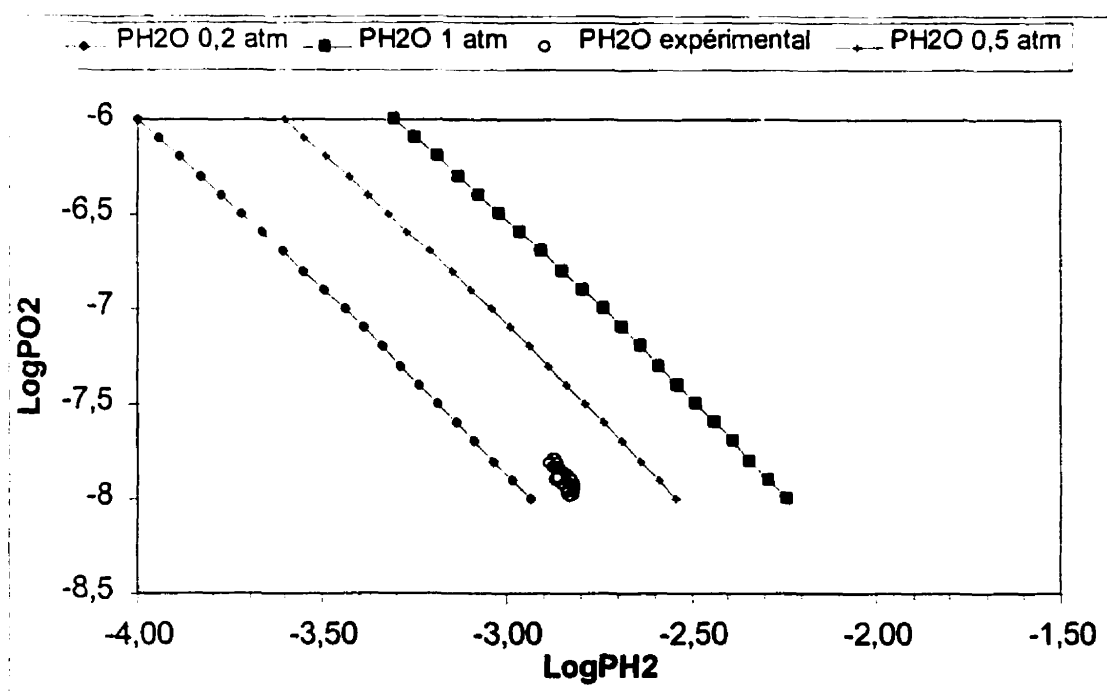
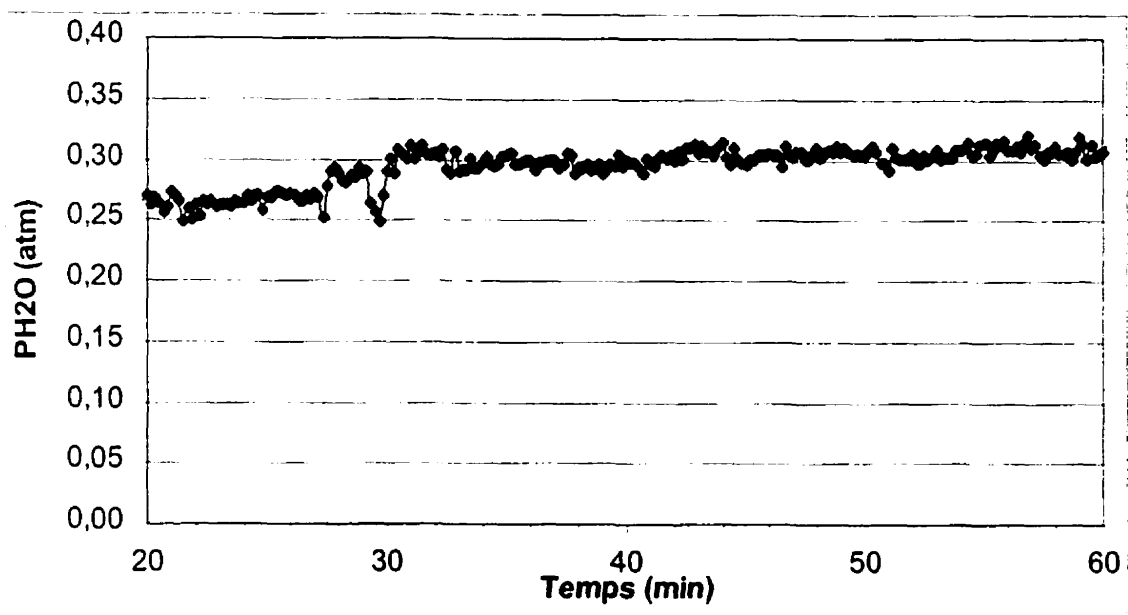
ESSAI 9

