UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DU COMPOSITE TiB_2-CARBONE AVEC L'ALUMINIUM LIQUIDE ET LE BAIN CRYOLITHIQUE DES CUVES D'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

MARTIN DIONNE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME
DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D.)
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
JUIN 2001

© Martin Dionne, 2001.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

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.

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.

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 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.

0-612-65540-7

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

CARACTÉRISATION DU COMPOSITE TiB_2-CARBONE AVEC L'ALUMINIUM LIQUIDE ET LE BAIN CRYOLITHIQUE DES CUVES D'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

présentée par : Dionne Martin

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

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

M. BAÏLON Jean-Paul, D.Sc.A., président

M. L'ESPÉRANCE Gilles, Ph.D., directeur de recherche

M. MIRTCHI Amir A., Ph.D., codirecteur de recherche

M. PELTON Arthur D., Ph.D., membre

M. UTIGARD Thorstein A., Ph.D., membre

DÉDICACE

Plus le temps passe, plus il est difficile de mener à terme certains projets. Quand on voit enfin la lumière au bout du tunnel, on se dit que l'accomplissement d'une thèse n'est pas si difficile en soit. Cependant, quand on regarde par-dessus son épaule, on s'aperçoit que la réalité est tout autre. En effet, beaucoup d'efforts et de sacrifices ont été faits au fil des ans. Il arrive donc que certaines personnes de notre entourage soient parfois négligées. Je profite donc de l'occasion pour dédier ce travail à Karine qui durant ces dernières années en a fait une priorité. Karine, si je suis arrivé à la fin, c'est grâce à ton support inconditionnel!

REMERCIEMENTS

Je profite de l'occasion pour remercier mes codirecteurs de thèse, messieurs Gilles L'Espérance et Amir Mirtchi pour leurs conseils, disponibilité et encouragement. Je remercie les membres du jury, messieurs Jean-Paul Baïlon et Arthur Pelton pour avoir accepté d'évaluer mon travail ainsi que monsieur Torstein Utigard pour avoir pris le temps de lire ce travail et de se déplacer pour assister à la soutenance de cette thèse.

Je remercie le centre de caractérisation microscopique des matériaux, le $(CM)^2$ pour m'avoir permis d'utiliser les différents appareils. Je remercie aussi Alcan International Limitée, plus précisément le Centre de Recherche et de Développement d'Arvida (CRDA), pour leur support financier et pour m'avoir fourni les différents échantillons. Je remercie aussi le Centre Québécois de Recherche et Développement de l'Aluminium (CQRDA) pour sa contribution financière à ce projet.

Je tiens à remercier René Veillette et Jules Bergeron pour la préparation des différents échantillons et la conduite des différents essais dans les laboratoires du $(CM)^2$ et du CRDA respectivement. Je remercie aussi Paul Desclaux et Jean-Paul Huni du CRDA pour la rigueur de leurs commentaires et suggestions. De plus, je voudrais souligner le support interne, chez Alcan, de messieurs Raymond Faucher et André Proulx.

Je remercie mes amis Isabelle, Benoît, Denis, Martine, François, Pato, Carl et Patrice qui ont permis de maintenir un équilibre social. Je remercie André et Marie-Paule pour m'avoir donné Karine et je remercie, particulièrement, mes parents qui m'ont toujours encouragé et m'ont légué le plus bel héritage qui soit.

RÉSUMÉ

Depuis le début des années '50, le diborure de titane (TiB_2) n'a cessé de capter l'attention de l'industrie de l'aluminium en raison de sa dureté relativement élevée, de sa bonne conductibilité électrique, de sa stabilité chimique en présence d'aluminium liquide et parce qu'il est relativement bien mouillé par ce dernier. Scientifiques et ingénieurs ont longtemps cherché le matériau idéal pour remplacer les matériaux carbonés (anthracite et le liant brai de goudron) utilisés dans le procédé de fabrication traditionnel des blocs cathodiques car ces derniers ne sont pas mouillés par l'aluminium liquide. En conséquence, une quantité importante d'aluminium (épaisseur > 5 cm) doit recouvrir la surface de la cathode afin d'assurer une surface cathodique la plus stable possible. Ceci implique donc que la distance anode-cathode n'est pas optimale et qu'elle doit être maintenue plus grande que désirée afin d'éviter le court-circuit entre les vagues d'aluminium liquide et l'anode; il en résulte donc une baisse de rendement énergétique. Dans ce contexte, un matériau mouillable permettrait de réduire l'épaisseur de la couche d'aluminium, minimisant les mouvements du métal tout en permettant un rapprochement entre l'anode et la cathode. Ainsi, des gains énergétiques importants peuvent être anticipés (diminution de 20% à 25% de la consommation énergétique et augmentation de 2 % du rendement de Faraday). Ce concept de cathode mouillable a donné naissance à plusieurs design de cuves appelés "cathodes drainées". Cependant, le matériau idéal n'ayant toujours pas été développé, aucune implantation à l'échelle industrielle n'a, à ce jour, été réalisée.

Dans une perspective d'amélioration continue et afin de bien comprendre le comportement du composite TiB_2-carbone lors de l'électrolyse, plusieurs études ont déjà été faites sur ce dernier. Cependant, peu d'études portant sur la caractérisation microscopique du composite ont été réalisées à ce jour. En conséquence, cette étude porte sur la caractérisation microscopique des matières premières (anthracite, brai et poudre de TiB_2) et du composite TiB_2-carbone à l'état initial. De plus, des études

comparatives, entre le composite et la cathode carbonée conventionnelle, portant sur la caractérisation microscopique d'échantillons après des essais d'immersion et d'électrolyse ont été réalisées.

L'examen microscopique d'agrégats d'anthracite a révélé la présence d'alumino-silicates et d'oxyde de fer sous forme d'inclusions. Les analyses par diffraction des rayons X ont permis de différencier entre deux types d'agrégats : stratifiés (L_c=44 nm) et non-stratifiés (L_c=15 nm). La principale impureté retrouvée dans la poudre de TiB_2 était du TiCN et l'analyse de surface de ces particules de TiB_2 a révélé la présence de couches contaminatrices composées de C, N, O et Ti; l'épaisseur de cette couche pouvait varier entre 5 nm et 15 nm. La caractérisation comparative entre des particules de TiB_2 initiales et dans le composite même a montré que l'état de surface de ces dernières s'en trouvait modifié. En fait, l'examen et l'analyse de la surface ont permis de mettre en évidence la présence de TiC-(O_{traces}) s'étant formé préférentiellement sur le côté des particules; l'épaisseur de cette couche d'oxycarbures a été évaluée à 30 nm.

Les essais d'immersion dans l'aluminium liquide en fonction du temps (5 min, 1 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h et 120 h) ont montré que même si l'aluminium mouillait le composite après une période latente située entre 1 h et 6 h et qu'il pénétrait jusqu'à 100-200 µm, les particules de TiB_2 ne sont pas significativement dissoutes. De plus, lorsque l'aluminium entre en contact avec le carbone, il réagit pour former du Al_4C_3; la matrice composée d'agrégats fins étant plus réactive que les agrégats d'anthracite plus grossiers. Quant aux essais d'immersion dans le bain cryolithique, ils ont démontré que les particules de TiB_2 sont dissoutes selon des orientations cristallographiques préférentielles et que le taux de dissolution est influencé par la présence d'alumine en solution dans le bain. De plus, la dissolution des particules de TiB_2 peut s'étendre jusqu'à ≈350 µm sous la surface du composite. La pénétration du bain est relativement faible dans le cas de la cathode carbonée conventionnelle, comparativement au composite qui est complètement pénétré après seulement 5 minutes d'immersion. Lorsque le composite était en contact avec le

bain et l'aluminium liquides, il a été possible d'observer la formation d'un composite TiB_2/Al_4C_3 sur une profondeur pouvant aller jusqu'à 500 µm où la matrice carbonée a pratiquement été complètement consumée par l'aluminium pour former l'Al_4C_3.

Suite aux essais d'électrolyse en fonction du temps (5 min, 1 h, 6 h, 12 h, 24 h et 48 h), un film d'électrolyte peut être observé à la surface de la cathode carbonée conventionnelle où des nodules et des filaments d'aluminium sont présents. Pour ce qui est du composite TiB_2-carbone, un film d'aluminium continu mouillant la surface de l'échantillon a été observé. Les observations microscopiques ont permis de voir que des zones riches en aluminium commençaient à apparaître à la surface du composite après seulement 5 minutes et qu'après 1 heure un film continu recouvre la surface de l'électrode; ceci implique donc que le mouillage de la surface survient entre 5 minutes et 1 heure d'électrolyse. Les profils des rayons X faits sur des coupes métallographiques montrent que l'aluminium liquide pénètre rapidement durant la première heure d'électrolyse pour, par la suite, atteindre un plateau après 12 heures. En fait, tout en pénétrant, l'aluminium réagit avec la matrice carbonée pour former un composite de surface TiB_2/Al_4C_3 qui scelle les pores de l'électrode arrêtant ainsi la pénétration. Cette séquence réactionnelle est supportée par la modélisation thermodynamique réalisée avec le logiciel F*A*C*T.

ABSTRACT

It is the aluminum industry which is most interested in titanium diboride (TiB_2) and TiB_2-carbon composites (TCC). The interesting properties of TiB_2 were recognized as early as the 50s. It is hard and a good electrical conductor, it has low solubility in molten aluminum and is readily wetted by molten aluminum. Scientists and engineers have been searching for such a material to replace carbonaceous materials (anthracite and pitch-binder) used in the traditional fabrication of cathode blocks because carbon is not wetted by molten aluminum. This means that a significant depth of metal (> 5 cm) has to be kept within the cell to create a uniform and flat cathode surface for the electrolysis. An unstable and wavy interface requires that the anode-to-cathode (molten Al surface) distance (ACD) be kept larger than otherwise desirable. In this context, a wettable material would be of great interest as one would be able to eliminate the unstable metal pool and operate at lower ACD, thus improving the energy efficiency of the process as much as 25% and increases the current efficiency by approximately 2 %. Many concepts of the drained cathode cell design have been published. However none, as yet, is in full industrial application, as the ideal material has not yet been developed.

Many studies were carried out on TiB_2-carbon composites to characterize their wetting properties and general behavior during electrolysis. However, fewer studies were dedicated to the microscopic characterization of the composite. In this study, both raw materials (anthracite, pitch and TiB_2 powder) and TiB_2-carbon composite were characterized. Since contact between TiB_2-carbon composite, molten aluminum and electrolytic bath can not be avoided during cell operation, information on the behavior of this composite must be gathered. Therefore, immersion tests of the TiB_2 powder, TiB_2-carbon composite and conventional anthracite carbon cathodes in molten aluminum, in cryolite bath, and in combination, were carried out. Results on a comparative microscopic evaluation between TiB_2-carbon composites and conventional anthracite-

based carbon cathode samples after laboratory immersion and electrolysis tests are presented.

Inclusions of alumino-silicate and iron oxide types were found in the anthracite aggregates. XRD analysis allowed to differentiate between two types of aggregates: stratified (L_c=44 nm) and non-stratified (L_c=15 nm). The principal impurity found in the TiB_2 powder was TiCN and surface analysis of the particles revealed the presence of a contaminant layer composed of C, N, O and Ti; the thickness of this layer varied from 5nm to 15nm. Characterization of the TiB_2 particles in the composite showed important surface modifications compared to their initial state. Evidence seen on the particles surface showed that a TiC-(O_{traces}) formed preferentially on the side of the particles rather than on the top surface. The thickness of this TiC-(O_{traces}) layer was evaluated to 30 nm.

Although pure molten aluminum wets TiB_2 after a latent period and penetrates the composite to a depth of about 100 to 200 μm, the TiB_2 shows no evidence of dissolution. Liquid aluminum, in direct contact with carbon, reacts readily to form Al_4C_3; the carbon from baked pitch is more reactive than the coarser anthracite particles. Molten bath dissolved TiB_2 grains preferentially along specific atomic planes. This chemical attack is enhanced by the presence of alumina in the bath and can be observed up to ≈350 μm into a composite sample. The extent of liquid bath penetration is very low for the anthracite carbon cathode, compared to the composite material which is completely impregnated within minutes. The presence of bath promotes the reaction between aluminum and carbon to form carbides. In the case of the composite, a ≈500 μm thick coherent layer of TiB_2/Al_4C_3 composite is formed, the carbon being almost completely reacted in this zone.

Following the electrolysis tests, a film of electrolyte containing aluminum nodules and filaments covers the surface of the conventional carbon cathode. In the case of the

TiB_2-carbon composite, a continuous film of aluminum metal is observed, wetting the surface of the sample. Microscopic observations showed that aluminum-rich regions start to appear at the surface of the composite after as little as 5 minutes of electrolysis and that a continuous metal film is fully formed within one hour. Relative elemental intensity profiles performed on composite sample cross sections revealed that molten aluminum penetrates the surface of the composite rapidly within the first hour and reaches an equilibrium penetration profile after about 12 hours. The penetrating aluminum reacts with the carbon matrix to form a TiB_2/Al_4C_3 composite sealing the surface to further penetration. This reactions sequence is supported by the thermochemical model realized with F*A*C*T program.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicace iv

Remerciements v

Résumé vi

Abstract ix

Table des matières xii

Liste des tableaux xvii

Liste des figures xviii

Liste des annexes xxviii

Liste des abréviations xxix

Chapitre 1

1. Introduction 1

1.1. Généralités 1

1.2. Problématiques 2

1.3. But et objectif 4

Chapitre 2

2. Revue de la littérature 6

2.1. Historique du procédé 6

2.2. Procédé d'électrolyse Hall-Héroult 10

2.3. Le carbone comme élément 11

2.4. Les matières carbonées 12

2.4.1. Les allotropes du carbone 12

2.4.2. Le processus de graphitisation du carbone 15

2.4.3. Degré de cristallinité du carbone solide 20

2.4.4. Variation des propriétés physiques du graphite 22

Chapitre 2 (suite)

2.5. Les sources de matières carbonées 25
2.5.1. Le coke de pétrole 25
2.5.2. Le carbone liant 31
2.5.3. L'anthracite 35
2.6. Les cathodes 40
2.6.1. Les matières premières 42
2.6.2. La fabrication des cathodes 46
2.7. Propriétés du bain cryolithique 50
2.7.1. Température du liquidus 51
2.7.2. Solubilité en alumine du bain 52
2.7.3. Solubilité en carbure d'aluminium 54
2.7.4. Solubilité en carbone 57
2.7.5. Solubilité en aluminium 61
2.7.6. Solubilité en O_2 et en CO_2 63
2.7.7. Propriétés physiques 63
2.8. Réactions à la cathode 68
2.8.1. La mouillabilité 68
2.8.2. Pénétration du bain électrolytique dans la cathode 72
2.8.3. Réactions dans la cathode 78
2.9. Composite TiB_2-carbone (TCC) 88
2.9.1. Historique du composite TiB_2-carbone (TCC) 88
2.9.2. Procédé de fabrication du TiB_2 90
2.9.3. Propriétés du TiB_2 91
2.9.4. Mouillabilité par l'aluminium liquide 91
2.9.5. Mouillabilité par le bain 94
2.9.6. Conductibilité électrique 94
2.9.7. Résistance à l'abrasion 95
2.9.8. Stabilité chimique du TiB_2 en présence d'aluminium liquide 95
2.9.9. Stabilité chimique en présence de bain 96
2.9.10. Comportement cathodique du TiB_2 97

Chapitre 2 (suite)

2.10. Performance du composite TiB_2-carbone 99
2.10.1. Propriétés mécaniques et résistivité électrique 105
2.10.2. Mouillage du composite par l'aluminium 106
2.10.3. Résistance à la pénétration du bain et du sodium 110
2.10.4. Résistance à l'usure mécanique et chimique 115

Chapitre 3

3. La méthode expérimentale 119
3.1. Les matériaux 121
3.2. La caractérisation 122
3.2.1. Préparation des échantillons pour les observations par microscopies optique et électronique à balayage 122
3.2.2. Préparation des échantillons pour les observations au microscope électronique en transmission 122
3.2.3. Description de la procédure 122
3.2.4. Observations microscopiques 123
3.2.5. Analyses de surface et diffraction des rayons X (XRD) 124
3.2.6. Simulations et calculs thermochimiques 124
3.3. Plan expérimental des méthodes d'analyses 124
3.4. Les essais d'immersion 125
3.5. Les essais d'électrolyse 129
3.6. Localisation des éléments du bain dans le TCC 132
3.7. Autres types d'essais 133
3.7.1. Mesure de la porosité 133
3.7.2. Résistance à la pénétration à l'aluminium liquide et au bain 133
3.7.3. Dureté de la couche en surface du TCC après électrolyse 134
3.7.4. Analyses chimiques 134

Chapitre 4

4. Résustats 135
4.1. Caractérisation des matières premières 136
4.1.1. Agrégats d'anthracite 136
4.1.2. Le brai 141
4.1.3. Les particules de TiB_2 142
4.2. Caractérisation du composite TiB_2-carbone 148
4.2.1. Microscopie électronique à balayage 148
4.2.2. Analyses Auger 152
4.2.3. Observations au microscope électronique à transmission 153
4.3. Essais d'immersion dans l'aluminium liquide et le bain cryolithique 156
4.3.1. Immersion dans l'aluminium liquide 156
4.3.2. Immersion dans le bain cryolithique 165
4.3.3. Immersion en présence d'aluminium et de bain cryolithique 173
4.4. Essais d'électrolyse 179
4.4.1. Cathode CC 179
4.4.2. Composite TCC cathodique 182
4.5. Localisation des éléments du bain électrolytique dans le TCC 194

Chapitre 5

5. Discussions 199
5.1. Modification de l'état de surface du TiB_2 lors de la fabrication du TCC 199
5.2. Modèle réactionnel proposé 200
5.2.1. Étapes 1 et 2: Immersion du TCC dans l'électrolyte et pénétration du bain 201
5.2.2. Étape 3 : Début de l'électrolyse et formation du film d'aluminium 203
5.2.3. Étape 4 : Pénétration de l'aluminium liquide et formation de Al_4C_3 204
5.2.4. Étape 5 : Formation de la barrière de carbure d'aluminium 206
5.3. Caractéristiques de surface du composite TCC après électrolyse 208

Chapitre 5 (suite)

5.4. Simulations thermodynamiques 208
5.4.1. Étude théorique du système 208
5.4.2. Comparaison entre la simulation et les observations expérimentales 212
5.5. Proposition d'un modèle pour les mécanismes d'érosion chimique/mécanique de la cathode carbonée conventionnelle 214

Chapitre 6

6. Conclusions 216
6.1. Retour sur les justifications de l'étude 216
6.2. Retour sur le but et l'objectif 216
6.3. Atteintes de l'objectif 217
6.4. Au-delà de l'objectif 218
6.5. Limitations de l'étude 221
6.6. Travaux futurs 222

Références 223

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2. 1 : Propriétés générales de différents carbones liants (Mantel, 1979 p.233) 32
Tableau 2. 2 : Analyses chimiques de deux types d'anthracite avant et après traitements (Mantel, 1979 p.255) 38
Tableau 2. 3 : Analyses chimiques de l'anthracite en fonction de la température de calcination (Belitskus, 1977) 43
Tableau 2. 4 : Propriétés générales des cathodes d'anthracite (Mirtchi, 1993) 48
Tableau 2. 5 : Teneur des différents constituants du bain dans des échantillons cathodiques après différents temps d'électrolyse (Brilloit *et al.*, 1993) 86
Tableau 2. 6 : Les différentes réactions chimiques possibles dans une cathode (Lossius et Øye, 1993) 87
Tableau 2. 7 : Propriétés mécaniques de différents mélanges TiB_2-carbone (Xue et Øye, 1992) 105
Tableau 2. 8 : Mouillabilité de l'aluminium sans bain et sans polarisation (Zhuxian *et al.*, 1992) 106
Tableau 2. 9 : Mouillabilité de bain sans polarisation (Zhuxian *et al.*, 1992) 111
Tableau 3.1 : Méthodes d'analyses 125
Tableau 3.2 : Description des essais d'immersion concernant les différentes cathodes 127
Tableau 3.3 : Description des essais d'immersion concernant les matières premières 128
Tableau 3.4 : Analyse et sources des constituants du bain cryolithique 128
Tableau 3.5 : Description des essais d'électrolyse 131
Tableau 3.6 : Méthodes d'analyses chimiques 134
Tableau 4.1 : Augmentation de poids due à la pénétration des liquides dans le TCC et la CC après immersion pendant 48 heures à 980 °C 169

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Illustration simple de la disposition du métal sur une cathode carbonée conventionnelle et valeur de la chute de tension associée aux différentes composantes d'une cuve 3
Figure 1.2: Illustration simple d'une cellule d'électrolyse avec cathode mouillable 4
Figure 2.1: Bijoux et œuvres d'arts faits d'aluminium vers les années 1850 8
Figure 2.2: Une des toutes première salle d'électrolyse (4000 A et 10 V) lancée par Héroult à l'usine de Froges en France (1889) 9
Figure 2.3: Salle de cuves moderne (cellule de 225 kA) 9
Figure 2.4: Schéma d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium 11
Figure 2.5: Structure cristalline du graphite (Grjotheim et Welch, 1988 p.86) 18
Figure 2.6: Processus de graphitisation (Grjotheim et Welch, 1988 p.88) 19
Figure 2.7: Schématisation du carbone graphitisable et du carbone non graphitisable (Franklin, 1951-II) 19
Figure 2.8: Évolution de l'espace interplanaire en fonction de la température pour différents carbones (Mantel, 1979 p.10) 20
Figure 2.9: Calcul de la largeur du pic (0002) 21
Figure 2.10: Propriétés mécaniques du carbone (résistance en compression et en flexion ainsi que le coefficient de dilatation thermique) en fonction de la température de cuisson (Mantel, 1979 p.11) 22
Figure 2.11: Courbe de traction d'un barreau de graphite (Mantel, 1979 p. 37) 23
Figure 2.12: Conductivité électrique (% par rapport à la conductivité à 20 °C) en fonction de la température de cuisson (Mantel, 1979 p.34) 24
Figure 2.13: Conductivité thermique relative (par rapport à 20 °C) en fonction de la température de cuisson (Mantel, 1979 p.35) 24
Figure 2.14: Illustration du craquage d'hydrocarbures (Mantel, 1979 p.145) 28
Figure 2.15: Processus de cokéfaction (Sheralyn *et al.*, 1993) 28
Figure 2.16: Comparaison des propriétés entre le coke vert et le coke calciné (Allaire, 1995) 29
Figure 2.17: Pénétration du brai dans un agrégat de coke après cuisson à 300 °C (Mirtchi, 1993) 30
Figure 2.18: Micrographies montrant la mésophase (Romovacek et Plantz, 1985) 34

Figure 2.19: Brai tel qu'utilisé dans la fabrication des anodes et des cathodes (données extraites de Grjotheim et Welch, 1988 tableau 4.2) 35
Figure 2.20: Aspect des premiers fours à arc utilisés pour la calcination de l'anthracite (Mantel, 1979 p.256) 38
Figure 2.21: Photographie montrant le déchargement de l'anthracite après calcination au début du siècle (Mantel, 1979 p.258) 39
Figure 2.22: Schéma du four à arc modifié par (Bernard, 1987) et tel que nous le connaissons aujourd'hui 39
Figure 2.23: Anthracite –200 mesh (données extraites de Mirtchi, 1993) 40
Figure 2.24: Variation de la densité et de la hauteur des cristallites en fonction de la température de calcination de l'anthracite (Belitskus, 1977) 44
Figure 2.25: Résistivité électrique d'une cathode d'anthracite en fonction de la température de calcination (Belitskus, 1977) 44
Figure 2.26: Expansion linéaire d'une cathode d'anthracite en fonction de la température de calcination de cet anthracite (Belitskus, 1977) 45
Figure 2.27: Variation de différentes propriétés de la cathode en fonction de la taille des agrégats d'anthracite et de la teneur en liant (cercle blanc : taille 1 > cercle noir : taille 2) (Belitskus, 1977) 45
Figure 2.28: Schéma d'un four à feu horizontal ou vertical utilisé pour la cuisson des cathodes 48
Figure 2.29: Schéma représentant la disposition des cathodes dans une cellule d'électrolyse 49
Figure 2.30: Microstructure typique d'une cathode carbonée conventionnelle 49
Figure 2.31: Distribution des complexes dans le liquide du système $NaF-AlF_3$ à 1020 °C selon (Dewing, 1986; Dewing, 1986-II) 53
Figure 2.32: Solubilité du bain cryolithique, à 1020 °C, en fonction du ratio R (Ødegard *et al.*, 1987) 55
Figure 2.33: Solubilité du mélange liquide $NaF-AlF_3$ en fonction de la température réciproque (Ødegard *et al.*, 1987) 56
Figure 2.34: Variation de la conductibilité électrique d'un mélange liquide $NaF-AlF_3$ en fonction de la température pour différentes teneurs en Al_4C_3 (Wang *et al.*, 1994) 56
Figure 2.35: Schéma du montage utilisé pour montrer la dissolution cathodique du C (Gudbranson *et al.*, 1992) 59

Figure 2.36: Perte en C en fonction de la densité de courant (R-1,8, T=940 °C et t=240 min.) (Gudbranson *et al.*, 1992) 59
Figure 2.37: Schéma du montage utilisé pour montrer la formation d'Al_4C_3 sans électrolyse (T=1045 °C et Na_3AlF_6 pure) (Gudbranson *et al.*, 1992) 60
Figure 2.38: Résultats montrant la formation d'Al_4C_3 sans électrolyse en fonction du temps (Gudbranson *et al.*, 1992) 60
Figure 2.39: Solubilité du bain cryolithique en aluminium en fonction du ratio R à 1020 °C (Ødegard *et al.*, 1988), I-(Thonstad, 1965), II-(Vetyukoz et Nguen van Ban, 1971) et III-(Arthur, 1974) 62
Figure 2.40: Solubilité de l'aluminium dans la cryolithe (a) (Dewing, 1972), (b) (Thonstad, 1965), (c) (Gerlach *et al.*, 1967) et (d) (Yoshida et Dewing, 1972) 62
Figure 2.41: Solubilité de la cryolithe contenant 0,34 % poids Al_2O_3 (Numata et Bockris, 1984) 63
Figure 2.42: Lignes d'isoviscosité à 1000 °C (valeurs en $mPas^{-1}$) (Hayes, 1993) 65
Figure 2.43: Effets de différents additifs sur la tension de surface de la cryolithe à 1000 °C (Danek *et al.*, 1995) 66
Figure 2.44: Tension d'interface aluminium/cryolithe à 1000 °C. 1-(Utigard et Toguri, 1985), 2-(Zhemchuzhina et Belyaev, 1960), 3-(Gerasimo et Belyaev, 1958) et 4-(Dewing, 1977) 67
Figure 2.45: Angle de contact Al/graphite sous vide ($1,33x10^{-2}$Pa) (Xue et Øye, 1993) 69
Figure 2.46: Angle de contact en fonction du temps (950 °C, $1,33x10^{-2}$ Pa) (Xue et Øye, 1993) 69
Figure 2.47: Effet de l'alumine sur la mouillabilité de la cryolithe envers le graphite sous air à 1000 °C (Dorward, 1973) 71
Figure 2.48: Angle de contact cryolithe/graphite en fonction du temps d'électrolyse et de la densité de courant (1000 °C) (Kvande *et al.*, 1989) 71
Figure 2.49: Teneur en NaF dans la cathode en fonction de la densité de courant à 1000 °C (Kvande, 1989) 73
Figure 2.50: Profil de concentration dans une cathode carbonée (1000 °C, R=4, t=2,5h et 0,75 A/cm^2) (Shenyang *et al.*, 1997) 74
Figure 2.51: Profil de concentration des différents constituants du bain après électrolyse sous différentes conditions (Sørlie et Øye, 1984) 74

Figure 2.52: Profil des cendres relié à la pénétration du bain (1010 °C, 0,75 A/cm^2, 1,5 h, R=1,3) (Brilloit *et al.*, 1993) 75
Figure 2.53: Évolution de la porosité avant et après électrolyse pour deux type de cathode (1000 °C, 4 h, R=4, 0,15 A/cm^2) (Krohn *et al.*, 1982) 77
Figure 2.54: Expansion sodique en fonction de la teneur en Na du métal (Liao *et al.*, 1997) 77
Figure 2.55 Expansion sodique en fonction de l'absorption du sodium dans le carbone (Mikahlev et Øye, 1996) 78
Figure 2.56: Profil thermique type d'une cellule d'électrolyse (départ de la cellule) (Haupin, 1975) 79
Figure 2.57: Résistivité électrique d'une cathode durant différents stages de sa vie effective (Haupin, 1975) 80
Figure 2.58: Conductivité thermique en fonction de la température durant la vie effective d'une cathode (Haupin, 1975) 80
Figure 2.59: Expansion sodique en fonction du temps d'électrolyse (970 °C, R=1,2, 0,5 A/cm^2) (Brandtzaeg et Welch, 1989) 82
Figure 2.60: Résistance en flexion en fonction du temps d'électrolyse (970 °C, R=1,2, 0,5 A/cm^2) (Brandtzaeg et Welch, 1989) 82
Figure 2.61: Profil des cendres relié à la pénétration du bain (1010 °C, 0,75 A/cm^2, 1,5 h, R=1,3) (Brilloit *et al.*, 1993) 84
Figure 2.62: Profil de concentration des différents constituants du bain dans la cathode (1010 °C, 0,75 A/cm^2, 1,5 h, R=1,3) (Brilloit *et al.*, 1993) 85
Figure 2.63: Design de cellule employant la technologie des cathodes drainées A: cellule De Varda, B: cellule Kaiser RHM , C: cellule Ransley, D: cellule Payne , E: cellule Alcoa, F: cellule Kaiser (Zhang *et al.*, 1994 pp.47-50) 90
Figure 2.64: Angle de contact en fonction du temps pour différents composites TiB_2-C (950°C, 1,3x10^{-3} Pa) (Xue et Øye, 1993) 93
Figure 2.65: Angle de contact bain-composite. a: Na_3AlF_6, b: Na_3AlF_6 + 10 % poids Al_2O_3 (Xue et Øye, 1992) 94
Figure 2.66: Produit de solubilité %Ti x %B dans l'Al à 1000 °C (Dewing, 1989) 96
Figure 2.67: Courbe de la polarisation cathodique pour différents matériaux (Mazza *et al.*, 1987) 98
Figure 2.68: Conséquence d'une surtension cathodique plus élevée 98

Figure 2.69: Cellule pilote avec cathodes TiB_2-carbone testée en 1985 (Alcorn *et al.*, 1990) 103
Figure 2.70: Concentration en Al dans le composite (Sørlie et Øye, 1989-II) 103
Figure 2.71: Évolution de la concentration de titane pour un mois d'opération (Alcorn *et al.*, 1990) 104
Figure 2.72: Évolution du tension en fonction de la DAC (Alcorn *et al.*, 1990) 104
Figure 2.73: Voltagramme cyclique pour le graphite (cryolithe-9,4 % poids Al_2O_3+5 % poids AlF_3, t=11 h, 0,64 A/cm^2, T=990 °C) (Raj et Skyllas-Kazakos, 1993) 109
Figure 2.74: Voltagramme cyclique pour le composite TiB_2-C (cryolithe-9,4 % poids Al_2O_3+5 % poids AlF_3, t=11 h, 0,64 A/cm^2, T=990 °C) (Raj et Skyllas-Kazakos, 1993) 110
Figure 2.75: Pénétration du Na en fonction du ratio R (Xue et Øye, 1992-II) 113
Figure 2.76: Pénétration du Na en fonction de la densité de courant (Xue et Øye, 1992-II) 113
Figure 2.77: Profil de pénétration du Na dans deux composites différents (Mazza *et al.*, 1987) 114
Figure 2.78: Intensité des rayons X du Na dans le TiB_2 et dans le carbone liant après électrolyse (conditions : voir figure 61) (Mazza *et al.*, 1987) 114
Figure 2.79: Abrasion du composite (Xue et Øye, 1992-II) 116
Figure 2.80: Schéma de la cellule pour l'essai d'usure chimique (Xue et Øye, 1994) .. 117
Figure 2.81: Perte de volume de l'échantillon de graphite, dans la cryolithe avec de l'alumine à 950 °C, en fonction du temps (Xue et Øye, 1994) 117
Figure 2.82: Perte de volume de l'échantillon composite TiB_2-C, dans la cryolithe avec de l'alumine à 950 °C, en fonction du temps (Xue et Øye, 1994) ... 118
Figure 3.1 : Diagramme d'écoulement de la méthode expérimentale 121
Figure 3.2 : Schéma du montage utilisé pour les essais d'immersion avec échantillons cylindrique TCC de 5cm de diamètre x 15 cm de haut 129
Figure 3.3 : Montage de la cellule d'électrolyse expérimentale avec échantillons cylindrique TCC et anode de 5cm de diamètre x 15 cm de haut 132
Figure 3.4 : Mesure de la dureté sur l'échantillon TCC après électrolyse 134
Figure 4.1 : Micrographie en électrons secondaires d'un agrégat d'anthracite initial provenant de la fraction –3,4 mm +2,4 mm 137
Figure 4.2 : Micrographie en électrons rétrodiffusés d'une inclusion typique composant les cendres de l'anthracite 137

Figure 4.3 : Spectre différentiel Auger d'un agrégat d'anthracite 139
Figure 4.4 : Spectre XPS d'un agrégat d'anthracite 139
Figure 4.5 : Micrographie optique montrant les deux types d'anthracite et les spectres DRX correspondants 140
Figure 4.6 : Spectres DRX comparatifs du brai initial et après cuisson à 1100 °C 141
Figure 4.7 : Micrographies en électrons secondaires. A : Aspect général des particules de TiB_2 et présence d'évidence cristallographique. B : Agglomérat fait de particules de TiB_2 143
Figure 4.8 : Micrographie en électrons secondaires montrant le composé liant et le spectre des rayons X correspondant 143
Figure 4.9 : Spectre de diffraction des rayons X correspondant à un échantillon de poudre de TiB_2 initial 144
Figure 4.10 : A : Micrographie en champ clair au MET d'une particule de TiB_2. B : Micrographie en électrons secondaires montrant une particule de TiB_2 située dans la lame mince utilisée pour les observations au MET 146
Figure 4.11 : A : Spectre Auger d'une particule de TiB_2 initiale. B : Spectre Auger de la même particule après décapage ionique intensif. C : Profil relatif d'intensité réalisé sur une particule de TiB_2. D : Profil relatif d'intensité réalisé sur une autre particule de TiB_2 148
Figure 4.12 : Micrographies en électrons rétrodiffusés et secondaires montrant l'aspect général de la microstructure du TCC 150
Figure 4.13 : Micrographies en électrons secondaires. A : Particule de TiB_2 dans le TCC. B : Autre particule de TiB_2 dans un autre échantillon de TCC. C : Particule de TiB_2 initiale. D : Spectre rayon X typique provenant des nodules 150
Figure 4.14 : Micrographies en électrons secondaires montrant la jonction entre le TiB_2 et le carbone liant 151
Figure 4.15 : Profils Auger comparatifs entre le TiB_2 à l'état initial et le TiB_2 dans le TCC 152
Figure 4.16 : Micrographie CTEM-fond clair et spectre des rayons X montrant la présence d'un composé à la surface d'une particule de TiB_2 154
Figure 4.17 : Micrographie CTEM-fond clair montrant la présence de marches cristallographiques sur les côtés de deux particules de TiB_2 154
Figure 4.18 : Micrographie en électrons secondaires montrant les marches sur une particule de TiB_2 155

Figure 4.19 : Spectres de diffraction obtenus sur la surface du dessus (A) et sur le côté (B) d'une particule de TiB_2 155
Figure 4.20 : Micrographies en électrons secondaires montrant les particules de TiB_2 dans une matrice d'aluminium après 48 heures d'immersion à 980 °C 157
Figure 4.21 : Macrographie montrant le TCC après 48 heures d'immersion dans l'aluminium liquide 158
Figure 4.22 : Micrographies en électrons secondaires montrant du carbure d'aluminium à la surface du composite TCC 159
Figure 4.23 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographies rayons X correspondantes du TCC après 48 heures d'immersion à 980 °C dans l'aluminium 160
Figure 4.24 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographies rayons X correspondantes de la CC après 48 heures d'immersion à 980 °C dans l'aluminium 161
Figure 4.25 : Évolution de la mouillabilité en fonction du temps de contact entre l'aluminium liquide et le TCC 163
Figure 4.26 : Profil relatif de l'intensité des rayons X après immersion dans l'aluminium liquide 164
Figure 4.27 : Micrographie en électrons secondaires et spectre rayons X correspondant du TCC après 120 heures d'immersion dans l'aluminium 164
Figure 4.28 : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant les carbures d'aluminium dans le film d'aluminium en surface du TCC après 120 h d'immersion 165
Figure 4.29 : Micrographie en électrons secondaires montrant les particules de TiB_2 attaquées préférentiellement après immersion dans le bain cryolithique. 166
Figure 4.30 : Macrographie de l'échantillon de TCC après immersion dans le bain.... 167
Figure 4.31 : Micrographie en électrons rétrodiffusés de la CC et du TCC après 48 heures d'immersion dans le bain à 980 °C 168
Figure 4.32 : Micrographies en électrons rétrodiffusés, cartographies rayons X et spectres DRX du TCC montrant une zone attaquée après immersion dans le bain 170
Figure 4.33 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et micrographies en secondaires montrant le TiB_2 contenu dans le TCC attaqué par le bain 171

Figure 4.34 : Micrographie en électrons secondaires et spectres rayons X correspondants montrant l'attaque préférentielle du TiB_2 dans le TCC 171
Figure 4.35 : Micrographies en électrons secondaires montrant les particules de TiB_2 après immersion dans un bain cryolithique sans alumine pendant 48 heures à 980 °C 172
Figure 4.36 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographie rayons X correspondante du TCC après l'essai d'immersion en présence d'Al et de bain 174
Figure 4.37 : Micrographie en électrons secondaires et spectre rayons X montrant la présence d'une phase Al-O entourant le TiB_2 174
Figure 4.38 : Micrographies en électrons rétrodiffusés de la CC après immersion en présence d'aluminium et de bain pendant 48 heures à 980 °C 177
Figure 4.39 : Micrographie en électrons secondaires à plus fort grossissement montrant l'interface Al/CC et le carbure d'aluminium hydraté 177
Figure 4.40 : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant exactement la même région de l'interface Al/CC que la figure 4.38 après l'essai d'immersion 178
Figure 4.41 : Micrographies en électrons rétrodiffusés de la CC après 48 heures d'électrolyse à 980 °C 181
Figure 4.42 : Profil relatif de l'intensité des rayons X sur un échantillon de CC après 48 heures d'électrolyse à 980 °C 181
Figure 4.43 : Micrographies en électrons secondaires et spectre des rayons X correspondant montrant la présence possible de Na2CO3 182
Figure 4.44 : Micrographies en électrons rétrodiffusés et cartographies rayons X correspondantes montrant la surface du TCC en fonction du temps d'électrolyse 183
Figure 4.45 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographie rayons X correspondante montrant le TCC après 1 heure d'électrolyse 185
Figure 4.46 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographie rayons X du TCC après 6 heures d'électrolyse 186
Figure 4.47 : TCC après essai d'électrolyse de 48 heures. A : Micrographie en électrons rétrodiffusés après entreposage à l'air ambiant. B : Micrographie en électrons secondaires après immersion dans l'eau 187
Figure 4.48 : Présence d'un composé entourant les particules de TiB_2 dont la composition élémentaire est principalement Al-O 188

Figure 4.49 : Micrographies en électrons secondaires et le spectre des rayons X correspondant montrant des fragments de TCC après hydratation de l'échantillon 189
Figure 4.50 : Spectre de diffraction des rayons X montrant, entre autres, du Al4C3 à la surface du TCC après 48 heures d'électrolyse 191
Figure 4.51 : Profils relatifs des intensités des rayons X réalisés sur les échantillons de TCC après essais d'électrolyse en fonction du temps 193
Figure 4.52 : A : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant du bain électrolytique dans le TCC. B : Micrographie en électrons secondaires montrant du bain électrolytique dans les pores ouverts d'un agrégat d'anthracite 194
Figure 4.53 : A : Spectre rayons X provenant d'un agrégat d'anthracite. B : Spectre rayons X provenant d'une particule de TiB_2 195
Figure 4.54 : Image en mode STEM fond sombre et spectre rayons X correspondant d'un agrégat d'anthracite après électrolyse 196
Figure 4.55 : A : Micrographie en électrons secondaires montrant un agrégat d'anthracite attaqué. B : Micrographie en électrons secondaires à plus fort grossissement du même agrégat montrant un aspect feuilleté 197
Figure 4.56 : A : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant du Na2CO3 dans le bain. B : Micrographie en électrons secondaires montrant du Na2CO3 à la surface d'un agrégat d'anthracite. C : Spectre des rayons X montrant la présence possible de Na2CO3 198
Figure 4.57 : Spectre de diffraction des rayons X confirmant la présence de carbonate de sodium hydraté dans le TCC après électrolyse 198
Figure 5.1 : Diagramme de prédominance TiB_2-C-O à 1100 °C 200
Figure 5.2 : Modèle proposé décrivant le comportement du TCC lors de l'électrolyse 201
Figure 5.3 : Formation d'Al2O3 lors de l'immersion du TCC dans l'aluminium liquide 202
Figure 5.4 : Distance du front de pénétration établi à partir des profils relatifs des intensités des rayons X en fonction du temps d'immersion dans l'aluminium liquide à 980 °C 203
Figure 5.5 : Micrographies en électrons secondaires. A : Immersion d'agrégats d'anthracite dans l'aluminium. B : Immersion d'agrégats d'anthracite dans le bain. 48 heures à 980 °C pour les deux cas 205

Figure 5.6 : Pénétration du métal et étendue de la zone carburée en fonction du temps d'électrolyse du TCC 207
Figure 5.7 : Évolution schématique des ratios C total et Na total basés sur les profils rayons X après un essai d'électrolyse 210
Figure 5.8 : Diagramme de prédominance pour la région pénétrée par l'aluminium liquide (Al/Al+Na+C) = 0,5 211
Figure 5.9 : Diagramme de prédominance pour la région non pénétrée par l'aluminium liquide (Al/Al+Na+C) = 0,1 211
Figure 5.10 : Modèle réactionnel basé sur les calculs thermodynamiques 212
Figure 5.11 : Caractérisation d'un échantillon de TCC après 48 heures d'électrolyse .. 213
Figure 5.12 : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant la CC après 48 heures d'électrolyse à 980 °C 215

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1

Article concernant le développement d'une nouvelle méthode de préparation de lames minces pour le MET 243

Annexe 2

Document exploratoire portant sur la comparaison des différentes techniques de caractérisation applicables au cas du Na dans le C 256

Annexe 3

Article couvrant les résultats de la caractérisation des matières premières et du composite TCC initial 310

Annexe 4

Article couvrant les résultats de la caractérisation d'échantillons après les essais d'immersion et d'électrolyse 330

Annexe 5

Article (version anglaise) couvrant la caractérisation de la surface du TiB_2 ainsi que les essais d'immersion du composite TiB_2-carbone dans l'aluminium et le bain cryolithique 356

Annexe 6

Article (version française) couvrant la caractérisation de la surface du TiB2 ainsi que les essais d'immersion du composite TiB_2-carbone dans l'aluminium et le bain cryolithique 362

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACD : anode to cathode distance

ATG : analyse thermogravimétrique

CC : cathode carbonée (bloc fait d'un mélange d'anthracite et de brai de goudron)

DAC : distance anode-cathode

DRX : diffraction des rayons x

é. r. : électrons rétrodiffusés

é. s. : électrons secondaires

ECA : Electrically-calcined anthracite

EDS : analyse par spectrométrie des rayons X

ELECT : essai d'électrolyse

F*A*C*T : Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics

GCA : Gas-calcined anthracite

IM : essai d'immersion

MEB : microscope électronique à balayage

MET : microscope électronique en transmission

(P)EELS : Parallel électron energy-loss spectrometry

TBCL : composite TiB_2-brai (bloc fait d'un mélange de poudre de TiB_2 et de brai de goudron)

TCC : cathode composite TiB_2-carbone (bloc fait d'un mélange d'anthracite, de poudre de TiB_2 et de brai de goudron)

Chapitre 1

1. Introduction

1.1. Généralités

Depuis 1886, année où Paul Héroult et Charles-Martin Hall ont déposé leur brevet respectif, l'industrie de l'aluminium n'a cessé de croître. En fait, de 1855 à 1885, la production mondiale d'aluminium, pour ces trente années, a été estimée à environ 40 000 kg alors qu'aujourd'hui, la production mondiale est de 1,75 millions de tonnes métriques par mois; soit environ 21 millions de tonnes métriques par année. De plus, la demande projetée pour les années à venir est à la hausse. Ainsi, si la tendance se maintient, pour subvenir à la demande en 2010, il faudra qu'au moins une nouvelle aluminerie entre en production à chaque année, et ce, pour les 10 prochaines années.