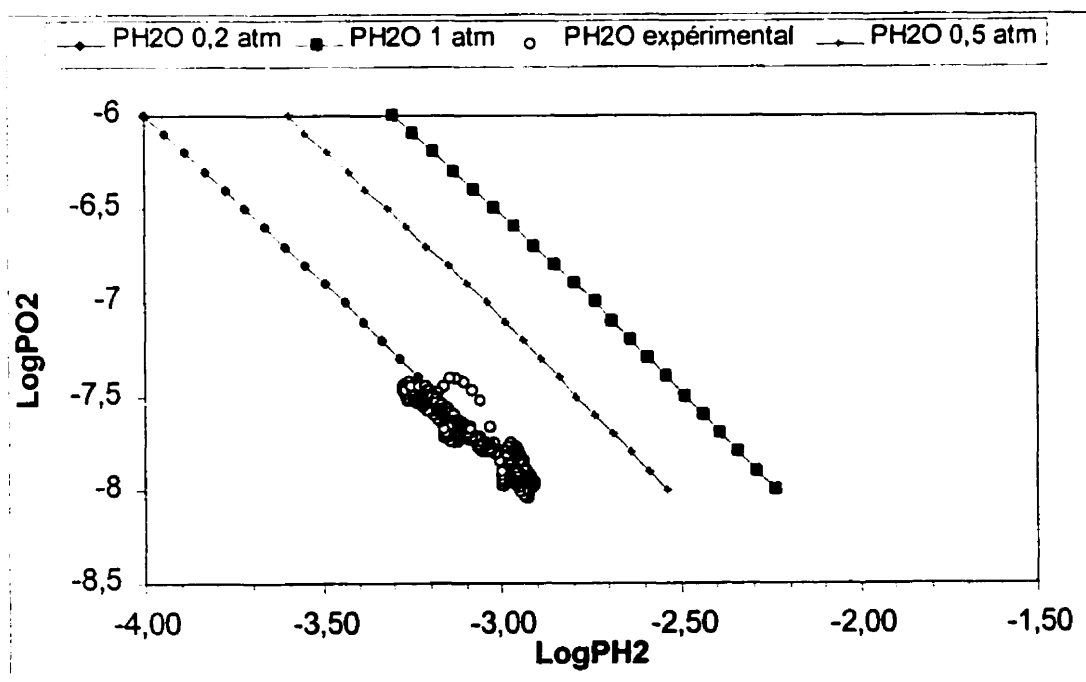
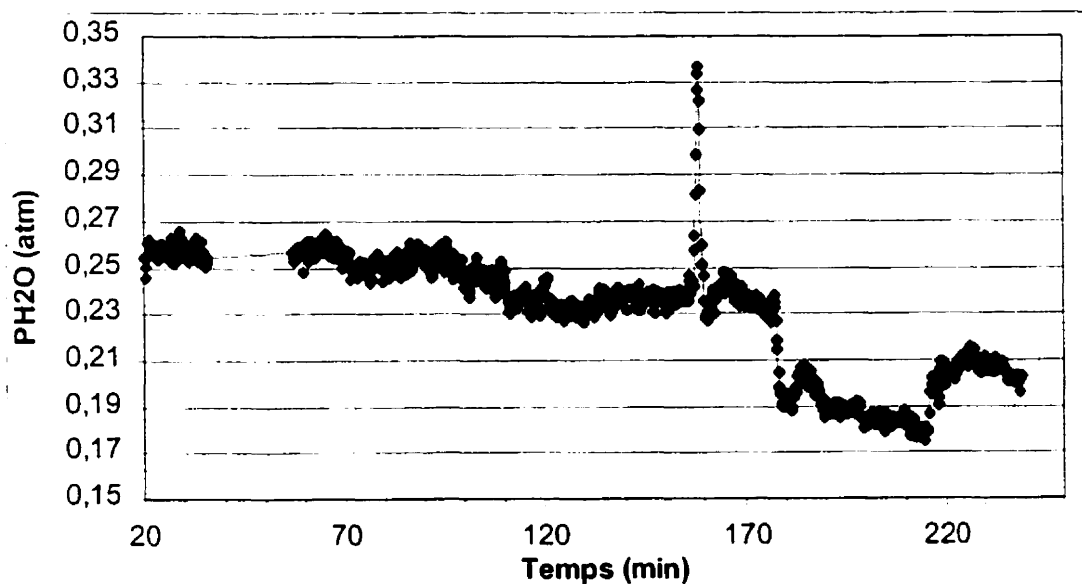
ESSAI 10

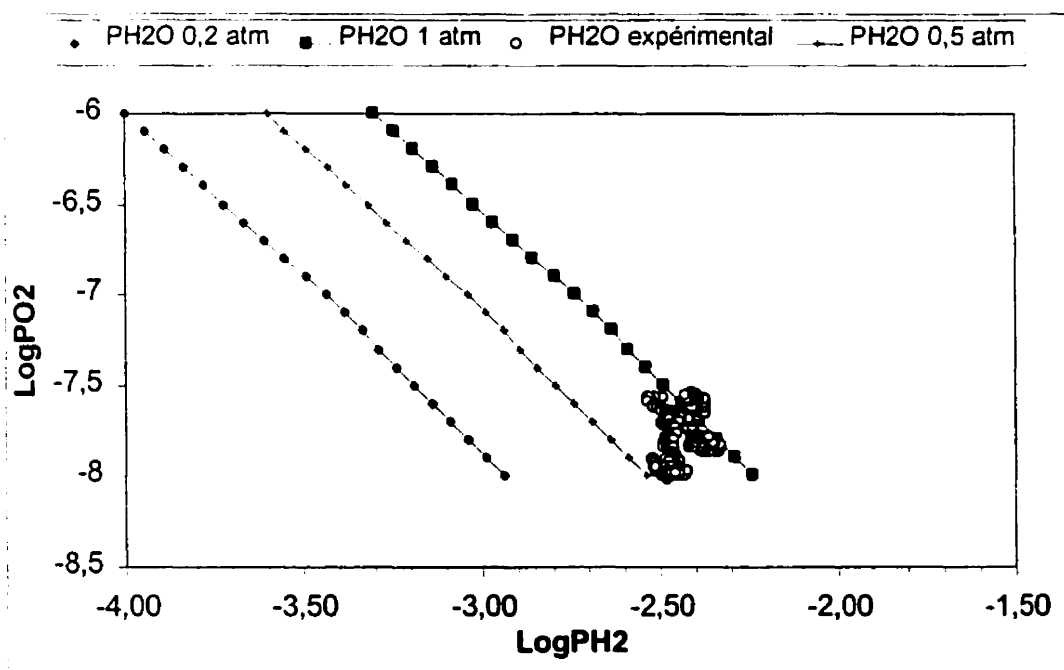
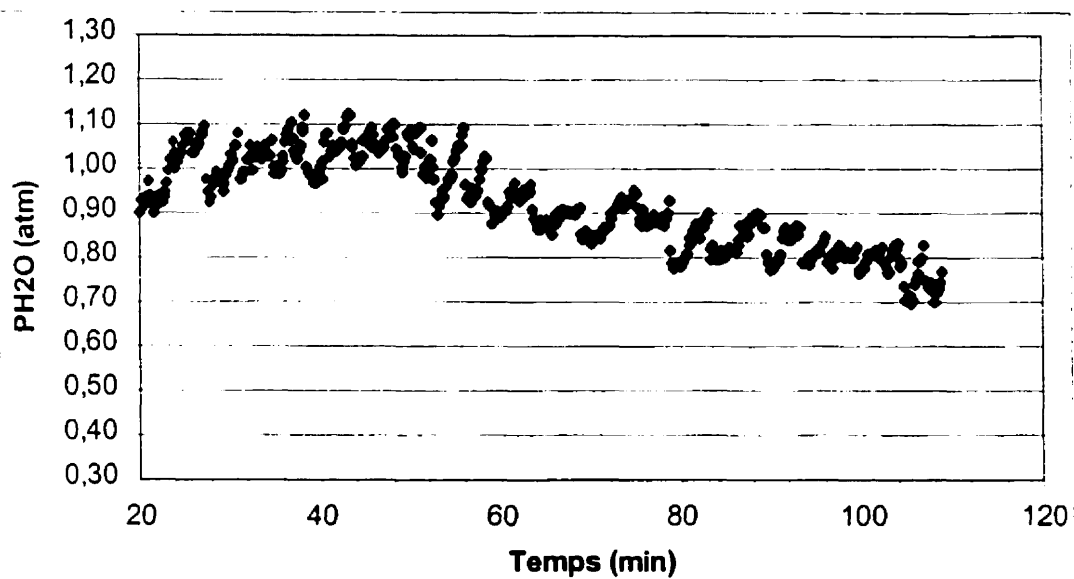
ESSAI 11