Au fil des années, le procédé Hall-Héroult a connu de nombreuses améliorations qui ont permis d'en augmenter la productivité tout en diminuant les coûts de production d'aluminium. Les principales innovations ont été réalisées à plusieurs niveaux, notamment : du design des cuves d'électrolyse, de l'implantation de nouveaux matériaux plus performants et de la modification des propriétés du bain électrolytique. Ces innovations ont considérablement réduit l'énergie nécessaire à la production d'aluminium. Par exemple, en 1930, l'énergie nécessaire pour produire 1 kg d'aluminium était de 25 kWh comparativement à 18 kWh en 1955 et 13,5 à 14,5 kWh en 2000. Cependant, toutes ces innovations n'ont pas, fondamentalement, modifiées le procédé Hall-Héroult depuis sa création officielle en 1886.

Aujourd'hui, même si l'industrie est en croissance, elle n'en est pas moins en compétition avec d'autres industries métallurgiques. Il s'agit de penser à l'industrie de l'automobile où l'aluminium commence tranquillement à déloger l'acier au profit de la légèreté; à l'industrie aéronautique et à l'industrie aérospatiale où l'aluminium occupe des places de choix. Mais cette place pourrait être menacée par des matériaux comme les

plastiques et le magnésium qui est un métal plus léger que l'aluminium. En ce moment, on pourrait envisager de remplacer adéquatement plusieurs pièces d'aluminium par des pièces faites de magnésium. Cet élan est freiné par le coût énergétique considérable du magnésium; soit 20 kWh par kilogramme de magnésium. Sachant que l'industrie du magnésium en est à ses débuts, elle risque d'innover rapidement et de constituer une menace à moyen terme. Par conséquent, il est impératif de continuer à chercher de nouvelles innovations qui permettront de diminuer davantage les coûts de production de l'aluminium.

1.2. Problématiques

Une de ces innovations qui pourrait, fondamentalement, modifier le procédé Hall-Héroult, et par conséquent l'industrie de l'aluminium, est le développement de cathodes mouillées par l'aluminium. En effet, les cathodes carbonées conventionnelles ne sont pas mouillées par l'aluminium des cuves d'électrolyse. Dans le procédé actuellement utilisé par l'industrie de l'aluminium, la cathode de carbone doit être complètement submergée par l'aluminium liquide. Étant donné la propriété non mouillante de la cathode de carbone par l'aluminium, un niveau >5 cm d'aluminium doit être maintenu afin d'obtenir une couche uniforme d'aluminium sur la surface de la cathode. Cette couche minimise les réactions de la cathode de carbone avec le bain cryolithique (ce qui causerait une détérioration prématurée des cathodes) et elle permet de conserver une bonne stabilité physique de l'interface métal / bain (mouvements du métal dus aux champs magnétiques intenses) où la réduction de l'aluminium a lieu. Ceci se traduit par une distance anode-cathode (DAC) d'environ 15 cm; cette distance n'étant pas optimale d'un point de vue énergétique. La figure 1.1 présente une illustration simple du comportement de l'aluminium dans une cuve où la cathode carbonée n'est pas mouillée par l'aluminium liquide ainsi que les différentes chutes de tension associées aux différentes composantes de la cuve d'électrolyse. Comme on peut le constater, le bain cryolithique offre une certaine résistance au passage du courant; ceci se traduit par une chute de tension de l'ordre de 1,6V (Haupin, 1995). Ainsi, l'utilisation d'une cathode qui

aurait la particularité d'être mouillée par l'aluminium liquide permettrait d'éliminer significativement la couche d'aluminium à la surface de la cathode (voir figure 1.2); ceci se traduirait par une diminution de la DAC et des économies énergétiques considérables (diminution d'environ 1 kWh/kg d'Al et augmentation possible du rendement de Faraday).

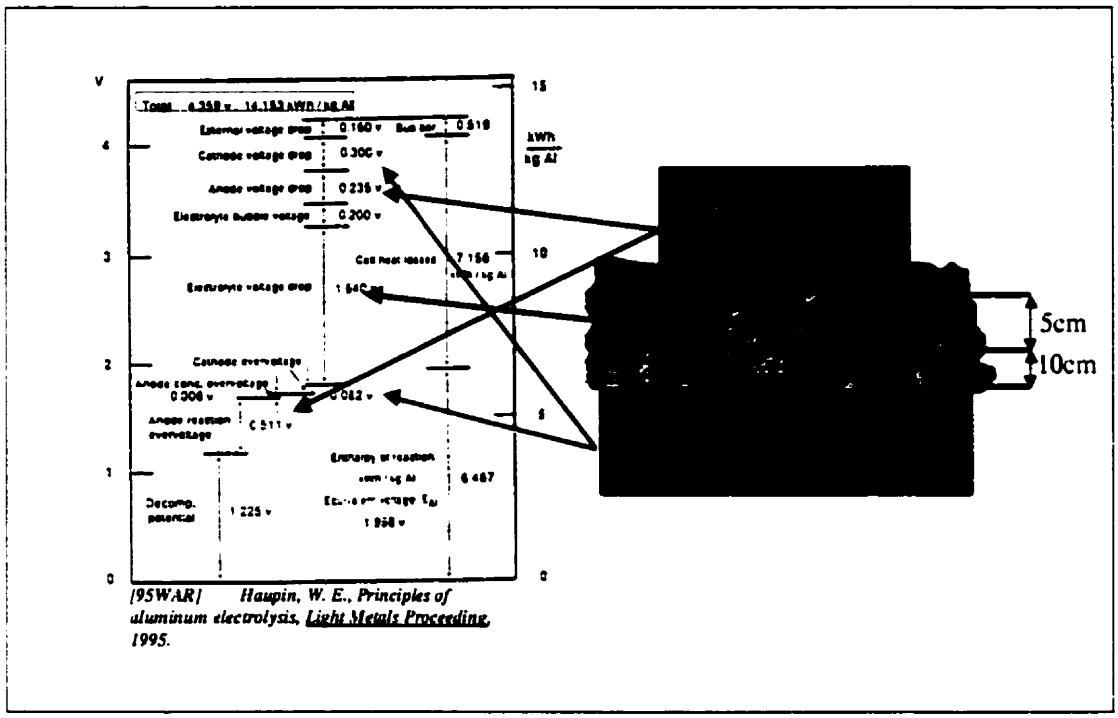


Figure 1.1 : Illustration simple de la disposition du métal sur une cathode carbonée conventionnelle et valeur de la chute de tension associée aux différentes composantes d'une cuve

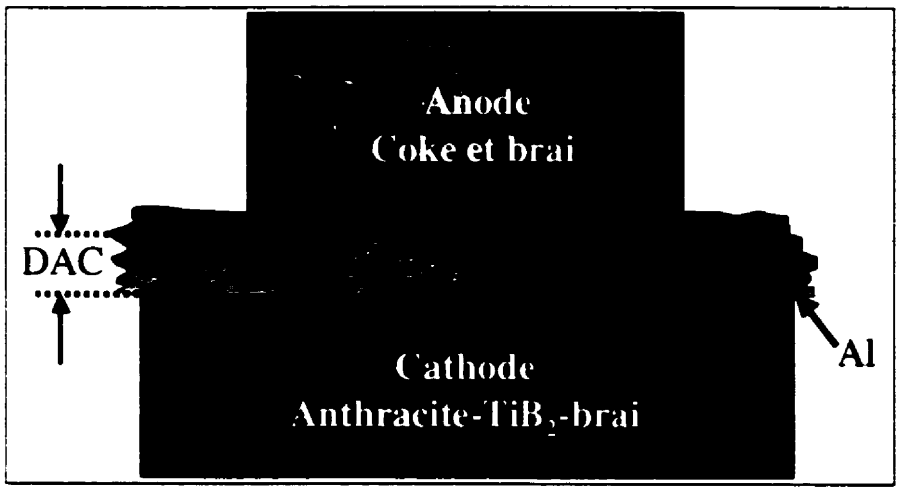


Figure 1.2: Illustration simple d'une cellule d'électrolyse avec cathode mouillable

Afin de rendre une cathode mouillable par l'aluminium liquide, il suffit d'ajouter un agent mouillant comme le TiB_2. Ce dernier est aussi reconnu pour sa bonne conductibilité électrique, sa bonne résistance à l'abrasion et sa stabilité chimique relativement bonne en présence d'aluminium liquide. Le principe de la cathode mouillable a donné naissance au concept de cathode drainée où le design conventionnel des cuves a été considérablement modifié, permettant même dans certains cas d'envisager la collecte en continu du métal liquide.

1.3. But et objectif

Dans une perspective d'amélioration continue et afin de bien comprendre le comportement du composite TiB_2-carbone lors de l'électrolyse, plusieurs études ont déjà été faites sur ce dernier. Cependant, peu d'études portant sur la caractérisation microscopique du composite ont été réalisées à ce jour. Ainsi, le but principal de ce projet est d'étudier l'interaction, d'un point de vue microscopique, du composite TiB_2-carbone avec l'aluminium liquide et le bain cryolithique d'une cuve d'électrolyse de l'aluminium. Les résultats obtenus devraient contribuer à une meilleure compréhension du comportement de ce matériau dans la cuve. L'objectif ultime de la recherche est

d'être en mesure de répondre, avec originalité, précisément aux deux questions suivantes:

1. *Pourquoi l'aluminium ne pénètre-t-il pas dans le composite TiB_2-carbone alors qu'il pénètre dans une couche superficielle de ce même composite ?*

2. *Quels sont les sites préférentiels de l'aluminium, du sodium métallique et des constituants cryolithiques (NaF-AlF_3) dans les cathodes carbonées ?*

Afin de répondre à ces questions en apportant de nouvelles connaissances dans le champ spécifique de la présente recherche et d'offrir une base solide de connaissances, le présent document sera divisé comme suit : une revue de la littérature afin de mettre à jour les connaissances concernant l'environnement d'une cuve d'électrolyse et les interactions entre la cathode et son milieu (chapitre 2), un plan expérimental afin d'établir la stratégie d'étude du composite, planifier les essais d'immersion et d'électrolyse ainsi que le type de caractérisation à effectuer sur les différents matériaux (chapitre 3). Quant aux résultats, ils seront présentés au chapitre 4. Les résultats concernant la caractérisation des matières premières et du composite initial ainsi que la caractérisation après les essais d'immersion et d'électrolyse y sont présentés. Mentionnons que les articles présentés aux annexes 3 et 4 couvrent ces sujets. Le chapitre 5 présente la discussion et l'intégrations de tous les résultats menant à la proposition d'un modèle cinétique et thermodynamique tout en permettant de répondre aux deux questions constituant l'objectif de cette recherche. Mentionnons que les annexes 1 et 2 renferment respectivement des résultats très intéressants tels qu'un article portant sur la mise au point d'une nouvelle méthode de préparation d'échantillons et une évaluation de différentes méthodes pour caractériser les interactions Na-C. Enfin, le dernier chapitre permet de conclure les présents travaux en résumant les principales contributions originales de cette étude.

Chapitre 2

2. Revue de la littérature

Le présent chapitre est entièrement dédié à la littérature afin d'en extraire le maximum de connaissances et de répertorier les recherches et résultats qui ont trait au domaine de l'aluminium, plus précisément l'environnement immédiat de la cuve d'électrolyse. Il est certain que la présente recherche littéraire est exhaustive et dépasse le champ spécifique de la présente thèse. Cependant, dans une perspective de continuité de collaboration entre l'École Polytechnique et Alcan, ce document agira comme base de connaissances et de références très utiles dans le domaine des matériaux carbonés.

Ainsi, un bref historique du procédé sera présenté ainsi qu'une description sommaire du procédé Hall-Héroult. De plus, nous verrons en détail les matériaux carbonés qui font l'objet de cette étude. Ensuite, nous rapporterons les propriétés du bain électrolytique en portant une attention particulière sur les travaux qui concernent les interactions entre le bain et l'environnement des cuves d'électrolyse. Ceci nous amènera à rapporter les différents travaux qui rendent compte de la pénétration du métal et du bain électrolytique dans les cathodes carbonées ainsi que les réactions qui y ont déjà été observées. Une dernière section présentera la nouvelle classe de cathodes composites TiB_2-carbone (TCC) avec les différents avantages de cette famille de matériaux. Enfin, nous discuterons des performances, rapportées dans la littérature, de cette nouvelle famille de cathodes composites mouillées par l'aluminium liquide.

2.1. Historique du procédé[1]

Avant de retomber dans la réalité actuelle et d'exposer les résultats concernant la présente recherche, il est intéressant de faire un petit voyage dans le temps qui débute au

[1] (Ferrand, 1960) Extrait du livre de L. FERRAND, "Histoire de la science et des techniques de l'aluminium et ses développements industriels", Édité par l'auteur, Largentière, Ardèche, 1960.

début du XVIIIe siècle. À cette époque, G. Stähl (1672-1751), médecin et chimiste, exprime clairement, en 1702, sa conviction que l'alun était de la même nature que la chaux. Ce n'est que 59 ans plus tard que le chimiste et homme d'état L. Guyton de Morveau (1737-1816) attribut le nom d'alumine à l'alun pour la différencier de l'argile. En 1787, Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), chimiste et physiologiste français, confirme que l'alumine est l'oxyde d'un métal encore inconnu dont l'affinité pour l'oxygène était telle que ni le carbone ni aucun autre agent de réduction n'était capable de le réduire.

À Sir Humphrey Davy (savant anglais, 1778-1829) devait, en 1807, revenir le mérite de venir à bout de cette irréductible substance qu'était l'alumine et de ce nouveau substantif, devait tirer le nom primitif d'alumium pour désigner le métal lui-même. H. Davy lui-même substitua, à alumium, le nom aluminum (qui deviendra le mot anglais) et par la suite aluminium (qui deviendra le mot français). Afin d'extraire l'aluminium, il utilisa un creuset de platine relié au pôle positif d'une batterie de 500 éléments ainsi qu'une tige de platine reliée au pôle négatif et plongée dans un mélange d'une partie d'alumine et six parties de potasse. Précisons que ce mélange était maintenu liquide sur un feu de charbon de bois ardent. À la fin de l'essai, il trouva, adhérent à la tige de platine, un film métallique d'aluminium. L'électrolyse primitive de l'aluminium était née.

Par la suite, le développement de l'électrolyse de l'aluminium est étroitement lié aux noms de R. Busen (savant allemand, 1811-1899) et Sainte-Claire Deville (savant français) pour leurs travaux concernant l'électrolyse dans des chlorures. En effet, Henri Sainte-Claire Deville devait explorer les deux voies tracées par ses devanciers : la voie chimique à la suite de H.C. Oersted (savant danois, 1777-1829) et de F. Wöhler (savant allemand, 1800-1882) qui devait le conduire vers des réalisations industrielles certaines; la voie électrolytique, à la suite de Busen, où, faute de moyen pour produire de l'électricité en continu à haute intensité, il ne devait pas dépasser le stade expérimental.

Mentionnons que Paul Héroult (savant français, 1863-1914), à la suite de l'apparition de la dynamo, continuera son œuvre. C'est le 20 mars 1854 que Sainte-Claire Deville présenta pour la première fois une tige d'aluminium massique de pureté assez élevée pour en permettre l'immédiate application dans les domaines auxquels son prix, encore très élevé (comparable à l'or et l'argent), lui permettait d'accéder (œuvres d'arts, bijoux) (figure 2.1). Néanmoins, en ce 20 mars 1854, l'industrie de l'aluminium vit le jour.

Il faudra attendre jusqu'à 1886, année où Paul Héroult (savant français, 1863-1914) et Charles-Martin Hall (savant américain, 1863-1914) déposèrent respectivement leur brevet le 23 avril en France et le 9 juillet aux États-Unis à la suite de leurs travaux parallèles et simultanés, chacun d'eux ignorant ceux de l'autre. Une très délicate question de priorité devait s'ouvrir entre eux, attribuée tantôt à l'un tantôt à l'autre, à tel point que beaucoup d'auteurs ont réglé la question en parlant du procédé Hall-Héroult. Depuis 1886, ce procédé a traversé le temps pour donner le procédé d'électrolyse de l'aluminium tel que nous le connaissons aujourd'hui (figures 2.2 et 2.3).

Figure 2.1: Bijoux et œuvres d'arts faits d'aluminium vers les années 1850

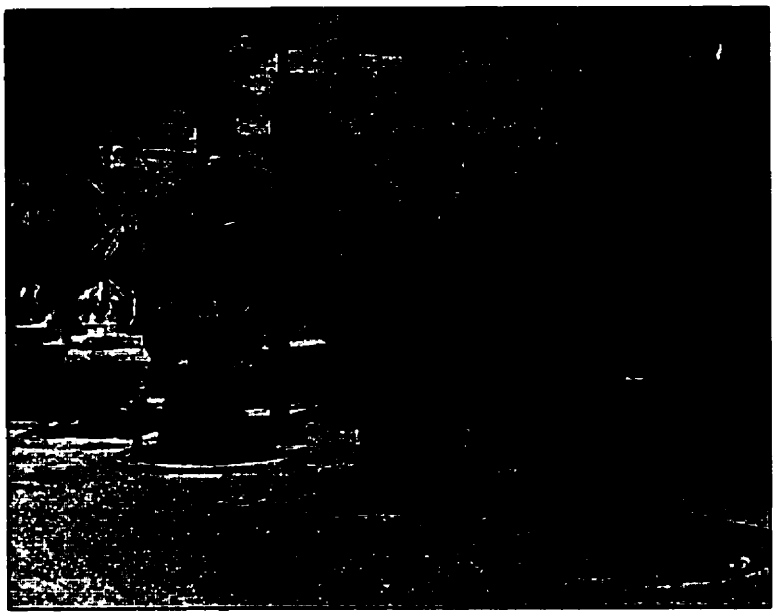


Figure 2.2: Une des toutes première salle d'électrolyse (4000 A et 10 V) lancée par Héroult à l'usine de Froges en France (1889)

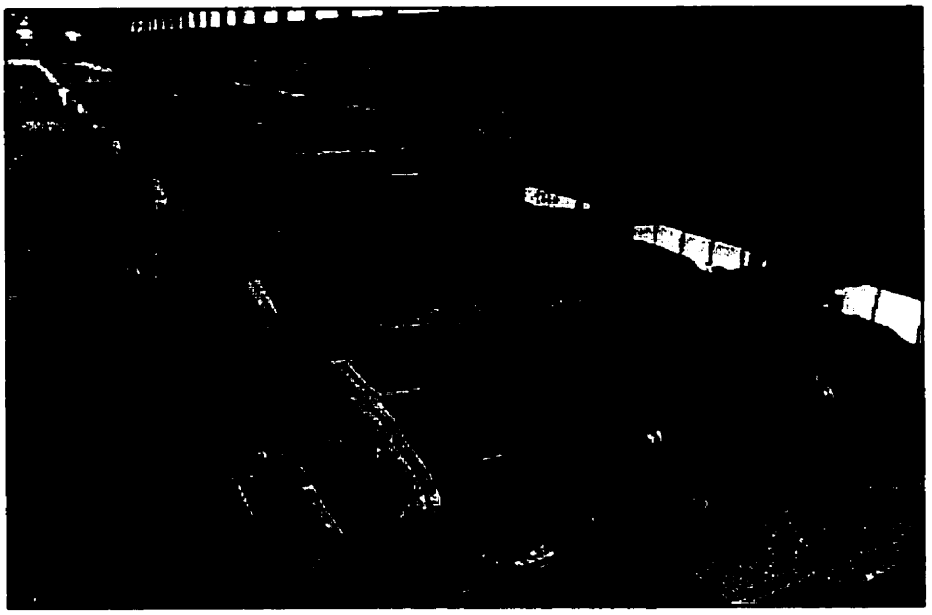


Figure 2.3: Salle de cuves moderne (cellule de 225 kA)

2.2. Procédé d'électrolyse Hall-Héroult

La figure 2.4 montre une vue en coupe d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium utilisant des anodes précuites. L'extérieur d'une cuve d'électrolyse type consiste en une coquille d'acier rectangulaire de 9 à 14 m de longeur, 3 à 4 m de largeur et 1 à 2 m de hauteur. En contact avec la coquille d'acier, on retrouve des isolants et des matériaux céramiques réfractaires. Quant à la charge liquide (bain cryolithique et aluminium), elle sera contenue par un revêtement de carbone. Le courant entre par les tiges reliées aux 18 à 32 anodes précuites (Haupin, 1995). Le bilan thermique de la cuve est ajusté de façon à obtenir une couche solide de bain et d'alumine couvrant le bain électrolytique ainsi que les parois de la cuve jusqu'à une profondeur équivalente à la distance d'immersion de l'anode dans le bain; c'est-à-dire que sous la surface de l'anode, pour un cas idéal, la charge doit être complètement liquide. Cette couche isole électriquement les parois de la cuve empêchant la formation d'aluminium à la surface de la paroi carbonée et, par conséquent, prévient la dégradation des murs via la formation d'Al_4C_3 et leur dissolution subséquente par le bain électrolytique (Ødegard *et al.*, 1987; Sørlie et Øye, 1989-II). La distance entre l'anode et la cathode peut varier de 3 cm à 6 cm selon les usines afin d'éviter les courts-circuits entre l'anode et les vagues de métal (Haupin, 1995; Zhang *et al.*, 1994). L'aluminium est déposé par voie électrochimique à partir de l'alumine dissout dans l'électrolyte; il se dépose par gravité au fond de la cellule et l'oxygène est déchargé à l'anode où il consumera cette dernière (Kisza *et al.*, 1998). L'équation 2.1 donne la réaction de formation de l'aluminium.

$$\boxed{2Al_2O_{3(cryolithe)} + 3C_{(anode)} \xrightarrow{E^{\circ}=-1,2V\ \grave{a}\ 970°C} 4Al_{(liquide)} + 3CO_{2(gaz)}}$$

Équation 2.1

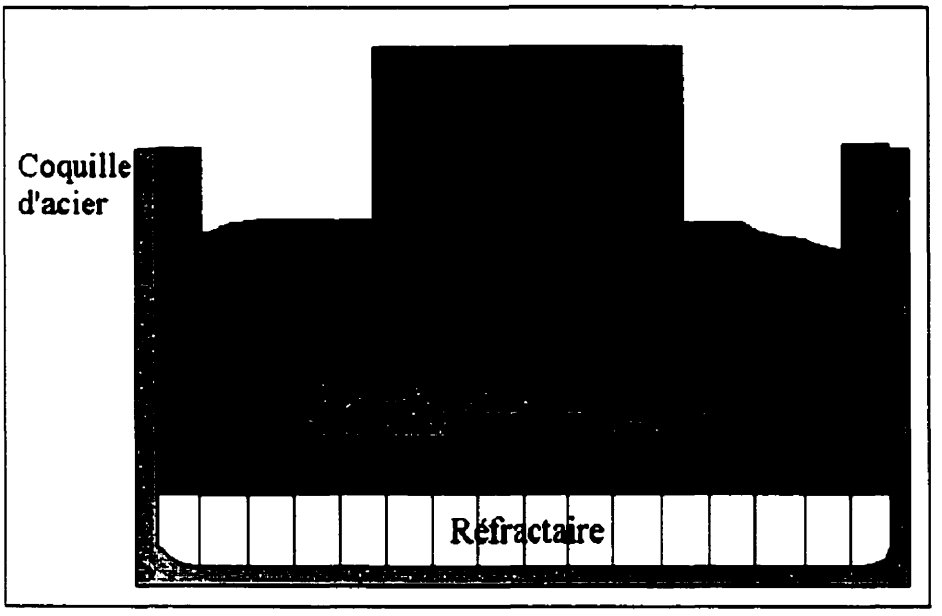


Figure 2.4: Schéma d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium

2.3. Le carbone comme élément

Ayant un numéro atomique Z égal à 6, une masse molaire de 12,01 g, un point de fusion de 3550 °C, un point d'ébullition de 4200 °C, une densité amorphe de 1,88 g/cm^3 (2,25 g/cm^3 pour le graphite et 3,55 g/cm^3 pour le diamant), des états d'oxydation 2, 3 et 4, le carbone se retrouve dans la nature sous forme de carbone 12 (98,892 %), 13 (1,108 %) et une infime quantité de carbone 14 dont la demi-vie de l'isotope est de 5700 ans. Ce dernier permet la fameuse datation au carbone 14 (Mantel, 1979 p.7). Le volume de l'atome de carbone est d'environ 7 nm^3 (Peterson, 1891) et le rayon atomique de l'atome de carbone dans le vide est de 1,1 nm (Thorpe, 1880) comparativement au rayon de l'atome de carbone dans le réseau cristallin du diamant qui est de 0,077 nm (Pease, 1922). Les différentes applications industrielles du carbone ont fait apparaître 4 catégories distinctes d'allotropes, soit le carbone amorphe, le carbone semi-graphitique, le carbone graphitique et le carbone cristallin de type diamant. Ces catégories d'allotropes seront amplement discutées dans ce qui suit.

2.4. Les matières carbonées

Comme nous venons de le mentionner, il y a plusieurs formes de matières carbonées et elles possèdent des propriétés très différentes. C'est pourquoi, nous allons nous concentrer sur celles qui entrent dans la fabrication des anodes et des cathodes; soit le coke, le brai et l'anthracite. Mais avant, nous allons discuter des allotropes du carbone qui retiennent notre attention pour les présents travaux.

2.4.1. Les allotropes du carbone

Après quelques années de travail et 30 tentatives de définitions, c'est en 1982 que le comité international sur la caractérisation du carbone a publié les définitions concernant chaque classe de carbone. Voici les définitions de chaque classe de carbone (International Committee, 1982):

- **Carbone :** Il s'agit de l'élément numéro 6 du tableau périodique ayant une structure électronique de base $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$.
- **Diamant :** Il s'agit d'une forme allotropique de l'élément carbone qui possède une structure cubique (groupe spatial O_h^7-Fd3m) qui est thermodynamiquement stable à une pression de 60 kbar à 300 °K. Il se transforme rapidement en graphite à faible pression et à une température supérieure à 1900 °K. Les liaisons entre les atomes de carbone sont covalentes et les atomes sont hybridés sp^3. Mentionnons qu'il existe une forme hexagonale de diamant, soit la Lonsdaleite.
- **Graphite :** Il s'agit d'une forme allotropique de l'élément carbone composée d'atomes de carbone disposés en hexagones formant des feuillets planaires condensés. Les feuillets sont superposés parallèlement. Il existe deux allotropes différents, tout dépendant de l'ordre d'empilement des atomes; soit hexagonal (α-graphite) et rhomboédrique (β-graphite). Les liens chimiques entre les atomes de carbone d'un même plan sont covalents avec une hybridation sp^2. Les liaisons entre les feuillets sont de faible intensité, soit de type Van Der Waals.

- **α-graphite :** Il s'agit de la forme stable de graphite avec une séquence d'empilement ABAB. Le groupe spatial de cet allotrope est D^4_{6h}-$P6_3/mmc$.
- **β-graphite :** Il s'agit d'une forme métastable de graphite qu'on retrouve dans le graphite naturel. Il s'agit de graphite ayant des défauts d'empilement qui font en sorte que les atomes de carbone ne sont plus alignés selon l'axe C_o; ceci a pour effet de transformer la maille hexagonale en rhomboèdre. Ce type de graphite peut être obtenu artificiellement en déformant le graphite hexagonal. En chauffant le β-graphite, il retrouve sa forme stable.
- **Carbone graphitique :** Il s'agit de toutes les variétés de substances consistantes de l'élément carbone où l'on retrouve l'allotrope graphite. L'emploi de ce terme est justifié dans le cas des substances carbonées où des cristallites de graphite tri-dimensionnelles peuvent être mises en évidence avec une méthode de caractérisation (exemple : diffractomètre).
- **Carbone non graphitique :** Il s'agit de toutes les variétés de substances consistantes de l'élément carbone possédant des feuillets planaires arrangés en hexagones mais où l'on ne retrouve pas d'ordre dans la troisième dimension (axe c). L'emploi de ce terme est justifié dans le cas des substances carbonées où des cristallites de graphite tri-dimensionnelles peuvent être mises en évidence avec une méthode de caractérisation (exemple : diffractomètre).
- **Carbone graphitisable :** Il s'agit de carbone non graphitique à partir duquel il est possible de le convertir en carbone graphitique par un traitement thermique de graphitisation.
- **Carbone graphitisé :** Il s'agit d'un carbone graphitique, plus ou moins cristallin, obtenu à partir d'un carbone non graphitique à la suite d'un traitement thermique de graphitisation.
- **Carbone non graphitisable :** Il s'agit d'un carbone non graphitique qui ne peut être transformé en carbone graphitique par un traitement thermique à une température de 3300 °K sous une pression d'une atmosphère.

- **Carbone amorphe :** Il s'agit de matières carbonées ne possédant pas de cristallite et où il n'y a pas d'ordre à longue distance. Dans ces matériaux, la distance interatomique des liaisons C-C excède d'au moins 5% la distance interatomique du graphite.
- **Graphitisation :** La graphitisation du carbone est un processus de transformation à l'état solide de carbone non graphitique non stable.
- **Traitement de graphitisation :** Il s'agit d'un traitement thermique effectué sur du carbone non graphitique à une température pouvant varier entre 2500 et 3300 °K afin d'obtenir la transformation graphitique.
- **Carbonisation :** Il s'agit d'un procédé par lequel la teneur en carbone d'une matière organique est accrue. Le procédé utilisé est généralement la pyrolyse donnant un résidu de carbone presque pur à une température de 1600 °K.
- **Charbonisation :** Il s'agit d'un phénomène géologique qui s'apparente à la carbonisation mais qui se produit beaucoup plus lentement, à une température plus faible (500 °K) et à une pression élevée. Comme dans le cas de la carbonisation, la matière organique est débarrassée de l'hydrogène mais contrairement à la carbonisation, elle n'est pas complète.
- **Coke :** Il s'agit d'une matière très riche en carbone obtenue après pyrolyse de matières organiques chauffées afin d'obtenir une liquéfaction, complète ou partielle, durant le processus de carbonisation. Le coke est un carbone non graphitique.
- **Carbone solide :** Ce terme couvre toute la gamme des matériaux contenant principalement des atomes de carbone qui possèdent, au moins, des feuillets hexagonaux; c'est-à-dire un ordre cristallin bi-dimensionnel.
- **Graphite naturel :** Il s'agit de graphite peu importe son degré de cristallinité.
- **Graphite synthétique :** Il s'agit de carbone graphitique obtenu par graphitisation.
- **Graphite :** Il s'agit de matériaux de carbone graphitique.
- **Graphites polycristallins :** Il s'agit de matériaux graphitiques possédant des domaines cristallins cohérents de dimensions limitées, indépendamment du degré de cristallinité et d'orientation.

- **Graphite polygranulaire :** Il s'agit d'un matériau graphitique constitué de grains qui peuvent être clairement mis en évidence au microscope optique.
- **Matériau carboné :** Il s'agit d'un matériau non graphitique.
- **Carbone polygranulaire :** Il s'agit d'un matériau carboné constitué de grains qui peuvent être clairement mis en évidence au microscope optique.
- **Carbone monolithique :** Il s'agit d'un matériau carboné où l'on ne retrouve pas de domaine ou joint de grain pouvant être clairement mis en évidence au microscope optique.
- **Carbone vitreux :** Il s'agit de carbone monolithique non graphitisable qui possède un degré élevé d'isotropie, à la fois au niveau structural et des propriétés physiques.
- **Carbone pyrolitique :** Il s'agit de carbone monolithique obtenu par déposition d'hydrocarbures en phase vapeur (1000 à 2100 °K) sur un substrat approprié.
- **Graphite pyrolitique :** Il s'agit de graphite monolithique ayant une forte orientation cristallographique préférentielle de l'axe c par rapport à la surface du substrat.

2.4.2. Le processus de graphitisation du carbone

Lorsqu'on procède à la caractérisation de matières carbonées ayant différentes origines et ayant subi divers traitements thermiques (1000 à 3000 °C), il est possible de faire la distinction, sans ambiguïté, entre deux différentes classes. Par exemple, pour certaines sources de carbone, une cuisson à 2200 °C permet d'obtenir une structure graphitique alors que pour d'autres types de matières carbonées, une cuisson à des températures supérieures à 3000 °C ne permet pas d'obtenir une structure graphitique.

Les matières carbonées solides sont généralement constituées d'atomes de carbone arrangés sous une forme hexagonale dans un même plan et ayant des liaisons covalentes (liaisons de fortes intensités) entre les atomes de carbone situés dans ce même plan. La structure la plus ordonnée sera obtenue lorsque les plaquettes seront de grande dimension et lorsqu'elles seront superposées selon un empilement du type ABABABA tel que proposé par Bernal en 1924 (Mantel, 1979 p.9) et tel qu'illustré à la

figure 2.5 (Grjotheim et Welch, 1988 p.86). De plus, la hauteur de l'empilement est définie par "L_c," la hauteur des cristallites. Par conséquent, plus "L_c" sera grande et plus la longueur des plaquettes sera grande, alors plus la structure de la matière carbonée tendra vers la structure cristalline de type graphitique (figure 2.6) (Grjotheim et Welch, 1988 p.88). C'est en 1890 que Acheson (1896) a démontré que du carbone non graphitique pouvait se graphitiser sous l'effet de la température croissante. Le processus de graphitisation a été investigué et décrit par Franklin (1949; 1950; 1950-II; 1951; 1951-II; 1954) dans une série clé d'articles. Dans ces articles, on y défini le paramètre "p" qui caractérise la proportion de cristallites qui sont désorientées; ce paramètre correspond donc au degré de graphitisation. Par exemple, le graphite naturel de Madagascar possède une valeur de p pratiquement égale à 0 (structure très désordonnée) alors que certains noirs de carbone possèdent une valeur de p égale à 0,75 (se rapprochant de p=1 pour le graphite parfaitement cristallin). Par définition, le carbone amorphe possède une distance interplanaire, selon l'axe c, supérieure à 0,344 nm comparativement à 0,335 nm pour le graphite. La graphitisation du carbone peut être décrite comme une succession d'étapes débutant à la température de calcination du matériau (entre 1000 et 1300 °C) (Mantel, 1979 p.9) et nécessitant une énergie d'activation de 260 kcal/mol (Mizushima, 1962). Ainsi, entre 1500 et 1800 °C, l'hydrogène et le soufre s'évaporent de la résine; ceci s'accompagne d'une augmentation volumique de l'ordre de 0,2 à 0,6 %. À partir de 1800 °C, le processus de graphitisation s'accélère. En effet, on peut constater qu'en fonction de la température, il y a réarrangement de la structure. En fait elle devient plus ordonnée (les plans s'alignent et se joignent); le tout tend vers la structure graphitique (figure 2.6). À 2600 °C, on observe une contraction volumique attribuable au processus de croissance des cristallites qui prédomine à ce stade de la transformation. La hauteur des cristallites passe de 5 à 100 nm alors que la distance interplanaire passe de 0,344 à 0,335 nm. Mentionnons que les plaquettes sont liées entres elles par des liaisons de faible intensité; soit des liaisons de Van Der Waals. La graphitisation du brai et du coke de pétrole est possible par le déplacement graduel des cristallites qui possèdent, préalablement, une pré-orientation;

ils sont donc des carbones non graphitiques. Toutefois, pour certaines matières carbonées (comme le charbon), cette réorganisation n'est pas possible car il y existe une très grande désorientation des plaquettes; il s'agit donc de carbones non graphitisables. De plus, il y a un enchevêtrement complexe entre les cristallites et on note la présence d'une grande quantité de micropores qui rendent difficile le mouvement des cristallites. La figure 2.7 illustre respectivement la structure d'un carbone non graphitique et la structure d'un carbone non graphitisable (Franklin, 1951-II). Soulignons que la présence d'oxygène et de monoxyde de carbone favorise une augmentation du taux de graphitisation. La figure 2.8 montre (Mantel, 1979 p.10) l'évolution de la distance interplanaire, pour différents types de matières carbonées, en fonction de la température et du temps de maintien.

Dans le cas de l'anthracite, il est difficile de le classer dans l'une ou l'autre des deux classes. Il est généralement classé selon les analyses immédiates, c'est-à-dire par rapport à son pourcentage de matières volatiles (% volatile < 8,5 %), selon l'analyse élémentaire (% C > 92,5 %, % H < 4,5 %) et par rapport à ses propriétés optiques (réfringence moyenne R_o > 2,5 %). Ainsi, selon ces paramètres, l'anthracite peut être classé de la façon suivante : semi-anthracite (% volatile = 8 à 14 et % carbone fixe = 86 à 92), anthracite (% volatile = 2 à 8 et % carbone fixe = 92 à 98), métaanthracite ou peranthracite (% volatile < 2 et % carbone fixe > 98) (Blanche *et al.*, 1995; Van Krevelen, 1961). Généralement, l'anthracite est un matériau mésoporeux; c'est-à-dire que son réseau poreux est très fin (diamètre des pores < 20 nm). La présence de ces pores crée un obstacle aux mouvements des cristallites, ils nuisent donc au processus de graphitisation (Franklin, 1951-II). Cependant, Bustin *et al.* (1995) et Blanche *et al.* (1995) ont démontré que si l'anthracite contenait des contraintes résiduelles le long de plans dans les cristallites, ces matériaux peuvent devenir lamellaires et donc graphitisables lors de la carbonisation. Ces contraintes résiduelles ont été développées naturellement par le poids de la croûte terrestre; c'est ce qui caractérise l'anthracite et qui explique le fait qu'il s'agisse d'un carbone graphitisable (Blanche *et al.*, 1995;

Franklin, 1954; Oberlin et Terrière, 1975). Par contre, des études ont démontré que le degré de graphitisation varie beaucoup d'un anthracite à l'autre, c'est-à-dire selon sa provenance. En effet, l'anthracite constitue l'exception à la règle car il contient une grande quantité de micropores. Ainsi, l'anthracite calciné à des températures variant entre 1000 et 2000 °C montre une structure qui ressemble au carbone non graphitisable. Cependant, si on le calcine à une température supérieure à 2500 °C, la structure obtenue, dans certain cas, est plus près du graphite que tout autre carbone graphitisable (Franklin, 1951-II).