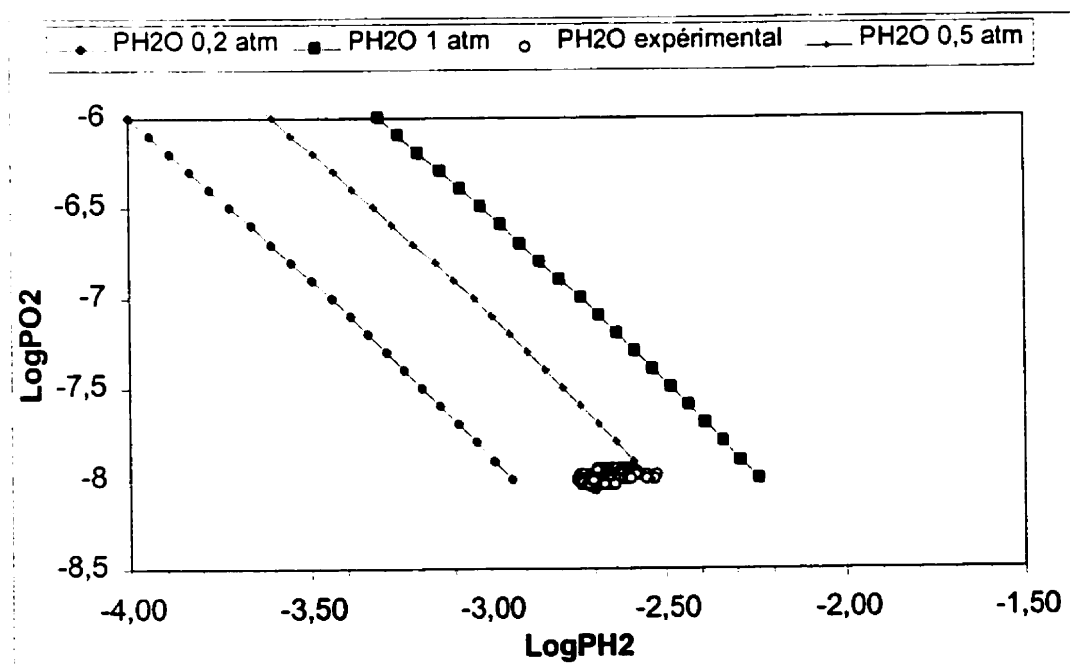
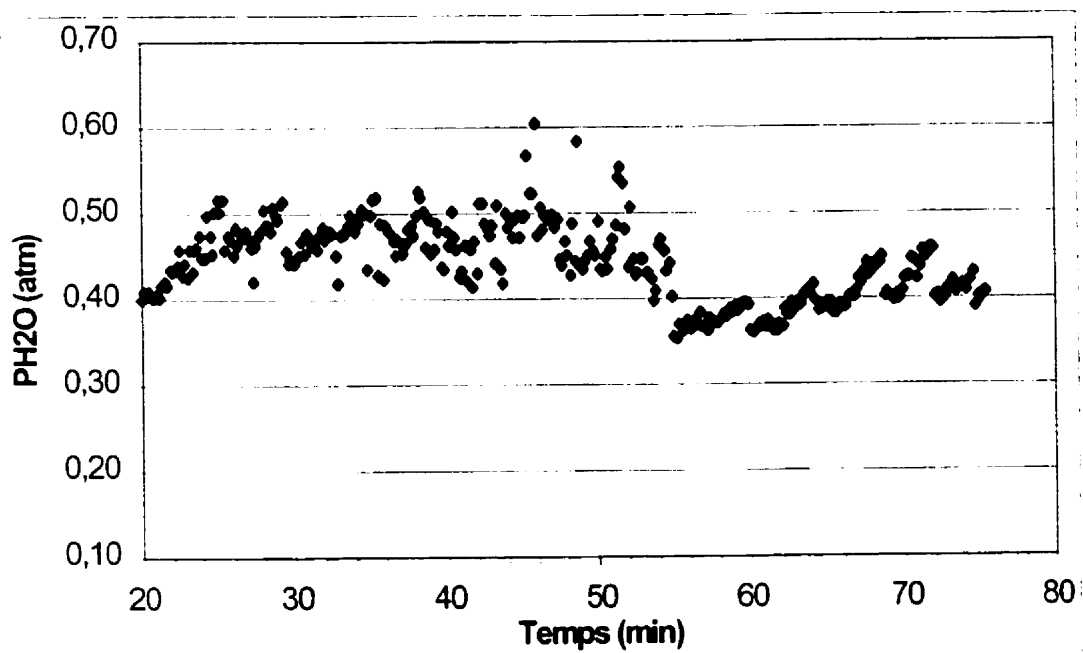
ESSAI 12