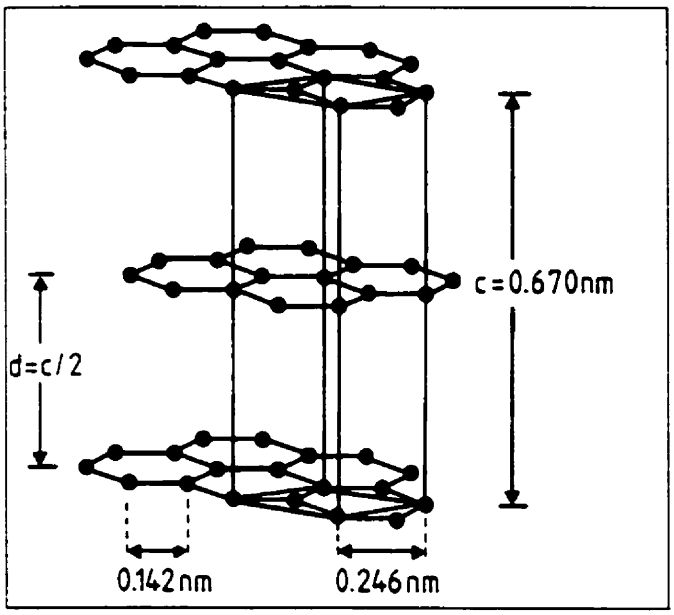


Figure 2.5: Structure cristalline du graphite (Grjotheim et Welch, 1988 p.86)

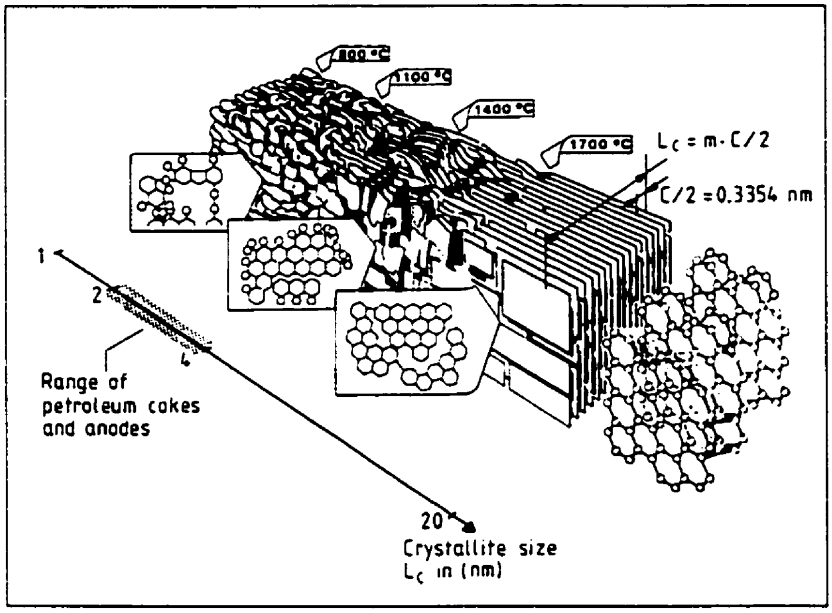


Figure 2.6: Processus de graphitisation (Grjotheim et Welch, 1988 p.88)

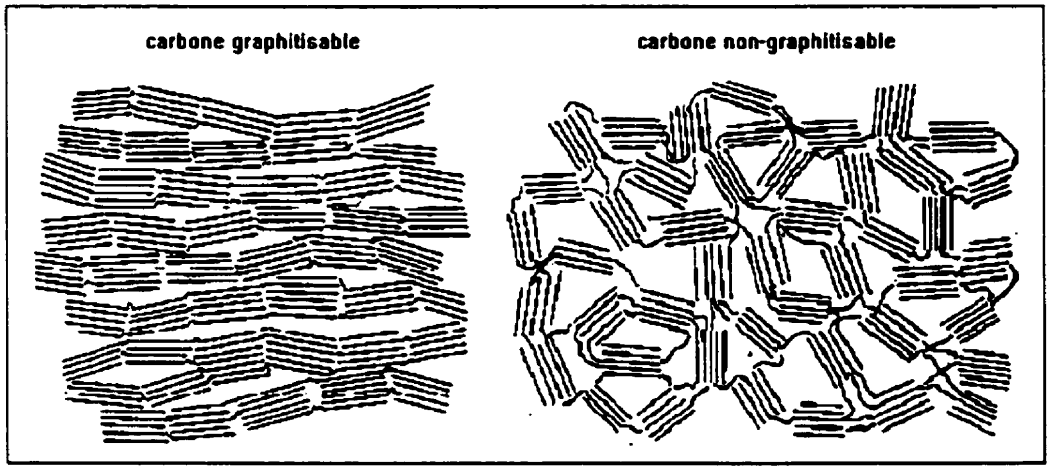


Figure 2.7: Schématisation du carbone graphitisable et du carbone non graphitisable (Franklin, 1951-II)

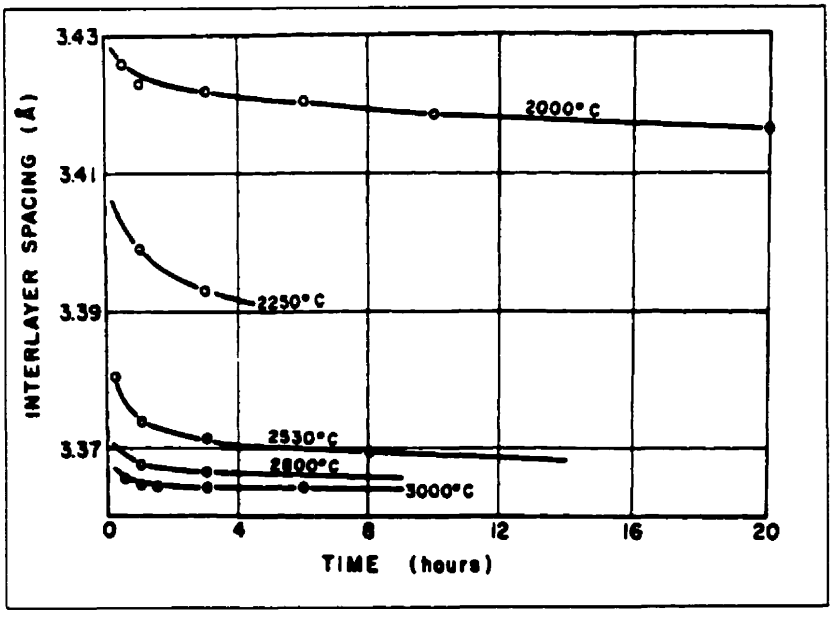


Figure 2.8: Évolution de l'espace interplanaire en fonction de la température pour différents carbones (Mantel, 1979 p.10)

2.4.3. Degré de cristallinité du carbone solide

Le degré de cristallisation est un paramètre important dans le choix des carbones solides utilisés dans l'industrie de l'aluminium car il influe directement, à la fois, sur les propriétés physiques et la stabilité chimique des ces matériaux. Les travaux de Aune (1992), Bailar *et al.* (1968) et Franklin (1951-II), ont tous conduit à des méthodes de caractérisation qui ont, par la suite, été normalisées par le Comité ASTM D-2 "Produits pétroliers et lubrifiants". Le premier de ces paramètres est le degré de graphitisation "g". Franklin (1951) a démontré que, dans le carbone amorphe, l'espace interplanaire selon l'axe c est toujours égal à 0,344 nm alors que, dans le carbone graphitique, cet espace est de 0,335 nm. Ceci a permis de définir le paramètre "g" donné à l'équation 2.2 (Maire et Mering, 1970) où d_{002} (l'espace entre les plans basaltiques) est mesuré à l'aide du spectre de diffraction provenant du diffractomètre ou du cliché de diffraction provenant du microscope électronique à transmission. Ainsi, le graphite aura un indice se rapprochant de 1 alors que le carbone amorphe aura un indice qui tendra vers 0. Une autre mesure du degré de perfection cristalline du carbone solide est la taille ou la

hauteur "L_c" des cristallites qui sont composées d'empilements parallèles de nombreux feuillets hexagonaux de carbone. L'équation 2.3 (ASTM Committee, 1988) donne la taille des cristallites qui est dérivée de la loi de la réflexion constructive de Bragg. Comme on peut le remarquer sur la figure 2.9, plus le pic associé à la réflexion des plans (0002) sera large, plus $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$ sera grand et, par conséquent, plus la valeur "L_c" sera petite. Au contraire, si le pic est étroit, alors la valeur de "L_c" sera grande; par conséquent les cristallites auront une plus grande hauteur.

$$g = \frac{0{,}344 - d_{002}}{0{,}0086}$$

Équation 2.2: Degré de cristallinité (Maire et Mering, 1970)

$$\Delta\rho o = \frac{2}{\lambda} * (\sin\theta_1 - \sin\theta_2)$$

$$L_c(\mathrm{A}^{\circ}) = \frac{0{,}89}{\Delta\rho o}$$

Équation 2.3: Hauteur des cristallites en Angströms (ASTM Committee, 1988)

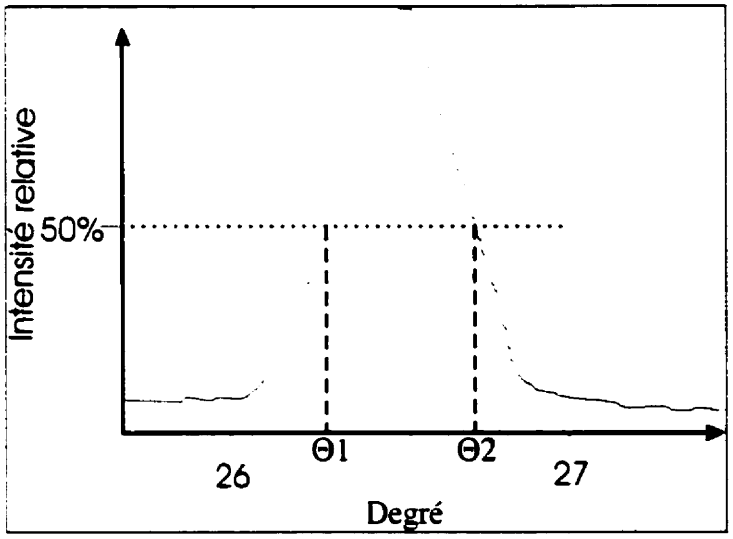


Figure 2.9: Calcul de la largeur du pic (0002)

2.4.4. Variation des propriétés physiques du graphite

2.4.4.1. Propriétés mécaniques et coefficient de dilatation thermique

La figure 2.10 (Mantel, 1979 p.11) montre l'évolution des propriétés mécaniques (flexion et compression) ainsi que le coefficient de dilatation thermique. Comme nous pouvons le constater, les propriétés sont plus ou moins constantes jusqu'à une température de 2600 °C. À cette dernière température, correspond l'augmentation de la hauteur des cristallites et, par conséquent, la disparition des zones amorphes enchevêtrées responsables des propriétés plus élevées. Avec la disparition progressive de ces zones amorphes, correspond une chute des propriétés mécaniques. Soulignons que le graphite a un module d'Young variant entre 4,6 et 9,8 GPa. La figure 2.11 montre l'aspect général de la courbe de traction pour une tige de graphite dense (Mantel, 1979 p.37).

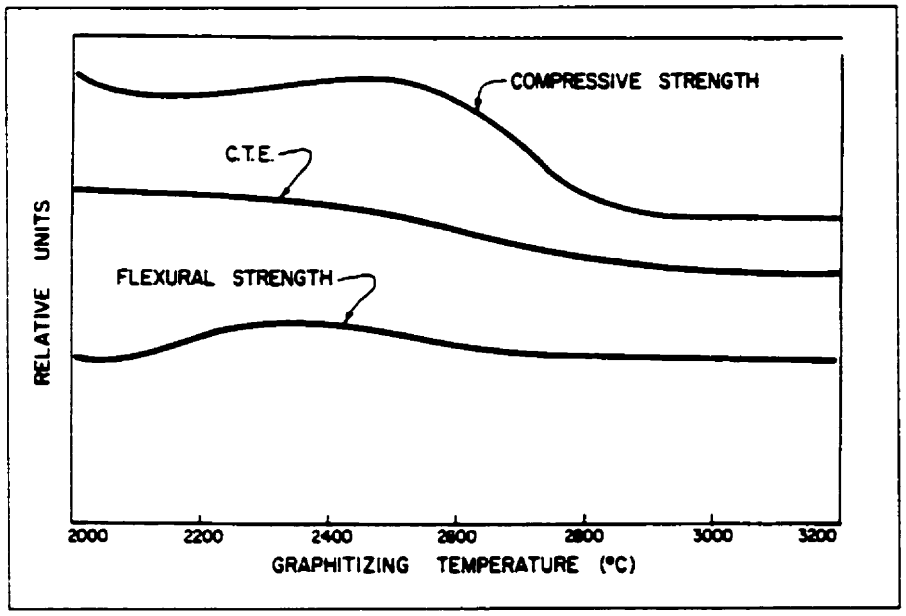


Figure 2.10: Propriétés mécaniques du carbone (résistance en compression et en flexion ainsi que le coefficient de dilatation thermique) en fonction de la température de cuisson (Mantel, 1979 p.11)

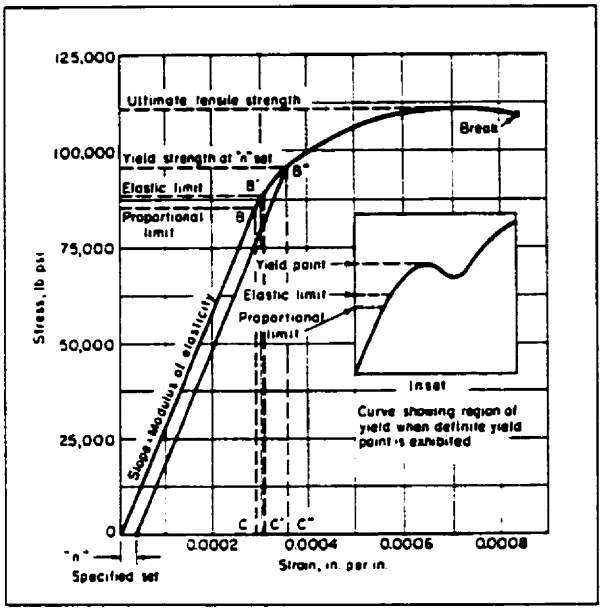


Figure 2.11: Courbe de traction d'un barreau de graphite (Mantel, 1979 p. 37)

2.4.4.2. Résistivité électrique et conductivité thermique

La figure 2.12 (Mantel, 1979 p.34) montre la variation de la résistivité électrique en fonction de la température. Comme on devait s'y attendre, le graphite permet un meilleur passage des électrons que le carbone amorphe. Dans un même plan, les atomes de carbone, hybridés sp^2, forment chacun trois liaisons σ formant un hexagone entres eux. L'orbitale p^2 restante se replie sur elle-même pour former une liaison π; ceci donne naissance à des électrons délocalisés qui peuvent se déplacer plus facilement et participer à la conduction électrique. En fait, la modification des orbitales par la présence des orbitales π modifie le niveau de Fermi (E_F); ce qui diminue la largeur de la bande interdite (E_g) entre la bande de valence et la bande de conduction (Mantel, 1979). La conductibilité électrique du graphite à 20 °C est d'environ $4{,}5 \times 10^{-3}$ Ω*pouce (Mantel, 1979). La figure 2.13 (Mantel, 1979 p.35) nous montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température. La conductivité à 360 °C (80 % de la conductivité à 20 °C) est d'environ 1,41 cal.*cm/s*cm^2*°C.

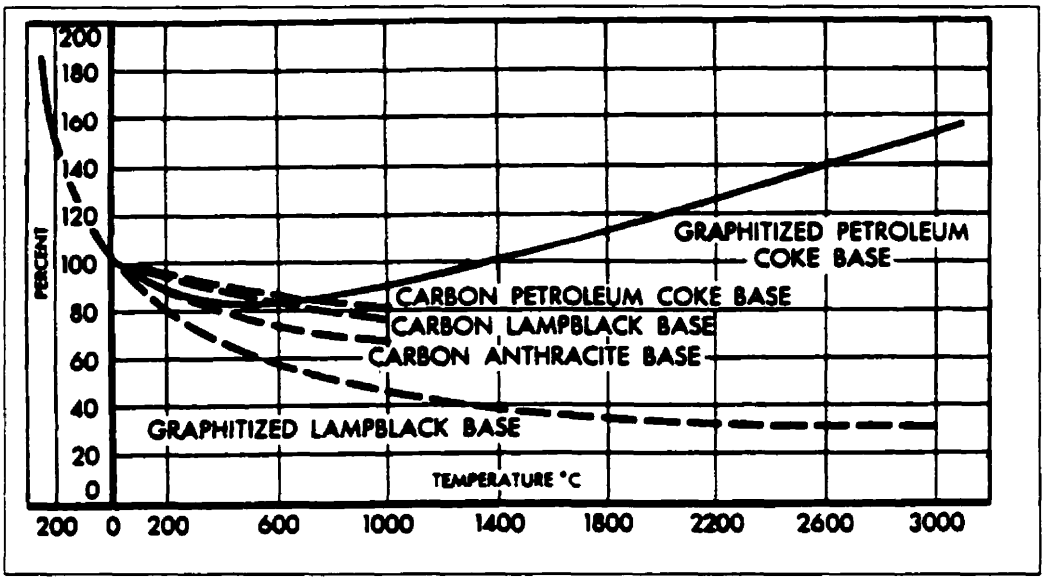


Figure 2.12: Conductivité électrique (% par rapport à la conductivité à 20 °C) en fonction de la température de cuisson (Mantel, 1979 p.34)

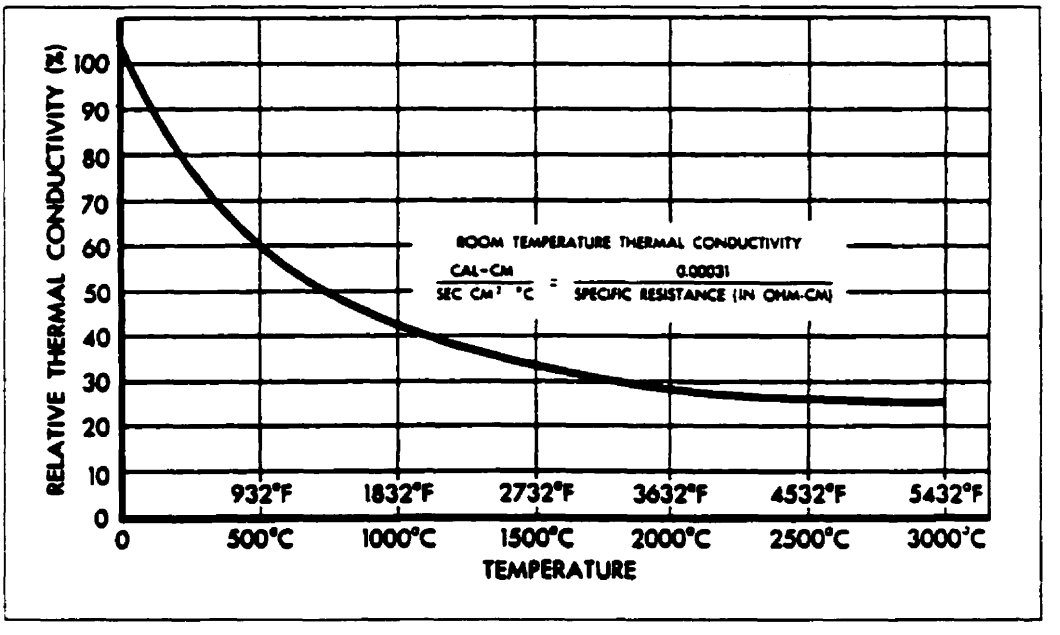


Figure 2.13: Conductivité thermique relative (par rapport à 20 °C) en fonction de la température de cuisson (Mantel, 1979 p.35)

2.4.4.3. Température de fusion, densité et dureté du graphite

Selon Noda et Matsuoka (1961) la température de fusion du graphite est de 4020 ± 50 °K à une pression de 100 atmosphères d'argon. La densité du graphite monocristallin est de 2,25 g/cm^3 comparativement à environ 1,95 pour l'anthracite électrocalciné. Quant à la dureté, le graphite et le talc se retrouvent au bas de l'échelle de Von Moh; soit à la position 1 comparativement à l'alumine et au diamant qui occupent les niveaux 9 et 10 respectivement.

2.5. Les sources de matières carbonées[2]

Dans cette section, nous allons discuter des matières premières qui sont utilisées dans la fabrication des anodes et des cathodes nécessaires à l'industrie de l'aluminium. Ainsi, nous allons aborder des sujets tels que les sources possibles des matières carbonées et les différents procédés pour en arriver à des matériaux qui répondent aux critères utiles à l'industrie de l'aluminium.

2.5.1. Le coke de pétrole[3]

Berry et Edgeworth-Jonhstone (1944) (Source : Mantel, 1979 p.143) ont défini le coke comme étant composé de cristallites plus ou moins parallèles baignant dans une matrice de composés aromatiques à base de carbone obtenu après pyrolyse. Il existe principalement trois types de coke : le coke métallurgique obtenu à la suite de la distillation du charbon sans air, le coke de goudron obtenu après distillation du goudron qui donne un coke faible en cendre et le coke de pétrole résultant de la distillation d'huiles provenant de la distillation du pétrole. Mentionnons qu'à l'époque, le coke de pétrole était considéré comme un sous produit sans valeur économique dont on disposait en le brûlant à l'air. C'est le coke de pétrole qui sera privilégié comme matière première entrant dans la fabrication des anodes (Lavigne et Castonguay, 1993). Ce choix est

---

[2] Dans cette section, sauf références à l'appui, l'information provient des volumes suivants : Grjotheim et Welch (1988): Aluminium Smelter Technology) et Mantel (1979): Carbon and Graphite Handbook)

[3] Grjotheim et Welch (1988). pp.102-104 et Mantel (1979). pp.143-161.

justifié par le fait que le coke de pétrole contient peu de cendres et une proportion élevée de carbone fixe; ceci en fait une des plus pures forme de carbone disponible en grande quantité sur le marché (Mantel, 1979 p.147). Les cendres retrouvées dans le coke de pétrole proviennent généralement de fins grains de sable présents dans le pétrole brut et qui se retrouvent dans les huiles. Ainsi, à partir des résidus lourds provenant de la distillation du pétrole brut (les huiles), il est possible de produire différents types de coke qui pourront entrer dans la fabrication des anodes. Les différents procédés impliquent toujours la pyrolyse qui se définit, dans un premier temps, par la décomposition (craquage) d'hydrocarbures, de fort poids moléculaire, en molécules plus simples (figure 2.14) (Mantel, 1979 p.145). Simultanément, lors de la décomposition, il y a, à la fois, polymérisation de petits fragments de molécules en molécules plus grosses et réarrangement de ces dernières, c'est-à-dire formation de cristallites. Par conséquent, le coke est un carbone non graphitique. Soulignons que le degré de décomposition et de polymérisation est fonction de la température.

Il y a principalement deux types de coke qui sont identifiés par leur procédé de fabrication propre. Ainsi, on peut faire la distinction entre le « delayed coke » et le « fluid coke » (Grjotheim et Welch, 1988 p.102; Mantel, 1979 p.148); le premier étant plus anisotrope que le second. En général, l'industrie de l'aluminium emploie le « delayed coke » pour la fabrication des anodes car il confère des propriétés physiques et mécaniques plus homogènes à ces dernières. Avant d'aborder plus en détail le procédé « delayed coking », mentionnons seulement que le procédé « fluid coking » a été mis au point par "Esso Research and Engineering Co." et qu'il implique la décomposition des huiles à l'aide d'un lit fluidisé de coke solide dans lequel du gaz circule en sens inverse des huiles. Les conditions d'opération sont : une température de 950 à 1050 °F dans la colonne, un lit fluidisé chauffé à une température variant entre 1100 et 1200 °F et une charge entrante préchauffée à une température de 600 °F.

Quant au procédé de fabrication nommé « delayed coking », il consiste à surchauffer, sous pression, les résidus lourds de pétrole à une température d'environ 550 °C. Ensuite, le liquide est introduit dans le réacteur de cokéfaction. Le réacteur est typiquement un cylindre d'acier, dont les parois sont isolées par des réfractaires, ayant une hauteur de 20 à 30 mètres et un diamètre d'environ 6 mètres. Les réacteurs fonctionnent généralement en paire car chaque cylindre est soumis à un cycle de 48 heures, c'est-à-dire que pendant qu'un des deux cylindres est en cokéfaction, pour une durée de 24 heures, l'autre est en refroidissement et, par la suite, sera vidé de sa charge dans une période de 24 heures. Une fois l'huile préchauffée à l'intérieur du réacteur, la décomposition se produit à une pression de 400 kPa, à une température variant entre 450 et 500 °C et ce, pour une durée de 16 à 24 heures. La figure 2.15 (Sheralyn *et al.*, 1993) illustre ce qui se produit dans un réacteur de cokéfaction tout au long du processus de cokéfaction. Une fois que le réacteur est presque plein, le coke vert est recueilli. Le fond du réacteur est ouvert et, avec l'aide d'un marteau pneumatique et de jet d'eau supersonique, le coke vert tombe dans un réservoir situé sous le réacteur où l'on procédera à la séparation du mélange eau-coke vert. Ajoutons que la masse de coke vert recueilli représente environ 1% de la masse totale d'huile injectée dans le réacteur. Le coke vert ne peut être utilisé immédiatement dans la fabrication des anodes car il contient beaucoup trop de volatiles (5-15 % poids) qui entraîneraient des dégagements d'hydrocarbures lors de la cuisson des anodes. Par conséquent, le coke vert est calciné dans un four rotatif à une température variant entre 1250 et 1350 °C. Cette calcination augmente le ratio carbone sur hydrogène (baisse de la teneur en volatiles : 5-15 % à < 0,2 et le ratio C/H passe de 20 à 1000+) et en soufre (Garbarno et Tonti, 1993); ceci minimisera le rétrécissement des anodes en opération, augmentera la résistance mécanique des agrégats, modifiera la structure du réseau poreux, augmentera la conductivité thermique et augmentera, de façon significative, la taille des cristallites (L_c). La figure 2.16 montre la variation des différentes propriétés du coke lors de la calcination (données extraites de Allaire (1995)).

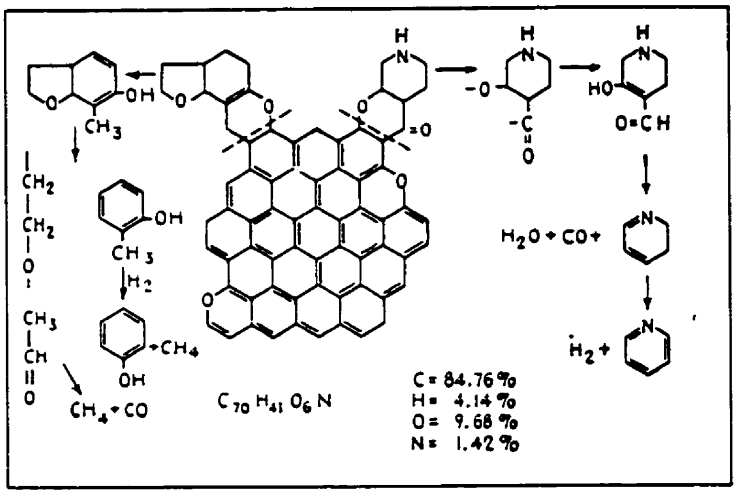


Figure 2.14: Illustration du craquage d'hydrocarbures (Mantel, 1979 p.145)

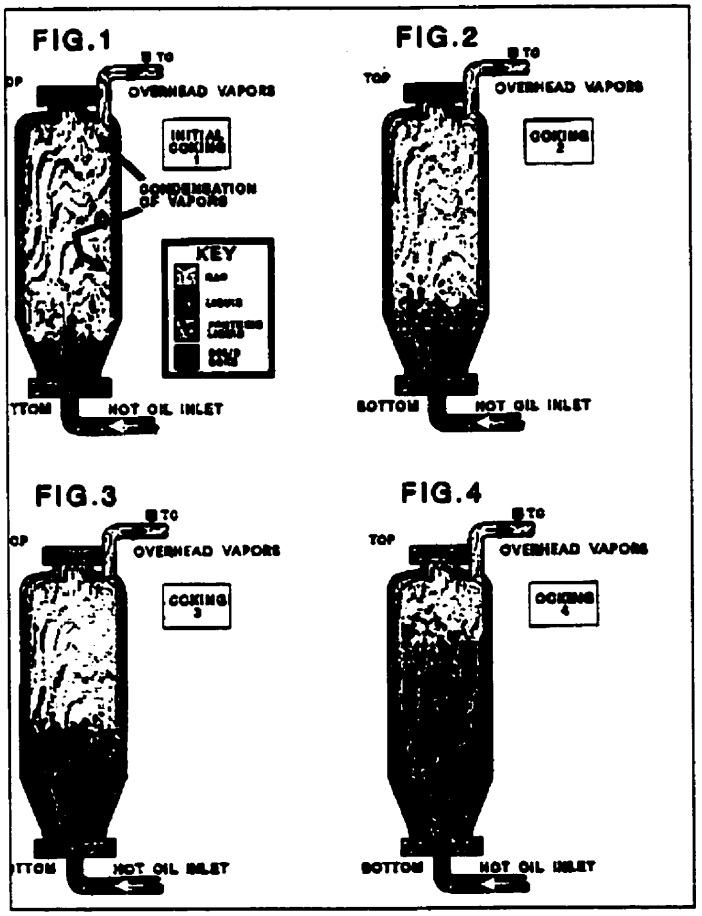


Figure 2.15: Processus de cokéfaction (Sheralyn *et al.*, 1993)

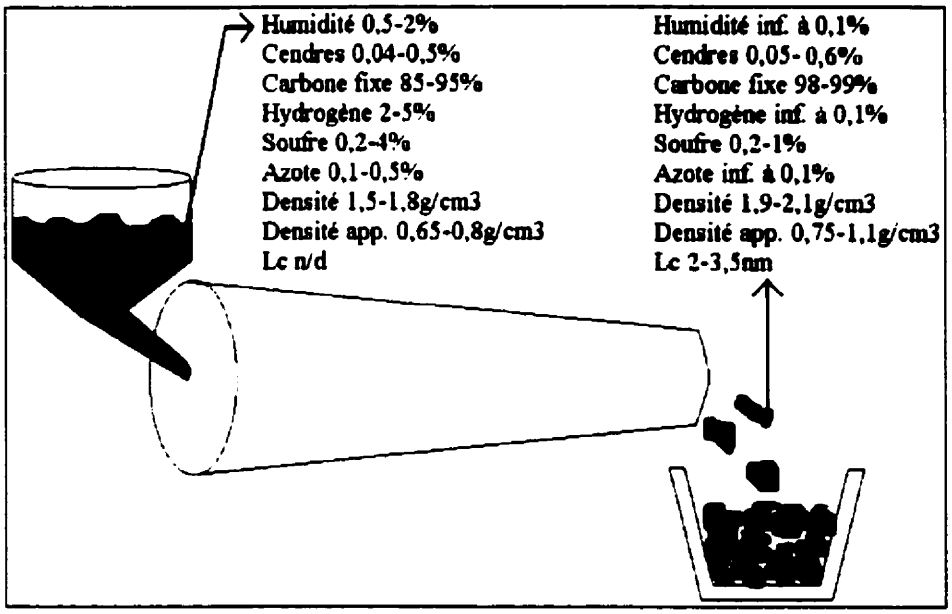


Figure 2.16: Comparaison des propriétés entre le coke vert et le coke calciné (Allaire, 1995)

Mentionnons qu'il existe, dans le coke vert, des variations de microstructure. En effet, cette variation microstructurale est fonction de la taille (surtout de la hauteur) du réacteur de cokéfaction. Ainsi, dans le haut du réacteur, on pourra observer la formation de coke « pop-corn » due au passage des gaz (volatiles) et des résidus pétroliers qui se fraient un chemin au travers du coke (Sheralyn *et al.*, 1993). À cause de sa porosité ouverte relativement élevée, ce type de coke n'est pas désirable car il augmente la quantité de liant (du brai) nécessaire lors de la fabrication des anodes (Allaire, 1995). De plus, la grande porosité du coke « pop-corn » favorise la réaction de formation du CO à partir du CO_2; ceci favorise une augmentation de la consommation anodique (Allaire, 1995).

Le coke en chevrotine est un autre type de coke non désirable qui peut être observé si le pourcentage de cendre est élevé. En effet, lors de la cokéfaction, il peut y avoir germination autour des impuretés non-organiques; ceci donne naissance à un coke relativement très dur et très dense. Ce dernier sera donc plus difficile à broyer. Ceci

amènera un excès de particules ayant une taille variant entre 2 et 4 mm; la densité finale de l'anode sera donc affectée en raison d'une granulométrie déficiente. De plus, les anodes fabriquées avec une trop grande quantité de coke en chevrotine sont plus sensibles aux chocs thermiques car ce type de coke est relativement très dense (Grjotheim et Welch, 1988 p.103). Un autre type de coke qu'on retrouve dans le réacteur est le coke isotrope ou stratifié. Ce dernier s'apparente au coke en chevrotine et, par conséquent, il est indésirable dans les anodes (Allaire, 1995).

Le type de coke qu'on recherche pour la fabrication des anodes est le coke en éponge. En effet, ce dernier possède les propriétés recherchées qui feront subséquemment une anode de qualité. En fait, il possède une densité intermédiaire (0,8 à 0,9 g/cm^3); ceci le rend relativement résistant aux chocs thermiques tout en ne diminuant pas trop sa conductivité électrique. De plus, ce type de coke possède une quantité et une taille de pores qui permettent la pénétration du brai assurant ainsi des propriétés mécaniques relativement bonnes après cuisson de l'anode et, tout ceci, en minimisant la quantité de liant nécessaire (Allaire, 1995). La figure 2.17 montre un agrégat de coke en éponge imprégné de carbone liant (du brai) (Mirtchi, 1993).

Figure 2.17: Pénétration du brai dans un agrégat de coke après cuisson à 300 °C (Mirtchi, 1993)

2.5.2. Le carbone liant

Les carbones liants sont divisés en trois principales catégories en tenant compte de l'aspect général du carbone liant à 20 °C. Ainsi, il y a les liants liquides (les goudrons), les liants semi-solides (brai électrolytique) et les liants solides (brais goudronnés de pétrole ou de charbon). Le tableau 2.1 (Mantel, 1979 p.233) donne l'analyse chimique et les principales propriétés des différentes classes de carbones liants. Étant donné que les carbones liants sont utilisés pour lier ensemble les différents agrégats des anodes et des cathodes, il est donc important que les changements de volume et les dégagements gazeux qui se produiront durant la cuisson de l'électrode soit minimaux. Par conséquent, le carbone liant doit avoir la valeur de cokéfaction la plus élevée possible; en d'autres mots, celui qui contient le moins de matières volatiles donnera une électrode de meilleure qualité après cuisson. Il y a principalement deux sources de liants qui sont utilisées dans l'industrie de l'aluminium; soit le brai provenant du goudron de pétrole et le brai provenant du goudron de charbon. Cependant, le brai provenant du goudron de charbon est généralement favorisé à cause de sa haute valeur de cokéfaction et sa plus haute teneur en carbone libre (Grjotheim et Welch, 1988 p.104; Hildebrendt et Jones, 1975; Mantel, 1979 p.232).

Donc, le goudron de charbon est la matière première dans le procédé d'obtention du brai goudronné de charbon. Ce goudron consiste en un mélange, noir et très visqueux, d'hydrocarbures et de carbone libre ou élémentaire s'y retrouvant en très faible quantité. De plus, la chimie du goudron varie beaucoup selon le procédé de distillation qui a été utilisé pour son élaboration. Il existe deux principaux procédés de fabrication du goudron à partir du charbon (Mantel, 1979 p.233). Ces derniers sont : le "retort-gas tar" qui est récupéré comme produit de condensation dans les épurateurs hydrauliques ou condenseurs des manufactures produisant des gaz destinés à l'éclairage (contient 20 à 40 % poids de carbone libre et donne 50 à 75 % de brai après distillation) et le "oven-gas tar" qui est obtenu par la distillation des résidus des cokeries (contient 12 à 20 % poids de carbone libre).

Le brai obtenu peut être classifié selon 3 différentes catégories, soit les brais mous, les brais intermédiaires et les brais durs. En fait, il s'agit d'une classification arbitraire qui tient compte de la température de ramollissement du matériau. Les brais mous fondent dans un intervalle de température de 50 à 70 °C, alors que les brais intermédiaires forment la deuxième classe pour lesquels la température de fusion se situe entre 70 et 90 °C. Pour ce qui est des brais durs, leur température de fusion se situe entre 90 et 140 °C (Mantel, 1979 p.234). Il existe trois procédés afin d'obtenir le carbone liant ayant les propriétés souhaitées (Mantel, 1979 p.234). On peut distiller le goudron afin d'obtenir un brai dur (température de fusion autour de 150 °C) pour ensuite le couper avec des distillats de goudron dans le but d'abaisser la température de fusion à la température désirée. Une autre procédure consiste à distiller le goudron sous vide tout en contrôlant sa température de fusion (méthode plus directe). La dernière procédure consiste à distiller le goudron sous un feu ardent dans un four horizontal tout en laissant s'échapper les distillats. Le poids de brai obtenu à la fin de la distillation correspond environ au 2/3 de la charge initiale.

Tableau 2. 1 : Propriétés générales de différents carbones liants (Mantel, 1979 p.233)

Material	Melting point, °C	Viscosity (Mac-Michael) (seconds/100 rpm)	Free carbon, %	Coking value, %	Softening point, °C
Coal tar	Liquid	3-15	7-25	10-30	
Retort-gas tar	Liquid	5-30	20-40	40-65	
Oven-gas tar	Liquid	3-15	12-20	15-30	
Water-gas tar	Liquid	3-8	2-5	10-20	
Pintsch or oil-gas tar	Liquid		25-30	25-35	
Electrolytic pitch	Semi-solid	3-25	15-25	20-35	20
Pitch:					
Soft	50-70	3-35	15-25	20-35	35-60
Medium	70-90	15-40	25-35	30-40	50-80
Hard	90-140	20-250	30-50	35-55	80-115

2.5.2.1. Pourcentage de cokéfaction

Il existe plusieurs procédures pour mesurer le pourcentage de cokéfaction (Barett, 1950; Charette et Bischofberger, 1955; Mantel, 1979 p. 235; Méthode ASTM D-189-88, 1994). Cependant, peu importe la méthode, un pourcentage élevé de cokéfaction implique généralement une proportion plus élevée de carbone fixe dans le brai. En résumé, le test consiste à prendre une certaine quantité de brai, dont on connaît la masse initiale, et de le chauffer graduellement. De cette façon, on peut observer le dégagement d'hydrocarbures (perte en carbone) dans l'intervalle de température de 300 à 500 °C. Au-delà de 500 °C, le brai commence à devenir plus rigide pour devenir graduellement un carbone non graphitique à une température de 1300 °C. Après l'essai, on mesure le poids final du brai cokéfié et on établit un pourcentage par rapport au poids initial; il s'agit du pourcentage de cokéfaction. Typiquement, lors de la cuisson des électrodes, le brai a une valeur de cokéfaction de 65 %.

2.5.2.2. Les insolubles et les solubles

Le brai peut être fractionné en portions de matières carbonées non liantes et en portions de matières carbonées fusibles procurant des propriétés liantes lors de la solidification du brai durant le cycle thermique subi par les électrodes en cuisant. Le carbone libre ou élémentaire est insoluble dans le benzène ou le toluène. Ainsi, le pourcentage de carbone libre est déterminé en dissolvant le brai dans le benzène ou le toluène chaud sous des conditions spécifiques (Mantell, 1979). La masse perdue par l'échantillon initial peut être ramenée en pourcentage et la différence constitue l'insoluble dans le benzène. Ce carbone libre se retrouve sous forme de groupements composés d'un noyau de haute masse moléculaire entouré de noyaux de faible masse moléculaire; ces groupements sont de taille colloïdale (< 1 μm).

Le carbone libre peut à son tour être fractionné en deux principaux constituants, soit la portion insoluble dans la pyridine ou dans la quinoline qui constitue le carbone libre colloïdal, et la partie soluble dans la pyridine (ou soluble dans la quinoline) qui constitue

la portion de carbone ayant des propriétés liantes lors de la solidification du brai. La portion de carbone aux propriétés liantes est composée d'hydrocarbures aromatiques et est appelée mésophase où résine-β. Mentionnons que dans le brai, il y a aussi une faible quantité de résine-γ qui est soluble dans le toluène ou le benzène mais non soluble dans les pétroles légers. La résine-γ participe au renforcement de l'adhésion durant la solidification du brai. La figure 2.18 (Romovacek et Plantz, 1985) montre une micrographie de la mésophase, portion insoluble dans la quinoline. La figure 2.19 (données extraites de Grjotheim et Welch, 1988 tableau 4.2) montre l'aspect du brai et donne quelques propriétés intéressantes de ce dernier.

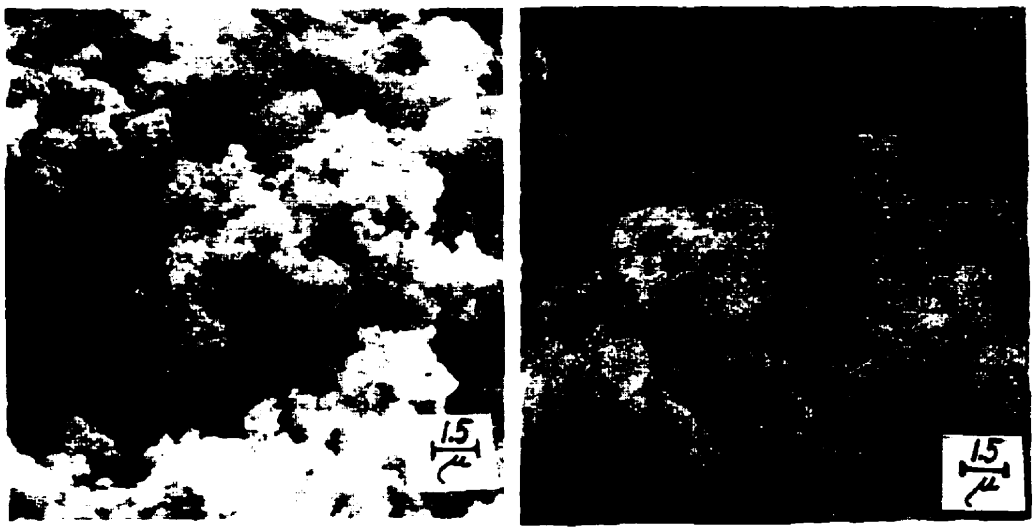
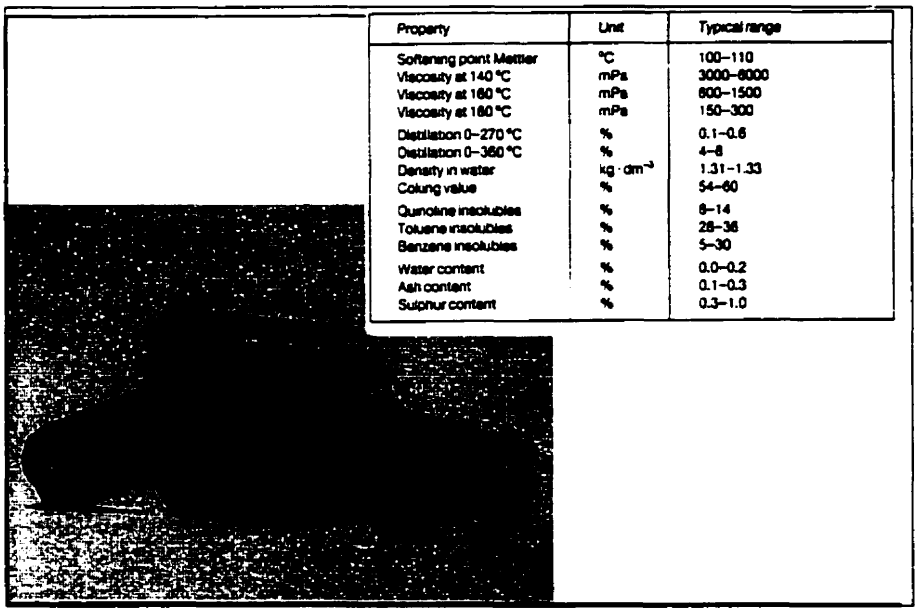


Figure 2.18: Micrographies montrant la mésophase (Romovacek et Plantz, 1985)



Property	Unit	Typical range
Softening point Mettler	°C	100–110
Viscosity at 140 °C	mPs	3000–6000
Viscosity at 160 °C	mPs	800–1500
Viscosity at 180 °C	mPs	150–300
Distillation 0–270 °C	%	0.1–0.6
Distillation 0–360 °C	%	4–8
Density in water	$kg \cdot dm^{-3}$	1.31–1.33
Coking value	%	54–60
Quinoline insolubles	%	8–14
Toluene insolubles	%	28–36
Benzene insolubles	%	5–30
Water content	%	0.0–0.2
Ash content	%	0.1–0.3
Sulphur content	%	0.3–1.0

Figure 2.19: Brai tel qu'utilisé dans la fabrication des anodes et des cathodes (données extraites de Grjotheim et Welch, 1988 tableau 4.2)

2.5.3. L'anthracite

L'anthracite est une forme de charbon, généralement extrait de mines à ciel ouvert, qui contient une grande quantité de carbone fixe (pourcentage de cokéfaction très élevé) et une teneur en hydrocarbures volatiles relativement faible. Les cendres, matières non combustibles, sont généralement composées de sable, d'argile et de boue (Mantel, 1979 p.251). La teneur moyenne de l'anthracite en cendres est 2 % poids, dont 35 % est de la silice (SiO_2). Mentionnons que 2 % poids de cendre est très élevé pour l'industrie de l'aluminium. Le tableau 2.2 (Mantel, 1979 p.255) donne l'analyse chimique de deux types d'anthracite avant et après traitement. Ainsi, l'anthracite dont la teneur en cendres est trop élevée doit être purifié (digéré) dans une solution caustique (NaOH); ceci en augmente le coût. C'est généralement le cas de l'anthracite en provenance d'Europe alors que l'anthracite provenant des États-Unis se caractérise par une teneur relativement faible en cendres, il n'est donc pas nécessaire de le purifier.

Au tout début de ses recherches, Héroult (France) utilisait des électrodes d'anthracite non calciné. Ce n'est qu'en 1909, à la "Electrometallurgical Company" (Welland, Ontario) que, pour la première fois, on produisit de l'anthracite électrocalciné. Tel qu'il est extrait, l'anthracite ne peut être utilisé pour la fabrication des cathodes. Il y a principalement deux raisons, dans le cas de l'industrie de l'aluminium, pour calciner l'anthracite. La première est la suivante : en raison de sa teneur encore trop élevée en hydrocarbures volatiles (8 % - 14 %), il y aurait un dégagement gazeux et un changement de volume trop important (apparition de porosité dans les agrégats; ceci implique donc une chute de la masse volumique) lors de la cuisson des cathodes; la seconde raison est que l'anthracite vert n'offre pas une très bonne conductibilité électrique. Pour cela, il faut donc calciner l'anthracite.

En fait, il existe deux procédés possibles pour la calcination de l'anthracite. Il s'agit de la calcination au gaz dans un four rotatif (GCA : « gas-calcined anthracite ») et de la calcination dans un haut fourneau à arc (ECA : « electrically-calcined anthracite »). Il est généralement reconnu que l'anthracite calciné dans un four électrique offre de meilleures propriétés car la température se situe entre 1600 et 2000 °C comparativement à la calcination au gaz qui se fait entre 1200 et 1500 °C (Grjotheim et Welch, 1988 p.131; Mantel, 1979 p.256). Ainsi, des températures plus élevées permettront une meilleure décomposition des volatiles et un taux de graphitisation accru; ceci peut faire chuter de moitié la résistivité électrique (par exemple : 0,08 Ω*cm pour $T_{calcination}$ = 1200 °C et 0,04 Ω*cm pour $T_{calcination}$ = 2000 °C). Mais, la calcination au four à arc donne un produit de qualité non-homogène; cette inhomogénéité est attribuable au gradient de température dans le four à arc électrique. En effet, les parois du four sont à une température d'environ 1200 °C tandis que dans la région près de l'électrode la température peut atteindre 2500 °C. La figure 2.20 (Mantel, 1979 p.256) montre un four à arc électrique utilisé pour la calcination de l'anthracite dans les années 1920. Comme on peut le constater, durant l'opération, les électrodes de graphite sont descendues dans le four de façon à ce qu'elles touchent pratiquement le fond du four à

arc. Par la suite, l'anthracite vert est introduit par le haut et tombe au fond du four où il est chauffé par les arcs électriques. Lorsque que l'anthracite est suffisamment chauffé (certains endroits adoptent la structure graphitique), il commence à conduire lui-même le courant; c'est alors que les électrodes sont graduellement remontées et le chauffage continue grâce à la résistivité de la charge. De plus en plus d'anthracite est rajouté à des intervalles de temps réguliers et les électrodes sont remontées en fonction de la hauteur de la charge d'anthracite. Ces étapes d'additions et de remontées sont effectuées durant une période de 8 à 12 heures. Ensuite, le chauffage se poursuit pour une autre période de 12 heures avec une charge constante d'anthracite. Après 24 heures, les électrodes sont retirées et la charge entre en période de refroidissement pour les 24 heures suivantes. La charge est retirée par la porte de déchargement située sur le côté du four et refroidie avec de fins jets d'eau (figure 2.21) (Mantel, 1979 p.258). Afin de minimiser l'inhomogénéité de l'ECA, Savoie (Source : Bernard, 1987) a raffiné le four développé par la compagnie ELKEM pour en arriver au design présenté à la figure 2.22. Comme on peut le remarquer en regardant cette dernière figure, l'anthracite entre par le haut du four et descend graduellement vers le bas du four où il est déchargé. Durant sa descente, l'anthracite est chauffé par les deux électrodes fixes situées au haut et au bas du four. La particularité de ce système (la principale différence avec le design ELKEM) est qu'une partie des volatiles qui sort par le haut du four est redirigée dans le four par le bas après avoir été nettoyée. Comme ces hydrocarbures diffusent rapidement (ils contiennent beaucoup d'hydrogène), ceci contribue à l'augmentation du transfert de chaleur radial et à l'homogénéisation de la température dans l'ensemble du four à arc. Par l'entremise de ce procédé, il est possible de produire 550 ou 1100 kg/heure avec des fours électriques ayant des puissances de 650 ou de 1500 kVA respectivement. La figure 2.23 (données extraites de Mirtchi, 1993) suivante montre des agrégats d'anthracite -200mesh et donne quelques propriétés de l'anthracite calciné.

Tableau 2. 2 : Analyses chimiques de deux types d'anthracite avant et après traitements (Mantel, 1979 p.255)

Constituents of ash	Scotch anthracite		Welsh anthracite	
	Previous to treatment, %	After treatment, %	Previous to treatment, %	After treatment, %
SiO_2	5.00	0.84	0.78	0.20
Iron oxides	1.06	0.25	0.32	0.12
Al_2O_3	2.02	0.25	0.43	0.12
CaO and MgO	1.16	0.20	0.53	0.13
Total	9.24	1.54	2.06	0.57

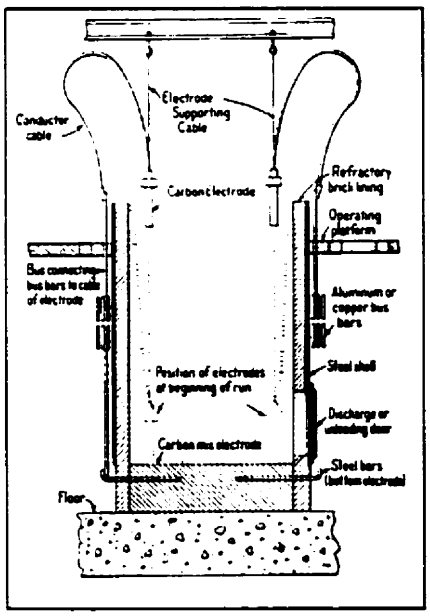


Figure 2.20: Aspect des premiers fours à arc utilisés pour la calcination de l'anthracite (Mantel, 1979 p.256)

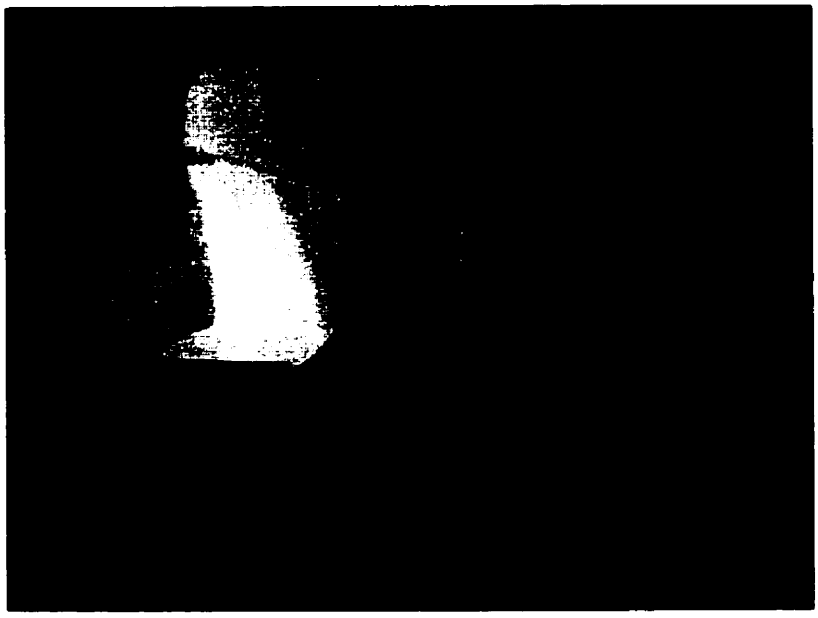


Figure 2.21: Photographie montrant le déchargement de l'anthracite après calcination au début du siècle (Mantel, 1979 p.258)

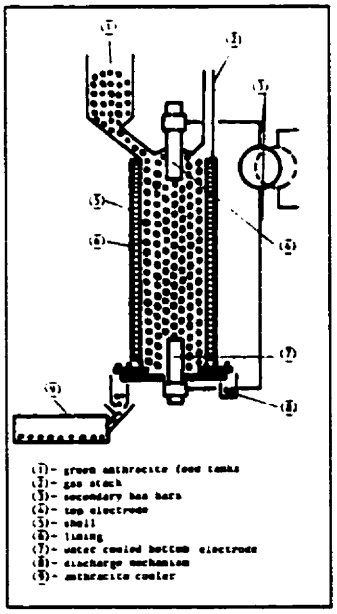


Figure 2.22: Schéma du four à arc modifié par (Bernard, 1987) et tel que nous le connaissons aujourd'hui

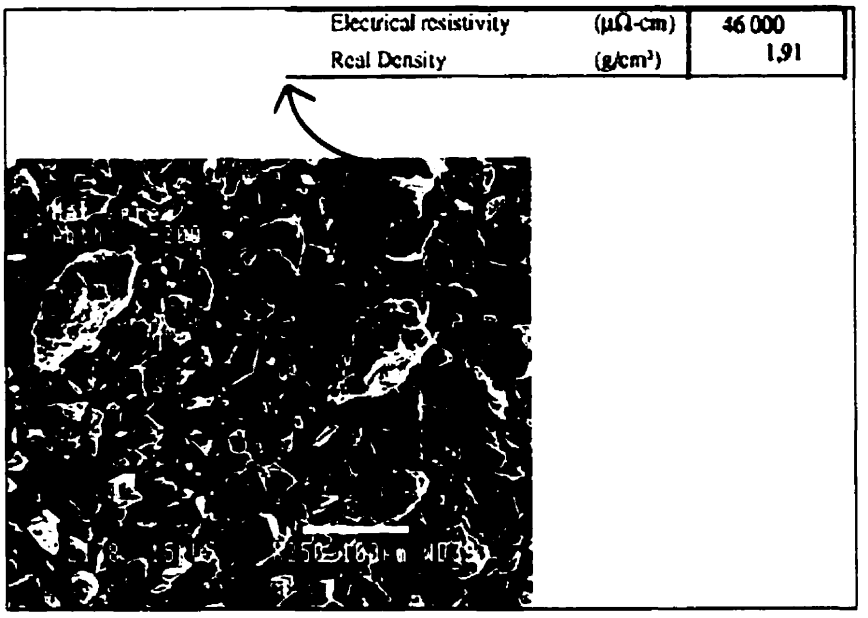


Figure 2.23: Anthracite –200 mesh (données extraites de Mirtchi, 1993)

2.6. Les cathodes

Dans le cas des cathodes, les propriétés suivantes sont recherchées (Zhang *et al.*, 1994):

- une bonne conductibilité électrique;
- une bonne résistance aux chocs thermiques;
- une conductivité thermique faible;
- un bon contact avec les barres collectrices;
- une porosité faible;
- une mouillabilité accrue en présence d'aluminium liquide;
- une bonne résistance à la pénétration et l'intercalation du sodium;
- de bonnes propriétés mécaniques.

Au début des années 1900, les cathodes étaient fabriquées à partir d'une pâte à damer qui était pulvérisée et minutieusement compactée de façon à recouvrir le fond de la cellule d'électrolyse. Cette pâte chaude était composée d'un mélange de coke métallurgique, d'anthracite de charbon et de brai goudronné. Le tout était porté à une température d'environ 150 °C avant la pulvérisation. Par la suite, la cellule d'électrolyse

était transformée en four; ceci était réalisé en recouvrant la cuve d'une arche dans laquelle se trouvaient des brûleurs. De cette façon, la cuve était chauffée à une température pouvant varier entre 600 et 800 °C; ceci permettait la cuisson de la pâte afin d'obtenir les cathodes (Mantel, 1979 p.313). Ce n'est qu'en 1929 (Mantel, 1979 p.311) que les premières cuves d'électrolyse utilisant la technologie des cathodes précuites sont apparues. Cependant, il aura fallu attendre jusqu'en 1953 pour voir apparaître, en Amérique du Nord, une aluminerie entière employant cette technologie. Il s'agissait d'une aluminerie canadienne. Les principaux avantages des cathodes précuites sont les suivants : elles offrent une plus grande flexibilité d'opération, le démarrage des cuves est facilité (les changements dimensionnels et le dégagement d'hydrocarbures volatiles sont minimisés), elles ont une densité plus élevée, elles offrent des propriétés mécaniques accrues (résistance à l'usure) et les propriétés physiques sont rehaussées (bonne conductibilité électrique). Comme on peut le constater sur la figure 2.4, les blocs cathodiques sont en contact avec l'aluminium liquide qui agit comme la vraie cathode lors de l'électrolyse de l'Al. Il arrive parfois que le bain soit en contact avec la cathode carbonée. De plus, dans les cuves d'électrolyse de fort ampérage ($\geq$ 100 kA), il y a des forces magnétiques considérables qui agissent sur le métal liquide. Ces forces créent un mouvement turbulent (MHD) de métal qui peut entraîner de l'électrolyte et de la gelée vers la cathode carbonée; ceci contribue grandement à l'usure par érosion de la cathode car cette gelée contient des particules d'Al_2O_3 très dures. Comme cette dernière est la partie matérielle, avec les murs, qui limite la vie d'une cuve d'électrolyse, une attention particulière doit être portée sur l'élaboration des cathodes carbonées.

2.6.1. Les matières premières

2.6.1.1. Sélection de l'anthracite

Comme nous en avons déjà discuté, il existe deux procédés de calcination de l'anthracite; il s'agit de la calcination au four à gaz (GCA) et de la calcination au four à arc électrique (ECA). Bien que la calcination au four à gaz soit plus économique (donc le prix de l'anthracite est moins élevé), l'anthracite électro-calciné (ECA) sera privilégié comme agrégat carboné entrant dans la fabrication des cathodes. Les principaux avantages de l'ECA sont les suivants : un plus grand degré de cristallinité (L_c plus grand par rapport à l'anthracite calciné au gaz (GCA); ceci minimise la diffusion de matières par les joints de grains) tout en conservant une meilleure résistance mécanique que le graphite (ce qui confère à l'ECA une plus grande résistance à l'érosion), une résistivité électrique de moitié inférieure à l'GCA, un pourcentage de porosité relativement bas, une structure de pores très fine et une bonne résistance aux chocs thermiques (Allaire, 1995; Belitskus, 1977; Grjotheim et Welch, 1988; Sørlie et Øye, 1989).

Le tableau 2.3 (Belitskus, 1977) donne la variation de la teneur en impuretés de l'anthracite en fonction de la température de calcination. On peut constater que la teneur en impuretés diminue significativement en fonction de la température de calcination. Ceci est bénéfique car le soufre est reconnu pour réagir avec le sodium qui diffuse dans le carbone formant des produits de plus faible densité contribuant à l'expansion de la cathode. Quant à la figure 2.24 (Belitskus, 1977), elle illustre éloquemment l'avantage d'utiliser l'ECA comparativement à l'GCA. En effet, une température de calcination élevée assurera une hauteur de cristallites plus élevée; ceci se traduira par une densité plus élevée et une résistivité de la cathode plus faible comme on peut le remarquer sur la figure 2.25 (Belitskus, 1977) (économie énergétique due à une chute ohmique plus faible). De plus, une température de calcination élevée assure une plus grande stabilité dimensionnelle de la cathode, surtout au départ de la cellule d'électrolyse (figure 2.26) (Belitskus, 1977). En effet, il est reconnu que le sodium pénètre rapidement, dans la cathode, lors des premiers jours d'électrolyse. En fait, le sodium ionique diffuse dans le

carbone et s'intercale entre les plans basaltiques. Une plus grande température de calcination signifie un meilleur degré de graphitisation; c'est-à-dire que les plans basaltiques sont plus rapprochés. Ceci rend la diffusion du sodium et son intercalation d'autant plus difficile. Soulignons que cet effet semble être asymptotique car, pour une température de calcination supérieure à 2000 °C, le bénéfice est marginal. La figure 2.27 (Belitskus, 1977) montre l'effet de la variation de la taille des agrégats d'anthracite sur différentes propriétés des cathodes en fonction de la teneur en liant. On peut y constater que la résistivité est plus faible après une calcination à haute température suivie d'un broyage des agrégats d'anthracite comparativement à un broyage des agrégats avant la calcination. Ce phénomène semble être explicable par le fait que durant la calcination, il y a des fissures qui apparaissent dans les plus gros agrégats d'anthracite. Le broyage subséquent des agrégats minimise cet effet en brisant les agrégats le long de ces fissures.

Tableau 2. 3 : Analyses chimiques de l'anthracite en fonction de la température de calcination (Belitskus, 1977)

Table III. Average Properties of Anthracites Calcined at Temperatures Ranging from 1700-2300°C

Calcination Temperature, °C	Ash, Wt Pct	Iron, Wt Pct	Sulfur, Wt Pct	Silicon, Wt Pct	Crystallite Height (L_c),* nm	Real Density, g cm^{-3}	Bulk Density,† g cm^{-3}
1700 (avg of 6)	9.7	0.44	0.44	1.37	4.8	1.82	1.30
1850 (avg of 5)	9.7	0.38	0.37	1.41	7.7	1.85	1.29
2000 (avg of 2)	8.7	0.31	0.21	1.33	12.0	1.92	1.23
2100 (avg of 7)	7.6	0.33	0.15	0.61	14.6	1.95	1.25
2200 (single lot)	4.9	0.22	0.17	0.31	20.0	1.98	1.25
2300 (avg. of 3)	4.7	0.25	0.07	0.35	28.9	2.07	1.20

*For values in Å, multiply by 10.
†Vibrated density of 400-g sample of anthracite having Sizing 1 (Table II).

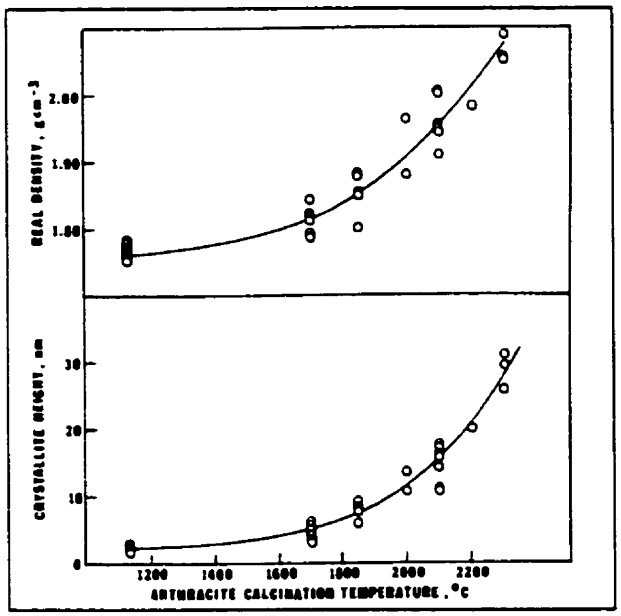


Figure 2.24: Variation de la densité et de la hauteur des cristallites en fonction de la température de calcination de l'anthracite (Belitskus, 1977)

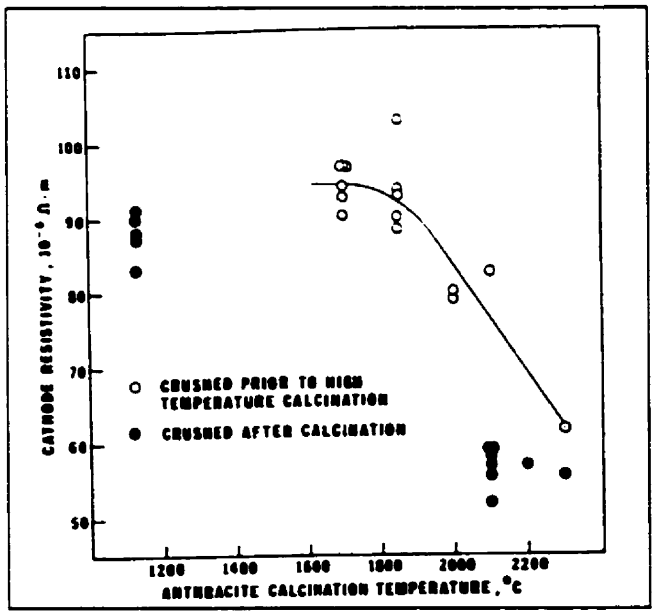


Figure 2.25: Résistivité électrique d'une cathode d'anthracite en fonction de la température de calcination (Belitskus, 1977)

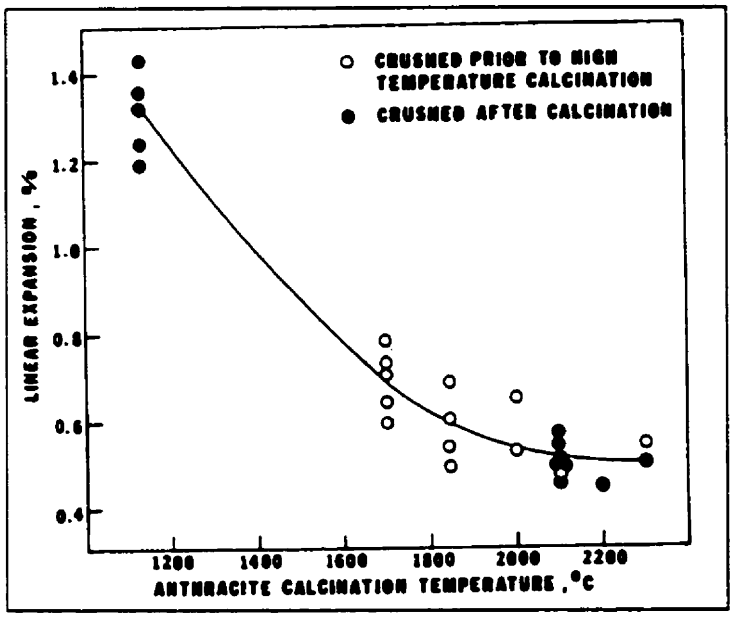


Figure 2.26: Expansion linéaire d'une cathode d'anthracite en fonction de la température de calcination de cet anthracite (Belitskus, 1977)

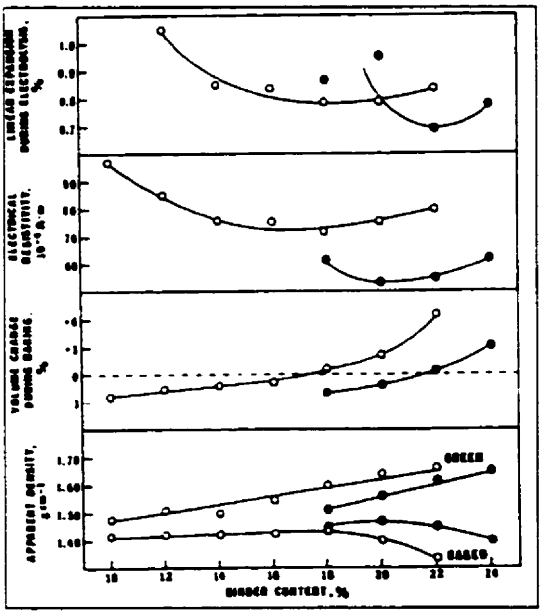


Figure 2.27: Variation de différentes propriétés de la cathode en fonction de la taille des agrégats d'anthracite et de la teneur en liant (cercle blanc : taille 1 > cercle noir : taille 2) (Belitskus, 1977)

2.6.1.2. Sélection du brai

À cause de l'évolution des volatiles durant la cuisson de la cathode, il faut minimiser la quantité de liant, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour remplir tous les pores entre les agrégats d'anthracite. Par conséquent, on doit choisir un brai avec une valeur de cokéfaction élevée et possédant un indice d'insoluble dans le benzène (IB) élevé et un indice d'insoluble dans la quinoline (IQ) faible (IB-IQ = plus de résine bêta et gamma qui sont les agents liants du brai); soit 15 à 25 % poids de résine β. C'est pourquoi on utilise les brais de goudron car certains d'entre eux offrent les qualités recherchées (Grjotheim et Welch, 1988 p.132).

2.6.2. La fabrication des cathodes

2.6.2.1. Cathodes préformées

Étant donné que ce type de cathode est mis en forme et cuit avant d'être installé, il est plus facile d'en contrôler les propriétés chimiques et mécaniques. Le procédé d'élaboration des cathodes est similaire à celui des anodes. Malgré la densité relativement élevée de l'anthracite calciné (1,8 à 2,0 g/cm^3), la densité du bloc cathodique se situera entre 1,5 et 1,7 g/cm^3. Dans certains procédés, une étape supplémentaire de réimprégnation est effectuée (Grjotheim et Welch, 1988 p.132).

La première étape consiste à mélanger les matières premières, soit l'anthracite et le brai, pour la fabrication de blocs amorphes. Alors que certaines alumineries utilisent des blocs graphitiques ou semi-graphitiques où l'on retrouve un mélange variable d'anthracite et de graphite pouvant aller jusqu'à 100 % de graphite comme agrégats. Nous discuterons, dans cette section, des cathodes anthracite-brai. Le choix de la distribution de taille des agrégats d'anthracite ainsi que le pourcentage de brai sont des facteurs cruciaux qui influenceront directement les propriétés finales du bloc cathodique comme en témoigne la figure 2.27 (Belitskus, 1977). Sur cette figure, on peut voir l'évolution de différentes propriétés (densité apparente, changement de volume durant la cuisson, résistivité électrique et changement de dimension linéaire durant l'électrolyse) en fonction du

pourcentage de brai, et ce, pour deux distributions de taille d'agrégats d'anthracite différentes (distribution plus fine = cercle plein, distribution plus grossière = cercle vide). Il est intéressant de constater que pour une distribution de taille fine (cercle plein), on obtient la plus faible résistivité électrique et le plus faible changement linéaire lors de l'électrolyse lorsque les courbes sont comparées en terme de valeurs optimales. Comme nous en avons déjà discuté, une meilleure conductivité est obtenue pour des agrégats d'anthracite plus fins car on y retrouve beaucoup moins de fissures. Typiquement, on retrouvera 3 distributions de taille différentes, dans des proportions différentes, et une teneur en brai d'environ 10 % en poids; ceci est nettement inférieur à la quantité utilisée pour la fabrication des anodes (Grjotheim et Welch, 1988 p.133). En effet, l'anthracite présente une porosité ouverte (0,1 cm^3/g après calcination à 2400 °C et une surface totale inférieure au coke (Brandtzaeg *et al.*, 1985)). Mentionnons que la diminution de brai est une bonne chose en soit. En effet, si une trop grande quantité de brai est utilisée la cathode peut s'écailler; ceci est attribuable à la différence structurale entre les agrégats d'anthracite et le brai apparaissant lors de la cuisson (cuisson⇒la pyrolyse du brai). Ainsi, la quantité de brai utilisée doit être telle que l'expansion de ce dernier doit se faire dans les pores et les vides de la cathode afin de ne pas affecter toute la masse de la cathode.

Les cathodes produites par moule vibrant, pressage ou extrusion sont cuites dans des fours à feux horizontaux ou verticaux (tout comme les anodes) à une température variant entre 1100 et 1350 °C (voir figure 2.28). Les blocs sont disposés dans les alvéoles du four. Ensuite, on comble le vide entre le bloc et la paroi avec du coke métallurgique qui assure un support mécanique, la conduction thermique et la protection contre l'oxydation. Le tableau 2.4 donne les différentes propriétés pour six échantillons (A à F) de cathodes carbonées conventionnelles (Mirtchi, 1993).

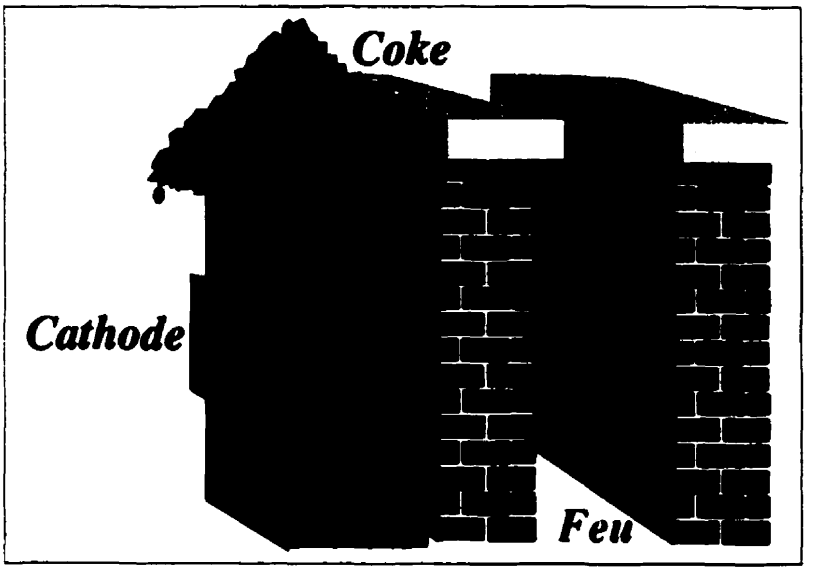


Figure 2.28: Schéma d'un four à feu horizontal ou vertical utilisé pour la cuisson des cathodes

Tableau 2. 4 : Propriétés générales des cathodes d'anthracite (Mirtchi, 1993)

Property		A	B	C	D	E	F
Bulk density (n=5)*	(g/cm³)	1,54 ± 0,01	1,55 ± 0,01	1,50 ± 0,01	1,52 ± 0,01	1,50 ± 0,01	1,54 ± 0,01
Porosity (n=5)	(%)	19,60	19,15	22,00	20,91	22,00	20,00
Crushing strength (n=5)	(MPa)	26,1 ± 1,7	24,3 ± 1,7	25,3 ± 1,08	21,8 ± 2,0	25,7 ± 2,2	32,6 ± 3,7
Diametral compression (n=5)	(MPa)	3,3 ± 0,4	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,7 ± 0,1	4,3 ± 0,8
Flexural strength (n=4)	(MPa)	7,1 ± 0,6	6,6 ± 0,4	5,0 ± 0,9	7,3 ± 0,2	5,9 ± 1,1	8,0 ± 0,4
Young's modulus (n=4)	(GPa)	11,0 ± 0,5	10,0 ± 0,8	5,9 ± 1,12	10,4 ± 0,4	8,9 ± 0,5	12,6 ± 0,8
K_{ic} (n=4)	(MPa.√m)	0,63 ± 0,04	·			·	0,75 ± 0,04
G_{ror} (n=4)	(J/m²)	196 ± 33	·	·	·	·	223 ± 38

Enfin, une fois que les cathodes sont cuites, il faut procéder au coulage de la barre omnibus dans la rainure préalablement machinée à cette fin. Avant de couler la fonte, il faut préchauffer lentement la cathode à une température d'environ 500 °C afin d'éviter les chocs thermiques. Après coup, la cathode est fin prête pour être installée dans la cuve d'électrolyse. Les blocs sont juxtaposés symétriquement au fond de la cellule dont la paroi externe en acier a préalablement été recouverte de matériaux réfractaires. Ensuite, l'espace entre les blocs cathodiques est comblé par une pâte à damer chaude, dont la composition s'apparente à celle des cathodes monolithiques décrites à la prochaine

section, qui est soigneusement compactée afin de minimiser toute pénétration de métal et de bain électrolytique durant l'opération de la cellule d'électrolyse (voir figure 2.29). À titre qualitatif, la figure 2.30 montre la microstructure typique d'une cathode précuite conventionnelle.

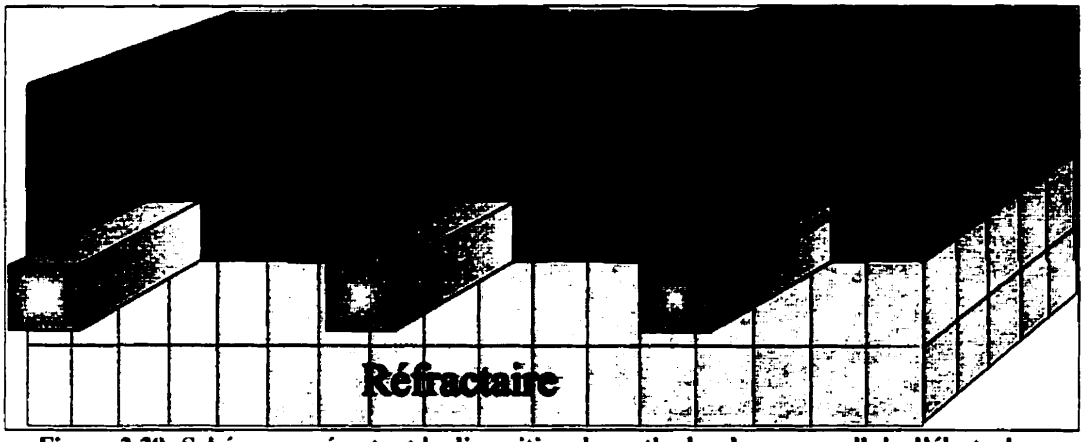


Figure 2.29: Schéma représentant la disposition des cathodes dans une cellule d'électrolyse

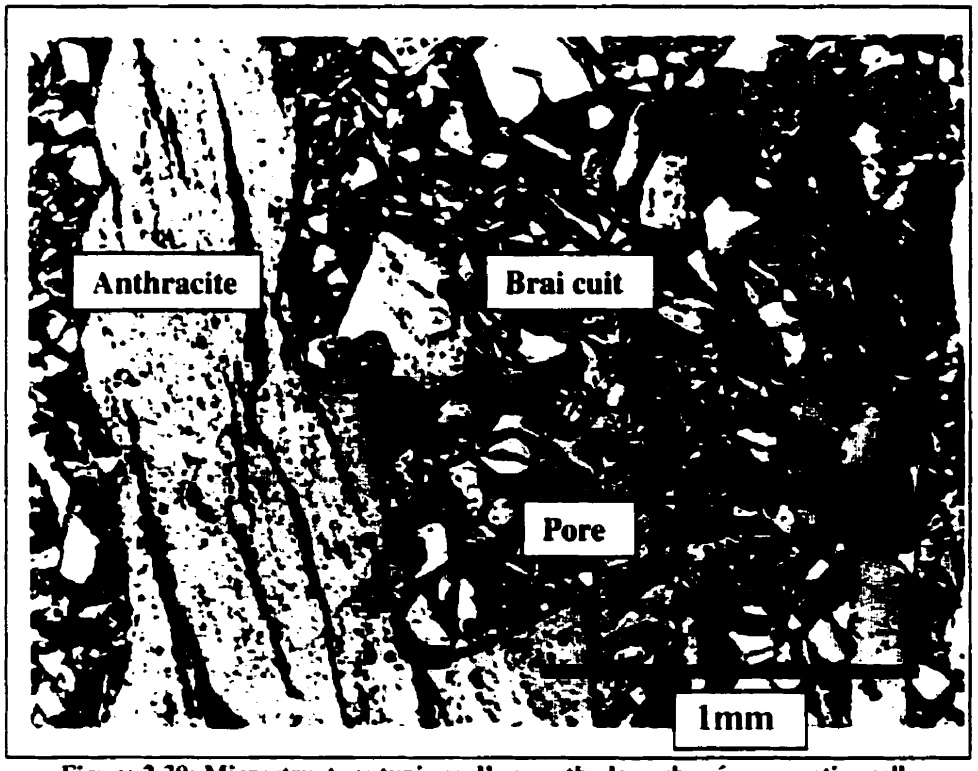


Figure 2.30: Microstructure typique d'une cathode carbonée conventionnelle

2.6.2.2. Cathodes monolithiques

La cathode monolithique est fabriquée in situ à partir d'un mélange vert de coke, d'anthracite et de brai de goudron. Les principaux avantages se situent au niveau de l'investissement moins considérable et de la simplicité de la mise en œuvre. Par contre, ce type de cathode présente des propriétés généralement inférieures comparativement aux cathodes carbonées précuites. Cela est attribuable au fait que la cathode monolithique est cuite à partir de la chaleur générée dans la cellule. Par conséquent, la cathode sera cuite à des températures ne dépassant pas 1000 °C. Tout ceci se traduit par une vie effective plus courte de la cathode monolithique comparativement à une cathode précuite (Allaire, 1995; Grjotheim et Welch, 1988 p.139).

2.6.2.3. Les murs

Afin de protéger les parois d'acier de la cuve, on doit employer un matériau carboné qui ressemble au mélange monolithique. Même ce dernier n'est pas en mesure de protéger totalement contre la corrosion métal-électrolyte; c'est pourquoi, on doit garder une couche d'électrolyte solide sur la paroi du mur carboné (principe d'auto-creuset). Afin d'obtenir cette couche de gelée protectrice, le bilan thermique de la cuve et le flux de chaleur par les murs sont d'une importance cruciale. Les murs sont fabriqués à partir de blocs précuits de forme adéquate. Une fois en place, les joints sont comblés par la pâte à damer (Grjotheim et Welch, 1988 p.139).

2.7. Propriétés du bain cryolithique[4]

Le bain utilisé dans le procédé d'électrolyse de l'aluminium renferme un constituant majeur, soit la cryolithe (Na_3AlF_6). Le choix de ce composé, dans le procédé d'électrolyse, est motivé par le fait bien connu que l'alumine est soluble dans la cryolithe liquide dont le point de fusion est 1009 °C (Dewing, 1972; Haupin, 1995). Ainsi, la cryolithe jouera le rôle de solvant de l'alumine permettant le transport ionique.

---

[4] Certaines informations, données et références présentées dans cette section proviennent du recueil intitulé Examen prédoctoral : Étude des propriétés du bain cryolithe, Chartrand, (1998).