ESSAI 13

ESSAI 14

ESSAI 15

ESSAI 16

ESSAI 17

ANNEXE F CALCUL DE LA PRÉCISION DE LA MESURE DU TAUX D'HYDROGÈNE DISSOUT

La concentration d'hydrogène est donnée par l'équation de Sievert (Équation 4-4) :

$$[H] = K_1 * \sqrt{P_{H_2}}$$

En dérivant, nous obtenons l'incertitude sur [H] exprimée en % :

$$\frac{\Delta[H]}{[H]} = \left(\frac{\Delta K_1}{K_1} + \frac{\Delta P_{H_2}}{2 * P_{H_2}} \right) * 100$$

Pour calculer l'incertitude sur [H], $\Delta[H]/[H]$, nous devons évaluer l'incertitude sur la constante de solubilité K_1 , $\Delta[K_1]/[K_1]$ et l'incertitude sur l'activité d'hydrogène P_{H_2} .

La constante K_1 (en ppm) est donnée par l'Équation 3-3 :

$$K_1 = 0.893 * 10^{\left(-\frac{2200}{T} + 2.376\right)}$$

En prenant le logarithme népérien de K_1 on arrive à :

$$\ln K_1 = \ln(0.893) + \ln(10) * \left(2.376 - \frac{2200}{T}\right) = \text{constante} - \frac{2200}{T} * \ln(10)$$

D'où :

$$\frac{\Delta K_1}{K_1} = 2200 * \ln(10) * \frac{\Delta T}{T^2} = 5066 * \frac{\Delta T}{T^2}$$

L'activité d'hydrogène P_{H_2} est donnée, dans le cas d'une conduction purement protonique, par l'Équation 4-3 :

$$P_{H_2} = P_{H_{2ref}} * \exp\left(-\frac{2.F.E}{R.T}\right)$$

La pression de référence $P_{H_{2ref}}$ vaut :

$$P_{H_{2ref}} = P * \%H_2$$

Où P est la pression du gaz de référence (en atm) et $\%H_2$ la proportion de H_2 dans le mélange de gaz standard. L'incertitude sur P_{H_2} peut donc s'écrire :

$$\frac{\Delta P_{H_2}}{P_{H_2}} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta \%H_2}{\%H_2} - \frac{2.F}{R.T} \Delta E + \frac{2.F.E}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \Delta T$$

La valeur de l'incertitude sur [H] peut alors s'écrire :

$$\frac{\Delta [H]}{[H]} = 5066 \cdot \frac{\Delta T}{T^2} + \frac{\Delta P}{2.P} + \frac{\Delta \%H_2}{2.\%H_2} - \frac{F}{R.T} \Delta E + \frac{F.E}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \Delta T$$

L'application numérique a été réalisée avec les valeurs numériques suivantes :

- Température typique T : 1157 °C
- F.e.m typique E : 80 mV
- Pression du gaz de référence P : 20 psi ou 1.36 atm

- Imprécision sur T $\Delta T : 6\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Imprécision sur la pression ΔP (lecture du manomètre) : 1 psi
- Imprécision sur la lecture de la f.e.m $\Delta E : 10^{-3}\text{ mV}$
- Imprécision sur la nature du mélange (Annexe G) $\Delta\%H_2 : 5.10^{-4}$

Les résultats donnent une valeur de 4.3 % d'erreur sur la valeur de la concentration d'hydrogène.

$$\frac{\Delta[H]}{[H]} = 4.3\%$$