Sachant que l'opération des cuves à des températures relativement basses en augmente l'efficacité (Haupin, 1995), des additifs seront ajoutés à la cryolithe afin de diminuer la température du liquidus, d'augmenter sa conductibilité électrique et thermique ainsi que sa stabilité chimique. Dans le cadre de ce travail, nous allons nous limiter aux principales propriétés dissolvantes du bain envers les différents matériaux et éléments environnant la cuve d'électrolyse.

Les mécanismes et la cinétique des réactions aux électrodes sont directement influencés par la nature du bain cryolithique. Le modèle classique représentant la dissociation de la cryolithe lors de la fonte est donné par l'équation 2.4 (Arndt et Kalass, 1924; Dewing, 1985; Haupin, 1995) où le degré de dissociation anionique (AlF_6^{3-}) est d'environ 0,25 dans la cryolithe pure. Ce degré de dissociation anionique est inversement proportionnel au ratio R; c'est-à-dire que la dissociation augmente lorsque le ratio R=NaF/AlF_3 diminue (Gilbert et Manterre, 1990).

$$\boxed{\begin{aligned} Na_3AlF_6 &= 3Na^+ + AlF_6^{3-} \\ AlF_6^{3-} &= AlF_4^- + 2F^- \end{aligned}}$$

Équation 2.4

2.7.1. Température du liquidus

Des études (Grojtheim *et al.*, 1986; Kvande, 1994) ont regroupé les bains utilisés en industrie sous les trois principales catégories suivantes (en % poids):

- bains traditionnels ou classiques contenant 3 à 7 % AlF_3;
- bains modifiés avec 2 à 4 % AlF_3, 2 à 4 % LiF, 2 à 4 % MgF_2;
- bains faibles ratios avec 8 à 14 % AlF_3.

De plus, tous ces bains contiennent de 3 à 7 % CaF_2 et de 2 à 4 % Al_2O_3. La température du liquidus peut être exprimée, en fonction des éléments d'addition, par les équations 2.5 (Dewing, 1974) et 2.6 (Solheim, 1996) suivantes :

$$T(°C) = 1010{,}6 - 0{,}117 * AlF_3^{\,2} - 0{,}000296 * AlF_3^{\,4} - 6{,}464 * Al_2O_3 - 2{,}853 * CaF_2$$

Équation 2.5 (Dewing, 1974)

$$T(°C) = 1011 - 0{,}5 * AlF_3 - 0{,}13 * AlF_3^{\,2,2} - \frac{3{,}45 * CaF_2}{1 + 0{,}0173 * CaF_2} + 0{,}124 * CaF_2 * AlF_3$$
$$- 0{,}00542 * (CaF_2 * AlF_3)^{1,5} - \frac{7{,}93 * Al_2O_3}{1 + 0{,}0936 * Al_2O_3 - 0{,}0017 * Al_2O_3 - 0{,}0023 * AlF_3 * Al_2O_3}$$
$$- \frac{8.9 * LiF}{1 + 0{,}0047 * LiF + 0{,}001 * AlF_3^{\,2}} - 3{,}95 MgF_2 - 3{,}96 KF$$

Équation 2.6 (Solheim, 1996)

2.7.2. Solubilité en alumine du bain

Étant donné que l'aluminium est produit à partir de l'alumine dissout dans le bain électrolytique, une augmentation de la limite de solubilité en Al_2O_3 sera bénéfique sur l'opération globale de la cuve. Ainsi, une augmentation de la solubilité se traduira par une augmentation du taux de dissolution d'Al_2O_3, diminuera la formation de boue au fond de la cuve et minimisera les périodes d'effet anodique où des gaz carbo-fluorurés (C_xF_y) sont dégagés. De plus, la présence d'alumine est en fait une source d'oxygène qui pourrait jouer un rôle sur la stabilité du TiB_2 qui est reconnu pour s'oxyder facilement à des températures supérieures à 400 °C. L'activité de l'alumine peut être mesurée par une mesure de la force électromotrice "e.m.f." à l'aide d'une cellule munie d'une électrode standard de graphite saturée en CO_2 (Vetyukoz et Nguen van Ban, 1971). De plus, la solubilité maximale du bain, en alumine, peut être exprimée par l'équation 2.7 qui a été obtenue à partir de la perte en poids d'un disque d'alumine en rotation dans le bain (Skybakmoen *et al.*, 1997).

$$\%Al_2O_3 = A*(\frac{T(°C)}{1000})^B$$

$$A = 11{,}9 - 0{,}062*AlF_3 - 0{,}0031*AlF_3^2 - 0{,}5*LiF - 0{,}2CaF_2 - 0{,}3*MgF_2 + \frac{42*LiF*AlF_3}{2000 + LiF*AlF_3}$$

$$B = 4{,}8 - 0{,}048*AlF_3 + \frac{2{,}2*LiF^{1.5}}{10 + liF + 0{,}001*AlF_3^3}$$

Équation 2.7 (Skybakmoen *et al.*, 1997)

Sachant que le bain électrolytique (NaF-AlF_3) est une solution d'ions complexes dont la distribution est donnée à la figure 2.31 (Dewing, 1986), alors, lors de la dissolution de l'alumine par le bain, on doit s'attendre à ce que l'aluminium et l'oxygène provenant de l'alumine soient intégrés à ces complexes, selon leurs affinités, pour donner les principaux complexes suivants (Dewing, 1986; Foster et Frank, 1960): $AlOF_2^-$, $AlOF_3^{2-}$, $AlOF_5^{4-}$, $Al_2O_2F_4^{2-}$, AlF_4^-, AlF_6^{3-}, AlF_5^{2-} MgF_4^{2-}. Ainsi, on considère que tous les ions d'aluminium et les ions alcalins-terres, tels que : Mg et Ca, seront sous forme de complexes anioniques fluorés ou oxyfluorés. Quant aux cations (Li, Na et K), ils seront sous forme de cations libres.

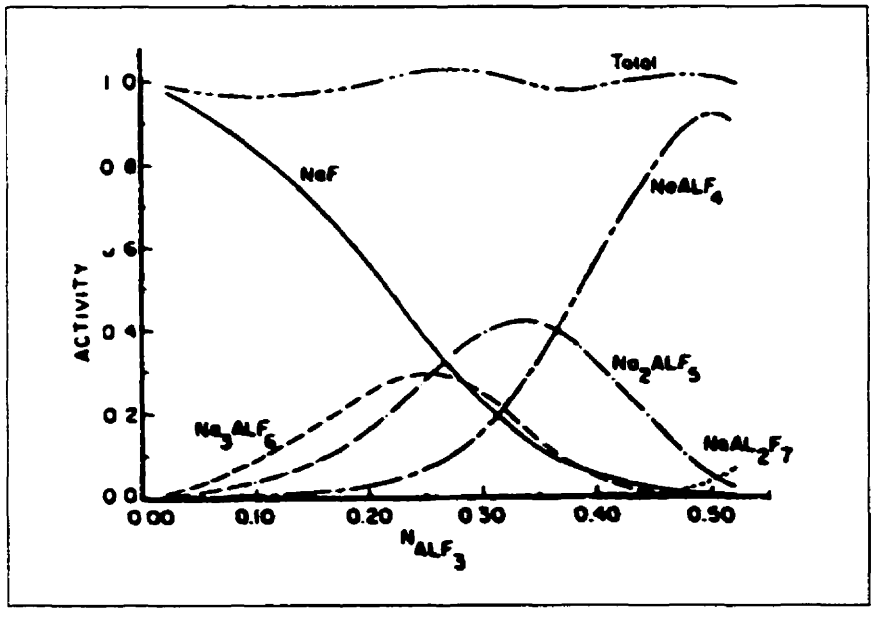


Figure 2.31: Distribution des complexes dans le liquide du système NaF-AlF_3 à 1020 °C selon (Dewing, 1986; Dewing, 1986-II)

2.7.3. Solubilité en carbure d'aluminium

Lors de l'électrolyse de l'aluminium, il y a formation de carbure (Al_4C_3) à la surface de la cathode carbonée car l'aluminium liquide est en contact direct avec la cathode carbonée. Mentionnons que la majeure partie du carbure se forme à la surface de la cathode car cette dernière n'est pas mouillée (donc elle n'est pratiquement pas pénétrée) par l'aluminium liquide. Le carbure d'aluminium, Al_4C_3, est soluble dans l'aluminium liquide ainsi que dans le bain électrolytique. Le cycle de formation et de dissolution du Al_4C_3 est reconnu comme un des modes de dégradation ou d'usure des cathodes carbonées. Une première série d'essais a été conduite de façon indépendante par Dewing (1969), Grjotheim *et al.* (1978), Kazadi et Cutshall, (1986) et Ødegard *et al.* (1987). Ces essais consistaient à mettre de l'aluminium et du bain dans un creuset de carbone pendant 4 heures et de mesurer, une fois refroidi, la teneur en Al_4C_3 via le dégagement de CH_4 provenant de la décomposition du carbure dans un acide. Dewing (1969) fût le premier à suggérer, à partir de ces résultats, une dissolution du carbure d'aluminium sous forme d'Al_2CF_2. Quant à Ødegard (1986) et Ødegard *et al.* (1987), l'Al_4C_3 est dissous sous la forme d'ions $Al_3CF_8^{3-}$ selon la réaction présentée à l'équation 2.8 et sous la forme de carbone dans l'aluminium liquide. Ces résultats seront confirmés par Gudbranson *et al.* (1992) lors d'essai de solubilité en Al_4C_3 dans des conditions d'électrolyse. C'est pourquoi, l'équation 2.8 proposée par Ødegard (1986) et Ødegard *et al.* (1987) est généralement acceptée concernant la dissolution du carbure d'aluminium dans le bain cryolithique. Les limites de solubilité du Al_4C_3 dans l'aluminium liquide de même que celle dans le bain en fonction du ratio R (NaF/AlF_3), de la température et des éléments d'addition sont données par les équations 2.9 (Dorward, 1990) et 2.10 (Ødegard *et al.*, 1987) respectivement. Mentionnons que la teneur en $Na_3Al_3CF_8$ peut varier de 1,7 % poids à 0,7 % poids dans les cuves industrielles pour un ratio R, variant de 2,2 à 2,8 molaires respectivement (Ødegard *et al.*, 1987). Les figures 2.32 et 2.33 (Ødegard *et al.*, 1987) donnent la variation de la solubilité du bain cryolithique en fonction du ratio R et de la température respectivement. De plus, la présence d'Al_4C_3 dans le bain peut diminuer, significativement, la conductibilité électrique de l'électrolyte

(voir l'équation 2.11 et la figure 2.34) et peut favoriser la précipitation de carbone solide à l'anode; ceci diminue le rendement énergétique de la cuve pour la production d'aluminium (Wang *et al.*, 1994).

$$Al_4C_3(s) + 5AlF_3(l) + 9NaF(l) = 3Na_3Al_3CF_8(l) \Rightarrow 800°C \leq T \leq 1050°C$$

Équation 2.8 (Ødegard, 1986)

$$ppm(poids)C = 0{,}795\exp(\frac{-15800}{T})$$

Équation 2.9 (Dorward, 1990)

$$\log_{10}(Al_4C_3)_{sat.} = -0{,}4149 - 0.396 * R + \frac{1894}{T(K)} - 0{,}003112 * Al_2O_3 - 0{,}0249 * CaF_2$$

Équation 2.10 (Ødegard *et al.*, 1987)

$$\ln K(S/cm) = 1{,}7738 + 0{,}3351R - 21{,}3x10^{-3}\%Al_2O_3 - 17{,}5x10^{-3}\%CaF_2 - 32{,}1x10^{-3}MgF_2 + 27{,}3x10^{-3}\%LiF - 121{,}1x10^{-3}\%Al_4C_3 - 1{,}5337x10^{-3}T(K)$$

Équation 2.11 (Wang *et al.*, 1994)

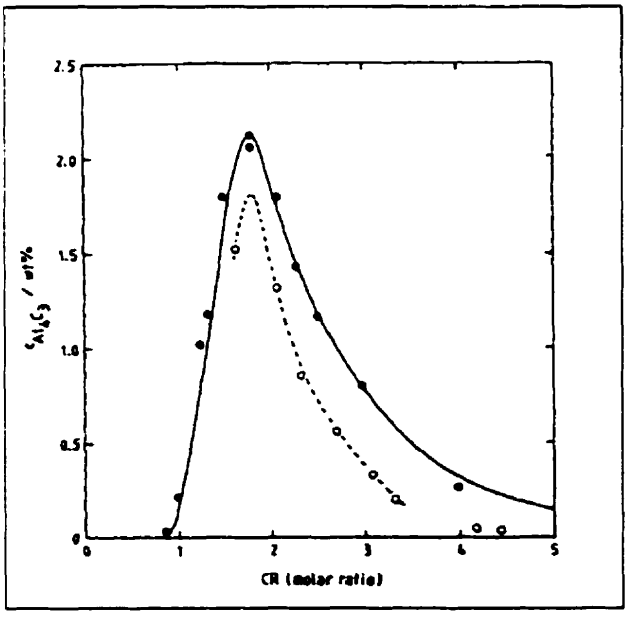


Figure 2.32: Solubilité du bain cryolithique, à 1020 °C, en fonction du ratio R (Ødegard *et al.*, 1987)

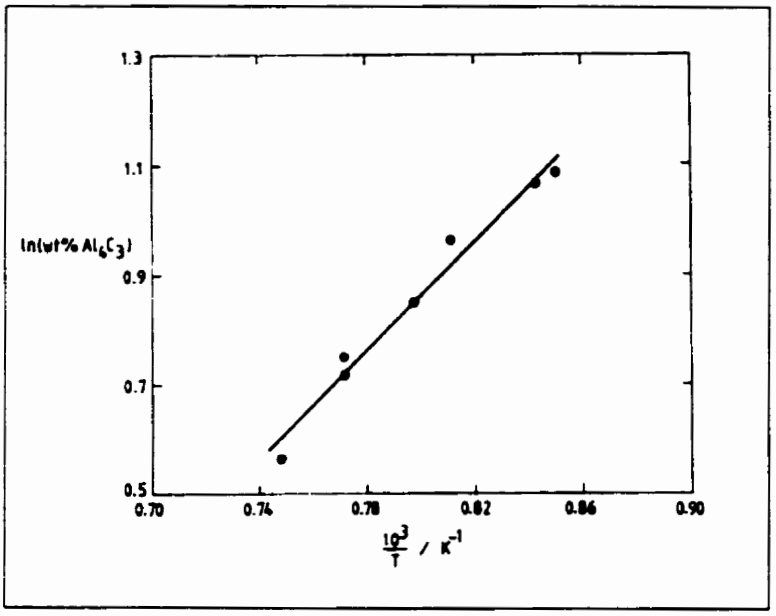


Figure 2.33: Solubilité du mélange liquide $NaF-AlF_3$ en fonction de la température réciproque (Ødegard *et al.*, 1987)

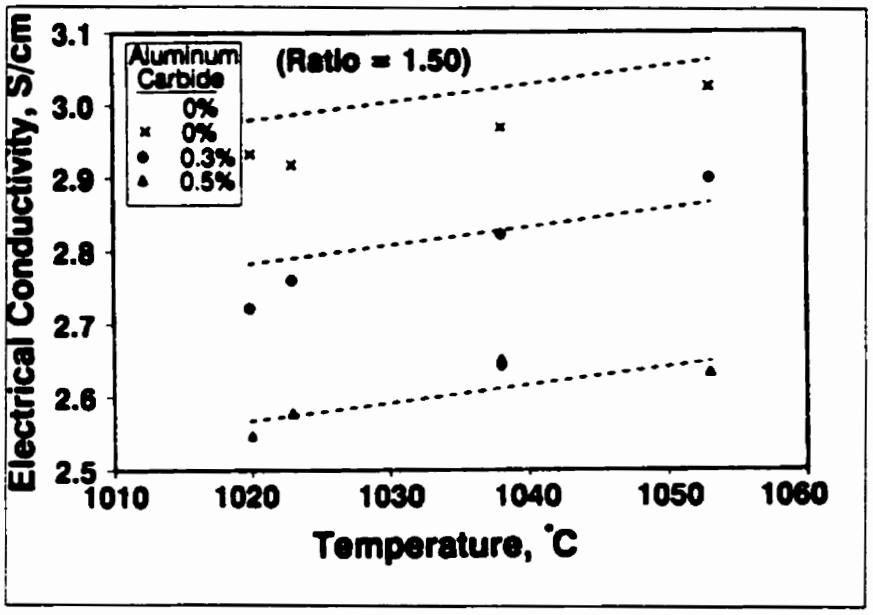


Figure 2.34: Variation de la conductibilité électrique d'un mélange liquide $NaF-AlF_3$ en fonction de la température pour différentes teneurs en Al_4C_3 (Wang *et al.*, 1994)

2.7.4. Solubilité en carbone

Un autre facteur important concernant la chimie du bain est sa solubilité en carbone. Ici, il est important de différencier la solubilité en carbure d'aluminium et la solubilité en carbone car l'équilibre ainsi que les réactions thermodynamiques sont différents. Comme nous l'avons mentionné, la dissolution du Al_4C_3 s'effectue via la réaction présentée à l'équation 2.8. Dans le cas du carbone, il existe quelques indices qui démontrent que le carbone des murs et de la cathode peut être dissout, directement, par le bain électrolytique. En fait, il est possible d'observer, à la fois en laboratoire et en industrie, des particules de carbone solides précipitées à l'anode (Gudbranson *et al.*, 1992; Ødegard *et al.*, 1987; Sørlie et Øye, 1989-II; Wang *et al.*, 1994). Les réactions proposées sont données aux équations 2.12 et 2.13.

$$\boxed{Na_3Al_3CF_8(l) + NaF(l) = C(s) + 3AlF_3(l) + 4Na^+ + 4\acute{e}}$$

Équation 2.12

$$\boxed{Al_4C_3(diss.) + 6CO_2(g) = 2Al_2O_3(diss.) + 3C(s) + 6CO(g)}$$

Équation 2.13

Ainsi, pour des faibles densités de courant (moins d'électrons : région anodique), la réaction 2.12 est possible; ceci indique que la réaction inverse sera favorisée dans les endroits cathodiques, plus précisément dans les fissures des blocs cathodiques, causées par la chute ohmique à l'intérieur de la cathode. Quant à la réaction 2.13, elle illustre une partie du processus de réoxydation du métal via la transformation du Al_4C_3. Ainsi, l'Al_4C_3, dissout dans le bain, réagit avec le gaz carbonique, produit à l'anode durant l'électrolyse, pour donner de l'alumine et du carbone. Par conséquent, la réaction de réoxydation proposée consume le carbure d'aluminium dissout dans le bain, empêchant ce dernier d'atteindre la saturation en carbure d'aluminium; il s'agit donc d'une boucle et c'est pourquoi, durant l'électrolyse de l'aluminium, il est possible de consumer le carbone des cathodes et des murs à un taux de 9,1 mm/semaine (1,3 mm/jour) (Sørlie et Øye, 1989-II). D'où l'importance de maintenir une couche protectrice d'aluminium

liquide d'environ > 5 cm à la surface de la cathode et d'avoir un bilan thermique adéquat afin d'obtenir une gelée, sur les bords de la cuve, qui protège les murs de l'action érosive (dissolution chimique) du bain. La figure 2.35 illustre un montage "cellule inversée" utilisé par Gudbranson *et al.* (1992) afin de démontrer la dissolution cathodique du carbone dans le bain cryolithique (Na_3AlF_6-AlF_3-Al_2O_3) en fonction de la densité de courant. Mentionnons que dans le cadre de ces essais, la production d'aluminium n'était pas favorisée car le potentiel cathodique nécessaire était –125 mV favorisant ainsi l'inverse de la réaction 2.12 (dissolution du carbone). Ceci élimine donc la formation d'Al_4C_3, à partir de l'aluminium produit par électrolyse et du carbone de la cathode, et sa dissolution subséquente par l'électrolyte qui fausserait les résultats. La figure 2.36 montre les résultats obtenus par Gudbranson *et al.* (1992). On peut observer que la dissolution du carbone augmente en fonction de la densité de courant progressant de façon linéaire (la ligne droite indique la dissolution théorique) au début, pour ensuite tendre vers une asymptote par la suite. Un autre essai important mené par Grjotheim *et al.* (1978) (figure 2.37) démontre la formation de carbure d'aluminium lorsqu'une tige de carbone est immergée (sans polarisation) dans un creuset contenant 10 g de cryolithe et 2 g d'aluminium. La figure 2.38 (Grjotheim *et al.*, 1978) donne les résultats de l'essai pour un bain composé de cryolithe pure et un bain contenant de la cryolithe et 6 % poids d'alumine. Ainsi, la formation du carbure d'aluminium semble indiquer que l'aluminium est dissout par le bain et diffuse jusqu'à la surface de l'échantillon pour y réagir avec le carbone. Le carbure ainsi formé est ensuite dissout par le bain durant les 4 premières heures de l'essai. Par la suite, le bain atteint la saturation en Al_4C_3 et la dissolution cesse.

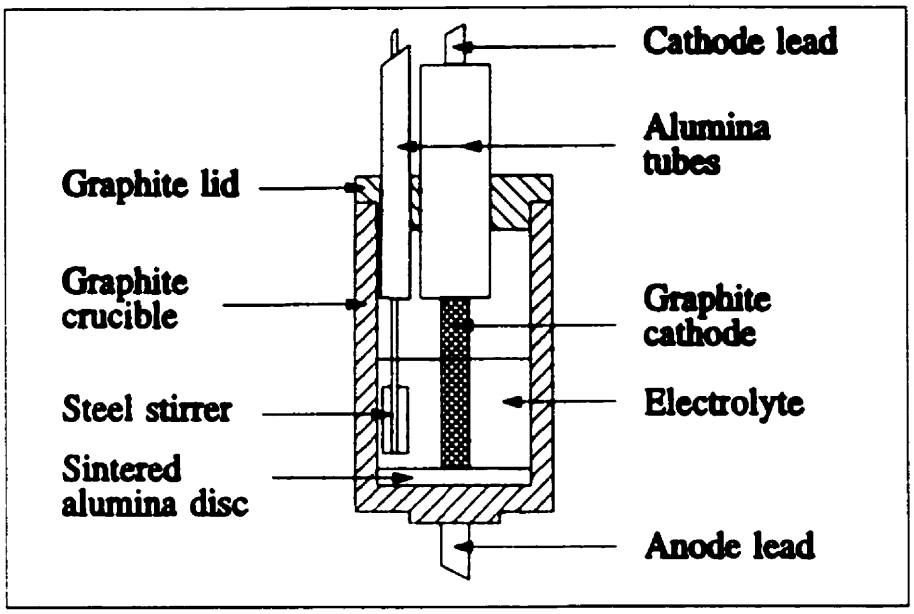


Figure 2.35: Schéma du montage utilisé pour montrer la dissolution cathodique du C (Gudbranson *et al.*, 1992)

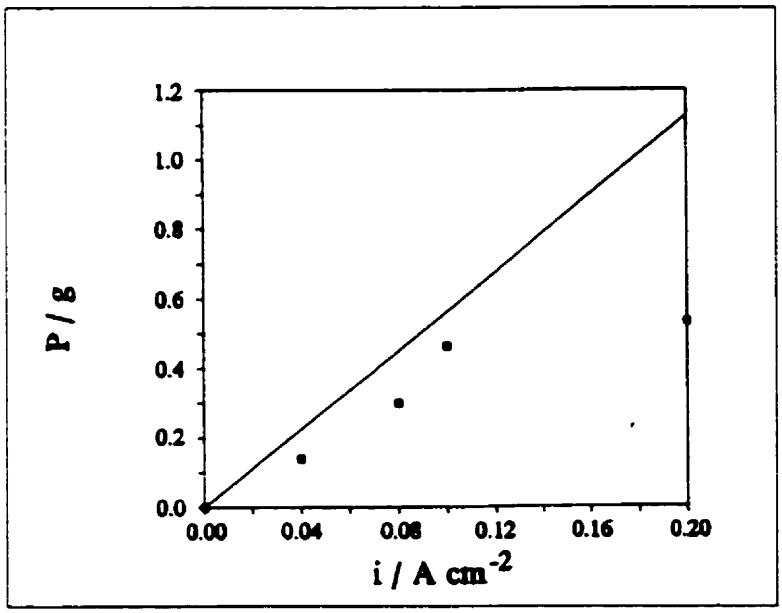


Figure 2.36: Perte en C en fonction de la densité de courant (R-1,8, T=940 °C et t=240 min.) (Gudbranson *et al.*, 1992)

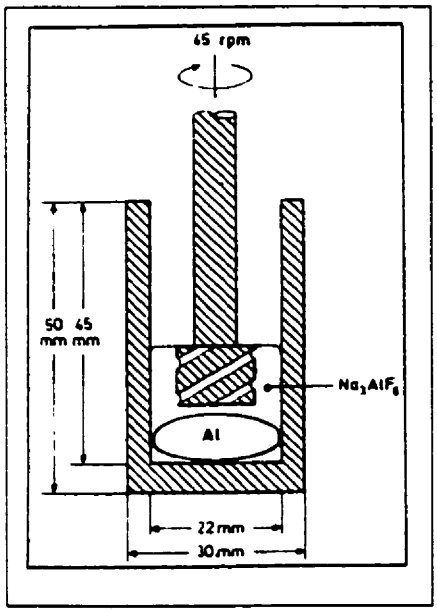


Figure 2.37: Schéma du montage utilisé pour montrer la formation d'Al_4C_3 sans électrolyse (T=1045 °C et Na_3AlF_6 pure) (Gudbranson *et al.*, 1992)

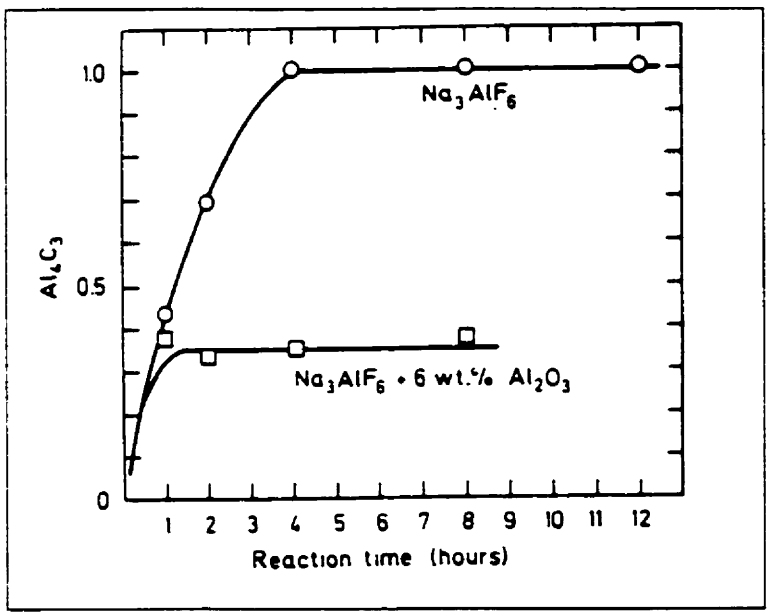


Figure 2.38: Résultats montrant la formation d'Al_4C_3 sans électrolyse en fonction du temps (Gudbranson *et al.*, 1992)

2.7.5. Solubilité en aluminium

Comme nous venons de le mentionner, l'aluminium liquide est soluble dans le bain électrolytique des cuves d'électrolyse de l'aluminium. Par conséquent, on doit s'attendre à ce que l'aluminium dissout réagisse avec les petits précipités de carbone solide, formés à l'équation 2.12, pour reformer du carbure d'aluminium; ceci contribue à diminuer, en partie, le rendement énergétique de la cuve d'électrolyse. Une autre partie vient de la réoxydation directe du métal dissout avec l'oxygène et le gaz carbonique dissout dans l'électrolyte. Ainsi, la solubilité en aluminium de l'électrolyte semble différer quelque peu d'un auteur à l'autre. Les résultats obtenus sont, en % poids : 0,1 % (Thonstad, 1965), 0,05 % (Yoshida et Dewing, 1972), 0,07 % (Arthur, 1974) pour une température de 1000 °C et 0,11 % (Saget *et al.*, 1975) à 1015 °C. Les figures 2.39 et 2.40 donnent la solubilité de l'aluminium dans le bain cryolithique, obtenue par différents auteurs, en fonction du ratio R et de la température respectivement. De plus, la solubilité de l'aluminium peut être donnée, par l'équation 2.14 (Yoshida et Dewing, 1972) ou 2.15 (Ødegard *et al.*, 1988-II), en fonction du ratio R, de la température et de la chimie de l'électrolyte.

$$\%\,poidsAl = -0{,}2877 + 0{,}0268 * R + 0{,}0002992 * T(°C) - 0{,}00192 CaF_2 - 0{,}00174 * Li_3AlF_6 - 0{,}00288 NaCl$$

Équation 2.14 (Yoshida et Dewing, 1972)

$$\%\,poidsAl = -0{,}31759 + 0{,}01849 * R + 0{,}000344 * T(°C) - 0{,}00407 * CaF_2 + 0{,}000096 * CaF_2^2 + 0{,}02285 * \frac{1}{3 + Al_2O_3}$$

Équation 2.15 (Ødegard *et al.*, 1988)

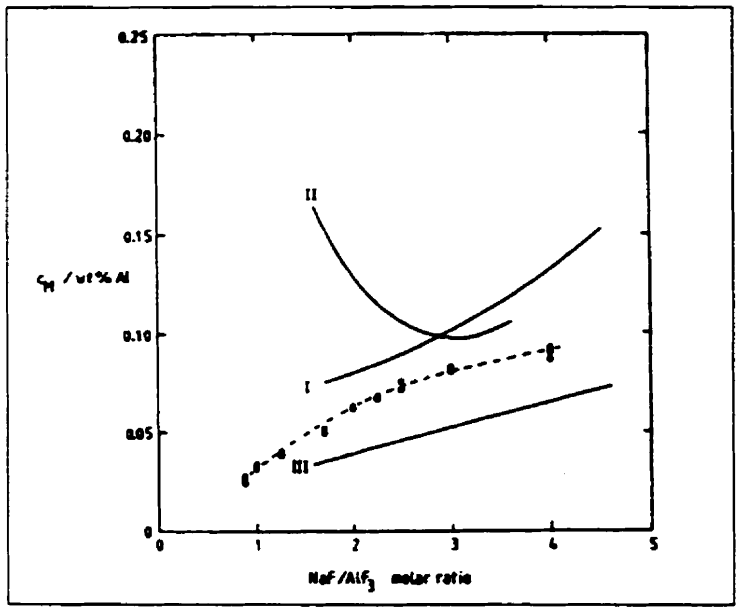


Figure 2.39: Solubilité du bain cryolithique en aluminium en fonction du ratio R à 1020 °C (Ødegard *et al.*, 1988), I-(Thonstad, 1965), II-(Vetyukoz et Nguen van Ban, 1971) et III-(Arthur, 1974)

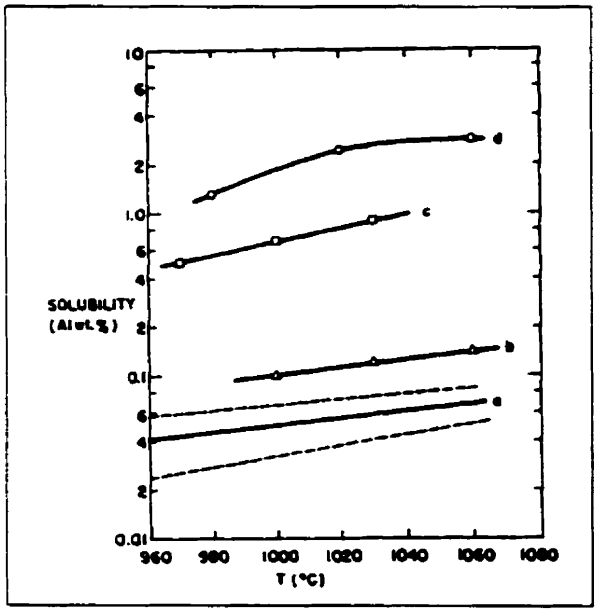


Figure 2.40: Solubilité de l'aluminium dans la cryolithe (a) (Dewing, 1972), (b) (Thonstad, 1965), (c) (Gerlach *et al.*, 1967) et (d) (Yoshida et Dewing, 1972)

2.7.6. Solubilité en O_2 et en CO_2

Tout comme l'aluminium, l'oxygène de l'air ainsi que le gaz carbonique, produits à la cathode durant l'électrolyse, présentent une certaine solubilité dans le bain électrolytique. Ainsi, le CO_2 a une plus grande solubilité que l'O_2 pour un bain identique à la même température. En fait, la solubilité maximale, à 970 °C, pour le CO_2 et l'O_2 est respectivement $1{,}0 \times 10^{-3}$ mole/l*atm et $3{,}0 \times 10^{-6}$ mole/l*atm (Numata et Bockris, 1984). De plus, il a été démontré que la solubilité du CO_2 croît avec la teneur en alumine dans le bain. Par exemple, la limite de solubilité en CO_2 est de $4{,}6 \times 10^{-3}$ mole/l*atm à 970 °C pour une teneur de 5,33 % poids en Al_2O_3. La figure 2.41 (Numata et Bockris, 1984) montre l'évolution de la solubilité en CO_2 en fonction de la température réciproque

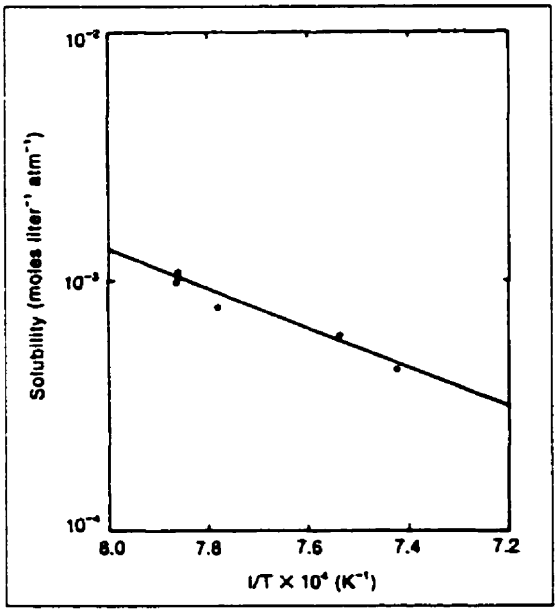


Figure 2.41: Solubilité de la cryolithe contenant 0,34 % poids Al_2O_3 (Numata et Bockris, 1984)

2.7.7. Propriétés physiques

Afin de compléter la revue de la littérature concernant le bain, il est intéressant de donner quelques propriétés physiques parmi les plus intéressantes.

2.7.7.1. La densité

Dans les cuves industrielles, la densité du bain liquide (en % poids : 82 % Na_3AlF_6, 6 % AlF_3, 6 % Al_2O_3 et 6 % CaF_2) est d'environ 2,0 g/cm^3 alors que celle du métal liquide est d'environ 2,3 g/cm^3 à une température de 980 °C. Ces densités sont donc très similaires et, par conséquent, il sera difficile d'avoir une interface stable entre les deux liquides à cause des mouvements magnéto-hydrodynamiques de la charge liquide. Les équations 2.16 et 2.17 donnent, respectivement, la densité du bain et de l'aluminium en fonction des principaux additifs et de la température (Utigard, 1993).

$$\rho_{bain}\left(\frac{g}{cm^3}\right) = 3{,}00 - 0{,}006 * AlF_3 - 0{,}009 * Al_2O_3 + 0{,}004 * CaF_2 - 0{,}0009 * T(°C)$$

Équation 2.16 (Utigard, 1993)

$$\rho_{Al}\left(\frac{g}{cm^3}\right) = 2{,}561 - 0{,}000272 * T(°C)$$

Équation 2.17 (Utigard, 1993)

2.7.7.2. La viscosité

La viscosité est une propriété importante car elle influencera la conductivité de l'électrolyte (diffusion des ions) et jouera un rôle dans les mécanismes gouvernant la mouillabilité du carbone par le bain ainsi que la cinétique de pénétration (via les fissures et les pores) du bain électrolytique dans les blocs cathodiques. Le AlF_3 est considéré comme un acide et il aura tendance à former des complexes anioniques de fortes dimensions contrairement au NaF qui peut être considéré comme une base. La viscosité cinématique de la cryolithe est de 1,1 x 10^{-6} m^2/s (à 980 °C); ce qui donne une viscosité de 2,1 cp comparativement à 1 cp (Poirier, 1994) pour l'aluminium liquide. La figure 2.42 (Hayes, 1993) suivante montre la variation de la viscosité en fonction de différentes teneurs en additifs dans le bain.

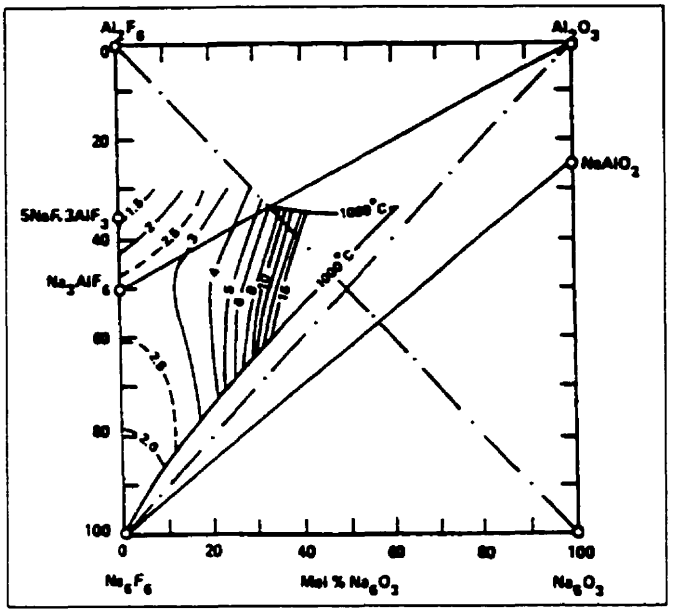


Figure 2.42: Lignes d'isoviscosité à 1000 °C (valeurs en mPas^{-1}) (Hayes, 1993)

2.7.7.3. La tension de surface

Tout comme la viscosité, la tension de surface du bain jouera un rôle sur la cinétique de pénétration dans les cathodes carbonées et sur la stabilité de l'interface métal/bain. La tension de surface de la cryolithe pure a été évaluée (Janz, 1967) pour une température de 980 °C; la tension de surface est d'environ 137 dynes/cm. De plus, la tension de surface entre l'interface cryolithe/aluminium a été évaluée à 481 dynes/cm pour une température de 1031 °C. Cette valeur de la tension de surface chute rapidement avec un ratio R, croissant (Utigard, 1993). L'équation 2.18 (Danek *et al.*, 1995) donne la variation de la viscosité en fonction de la chimie du bain et de la température pour l'intervalle de température 850-1050 °C. Les figures 2.43 (Danek *et al.*, 1995) et 2.44 montrent l'évolution de la tension de surface concernant la cryolithe et l'interface cryolithe/aluminium respectivement.

$$\sigma(mNm^{-1}) = 266.69 - 0{,}1257 * T - 4{,}754 * AlF_3 + 0{,}001546 * T * AlF_3 + 0{,}03002 * AlF_3^2$$
$$+ 0{,}00008738 * AlF_3 * LiF * T + 0{,}00002078 * AlF_3 * CaF_2 * T + 0{,}000027 * AlF_3 * Al_2O_3 * T$$
$$+ 1{,}007 * LiF * KF - 0{,}0003507 * CaF_2 * Al_2O_3 * T - 0{,}00004318 * AlF_3 * LiF * Kf * T$$

Équation 2.18: Tension de surface du bain (Danek *et al.*, 1995)

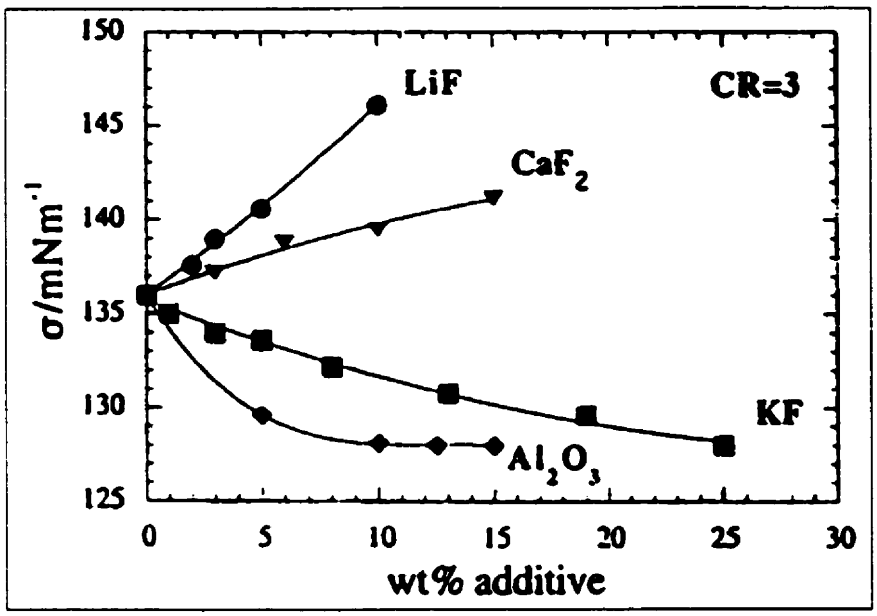


Figure 2.43: Effets de différents additifs sur la tension de surface de la cryolithe à 1000 °C (Danek *et al.*, 1995)

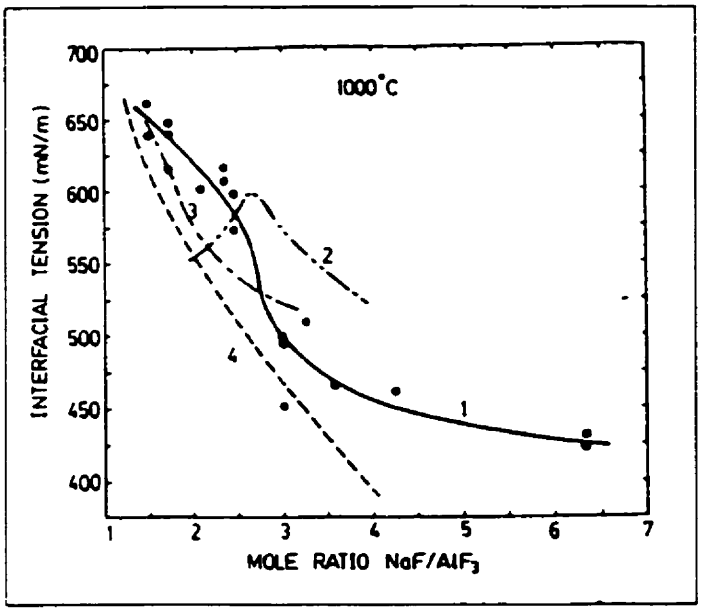


Figure 2.44: Tension d'interface aluminium/cryolithe à 1000 °C. 1-(Utigard et Toguri, 1985), 2-(Zhemchuzhina et Belyaev, 1960), 3-(Gerasimo et Belyaev, 1958) et 4-(Dewing, 1977)

2.8. Réactions à la cathode

La présente section sera consacrée aux réactions qui se produisent à la cathode carbonée lors de l'électrolyse de l'aluminium (excluant la réactivité de l'air et du $CO_2(g)$ avec le carbone (Cutshall *et al.*, 1993). Comme nous venons de rapporter les principales caractéristiques dissolvantes du bain cryolithique, il est intéressant de comprendre les phénomènes réactionnels qui peuvent survenir durant l'opération de la cuve entre l'aluminium, le bain électrolytique et la cathode carbonée.

2.8.1. La mouillabilité

2.8.1.1. Aluminium / carbone

C'est un fait bien connu que l'aluminium liquide ne mouille pas les matériaux carbonés (Dorward, 1973). En fait, lors des essais de mouillabilité effectués en photographiant, sous vide, une goutte sessile d'aluminium liquide à la surface de graphite et d'anthracite, il a été démontré que la cinétique de mouillage était caractérisée par les trois étapes distinctes suivantes (Xue et Øye, 1993):

1. contact initial : angle de contact très obtus (en moyenne 132°) caractérisé par une couche d'Al_2O_3 entourant la goutte; ceci l'empêche de s'étendre;
2. étape de transition : évaporation graduelle de la couche d'Al_2O_3 sous forme d'$Al_2O(g)$. La goutte commence à s'étendre et la mouillabilité augmente. Ceci se traduit par une baisse de l'angle de contact (en moyenne 108°);
3. étape finale : formation d'une couche d'Al_4C_3 à l'interface Al/C qui recouvrira graduellement l'interface augmentant ainsi la mouillabilité. L'angle de mouillage prend une valeur moyenne d'environ 80°.

De ces essais, il ressort que l'aluminium ne mouille pas le carbone à des températures inférieures à 950 °C; cependant, l'angle de contact chute sous les 90° à des températures supérieures à 950 °C pour certains types de carbone comme l'illustre les figures 2.45 et 2.46 (Xue et Øye, 1993). Mentionnons aussi que les résultats démontrent clairement que l'aluminium mouille relativement bien l'Al_4C_3 qui est le produit de réaction favorisé lors

d'un contact Al/C. Enfin, l'ajout d'une petite quantité de TiO_2, au bain électrolytique, favorise la mouillabilité de l'aluminium envers le carbone en diminuant considérablement l'angle initial de contact (James *et al.*, 1995; Zhuxian, 1988).

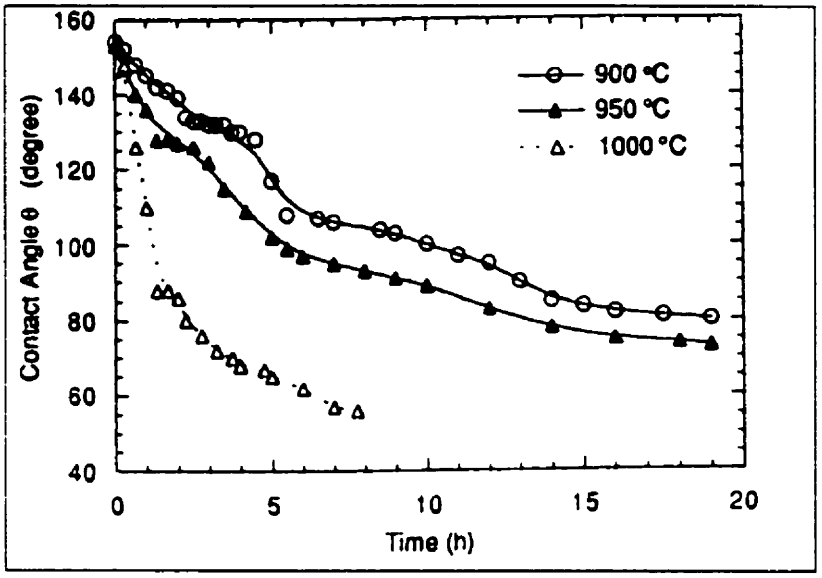


Figure 2.45: Angle de contact Al/graphite sous vide (1,33x10^{-2}Pa) (Xue et Øye, 1993)

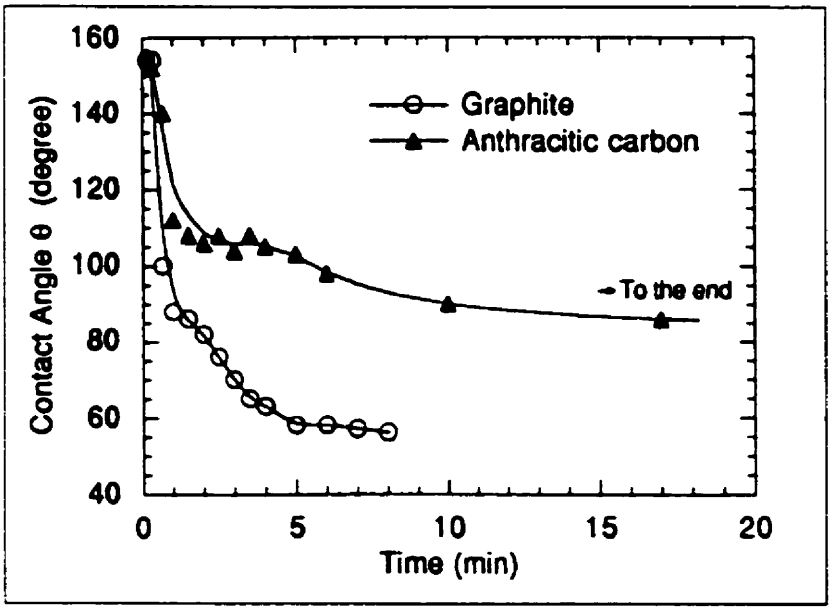


Figure 2.46: Angle de contact en fonction du temps (950 °C, 1,33x10^{-2} Pa) (Xue et Øye, 1993)

2.8.1.2. Bain / carbone

La mouillabilité entre le bain et les électrodes carbonées est influencée par la polarisation anodique et cathodique lors de l'électrolyse de l'aluminium. En effet, il a été démontré (Zhuxian *et al.*, 1997) que le bain mouille davantage la cathode comparativement à l'anode à cause de la formation de gaz CO_2 qui repousse le bain à l'anode. Dans une atmosphère dépourvue d'oxygène, la cryolithe pure ne mouille pas le carbone amorphe. Cependant, des travaux, réalisés dans l'air, ont démontré que la cryolithe pure mouille parfaitement le carbone amorphe ($\theta \approx 0°$) (Belyaev, 1956; Vajna, 1952). Il semble que l'interaction bain/graphite soit différente car, dans l'air, la cryolithe pure ne mouille pas le graphite. Par contre, l'addition d'alumine à la cryolithe, qui agit comme un surfactant, favorise le mouillage en diminuant l'angle de contact entre le bain et le graphite comme le montre la figure 2.47 (Dorward, 1973). De plus, des essais mettant en présence de l'aluminium liquide, du bain avec 15 % Al_2O_3 et du graphite ont montré un angle de contact bain/graphite $\theta \approx 0°$ après 2 minutes de maintien; ceci suggère que l'aluminium, qui est dissout par le bain, joue un rôle majeur sur la mouillabilité du bain envers le graphite (Dorward, 1973). La figure 2.48 (Kvande *et al.*, 1989) montre l'évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps pour des densités de courant différentes. On peut observer que la mouillabilité augmente en fonction de la densité de courant. Ce phénomène serait relié à l'augmentation du ratio R et à la présence de Na en plus grande quantité à la surface de la cathode. De plus, l'électrolyse fait apparaître de l'aluminium qui peut être en partie dissout par le bain modifiant, à la baisse, l'angle d'interface bain/carbone.

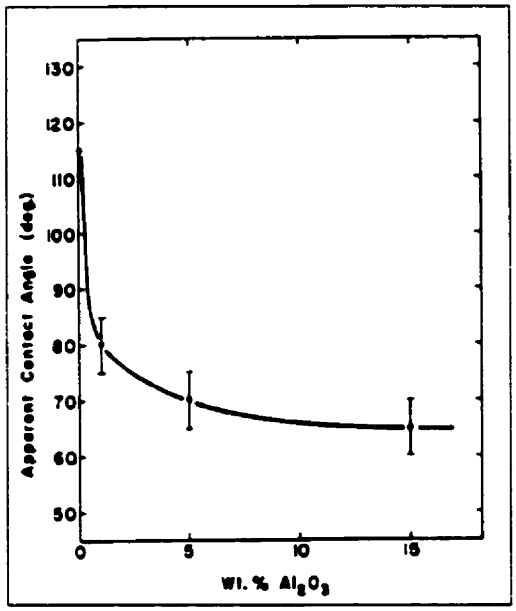


Figure 2.47: Effet de l'alumine sur la mouillabilité de la cryolithe envers le graphite sous air à 1000 °C (Dorward, 1973)

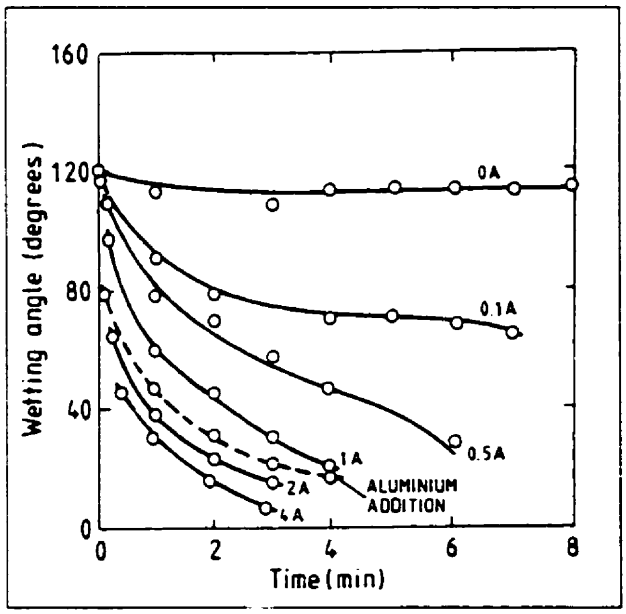


Figure 2.48: Angle de contact cryolithe/graphite en fonction du temps d'électrolyse et de la densité de courant (1000 °C) (Kvande *et al.*, 1989)

2.8.2. Pénétration du bain électrolytique dans la cathode

De façon générale, la dégradation des blocs cathodiques est le facteur limitant la vie d'une cuve d'électrolyse. La dégradation des blocs cathodiques, qui sont des matériaux macro-poreux (15 à 18 % de pores ouverts), peut être divisée en quatre catégories interdépendantes :

i) cycle formation/dissolution du Al_4C_3 à la surface de la cathode, ce mécanisme causant une érosion chimique de la cathode;

ii) l'érosion mécanique causée par les mouvements MHD et la gelée, située au fond de la cuve, contenant des particules d'alumine abrasive;

iii) la pénétration du bain, via les pores ouverts de la cathode, causée par les forces d'électrocapillarité;

iv) le bain peut réagir à l'intérieur de la cathode et avec le réfractaire isolant, produisant de l'écaillage et du gonflement causés par des changements de volume associés aux produits de réactions et à la diffusion du sodium (Clelland *et al.*, 1982; Houston *et al.*, 1980; Krohn *et al.*, 1982; Kvande *et al.*, 1989; Nambiar *et al.*, 1987; Shenyang *et al.*, 1997; Sørlie et Øye, 1984; Sørlie et Øye, 1984-II).

La figure 2.49 montre l'évolution de la teneur en NaF dans la cathode en fonction de la densité de courant (Kvande *et al.*, 1989). Comme nous pouvons le constater, la teneur massique passe de 1 % à 11 % pour une densité de courant de 0 et 0,60 A/cm^2 respectivement. Il semble que l'effet de la densité de courant contribue à la modification structurale du bain électrolytique à l'interface bain/cathode (changement du ratio R). En fait, la charge nette de la cathode augmente avec la densité de courant; ceci contribue à la diminution de la tension de surface et augmente la mouillabilité du bain envers la cathode. Par conséquent, le bain pénètre dans la cathode avec l'aide des forces d'électrocapillarité (Kvande *et al.*, 1989). Sachant que dans le bain électrolytique, le transport du courant est assuré, majoritairement, par la migration électrique du Na^+ alors que la balance du transport du courant s'effectue par diffusion des plus gros ions AlF_6^{3-}

et AlF_4^- (Shenyang *et al.*, 1997), l'expérience montre que le Na^+ se retrouve en plus grande quantité à la surface de la cathode modifiant ainsi le ratio R. Le gradient de concentration, entre la surface de la cathode et son intérieur, en ions Na^+ procure la force motrice à la diffusion du Na dans la cathode. C'est pourquoi, un front de pénétration de sodium précède toujours le front de pénétration du bain. Ceci est vrai lors d'essais d'électrolyse, ou sans électrolyse mais avec présence d'aluminium liquide à cause de la réaction, présentée à l'équation 2.19, produisant du sodium métallique. Ici, il faut souligner le fait que le bain pénètre difficilement la cathode sans aluminium ou sans polarisation (électrolyse). Les figures 2.50 (Shenyang *et al.*, 1997) et 2.51 (Sørlie et Øye, 1984) montrent l'évolution de la pénétration des constituants du bain cryolithique et du Na dans certaines conditions expérimentales. Quant à la figure 2.52 (Brilloit *et al.*, 1993), elle montre l'aspect général de la pénétration des éléments constituant le bain; notez la présence du front de Na qui précède toujours le bain.

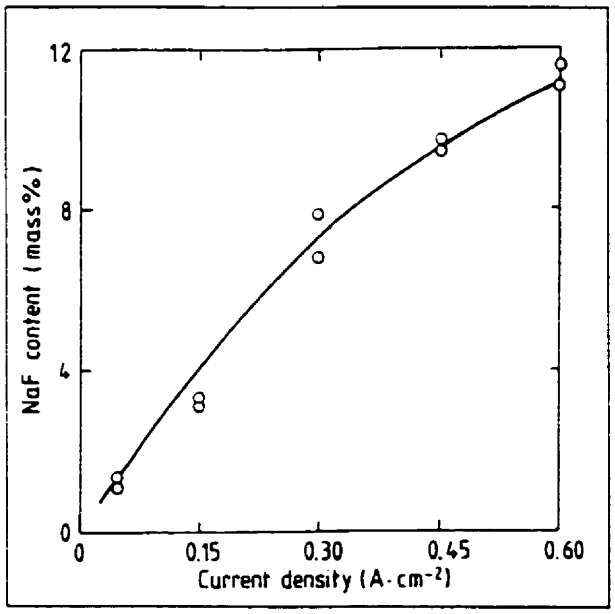


Figure 2.49: Teneur en NaF dans la cathode en fonction de la densité de courant à 1000 °C (Kvande, 1989)

$$Al(l) + 3NaF(cryolithe) = 3Na(dissout) + AlF_3(cryolithe)$$

Équation 2.19

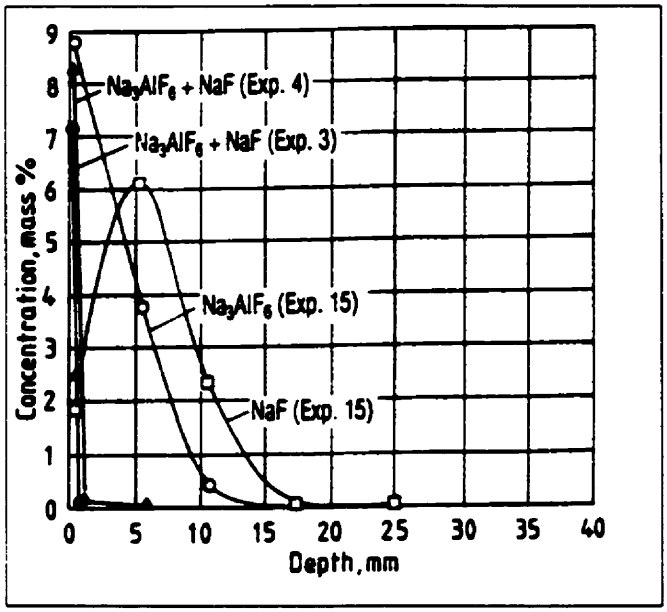


Figure 2.50: Profil de concentration dans une cathode carbonée (1000 °C, R=4, t=2,5h et 0,75 A/cm²) (Shenyang *et al.*, 1997)

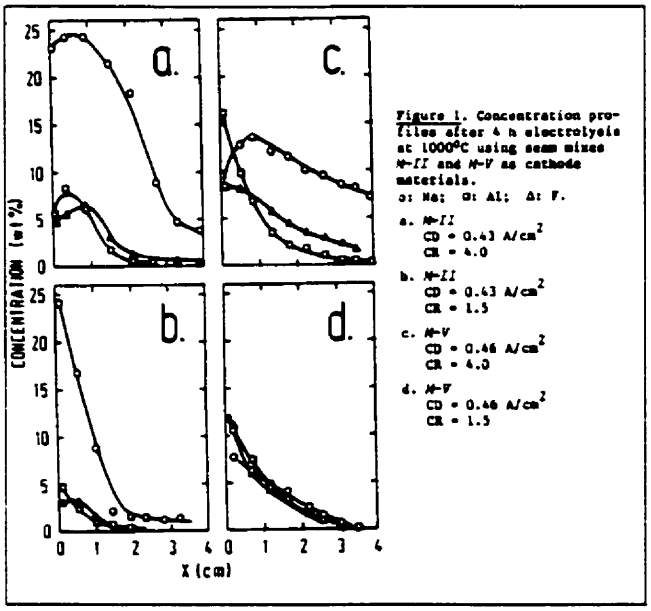


Figure 2.51: Profil de concentration des différents constituants du bain après électrolyse sous différentes conditions (Sørlie et Øye, 1984)

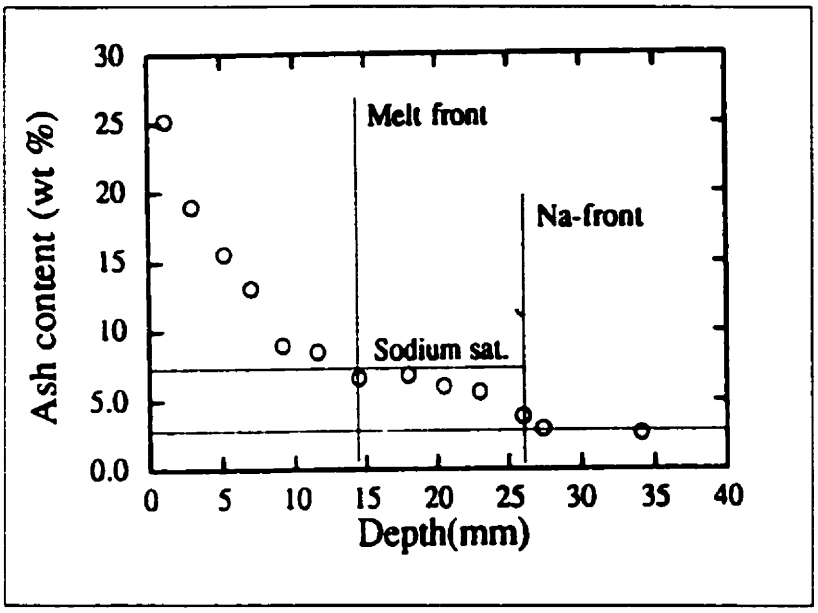


Figure 2.52: Profil des cendres relié à la pénétration du bain (1010 °C, 0,75 A/cm^2, 1,5 h, R=1,3) (Brilloit *et al.*, 1993)

L'examen post-mortem de cathodes carbonées, après des essais d'électrolyse, a révélé la présence de bain électrolytique dans les pores ouverts de la cathode. De plus, des zones riches en NaF, attribuables à une augmentation locale du ratio R, ont été identifiées dans certains pores ouverts. La présence de NaF peut s'expliquer par la formation d'Al_4C_3 via la réaction de l'équation 2.20 (Keller *et al.*, 1988; Sørlie et Øye, 1984). Quant au Na, il a été détecté uniformément dans les grains d'anthracite ainsi que dans le carbone liant. Ces résultats suggèrent que le bain pénètre par électrocapillarité via les pores ouverts alors que le sodium pénètre par diffusion en s'intercalant dans le réseau cristallin du carbone (Houston *et al.*, 1981; Kaluzhsky et Nikitin, 1995; Krohn *et al.*, 1982; Liao *et al.*, 1997; Mikahlev et Øye, 1996; Mittag *et al.*, 1992; Schreiner et Øye, 1995; Sørlie et Øye, 1984; Vadla *et al.*, 1980; Wilkenning, 1973;). La figure 2.53 (Krohn *et al.*, 1982) montre l'évolution de la porosité pour deux types de cathodes avant et après électrolyse, révélant la présence de bain qui bouche littéralement une partie du volume des pores ouverts. En effet, la densité des cathodes est passée de 1,5 g/cm^3 à 1,9 g/cm^3 dans un cas et de 1,4 g/cm^3 à 1,8 g/cm^3 dans l'autre cas. Ceci a contribué à diminuer

proportionnellement la porosité ouverte : 14,4 à 7,2 % et 18,6 à 7,8 % pour ces deux cas respectifs.

Mentionnons que le degré de graphitisation influence la diffusion du sodium dans le carbone, car la force motrice gouvernant l'intercalation du Na dans le C est le transfert électronique entre le Na^+ et l'orbital contenant la liaison π du carbone. Ainsi une énergie de Fermi peu élevée (comme le cas de l'anthracite et des carbones amorphes) facilite l'intercalation du sodium, contrairement au graphite qui possède une énergie de Fermi plus élevée (Hooley et Hough, 1978). La figure 2.54 (Liao *et al.*, 1997) montre l'effet de la teneur en Na du métal liquide (qui est fonction de R et T °C) sur le pourcentage d'expansion sodique. On peut constater que l'expansion sodique augmente avec l'activité du Na dans l'aluminium liquide. De même, la figure 2.55 (Mikahlev et Øye, 1996) donne l'expansion sodique en fonction de la fraction poids du sodium intercalé. On peut constater que l'expansion augmente en fonction du sodium intercalé; cette expansion est attribuable à l'augmentation de l'espace inter-réticulaire des plans basaltiques (0002) causée par l'intercalation du sodium ou la formation de composés $C_{64}Na$ (Asher, 1959; Hooley et Hough, 1978; Mikahlev et Øye, 1996).

$$\boxed{4Na_3AlF_6(l) + 12Na(c) + 3C(s) = Al_4C_3(s) + 24NaF}$$

Équation 2.20: Formation du Al_4C_3 dans la cathode durant l'électrolyse

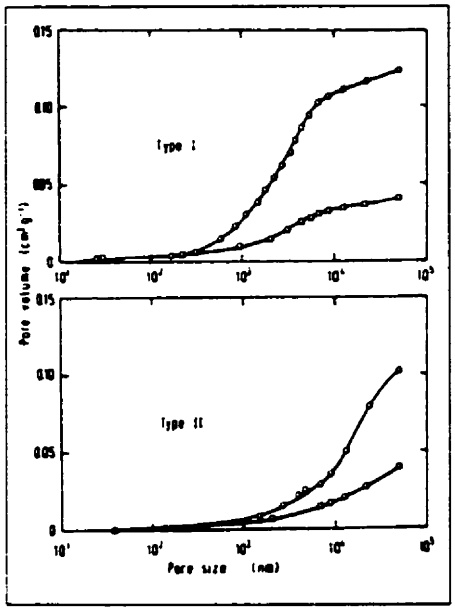


Figure 2.53: Évolution de la porosité avant et après électrolyse pour deux type de cathode (1000 °C, 4 h, R=4, 0,15 A/cm^2) (Krohn *et al.*, 1982)

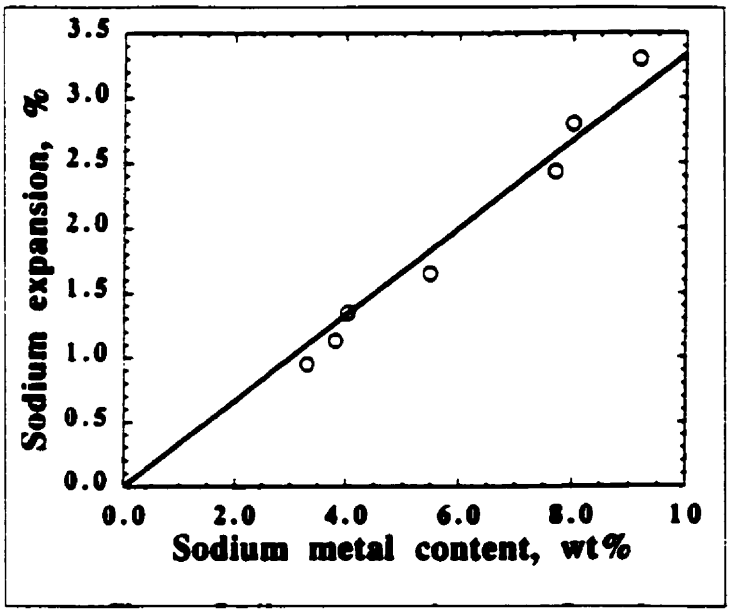


Figure 2.54: Expansion sodique en fonction de la teneur en Na du métal (Liao *et al.*, 1997)

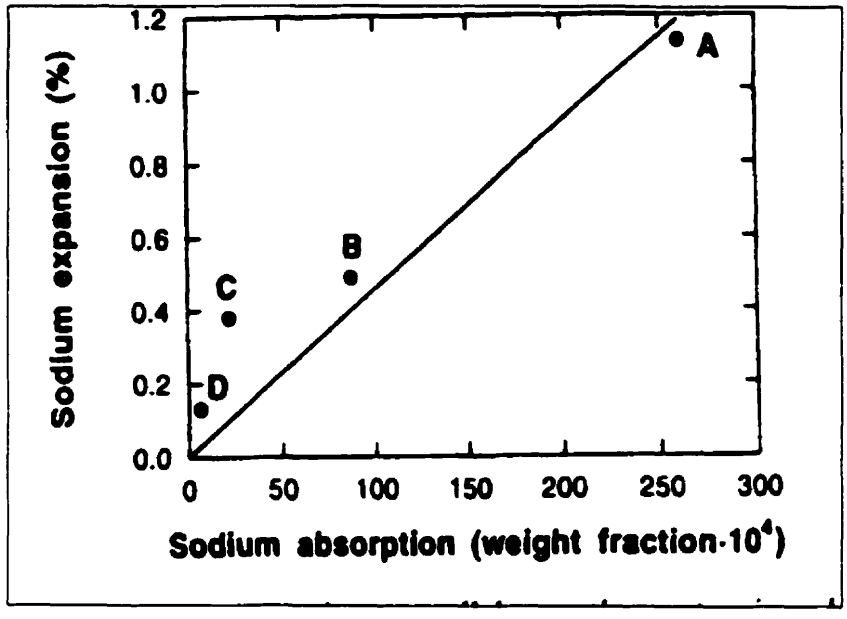


Figure 2.55 Expansion sodique en fonction de l'absorption du sodium dans le carbone (Mikahlev et Øye, 1996)

2.8.3. Réactions dans la cathode

À la section précédente, nous avons rapporté les résultats montrant que le sodium diffuse dans le réseau cristallin du carbone et que le bain électrolytique pénètre dans les cathodes via les pores ouverts. Par conséquent, la présence de ces composés étrangers dans la cathode entraîne une modification des propriétés mécaniques et physiques de cette dernière ainsi que l'apparition de nouveaux composés de réaction.

2.8.3.1. Modification des propriétés électriques et thermiques

Le départ d'une cuve d'électrolyse a une influence indéniable sur la vie de la cathode (Peltier et Stockman, 1989; Rickards *et al.*, 1983). Durant l'opération d'une cuve, sa température d'opération (≈980 °C, voir figure 2.56 montrant le profil thermique d'une cuve au niveau de la cathode (Sørlie *et al.*, 1995)) n'est pas assez élevée pour obtenir une graphitisation du carbone composant la cathode. Ceci est particulièrement vrai pour l'anthracite qui est un carbone dur nécessitant une température supérieure à 2000 °C afin d'obtenir une certaine graphitisation. Cependant, les cathodes composées d'anthracite et de brai de goudron peuvent subir une graphitisation partielle, causée par la graphitisation

partielle du carbone liant, lorsqu'elles sont maintenues à la température d'opération durant un certain temps (Sørlie *et al.*, 1995). En fait, il a été démontré (Haupin, 1975), après une année de service, qu'il n'y a plus de différence entre la conductibilité électrique d'une cathode d'anthracite et d'une cathode de graphite. La figure 2.57 (Haupin, 1975) montre la variation de la résistivité électrique, pour différents types de cathodes, en fonction de la température et des années de service. Tout comme la conductibilité électrique, la conductivité thermique variera en fonction du taux de graphitisation du carbone de la cathode. Ainsi, la cathode conduira de plus en plus la chaleur durant les premiers mois d'opération de la cuve. La figure 2.58 (Haupin, 1975) montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température et des années de service pour le même type de cathode que la figure 2.57.

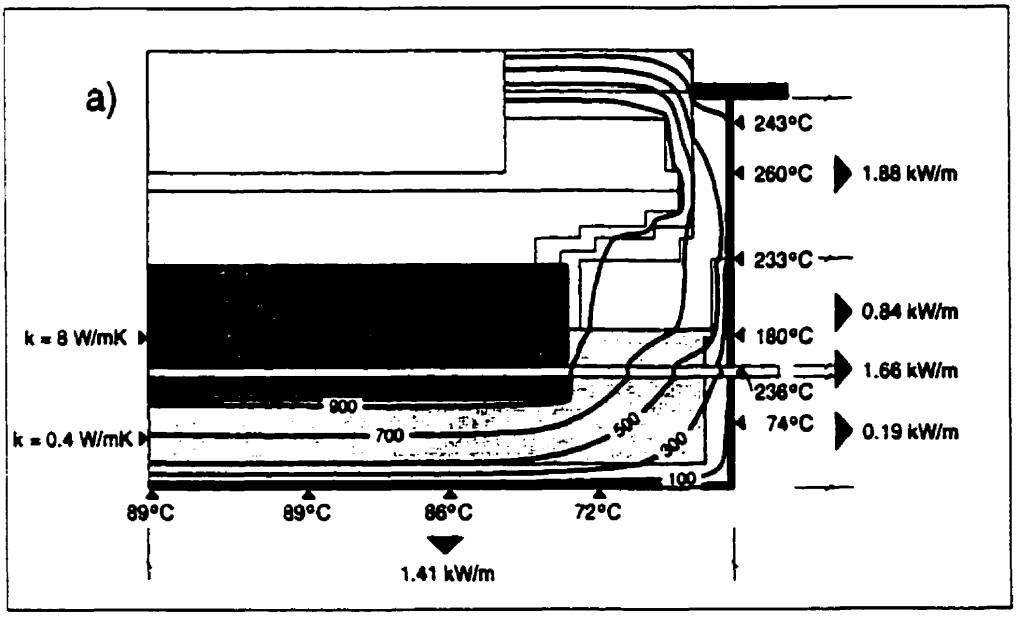


Figure 2.56: Profil thermique type d'une cellule d'électrolyse (départ de la cellule) (Haupin, 1975)

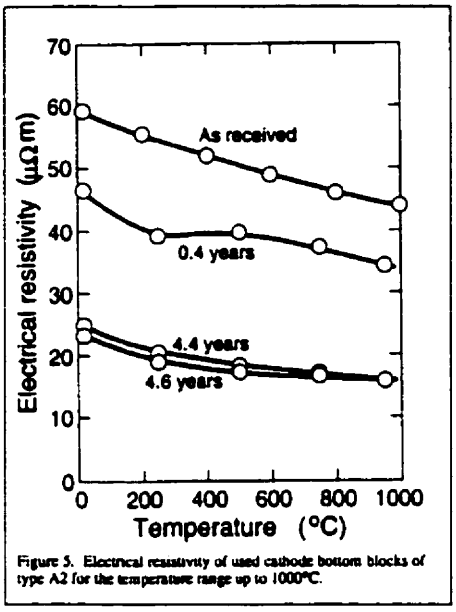


Figure 2.57: Résistivité électrique d'une cathode durant différents stages de sa vie effective (Haupin, 1975)

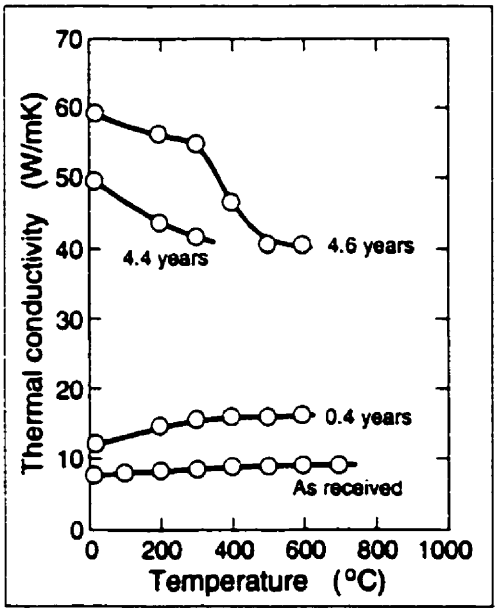


Figure 2.58: Conductivité thermique en fonction de la température durant la vie effective d'une cathode (Haupin, 1975)

2.8.3.2. Modification des propriétés mécaniques

Le sodium diffusant dans le carbone est généré par co-déposition à la cathode ou par la réaction entre le bain électrolytique et l'aluminium liquide (équation 2.19). L'intercalation du sodium se produit durant les premiers jours d'opération d'une cuve; ceci génère une déformation (expansion sodique) (Brandtzaeg et Welch, 1989; Faaness *et al.*, 1989; Kaluzhsky et Nikitin, 1995) pouvant varier de 0,1 à 5 % dépendant des matériaux utilisés. De plus, le taux de diffusion du sodium dans le carbone est de 40 à 60 mm/jour (Dewing, 1963). Par conséquent, un échantillon ayant une épaisseur de 10 mm sera complètement pénétré après seulement 3 à 4 heures d'électrolyse. La figure 2.59 donne l'expansion sodique en fonction du temps d'électrolyse et la figure 2.60 donne la résistance en flexion de la cathode en fonction du temps d'électrolyse (Brandtzaeg et Welch, 1989). Comme nous pouvons le constater sur cette dernière figure, la résistance en flexion est maximale après 3 à 4 heures d'électrolyse; ceci correspond au moment où l'échantillon cathodique est complètement pénétré par le sodium. Ce phénomène est comparable au durcissement par solution solide (ex : Mn dans Fe), où un atome étranger engendre des contraintes de compression à l'intérieur du réseau cristallin; ceci se traduit par une augmentation de la ténacité et, par conséquent, une augmentation de la limite élastique (résistance en flexion). Dans le présent cas, pour des durées d'électrolyse plus longues, la résistance en flexion diminue dû à l'apparition de fissures causées par une contrainte interne trop élevée attribuable à l'intercalation du Na.

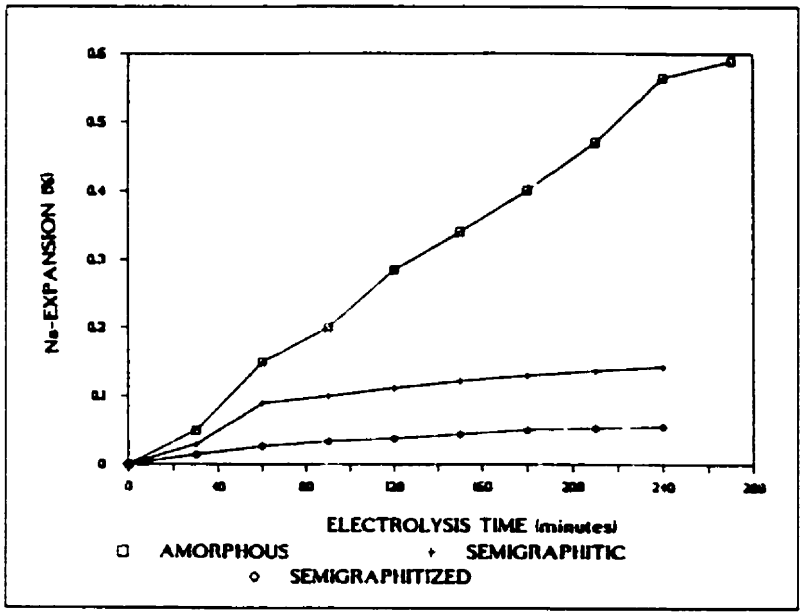


Figure 2.59: Expansion sodique en fonction du temps d'électrolyse (970 °C, R=1,2, 0,5 A/cm²) (Brandtzaeg et Welch, 1989)

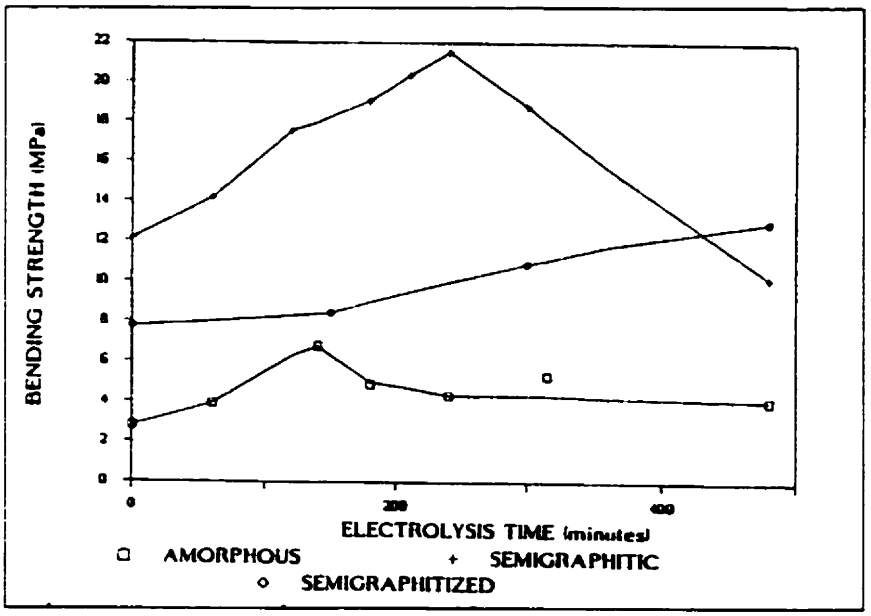


Figure 2.60: Résistance en flexion en fonction du temps d'électrolyse (970 °C, R=1,2, 0,5 A/cm²) (Brandtzaeg et Welch, 1989)

2.8.3.3. Réactions chimiques dans la cathode

Les composés que l'on retrouve à l'intérieur de la cathode ne sont pas distribués de façon homogène. Généralement, pour chacun des produits cristallisés, il y aura un profil de concentration spécifique. Ceci peut s'expliquer par des conditions d'équilibre qui varient selon la distance par rapport à l'interface bain/cathode. Ces conditions d'équilibre sont principalement influencées par la pression partielle d'azote, d'oxygène, par la concentration locale en Na et par le ratio local R. Les principaux produits cristallisés et identifiés par diffraction des rayons X sont : Na_3AlF_6, $Na_5Al_3F_{14}$, NaF, CaF_2, $NaCaAlF_6$, $Na_2O*11Al_2O_3$ (β-Al_2O_3), $NaAlO_2$, α-Al_2O_3, NaCN, AlN et Na_2CO_3 (Aune *et al.*, 1992; Brilloit *et al.*, 1993). La figure 2.61 (Brilloit *et al.*, 1993) montre le profil du pourcentage de cendres en fonction de la distance par rapport à l'interface bain/cathode après 90 minutes d'électrolyse. Mentionnons que le pourcentage de cendres est évalué en comparant le poids de l'échantillon cathodique après électrolyse avec le poids des cendres une fois le carbone de l'échantillon complètement consumé ($2C_{(cathode)} + O_{2\,(g)} = 2CO_{(g)}$ à 1000 °C). Ces cendres représentent principalement le bain et les produits formés car une cathode initiale (après fabrication) contient typiquement 2,5 % de cendres. Ainsi, sur cette figure, on peut différencier trois zones délimitées par le front de pénétration du bain, situé entre 15 et 25 mm, qui contiennent entre 7 et 2 % de cendres. À gauche du front, on retrouve la zone pénétrée par le bain qui a une teneur en cendre variant entre 25 et 15 %. À droite du front, il y a la zone saturée en sodium qui précède toujours le bain. Le tableau 2.5 (Brilloit *et al.*, 1993) donne le nombre total de moles des différents produits retrouvés dans la cathode pour différents types de matériaux en fonction du temps d'électrolyse. Quant à la figure 2.62, elle nous montre les profils de concentration pour NaF, Na_3AlF_6 et $Na_5Al_3F_{14}$ après un essai d'électrolyse d'une durée de 1,5 heure (Brilloit *et al.*, 1993). Il est important de noter l'absence d'Al_4C_3 dans les produits formés lors d'essais d'électrolyse faits par (Brilloit *et al.*, 1993); ceci va à l'encontre du fait bien connu que l'Al_4C_3 se retrouve toujours en grande quantité dans les fissures des blocs cathodiques industriels. Ceci suggère que la réaction

de l'équation 2.21 soit responsable, dans une plus grande proportion que prévu, de la formation du carbure d'aluminium contrairement à l'équation 2.22 souvent proposée.

$$\boxed{4Al(l) + 3C(s) = Al_4C_3(s)}$$

Équation 2.21

$$\boxed{4Na_3AlF_6(l) + 12Na(dansC) + 3C(s) = Al_4C_3(s) + 24NaF(l)}$$

Équation 2.22

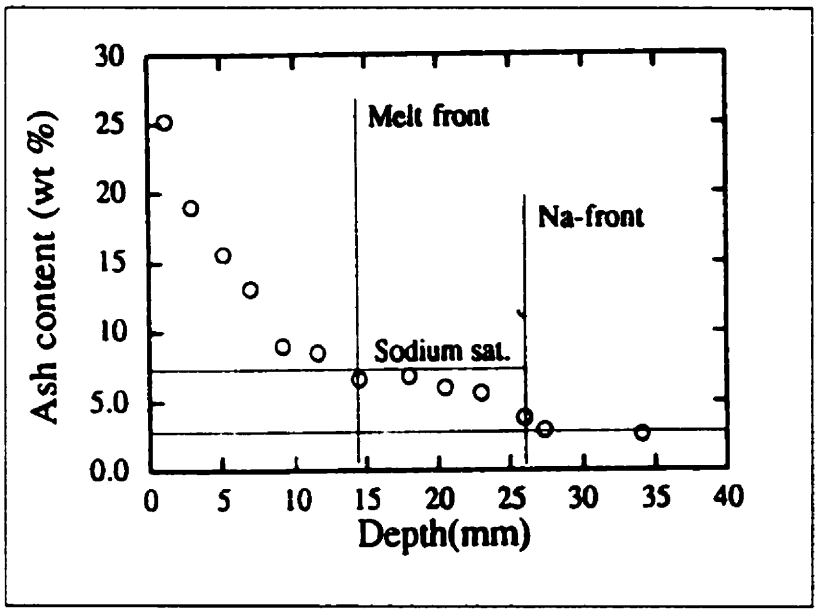


Figure 2.61: Profil des cendres relié à la pénétration du bain (1010 °C, 0,75 A/cm^2, 1,5 h, R=1,3) (Brilloit *et al.*, 1993)

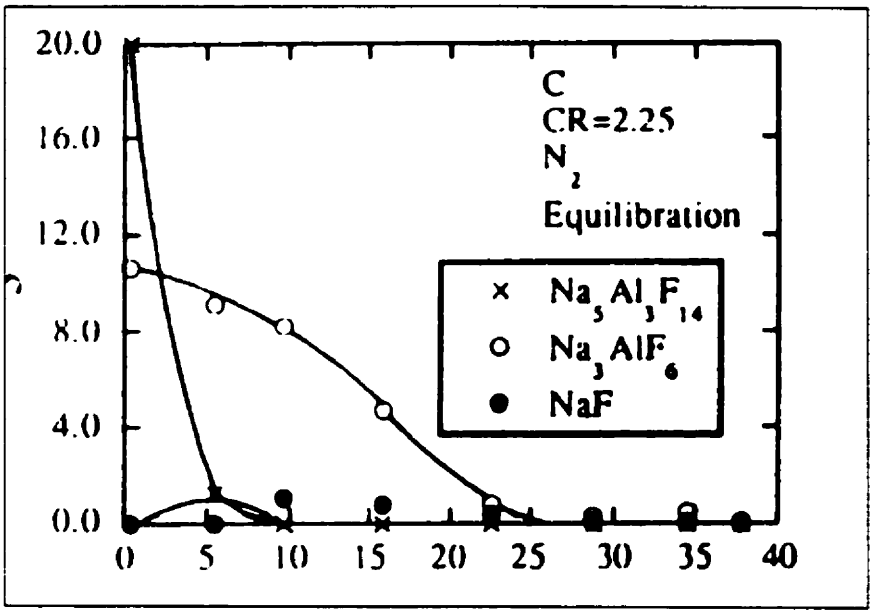


Figure 2.62: Profil de concentration des différents constituants du bain dans la cathode (1010 °C, 0,75 A/cm^2, 1,5 h, R=1,3) (Brilloit *et al.*, 1993)

Tableau 2. 5 : Teneur des différents constituants du bain dans des échantillons cathodiques après différents temps d'électrolyse (Brilloit *et al.*, 1993)

	60 days core							600 days core		
	CA	CB	CC	CD	CE	EA	EB	CA	CB	CC
$Na_5Al_3F_{14}$ (mole)	0.002	0.001	0.002	0.008	0.003	0.001	0.002	0	0	0
Na_3AlF_6 "	0.129	0.112	0.134	0.185	0.383	0.127	0.161	0	0.001	0.016
NaF "	1.096	1.382	1.464	1.034	1.006	2.038	1.566	4.587	3.459	4.438
CaF_2 "	0.053	0.055	0.056	0.043	0.084	0.055	0.057	0.012	0.043	0.063
$Na_2O{\cdot}11Al_2O_3$	0.007	0.002	0.003	0.002	0.006	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001
$NaAlO_2$ "	0.161	0.286	0.281	0.271	0.131	0.337	0.278	0.637	0.780	0.504
α-Al_2O_3 "	0	0.001	0.023	0	0	0	0	0	0	0.006
NaCN "	0.120	0.001	0.007	0.077	0.001	0.024	0.057	0.459	0.229	0.308
AlN "	0.093	0.138	0.059	0.060	0.165	0.181	0.115	0.891	0.010	0.420
Al_4C_3 "	0	0	0	0	0	0.018	0.011	0.031	0.147	0.015
C "	0.12	0.001	0.007	0.077	0.001	0.077	0.092	0.553	0.671	0.354
N "	0.213	0.138	0.066	0.137	0.166	0.206	0.172	1.350	0.238	0.728
O "	0.552	0.652	0.737	0.603	0.457	0.823	0.646	1.337	1.638	1.046
F "	2.011	2.182	2.410	2.343	3.513	2.919	2.682	4.612	3.550	4.659
Na "	1.790	2.016	2.170	1.982	2.314	2.792	2.403	5.687	4.474	5.299
Al "	0.540	0.591	0.595	0.579	0.814	0.814	0.666	1.693	1.430	1.026
m_{melt}(g)	109.3	118.4	126.8	119.9	155.0	160.8	140.3	311.5	248.3	271.8
n_O/n_F	0.274	0.299	0.306	0.257	0.130	0.282	0.241	0.290	0.461	0.225
n_{Na}/n_F	0.890	0.924	0.900	0.846	0.659	0.956	0.896	1.233	1.260	1.137
n_{Al}/n_F	0.269	0.271	0.247	0.247	0.232	0.279	0.248	0.367	0.403	0.220
Erosion of C(%)	0.111	0.001	0.006	0.071	0.001	0.071	0.085	0.510	0.618	0.326
N_{air}/N	100	65	31	64	78	96	81	632	111	341

Lossius et Øye (1993) ont tenté de faire une modélisation thermodynamique des réactions possibles dans la cathode. Le tableau 2.6, extrait de Lossius et Øye (1993), donne la liste de ces réactions ainsi que les énergies libres de Gibbs (ΔG^o). Soulignons que, sauf pour la première réaction, tous les ΔG^o sont négatifs, tout comme l'enthalpie de formation (ΔH^o); ceci indique que les réactions sont d'autant plus favorisées lors de l'abaissement de la température.

Tableau 2. 6 : Les différentes réactions chimiques possibles dans une cathode (Lossius et Øye, 1993)

Eq.	Chemical Reactions	ΔG^{o}_{1200}kJ)
[1]	$6\,NaF(l) + Al(l) = Na_3AlF_6(l) + 3\,Na(inC)^{*}$	41.7
[2]	$\frac{1}{2}\,O_2(g) + C(s) = CO(g)$	-217.8
[3]	$\frac{3}{2}\,N_2(g) + 3\,Na(inC)^{*} + 3\,C(s) = 3\,NaCN(l)$	-165.8
[4]	$\frac{9}{2}\,CO(g) + 3\,Na(inC)^{*} = \frac{3}{2}\,Na_2CO_3(l) + 3\,C(s)$	-225.8
[5]	$\frac{1}{2}\,N_2(g) + Na_3AlF_6(l) + 3\,Na(inC)^{*} = AlN(s) + 6\,NaF(l)$	-230.1
[6]	$\frac{3}{2}\,Na_3AlF_6(l) + \frac{3}{2}\,NaCN(l) + 3\,Na(inC)^{*} = \frac{3}{2}\,AlN(s) + 9\,NaF(l) + \frac{3}{2}\,C(s)$	-262.2
[7]	$\frac{3}{2}\,CO(g) + \frac{3}{4}\,Na_3AlF_6(l) + 3\,Na(inC)^{*} = \frac{3}{4}\,NaAlO_2(s) + \frac{9}{2}\,NaF(l) + \frac{3}{2}\,C(s)$	-355.3
[8]	$\frac{9}{2}\,AlN(s) + 3\,Na_2CO_3(l) + 3\,Na(inC)^{*} + \frac{3}{2}\,C(s) = \frac{9}{2}\,NaAlO_2(s) + \frac{9}{2}\,NaCN(l)$	-893.4
[9]	$\frac{9}{4}\,Al_2O_3(s) + \frac{3}{4}\,Na_2CO_3(l) + 3Na(inC)^{*} = \frac{9}{2}\,NaAlO_2(s) + \frac{3}{4}\,C(s)$	-387.2
[10]	$\frac{3}{2}\,NaCN + 3\,Al_2O_3(s) + 3\,Na(inC)^{*} = \frac{9}{2}\,NaAlO_2(s) + \frac{3}{2}\,AlN + \frac{3}{2}\,C(s)$	-218.5
[11]	$\frac{9}{2}\,NaCN + 3\,Al_2O_3(s) = \frac{9}{2}\,NaAlO_2(s) + \frac{3}{2}\,AlN(s) + \frac{9}{2}\,C(s) + \frac{3}{2}\,N_2(g)$	-52.7
[12]	$Na_2CO_3(l) + Al_2O_3(s) = 2\,NaAlO_2(s) + CO_2(g)$	-32.2
[13]	$Na_3AlF_6(l) + 3\,Na(inC)^{*} + \frac{3}{4}\,C(s) = \frac{1}{4}\,Al_4C_3(s) + 6\,NaF(l)$	-79.4
[14]	$2\,Al_2O_3(s) + 3\,Na(inC)^{*} + \frac{3}{4}\,C(s) = 3\,NaAlO_2(s) + \frac{1}{4}\,Al_4C_3(s)$	-50.2

* The standard state of Na(inC) is set equal to Na(l).

Ainsi, lors du démarrage de la cuve, l'absorption et l'intercalation du sodium débutent, à partir de l'interface bain/cathode, selon l'équation 1. Cette réaction a lieu, même si le ΔG^{o} est positif, car le gradient de concentration en Na, entre le bain et la cathode, fournit la force motrice nécessaire à la diffusion et à l'intercalation du Na, dans le carbone. Donc, la réaction se poursuit tant que le carbone n'est pas saturé en Na, pavant ainsi la route à la pénétration subséquente du bain. Sous la cathode, plus précisément dans la région des barres omnibus, l'air s'infiltre via les pores ouverts de la cathode. L'oxygène de l'air oxyde immédiatement le carbone pour former du CO(g) (équation 2.2) qui progressera, avec l'azote, dans la cathode par les pores ouverts. Le N_2(g) et le CO(g) formeront par la suite du NaCN(l) et du Na_2CO_3(l) selon les équations 2.3 et 2.4 respectivement. Si l'azote n'est pas complètement consumé, il continuera sa progression et pourrait former du AlN en rencontrant le front de pénétration du bain (équation 2.5).

Sachant que dans la cathode le ratio R augmente, alors les phases Na_3AlF_6, NaF, β-Al_2O_3 et $NaAlO_2$ sont stabilisées (Grjotheim *et al.*, 1982). Par la suite, le CO(g) peut réagir avec le bain pour donner du $NaAlO_2$(s) (équation 2.7). Lorsque le bain entre en contact avec le Na_2CO_3(l) qui est une source supplémentaire d'oxygène, alors AlN, Al_2O_3 et β-Al_2O_3 sont déstabilisés; ceci donne lieu aux réactions des équations 2.8 et 2.9 respectivement. Si le bain est complètement consumé, le NaCN est déstabilisé par la présence d'Al_2O_3; ceci donne lieu aux réactions des équations 2.10 et 2.11 respectivement. Enfin, si l'apport d'air est insuffisant (pores bouchés par le bain) alors l'azote sera un facteur limitant pour la formation d'AlN et l'Al en excès se transformera en Al_4C_3 via les réactions des équations 2.13 et 2.14 (Brilloit *et al.*, 1993; Grjotheim *et al.*, 1982; Lossius et Øye, 1993; Shamsili et Øye, 1994).

2.9. Composite TiB_2-carbone (TCC)

2.9.1. Historique du composite TiB_2-carbone (TCC)

L'utilisation du TiB_2 comme revêtement céramique des cathodes carbonées remonte aux années '50 (McMinn, 1992; Pawlek, 1995; Pawlek, 1996; Pawlek, 2000). À cette époque, les travaux de British Aluminum (Ransley, 1957), maintenant British Alcan, avaient révélé les propriétés attrayantes du TiB_2 telles que (Huni, 1995; Sørlie et Øye, 1989-II; Zhang *et al.*, 1994 p.37):

- une bonne conductivité électrique;
- mouillage complet par l'aluminium liquide;
- une bonne résistance à l'abrasion;
- une bonne stabilité chimique dans l'environnement cryolithe-aluminium.

À cause des ces propriétés, le TiB_2 s'est révélé être le matériau de choix afin de construire une cathode pouvant être mouillée par l'aluminium liquide. L'attrait d'une cathode inerte réside dans le fait que l'aluminium forme un film stable à la surface de la cathode, ce qui n'est pas le cas pour les cathodes carbonées qui ne sont pas mouillées par

l'aluminium liquide. La présence de ce film permettrait de diminuer la distance anode / cathode (DAC); ceci aurait pour conséquence de diminuer la résistance électrique, qui est fonction du carré de la DAC, occasionnant d'importants gains énergétiques. De plus, la présence d'une telle cathode mouillable ouvre la porte à la production continue de l'aluminium. De ce concept "cathodes drainées" sont nés de nombreux brevets concernant le design de cellules d'électrolyses (Huni, 1995;, Zhang *et al.*, 1994 pp.47-50) (voir la figure 2.63). Cependant, les projets de recherches ont été suspendus par les différentes compagnies, principalement à cause du prix très élevé du TiB_2 et de la difficulté d'élaboration de ces céramiques denses. Ajoutons à tout ceci la faible ténacité de ces céramiques TiB_2; tous ces facteurs furent suffisants pour mettre un frein au développement des cathodes drainées.

Ce n'est qu'au début des années '80 que l'idée de poursuivre le développement des cathodes drainées a refait surface. Cette recrudescence de l'enthousiasme envers les cathodes drainées est attribuable à l'arrivé d'un nouveau procédé de production du TiB_2 qui en abaissait considérablement le prix. C'est à la fin des années '80, plus précisément en 1988 et 1989, que les premières chaînes de production de poudre TiB_2 à faible coût sont entrées en fonction (Liu *et al.*, 1992). L'utilisation du TiB_2 pouvait donc être envisagée à l'échelle industrielle.

Depuis le début des années '90, les revêtements denses des années antérieures ont plutôt fait place aux matériaux composites TiB_2-graphite et TiB_2-anthracite qui intègrent certains avantages du carbone (très bonne conductibilité électrique et inertie chimique relativement bonne) et les avantages du TiB_2 énoncés auparavant. Dans cette nouvelle classe de matériaux composites, nous retrouvons le TCC qui fait l'objet de la présente recherche. Le TCC est composé d'un mélange de particules de TiB_2 d'un diamètre moyen de 15 µm, d'agrégats d'anthracite électro-calciné (ECA) ayant une distribution granulométrique appropriée (afin de minimiser la porosité) et de brai de goudron qui agit comme carbone liant une fois la cathode cuite.

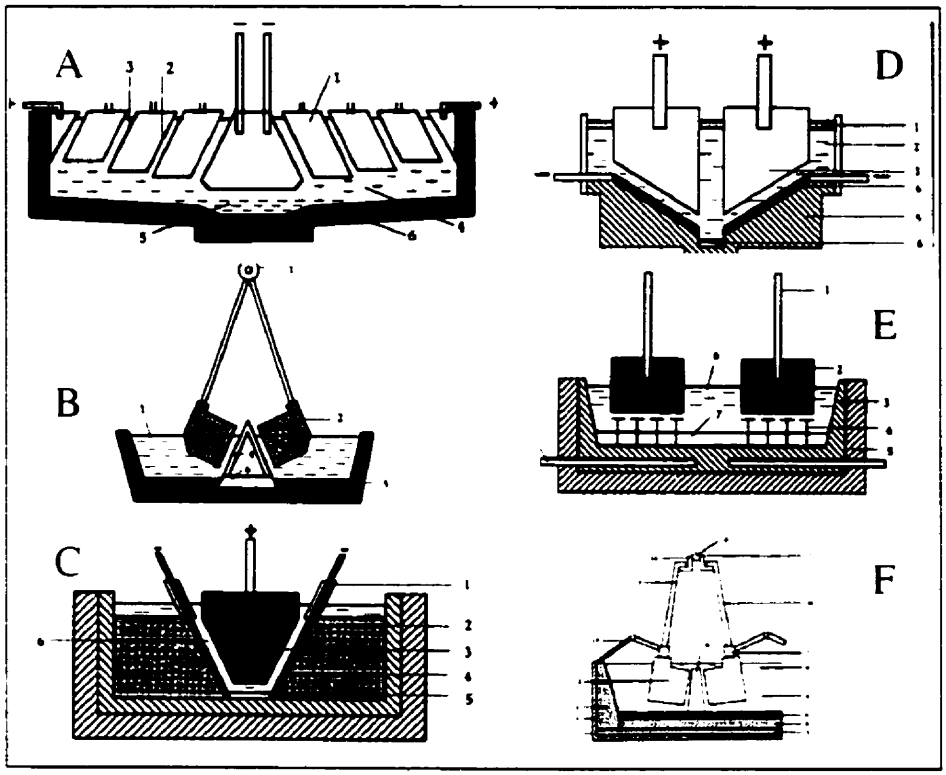


Figure 2.63: Design de cellule employant la technologie des cathodes drainées A: cellule De Varda, B: cellule Kaiser RHM , C: cellule Ransley , D: cellule Payne , E: cellule Alcoa, F: cellule Kaiser (Zhang *et al.*, 1994 pp.47-50)

2.9.2. Procédé de fabrication du TiB_2

Dans le système binaire Ti-B, on peut constater la présence de différents composés Ti-B. Cependant, seul le composé TiB_2 est stable (Mroz, 1993; Mroz, 1995). Il existe quelques procédés de production du TiB_2. Mais, le procédé le plus fréquent est la synthétisation par carbothermie car ce dernier est plus productif et donc plus économique (Mroz, 1993). Ce procédé consiste à faire réagir du TiO_2 avec du C et du B_4C ou du B_2O_3 à une température d'environ 1600 °C. Les réactions possibles sont données aux équations 2.23 et 2.24 (Johnson, 1995; Materials and Processes, 1995; Mroz, 1993; Takeyasu *et al.*, 1997). Les principaux domaines d'utilisation du TiB_2 sont : pièces de protection contre l'usure (armure de céramique), buses, joints d'étanchéité, outils de coupe, cathodes (Hall-Héroult) et creusets. Mentionnons qu'en 1994, la production mondiale de TiB_2

était d'environ 80 tm et que le prix variait entre 35 et 120 $ U.S./kg selon le grade et la pureté du matériau recherché (Johnson, 1995).

$$2TiO_2(s) + C + B_4C(s) = 2TiB_2(s) + 2CO_2(g)$$

Équation 2.23 (Mroz, 1993)

$$2TiO_2(s) + 5C + B_2O_3(l) = 2TiB_2(s) + 2CO_2(g)$$

Équation 2.24 (Mroz, 1993)

2.9.3. Propriétés du TiB_2

Dans cette section, nous présentons quelques propriétés générales du diborure de titane qui rendent ce matériau intéressant pour l'industrie de l'aluminium. Le TiB_2 possède une densité théorique de 4,52 g/cm^3 et un poids moléculaire de 69,54 g. Sa structure cristalline est hexagonale de type AlB_2. Les propriétés mécaniques de ce matériau, mesurées sur des échantillons après frittage (5 % de porosité), sont (Mroz, 1993): un module d'Young E = 510 à 575 GPa, une résistance en flexion $R_m^{flexion}$ = 350 à 575 MPa, une dureté de 1800 à 2700 kg/mm^2, une ténacité K_{IC}= 5 à 7 MPa*m$^{-1/2}$ et un coefficient de Poisson v = 0,18 à 0,2. La température de fusion du TiB_2 est 2980 °C et il présente une sensibilité à l'oxydation à l'air; le TiB_2 s'oxyde rapidement à des températures supérieures à 900 °C pour donner du borate $TiBO_3$ et du rutile TiO_2 (Kulpa et Troczynski, 1996; Tampieri *et al.*, 1992). Enfin, le TiB_2 est stable dans le HCl et le HF mais se dissout rapidement dans les hydroxydes alcalins, les carbonates, HNO_3+H_2O_2, HNO_3 + H_2SO_4 et les bisulfates (Mroz, 1993).

2.9.4. Mouillabilité par l'aluminium liquide

Une des propriétés les plus surprenantes du TiB_2, concernant l'industrie de l'aluminium, est sa mouillabilité accrue face à l'aluminium liquide contrairement au carbone (Billehaug et Øye, 1980-I; Billehaug et Øye, 1980-II; Boxall *et al.*, 1984; Boxall et Cooke, 1984; Grjotheim et Welch, 1988; Liao *et al.*, 1990; Mazza *et al.*, 1984;, Pawlek, 1990; Rhee, 1970; Watson et Toguri, 1991). En fait, une étude, en particulier (Rhee, 1970), a montré que l'angle de contact (goutte sessile), sur une céramique de TiB_2

obtenue par pressage à chaud, est de 55° à une température 837 °C et une pression $2x10^{-7}$ torr. De plus, Watson et Toguri (1991) ont démontré que l'angle de contact entre l'aluminium et le TiB_2, dans un composite TiB_2-carbone était de 0° (mouillage parfait) en présence de bain électrolytique alors que le graphite, l'anthracite et le brai cuit n'étaient pas mouillés. Ce mouillage parfait peut s'expliquer par la présence de bain qui dissout la couche d'Al_2O_3 qui se forme naturellement à la surface de la goutte d'aluminium liquide. Ceci a pour effet d'activer la cinétique de mouillage. La figure 2.64 (Xue et Øye, 1993) montre l'évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps et de la teneur en TiB_2. On peut observer que la teneur en TiB_2 augmente la cinétique de mouillage. En fait, il semble y avoir une concentration optimale de 30 % poids en TiB_2 où l'angle de contact initial est 50° et l'angle final de 34°; ceci se produit dans un temps relativement court comparativement aux autres compositions. Une explication possible réside dans le fait que les particules de TiB_2 peuvent être considérées comme des îlots dans une mer de carbone. Ainsi, si les îlots ne sont pas assez rapprochés (faible teneur en TiB_2), l'aluminium liquide n'arrive pas à faire le pont entre les particules de TiB_2 et la mouillabilité du composite s'en trouve affectée (Xue et Øye, 1993).

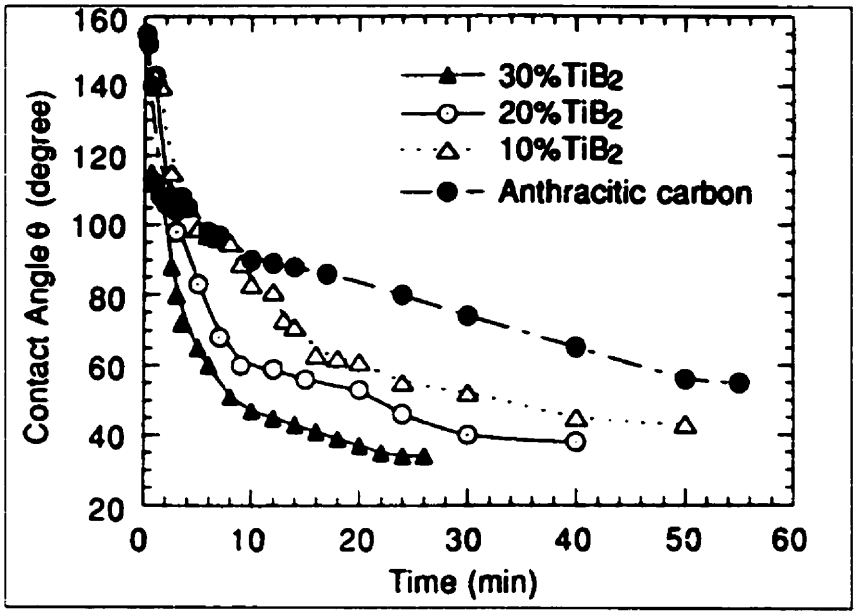


Figure 2.64: Angle de contact en fonction du temps pour différents composites TiB_2-C (950°C, 1,3x10^{-3} Pa) (Xue et Øye, 1993)

2.9.5. Mouillabilité par le bain

La figure 2.65 (Xue et Øye, 1992) montre l'angle de contact, pour deux compositions du bain différentes, en fonction de la teneur du composite en TiB_2. On constate, dans les deux cas, que le bain mouille le composite immédiatement (angle inférieur à 90°). Cependant, il est évident que la présence du TiB_2 favorise, de façon significative, la mouillabilité du bain sur le composite (Dionne *et al.*, 1999).

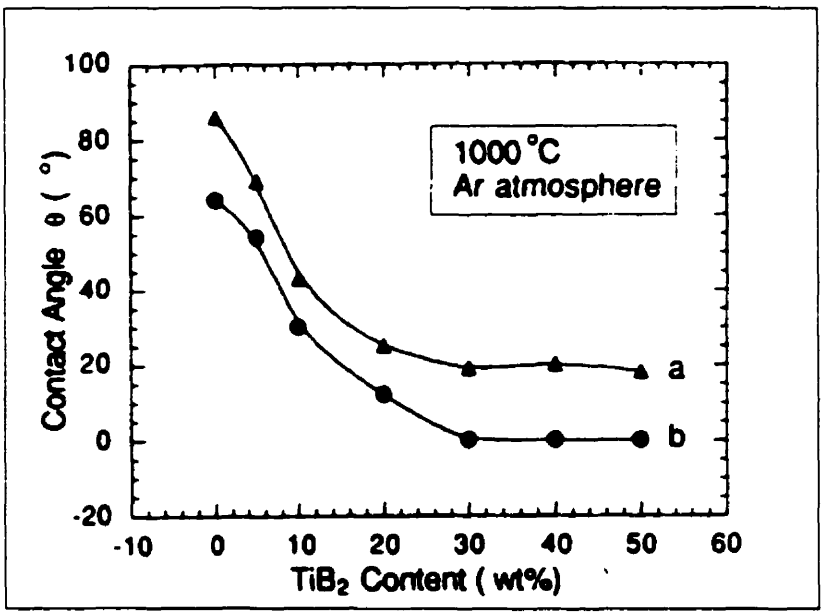


Figure 2.65: Angle de contact bain-composite. a: Na_3AlF_6, b: Na_3AlF_6 + 10 % poids Al_2O_3 (Xue et Øye, 1992)

2.9.6. Conductibilité électrique

Une des propriétés qui justifie aussi l'emploi du TiB_2 dans les cathodes est sa bonne conductibilité électrique. La conductibilité électrique du TiB_2, dense à 20 °C, est de $6{,}67 \times 10^4\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ comparativement à $22\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ pour l'anthracite et à $1{,}67 \times 10^4\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ pour une cathode carbonée conventionnelle (Ananthapadmanabhan, 1993; Mroz, 1993; Rahman *et al.*, 1995).

2.9.7. Résistance à l'abrasion

Comme nous en avons déjà discuté, les mouvements hydro-magnétiques du métal combinés à la présence d'une gelée, contenant des particules d'alumine dures, provoquent l'usure mécanique des blocs cathodiques des cuves d'électrolyse de l'aluminium. Le fait que le TiB_2 soit une céramique dure constitue un avantage qui permet d'espérer que les cathodes composites offriront une meilleure résistance à l'abrasion mécanique que les cathodes carbonées conventionnelles. Des essais ont été faits par différents laboratoires (Olsson *et al.*, 1995) ainsi que par le Bureau des Mines des États-Unis (Flinn, 1981) afin de classifier le TiB_2 en terme de résistance à l'usure. L'essai consistait à appuyer, avec une pression de $5x10^{-1}$ kg/mm^2, un cylindre de TiB_2 sur un disque rotatif de molybdène recouvert de TiB_2 et de mesurer le volume de TiB_2 perdu par usure sur le cylindre. Les résultats ont démontré que la résistance à l'usure du TiB_2 est semblable à celle de l'alumine. L'usure moyenne des échantillons testés était de $3x10^{-2}$ mm^3/kg*km. Des essais de microdureté ont montré que les échantillons possédaient une dureté moyenne généralement supérieure à celle de l'alumine; soit entre 2500 et 5200 kg/mm^2 pour le TiB_2 et entre 2500 et 3000 kg/mm^2 pour l'alumine.

2.9.8. Stabilité chimique du TiB_2 en présence d'aluminium liquide

La solubilité mutuelle du bore et du titane dans l'aluminium liquide a été étudiée par (Dewing, 1989; Finch, 1972; Hayes et Lucas, 1991) pour un intervalle de température variant entre 700 et 1300 °C. La méthode expérimentale consistait à mélanger, dans différentes proportions, de l'aluminium pur avec un alliage Al-3,6 % poids Ti et un alliage Al-1 % poids B afin d'obtenir 10 kg de liquide. La charge liquide était laissée au repos pendant 21 h avant chaque échantillonnage. Les observations ont montré que l'aluminium, le titane et le bore réagissaient ensemble pour former une solution solide ou une co-précipitation de TiB_2-AlB_2 qui se déposèrent au fond du creuset durant les expériences. La précipitation de ces agglomérats indiquait que le métal était saturé en Ti et en B. Il existe des contradictions et des différences entre les différentes études. Cependant, l'étude la plus valable a été faite par (Dewing, 1989) où ce dernier a procédé

à l'analyse et l'interprétation de différents résultats obtenus par différents auteurs. De cette analyse, il ressort que le bore semble se dimériser pour donner le produit de solubilité présenté à l'équation 2.25. La figure 2.66 montre les données obtenues par différents auteurs analysés par Dewing (1989). Les travaux de Dionne *et al.* (1999) ont aussi montré la stabilité du TiB_2 dans l'aluminium liquide. Enfin, mentionnons que les travaux de (Wendt *et al.*, 1990) ont aussi montré que la limite de solubilité du TiB_2 dans l'aluminium est de 40 ppm à 700 °C.

$$\log(\%Ti * \%B) = 0{,}693 - (\frac{6308}{T})$$

Équation 2.25 (Dewing, 1989)

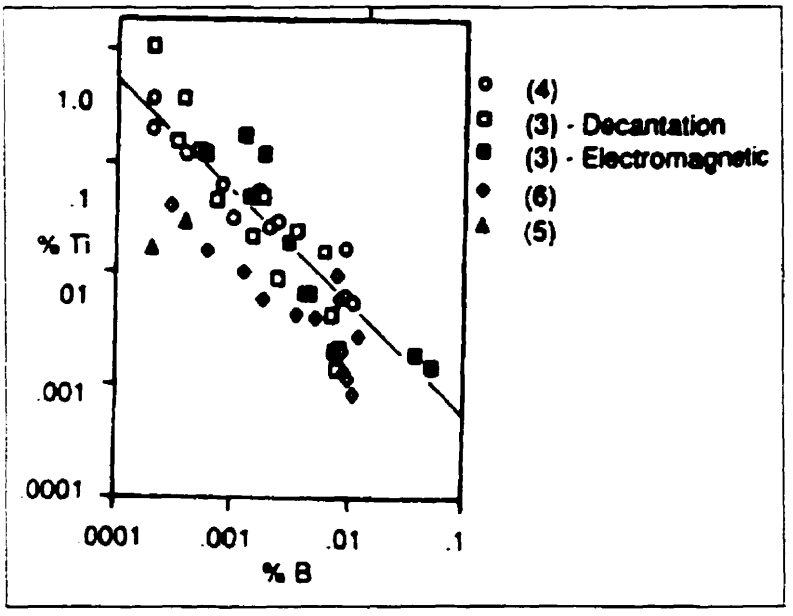


Figure 2.66: Produit de solubilité %Ti x %B dans l'Al à 1000 °C (Dewing, 1989)

2.9.9. Stabilité chimique en présence de bain

Ce n'est que vers la fin des années '60 que les chercheurs se sont vraiment intéressés à la stabilité chimique du TiB_2 face au bain cryolithique des cellules d'électrolyse de l'aluminium (Zhang *et al.*, 1994 p.24). En effet, à cette époque, plusieurs compagnies effectuaient de la recherche et du développement afin de mettre au point des anodes

inertes. Par conséquent, plusieurs métaux réfractaires (TiB_2, ZrB_2, BN, TiC, TiCr et MoSi) ont été testés sans succès car ils ont tous été sévèrement attaqués et dissous par le bain cryolithique. En fait, ces matériaux métalliques réfractaires ont tous été oxydés par l'oxygène produit à l'anode; ceci a directement contribué à la chute drastique de la conductibilité électrique de ces matériaux utilisés comme anodes. Enfin, Dionne *et al.* (1999) ont montré que les particules de TiB_2 sont dissoutes par le bain cryolithique.

2.9.10. Comportement cathodique du TiB_2

L'opération future d'une cellule d'électrolyse utilisant des cathodes composites à base de TiB_2 risque d'avoir un comportement différent des cellules conventionnelles munies de cathodes carbonées. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer la caractérisation du comportement cathodique du TiB_2 car la présence de ce dernier dans la cathode influencera l'efficacité de la cellule, la polarisation de concentration, le tension de décomposition de l'alumine, le comportement du bullage à l'anode, le taux de dissolution de l'alumine et le bilan thermique de la cellule. Des essais ont été effectués (Mazza *et al.*, 1987; Wendt, 1992) par rapport à une électrode standard de graphite plongée dans du bain cryolithique. Soulignons que le potentiel de référence était stable à ±5 mV. Les matériaux utilisés n'étaient pas du TiB_2 pur mais plutôt des composites TiB_2-AlB_2-AlN et TiB_2-AlN-BN. Les résultats sont présentés à la figure 2.67. On constate que la surtension cathodique est légèrement plus élevée comparativement à une cathode de graphite. La conséquence directe d'une surtension plus élevée est illustrée à la figure 2.68. Ainsi, plus la surtension cathodique η_c est élevée, moins le courant de corrosion $i_{corr.}$ sera élevé. Sachant que la cinétique d'une réaction électrochimique n'est pas fonction du potentiel mais bel et bien fonction du courant de corrosion, si le $i_{corr.}$ diminue, alors la cinétique réactionnelle diminuera aussi. Ce qui n'est pas souhaitable pour la rentabilité d'un procédé industriel. Cependant, comme le TiB_2 pur possède une résistivité électrique de l'ordre 9,5 $\mu\Omega$*cm comparativement à 62 et 1520 $\mu\Omega$*cm pour les composites TiB_2-AlB_2-AlN et TiB_2-AlN-BN respectivement, on peut supposer que

les composites TiB_2-carbone offriront des performances équivalentes aux cathodes carbonées conventionnelles.

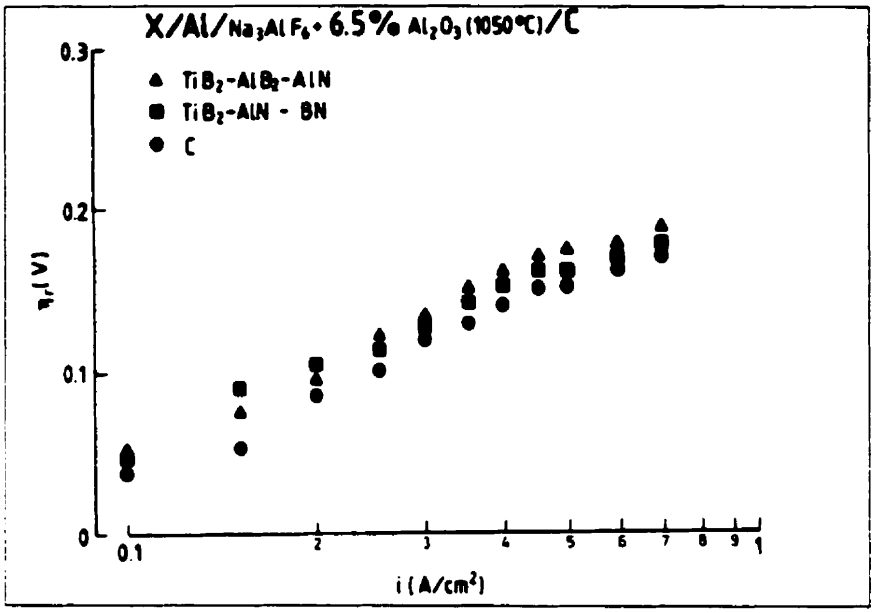


Figure 2.67: Courbe de la polarisation cathodique pour différents matériaux (Mazza *et al.*, 1987)

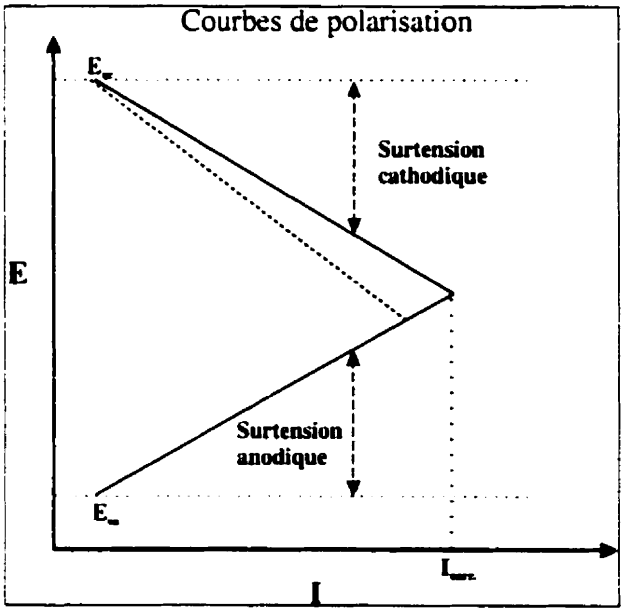


Figure 2.68: Conséquence d'une surtension cathodique plus élevée

2.10. Performance du composite TiB_2-carbone

Le développement et l'application des cathodes composites mouillées par l'aluminium liquide représentent, à moyen terme, l'amélioration la plus probable du procédé Hall-Héroult. Comme nous en avons déjà discuté, l'application de cette technologie permettrait de concevoir le fond de la cellule en pente, de minimiser la hauteur du métal liquide (minimise les mouvements MHD) et, par conséquent, de réduire considérablement la distance anode-cathode. Sachant que la surtension de l'électrolyte est de l'ordre de 1,3 à 2,0 V, alors le gain énergétique anticipé par une diminution de la DAC devient très intéressant (Cooke et Buchta, 1985; Grjotheim *et al.*, 1988; Liao *et al.*, 1998; Tabereaux *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 1994 p.37); ceci représente beaucoup d'argent à l'échelle industrielle. Afin d'obtenir un succès commercial, les cathodes composites doivent remplir les conditions suivantes (Zhang *et al.*, 1994 p. 38):

- une bonne résistance mécanique;
- une bonne résistance au choc thermique;
- une bonne stabilité chimique envers le bain et l'aluminium;
- une bonne conductibilité électrique;
- une faible perméabilité;
- une méthode de fabrication relativement simple;
- un coût de fabrication viable;
- une durée de vie supérieure à 6 ans.

Le TiB_2 est une matière première relativement coûteuse dans la perspective de la fabrication de cathodes drainées; c'est pourquoi on le retrouve dans une couche ou sous forme de revêtement de quelques centimètres d'épaisseur qui forme la surface de travail de l'électrode. Par conséquent, cette couche doit posséder une très bonne capacité de liaison avec le reste de la cathode. Par contre, les coûts de fabrication, les limites dimensionnelles, les difficultés d'usinage ainsi que des problèmes de résistance mécanique ont contribué à la perte de popularité des tuiles denses de TiB_2 depuis quelques années.

C'est en 1984 que la compagnie Martin Marietta Aluminum (Norvège) rapporta pour la première fois les résultats concernant l'opération à l'échelle pilote d'une cuve d'électrolyse de l'aluminium employant la technologie des cathodes drainées (Sørlie et Øye, 1989-II). Les blocs cathodiques précuits étaient disposés et jointés, par une pâte à damer, au fond de la cellule (comme les cellules conventionnelles). Une fois les blocs en place, ces derniers étaient recouverts d'une pâte TiB_2-carbone de 1 cm d'épaisseur. Par la suite, la pâte était cuite à une température variant entre 600 et 1000 °C. Basé sur les analyses chimiques du bain et de l'aluminium, les chercheurs prévoyaient une durée de vie évaluée entre 5 et 7 ans. Durant les premiers 18 mois d'opération, la cellule avec cathodes drainées avait une meilleure distribution de courant et une surface plus propre car la gelée ne semblait pas adhérer à la surface de la cathode comparativement aux cathodes conventionnelles. De plus, durant l'opération normale, ces nouvelles cellules consommaient 0,33 kWh/kg Al de moins et offraient un rendement électrique de 2 % supérieur aux cellules conventionnelles.

En 1985, des cathodes composites TiB_2-graphite (TiB_2-G) , développées par Great Lakes et Reynolds ont été testées, aussi, à l'échelle pilote (figure 2.69) (Alcorn *et al.*, 1990). Les avantages de ce composite comparativement aux revêtements céramiques sont : un coût de fabrication réduit, un processus d'élaboration plus simple, de meilleures propriétés mécaniques (et plus stable dans le temps), une très bonne résistance au choc thermique et une bonne stabilité chimique. En fait, après 10 mois d'opération, quelques-unes unes des cathodes TiB_2-G ont été retirées de la cellule, examinées et analysées. Les examens visuel et dimensionnel n'ont montré aucune évidence d'usure et de corrosion. Par contre, l'examen microscopique a révélé la pénétration d'aluminium liquide par les pores ouverts de la cathode mais le front de pénétration semble s'arrêter après une certaine distance (voir figure 2.70) (Sørlie et Øye, 1989-II).

La figure 2.71 montre l'évolution de la concentration en Ti dans le métal pour une période d'environ 1 mois. Ce suivi quotidien a permis de calculer le taux de dissolution du titane, soit 0,00675 lb/jour (Alcorn *et al.*, 1990). Selon ce taux de dissolution, il faudrait 10 ans afin de dissoudre 50% de la cathode. Les teneurs moyennes en Ti et B dans le métal, pour ce mois d'opération, étaient d'environ 0,017 et 0,001 % poids respectivement (Alcorn *et al.*, 1990). De plus, les principales impuretés retrouvées dans le bain étaient le bore et le titane provenant de la dissolution du composite; les teneurs moyennes étaient de 0,004 % poids et 0,002 % poids pour le B et le Ti respectivement (Alcorn *et al.*, 1990).

Lors des changements d'anodes, chaque cathode était inspectée avec une tige d'acier. Ainsi, après 15 jours d'opération, une des 6 cathodes était fissurée et les morceaux ont été récupérés. Les autres blocs cathodiques n'ont montré aucun signe de fissuration jusqu'à la fin de l'essai. Après l'essai, les blocs composites ont tous été retirés et refroidis lentement afin d'éviter les chocs thermiques. Un essai particulier a été fait avec un des blocs composites; ce dernier a été introduit, sans précaution, dans le bain en fusion et l'anode a été abaissée pour faire contact avec le composite. Le courant a été appliqué et ce dernier a atteint pratiquement le double de l'ampérage habituel, soit 6000 A. Une fois le courant coupé, l'anode a été relevée et elle était rouge à l'endroit où elle faisait contact avec la cathode, indiquant une température très élevée. Quant au bloc composite, il était intact, confirmant sa bonne résistance au choc thermique et une très bonne conductibilité électrique.

Enfin, les calculs de modélisation énergétique indiquent que ce type de cathode composite permettrait une diminution de 15 à 20 % de la consommation énergétique comparativement à une cellule conventionnelle (Alcorn *et al.*, 1990). La figure 2.72 montre l'évolution du tension en fonction de la distance anode-cathode (Alcorn *et al.*, 1990).

Suite à ces résultats surprenants, d'autres compagnies ont procédé, cette fois, à des essais à l'échelle industrielle (Australie et Chine) (Liu *et al.*, 1992). Les cathodes composites étaient composées de 45-60 % poids de TiB_2, 18-25 % poids d'agrégats et 20-35 % poids de brai. Après plus d'une année d'opération, l'évaluation des nouvelles cellules a été faite selon les critères suivants :

- variation du ratio R;
- chute ohmique dans la cathode;
- efficacité de courant;
- qualité du métal;
- facilité d'opération.

L'emploi des cathodes composites a montré que le sodium pénètre moins dans la cathode; ceci se traduit par une économie de 300 kg de NaF au départ de chaque cellule de 75 kA (Liu *et al.*, 1992). La comparaison entre la chute ohmique enregistrée pour les cathodes composites et pour les cathodes conventionnelles montre une différence de 50 à 100 mV en faveur des cathodes composites. Quant à l'efficacité de courant, elle était de 1,45 % (90,89 %) supérieure pour les cuves munies des cathodes composites. Enfin, il semble que la qualité du métal n'est pas affectée par l'emploi de composite, c'est-à-dire que les pourcentages de Ti et de B se retrouvant dans le métal sont très faibles (Liu *et al.*, 1992). Enfin, Liu *et al.* (1992) ont rapporté des rendements et des économies énergétiques équivalents à Alcorn *et al.* (1990); soit de l'ordre 1,5 % (gain énergétique) et 0,2 kWh/kg Al (en moins).

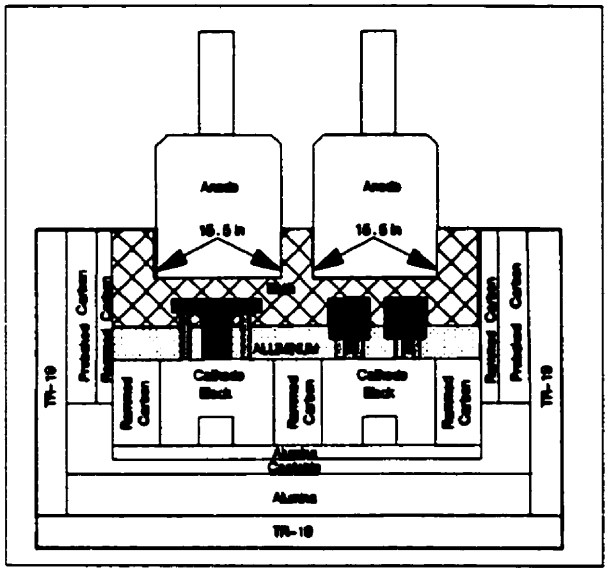


Figure 2.69: Cellule pilote avec cathodes TiB_2-carbone testée en 1985 (Alcorn *et al.*, 1990)

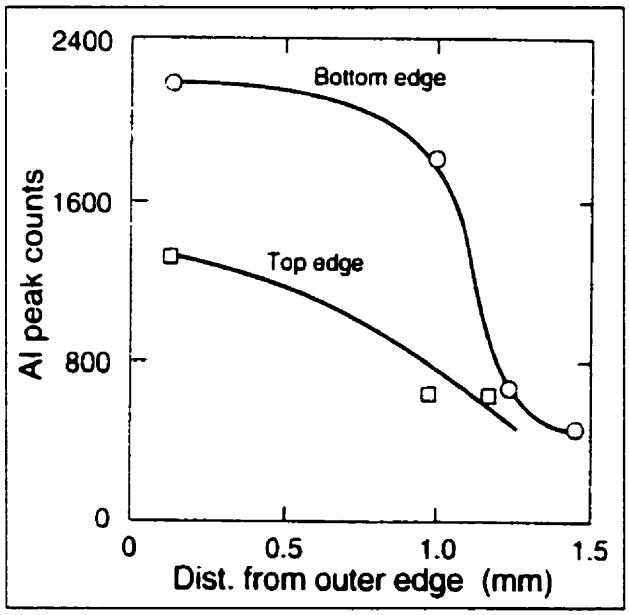


Figure 2.70: Concentration en Al dans le composite (Sørlie et Øye, 1989-II)

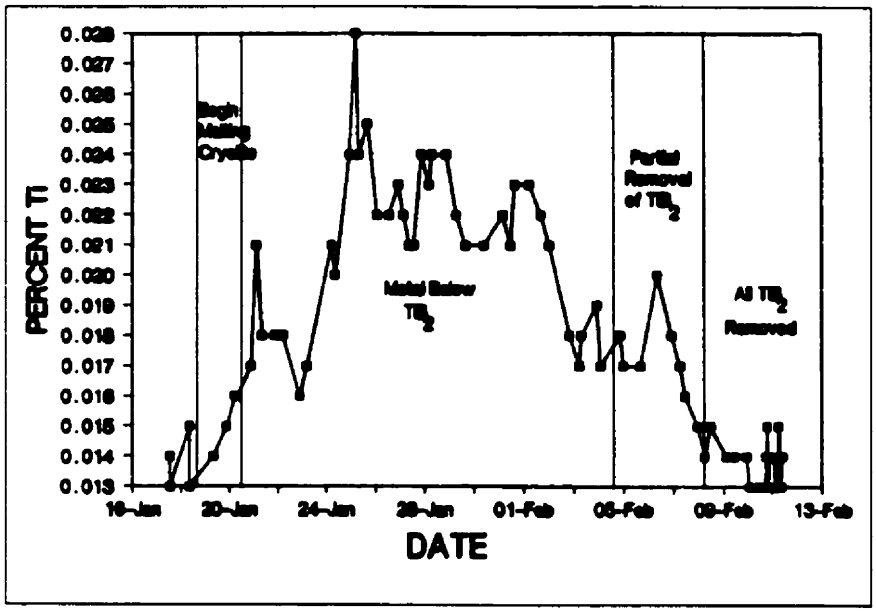


Figure 2.71: Évolution de la concentration de titane pour un mois d'opération (Alcorn *et al.*, 1990)

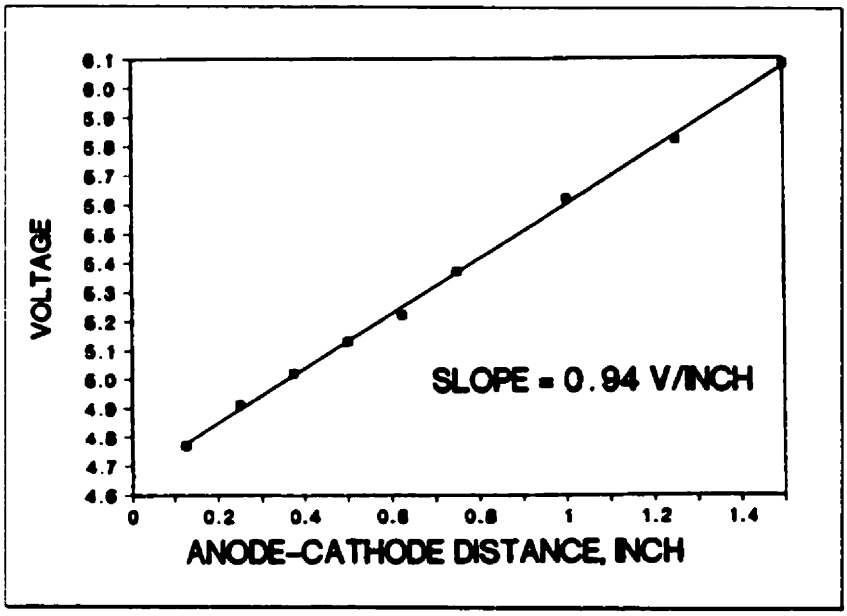


Figure 2.72: Évolution du tension en fonction de la DAC (Alcorn *et al.*, 1990)

2.10.1. Propriétés mécaniques et résistivité électrique

Xue et Øye (1992) ont réalisé des essais de compression sur des composites TiB_2-carbone ayant différentes teneurs en TiB_2 mais avec une teneur en brai constante. Le tableau 2.7 indique les différents mélanges et les propriétés s'y rapportant. Comme il est possible de le constater, la densité du composite croit avec la teneur en TiB_2; ceci est normal sachant que le TiB_2 a une densité théorique de 4,4 g/cm^3. De plus, la résistivité électrique chute avec l'augmentation de la teneur en TiB_2 car le TiB_2 a une résistivité de 9-15 μΩ*cm (à 25 °C) comparativement au graphite qui possède une résistivité de 570-1170 μΩ*cm (à 25 °C). Soulignons qu'une augmentation de la conductibilité électrique entraînera une diminution de la chute ohmique dans la cathode, abaissant ainsi l'énergie nécessaire pour produire l'Al. Enfin, la résistance en compression diminue avec l'augmentation de TiB_2 sauf dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à 75 μm. En effet, ce dernier montre des propriétés mécaniques qui surpassent les propriétés des blocs conventionnels; les auteurs avancent l'explication que les plus petites particules se dispersent mieux dans le composite et offrent une meilleure qualité de liaisons avec la matrice carbonée.

Tableau 2. 7 : Propriétés mécaniques de différents mélanges TiB_2-carbone (Xue et Øye, 1992)

Matériau	Densité à vert	Densité cuit	ρ(μΩ*cm)	Résistance en compression (MPa)
Conventionnelle	1,74	1,63	26,1	11,5
5 % poids TiB_2	1,78	1,64	19,1	8,40
15 % poids TiB_2	1,83	1,67	18,4	6,44
15 % poids TiB_2*	1,90	1,79	9,4	17,8
30 % poids TiB_2	1,91	1,70	13,1	5,57

* contient des particules de TiB_2 de taille < 75 μm. Dans les autres cas, la taille est entre 850 μm et 75 μm.

2.10.2. Mouillage du composite par l'aluminium

La mouillabilité de l'aluminium, sans la présence de bain, a été mesurée par le test de la goutte sessile sans polarisation de l'électrode. Le tableau 2.8 donne les résultats obtenus par Zhuxian *et al.* (1992) pour une température de 980 °C.

Tableau 2. 8 : Mouillabilité de l'aluminium sans bain et sans polarisation (Zhuxian *et al.*, 1992)

% TiB_2	0	5	10	20	30	40	50	60
% C	100	95	90	80	70	60	50	40
g/cm^3	1,53	1,63	1,86	1,91	2,03	-	2,17	2,35
Porosité %	29,8	25,14	12,84	12,68	12,06	-	10,50	13,20
θ°	132	112	114	111	110	123	105	106

De plus, la mesure de la mouillabilité de l'aluminium, en présence de bain, a été réalisée par Liao *et al.* (1990) sur un revêtement composite TiB_2-C avec l'aide d'une radiocaméra. Les essais ont démontré que l'aluminium mouille le revêtement composite. Les angles obtenus pour deux types de revêtements (R2 a une plus grande teneur en TiB_2 que R1) sont les suivants :

- pour R1 : 65°, 63° et 65° (avant électrolyse, pendant et après);
- pour R2 : 57°, 51° et 53° (avant électrolyse, pendant et après).

Comme nous sommes en mesure de le remarquer, l'angle de mouillage semble diminuer avec l'augmentation de la teneur en TiB_2 et la polarisation ne semble pas affecter la mouillabilité. De plus, comparativement aux résultats obtenus par Zhuxian *et al.* (1992), il semble que la présence de bain favorise le mouillage du composite par l'aluminium. Ceci semble causé par la dissolution de la couche d'alumine, qui entoure la goutte d'aluminium, par le bain cryolithique.

L'examen microscopique d'échantillons du composite TiB_2-G a révélé la pénétration d'aluminium liquide par les pores ouverts de la cathode. Cependant, le front de pénétration semble s'arrêter après une certaine distance (voir figure 2.70) (Alcorn *et al.*, 1990). D'autres essais, de type goutte sessile, ont été réalisés sur des électrodes composites TiB_2-C (Raj et Skyllas-Kazakos, 1993). La goutte d'aluminium (0,12 g) est relâchée sur la surface du composite lorsque la température de 950 °C est atteinte à l'intérieur du réacteur qui est en pression positive d'argon. La goutte a été maintenue dans cette position pour des temps de 1, 2, 10, 20, 30, 40 et 50 heures. Les résultats ont révélé la coexistence d'Al_2O_3 et d'Al_4C_3. Toutefois, il semble que l'Al_2O_3 se retrouve préférentiellement du côté de l'aluminium alors que le carbure se retrouve dans les pores du composite. Cependant, la couche de carbure n'est pas continue sur la surface du composite. De plus, la phase TiB_2 semble pénétrée par l'aluminium liquide; ceci suggère que les particules de TiB_2 augmentent la complexité du réseau poreux, permettant à l'aluminium de pénétrer le long de ces particules. Toutefois, la pénétration de l'aluminium à l'intérieur du composite s'étend de 5 à 10 µm.

D'autres études concernant la mouillabilité et la pénétration par l'aluminium liquide ont été faites à l'Université de Trondhein en Norvège (Skybakmoen *et al.*, 1993). Le but des travaux était de prouver la viabilité des composites TiB_2-C utilisés comme cathodes pour l'électrolyse de l'aluminium. Les essais d'électrolyse ont été faits sur deux types de composites, soit une céramique pressée isostatiquement et un composite TiB_2-graphite. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- Exposition au bain :
  - la céramique de TiB_2 se désintègre en contact avec le bain contrairement au composite TiB_2-graphite.

- Exposition à l'aluminium liquide :
  - l'aluminium pénètre via les pores et les joints de grains;
  - l'aluminium pénètre la céramique sur une profondeur de 200 µm après 24 heures d'électrolyse;
  - l'aluminium et le sodium pénètrent complètement le composite TiB_2-graphite après 24 heures d'électrolyse;
  - des fissures ont été observées dans le composite contrairement à la céramique.

Afin de mesurer et comparer l'efficacité de courant pour la déposition et la réoxydation de l'aluminium, Raj et Skyllas-Kazakos (1993) ont fait des essais de voltamétrie cyclique et de renversement de courant chronopotentiométrique (en anglais : cyclic voltammetry and current reversal chronopotentiometry (CRC)). Les essais ont été réalisés sur des échantillons composites contenant jusqu'à 40 % poids de TiB_2 dont la taille moyenne des particules était de 40 µm et, pour fin de comparaison, sur des électrodes de graphite. De plus, deux bains différents ont été utilisés, l'un contenant 9,4 % poids d'Al_2O_3 (saturé à 990 °C) et 5 % poids d'AlF_3; quant à l'autre composition, le bain consistait en un mélange contenant 3,0 % poids d'Al_2O_3 (non saturé à 980 °C), 8 % poids d'AlF_3 et 5 % poids de CaF_2. Mentionnons que les échantillons ont été immergés dans le bain pendant 11 heures avant le début des essais.

La figure 2.73 (Raj et Skyllas-Kazakos, 1993) montre le voltagramme pour l'électrode de graphite. La région A correspond au dépôt de l'aluminium tandis que la région B correspond à son oxydation. La hauteur de la bosse B indique que le graphite n'est pas mouillé par l'aluminium. La zone X représente le dépôt du sodium et son intercalation tandis que la zone Y représente sa désintercalation; ceci est consistant avec les observations industrielles car le dépôt et l'intercalation du sodium précèdent toujours le dépôt de l'aluminium. En effet, il semble que la surface de la cathode doive se saturer en Na avant que le dépôt de l'aluminium soit possible (Grjotheim et Welch, 1980; Sum et Skyllas-Kazakos, 1988). La figure 2.74 (Raj et Skyllas-Kazakos, 1993) nous montre le

voltagramme obtenu pour le composite TiB_2-C. Il est intéressant et important de noter la présence de la région B (bosse), qui indique que le composite n'est pas très bien mouillé par l'aluminium liquide. Mentionnons que dans le cas où la teneur en TiB_2 est élevée, la bosse B disparaît; ceci montre bien l'importance de la teneur en TiB_2 sur la mouillabilité du composite. De plus, il a été démontré que la mouillabilité augmente avec le nombre de cycles voltamétriques; donc la mouillabilité augmente avec le temps d'immersion dans le bain. Ce qui permet de supposer (Raj et Skyllas-Kazakos, 1993) que les particules de TiB_2 sont recouvertes d'une mince couche de carbone qui se forme durant la cuisson du composite. Cette dernière serait responsable de la latence concernant la mouillabilité. En effet, le bain (dissolution du C et du Al_4C_3) ou l'aluminium (formation d'Al_4C_3 qui sera dissous par le bain) doit dissoudre cette couche de carbone (nettoyage de la surface des particules) et par la suite l'aluminium commencera à mouiller le composite.

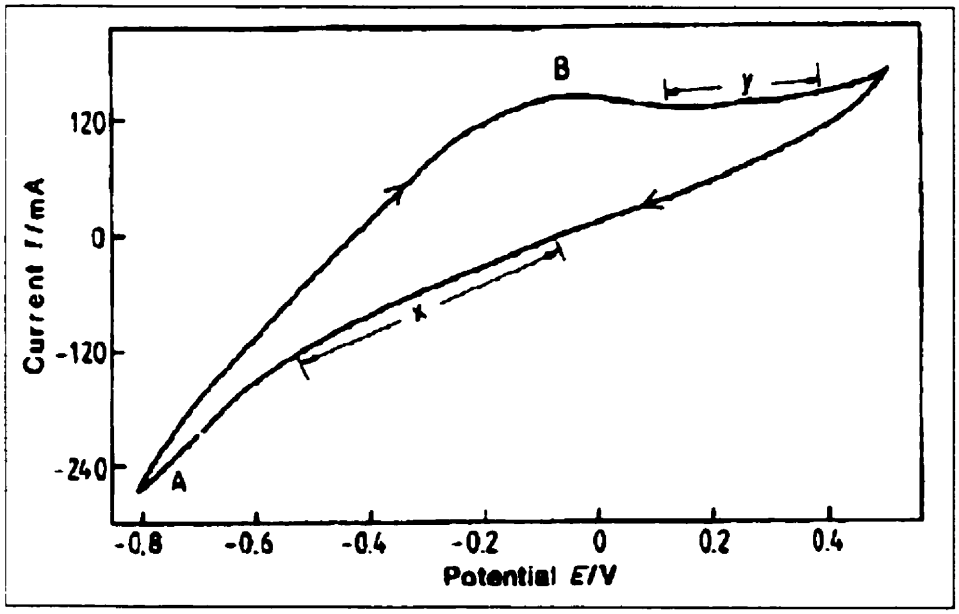


Figure 2.73: Voltagramme cyclique pour le graphite (cryolithe-9,4 % poids Al_2O_3+5 % poids AlF_3, t=11 h, 0,64 A/cm^2, T=990 °C) (Raj et Skyllas-Kazakos, 1993)

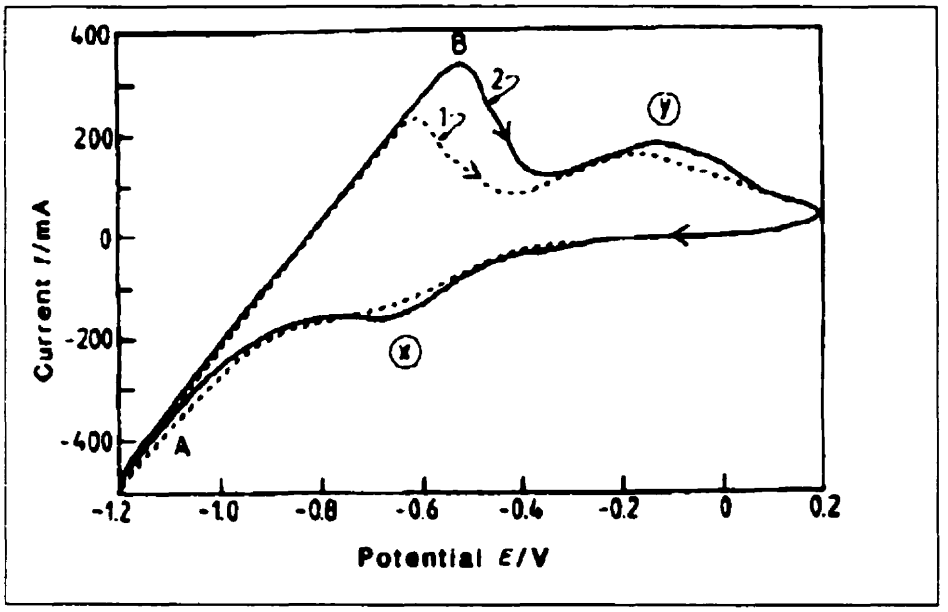


Figure 2.74: Voltagramme cyclique pour le composite TiB_2-C (cryolithe-9,4 % poids Al_2O_3+5 % poids AlF_3, t=11 h, 0,64 A/cm^2, T=990 °C) (Raj et Skyllas-Kazakos, 1993)

2.10.3. Résistance à la pénétration du bain et du sodium

Pour être en mesure de pénétrer la cathode composite par l'entremise des pores ouverts, le bain doit mouiller le composite. Comme l'indique la figure 2.65 (Xue et Øye, 1992), on obtient un mouillage parfait ($\theta \approx 0°$) pour un composite ayant une teneur en TiB_2 d'au moins 30 % poids et un bain saturé en Al_2O_3; soit environ 10 % poids à 1000 °C. On peut constater, sur cette dernière figure, que l'Al_2O_3 agit directement sur la tension de surface bain/composite car la mouillabilité augmente avec la teneur en alumine. L'effet de l'alumine peut être mis en évidence (tableau 2.9) par les résultats obtenus par Zhuxian *et al.* (1992) qui a utilisé un bain contenant seulement 3 % poids d'alumine et 3 % poids MgF_2 à 980 °C. On constate que le bain mouille moins le composite lorsque la teneur en alumine est plus faible.

Tableau 2. 9 : Mouillabilité de bain sans polarisation (Zhuxian *et al.*, 1992)

% TiB_2	0	5	10	20	30	40	50	60
% C	100	95	90	80	70	60	50	40
g/cm^3	1,53	1,63	1,86	1,91	2,03	-	2,17	2,35
Porosité %	29,8	25,14	12,84	12,68	12,06	-	10,50	13,20
θ°	81	57	37	18	19	19	17	11

Comme nous en avons déjà discuté, durant l'électrolyse de l'aluminium dans un bain cryolithique, le sodium est généré selon la réaction suivante :

$$\boxed{NaF(l) + Al(l) = AlF_3(l) + 3Na(dansC)}$$

Équation 2.26

L'activité du sodium à la surface de la cathode est déterminée par le ratio R de la cryolithe dans la région près de la surface de la cathode. La différence de concentration ou d'activité du sodium entre le liquide en contact avec la cathode et l'intérieur de la cathode fournit la force motrice pour la diffusion du Na dans la cathode (Xue et Øye, 1992; Xue et Øye, 1992-II). La figure 2.75 (Xue et Øye, 1992-II) montre l'évolution de la pénétration du sodium dans un composite contenant 35 % poids TiB_2, en fonction du ratio R, après des essais d'électrolyse d'une durée de 4 heures à 1000 °C avec une densité de courant de 0,5 A/cm^2. On constate qu'un plateau est atteint lorsque le ratio R=3,0.

De même, la densité de courant peut influencer la diffusion du sodium à cause de son influence sur le ratio R près de la surface cathodique. Comme les ions Na^+ sont les principaux porteurs de charge et que les ions Al-O-F sont déchargés pour donner l'aluminium métallique, si la densité de courant est augmentée, il y aura alors davantage d'ions Na^+ à la surface de la cathode. Ceci se traduit directement par une augmentation du ratio R (NaF/AlF_3). La figure 2.76 (Xue et Øye, 1992-II) montre l'effet de la densité

de courant sur la pénétration du sodium. Sur cette figure, on est en mesure de voir deux plateaux différents, un premier à 0,3 A/cm^2 et un autre à 0,7 A/cm^2. Le premier plateau a déjà été observé (Sørlie et Øye, 1984) lors d'essais similaires avec des cathodes carbonées conventionnelles. Par contre, le deuxième plateau, à 0,7 A/cm^2, n'est pas caractéristique des cathodes conventionnelles et, par conséquent, il est attribuable à la présence de TiB_2. En effet, il semble que la cathode composite soit complètement mouillée par l'aluminium après des essais d'électrolyses où la densité de courant est de l'ordre de 1,0 A/cm^2. Ceci tend à démontrer que la formation d'un film d'aluminium est bénéfique car la diffusion du sodium est considérablement ralentie.

Quant au bain, une étude (Xue et Øye, 1992), effectuée sur un échantillon composite 35 % poids TiB_2, a révélé la présence de bain dans le composite après l'essai d'électrolyse à une température de 1000 °C et avec une densité de courant de 0,7 A/cm^2. Mentionnons que durant l'essai d'une durée de 4 heures, le composite TiB_2-carbone était en rotation dans le bain électrolytique à raison de 180 tours par minute. L'examen microscopique (MEB) a révélé la présence de NaF aux joints entre les particules de TiB_2 et la matrice carbonée. Selon les auteurs, il semble que le sodium diffuse légèrement dans le TiB_2 alors qu'aucune trace de fluor n'est présente dans les particules de TiB_2. Quant à l'aluminium, il semble pénétrer via les pores ouverts et il se retrouve aux joints sous forme d'aluminium ou possiblement d'Al_4C_3. Soulignons que le bain se retrouve préférentiellement autour ou à proximité des particules de TiB_2; ceci tend à démontrer que le TiB_2 est davantage mouillé par le bain comparativement aux agrégats d'anthracite et au carbone liant.

Les figures 2.77 et 2.78 (Mazza *et al.*, 1987) montrent deux résultats très intéressants. En regardant la figure 2.77, on peut constater qu'un composite riche en borure (dans ce cas TiB_2 et AlB_2) semble former une barrière plus efficace contre la diffusion du sodium comparativement à un composite riche en nitrure (dans ce cas AlN et BN) car la distance de pénétration (mm) est plus faible dans le premier type de composite. La figure 2.78

montre clairement que le sodium diffuse davantage dans le liant car le TiB_2 ne semble pas contenir de Na, ou la concentration était inférieure à la limite de détection utilisée dans le cadre de ces travaux.

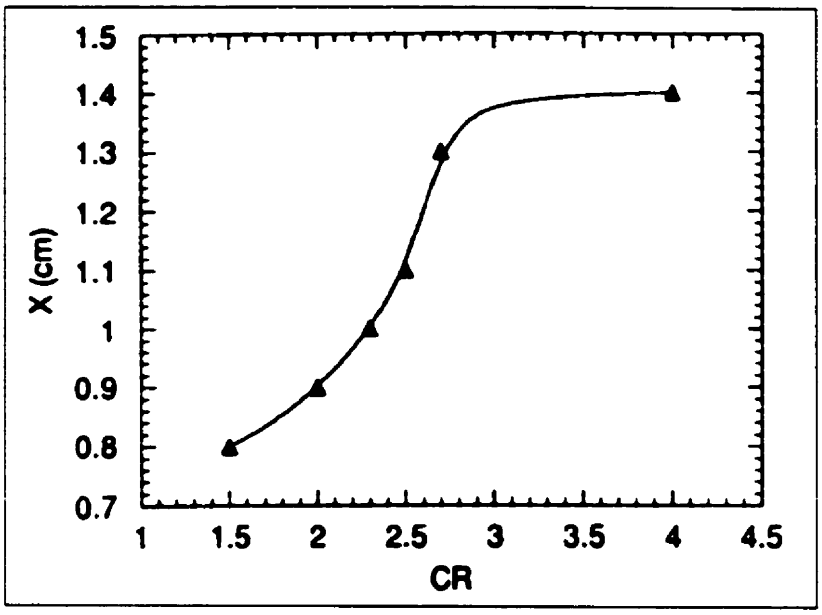


Figure 2.75: Pénétration du Na en fonction du ratio R (Xue et Øye, 1992-II)

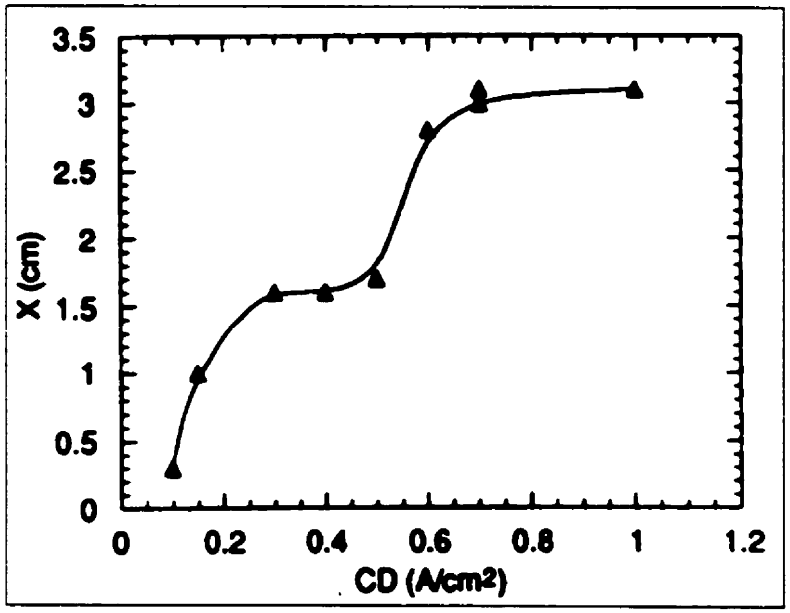


Figure 2.76: Pénétration du Na en fonction de la densité de courant (Xue et Øye, 1992-II)

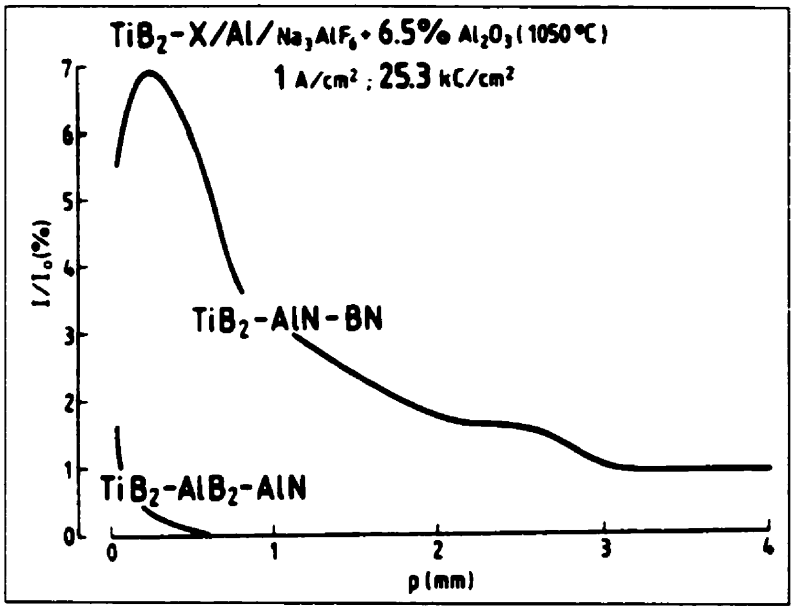


Figure 2.77: Profil de pénétration du Na dans deux composites différents (Mazza *et al.*, 1987)

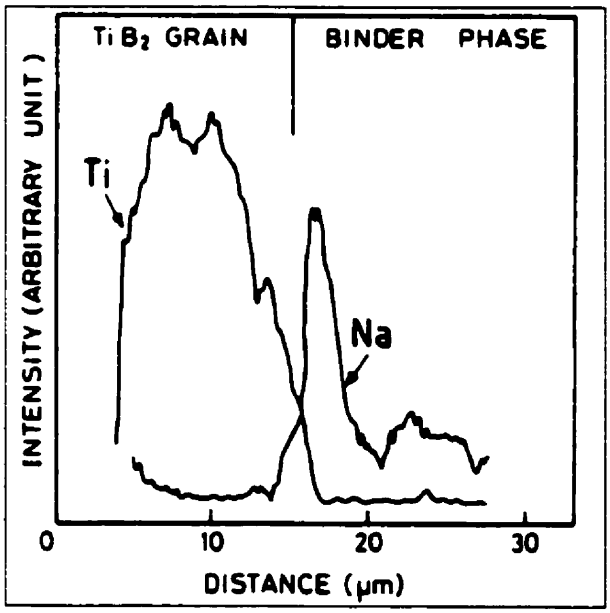


Figure 2.78: Intensité des rayons X du Na dans le TiB2 et dans le carbone liant après électrolyse (conditions : voir figure 61) (Mazza *et al.*, 1987)

2.10.4. Résistance à l'usure mécanique et chimique

Des échantillons cylindriques de composite ont été soumis à des essais d'abrasion (Xue et Øye, 1992-II). Ces essais consistaient à appuyer, avec une force constante, l'échantillon sur un plateau rotatif sur lequel était disposé de l'abrasif en poudre et un lubrifiant. La figure 2.79 montre les résultats obtenus concernant le taux d'usure en fonction du %poids de TiB_2 présent dans le composite. Il est intéressent de constater que le taux d'usure diminue avec une teneur en TiB_2 croissante, et ce, jusqu'à une teneur de 15 % poids. Par la suite, le taux d'usure est constant (plateau) pour des teneurs supérieures à 15 % poids TiB_2. Une autre particularité des résultats présentés réside dans le fait que même si le composite fait de fines particules de TiB_2 présente une plus grande densité et une résistance à la compression plus élevée, il est moins résistant à l'usure qu'un composite fait de plus grosses particules de TiB_2.

Un autre type d'essai a été développé dans le but de mesurer le taux d'usure de la cathode causée par la formation et la dissolution d'Al_4C_3. Ainsi, un échantillon cylindrique, dont on connaît le volume, est inséré dans une cellule inversée où l'on retrouve du bain et de l'aluminium liquide (figure 2.80) (Xue et Øye, 1994). La rotation de l'échantillon est fixée à 150 tours par minute, la température à 950 °C et le tout se retrouve sous une pression d'une atmosphère d'argon. Après une période de temps définie, l'échantillon est retiré et nettoyé avec de l'acide sulfurique et du $AlCl_3$. Par la suite, la perte de volume est mesurée par la force d'Archimède appliquée sur l'échantillon une fois immergé dans de l'isopropanol. Les figures 2.81 et 2.82 montrent les résultats obtenus pour des échantillons de graphite et des échantillons composites TiB_2-C respectivement. Dans le cas du graphite, on constate que le taux d'usure chimique est asymptotique, il tend vers 0 lorsque que le bain devient de plus en plus riche en Al_4C_3. Lorsque le bain est saturé en carbure, la dissolution du carbure n'est plus possible et l'usure s'arrête. Il est important de remarquer que la présence d'alumine solide (sursaturation) diminue le taux d'usure. Il semble que la présence de particules solides en suspension dans le bain créer une barrière contre la convection du Al_4C_3,

diminuant ainsi la cinétique de dissolution de ce dernier. Dans le cas du composite TiB_2-C, la présence de particules solides d'alumine semble favoriser la formation d'une gelée à la surface de l'échantillon isolant ainsi le carbone de l'aluminium; ceci contribue grandement à la diminution du taux d'usure. Par contre, lorsque cette gelée protectrice ne se forme pas (cas du bain saturé), l'aluminium, qui mouille relativement bien le TiB_2, semble pénétrer dans le composite pour y former du carbure qui est par la suite dissous. Lorsque ce carbure est dissous, le TiB_2 est déchaussé et il tombe au fond du creuset. Le mécanisme d'usure diffère de celui impliquant le graphite car il s'agit de corrosion-érosion.

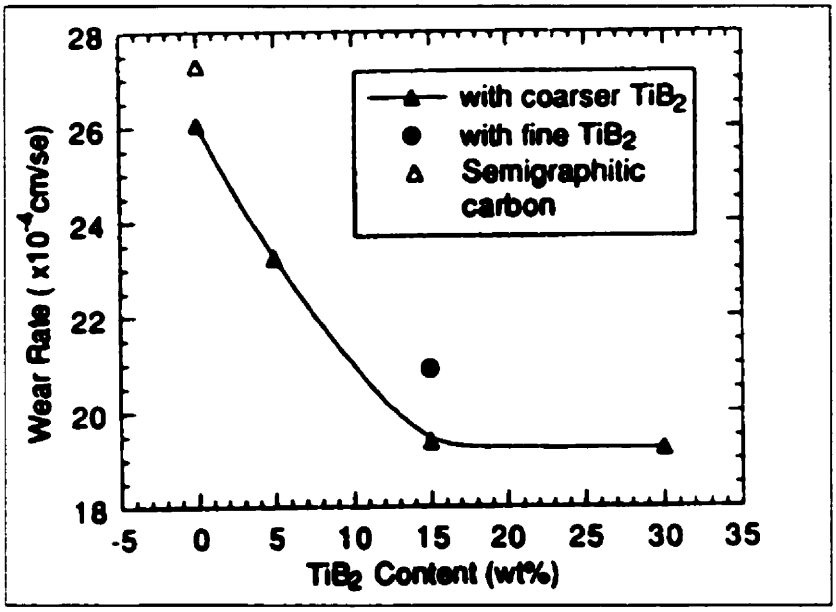


Figure 2.79: Abrasion du composite (Xue et Øye, 1992-II)

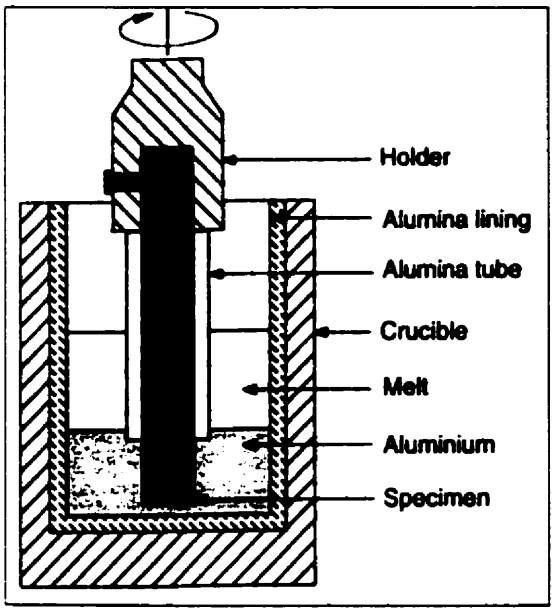


Figure 2.80: Schéma de la cellule pour l'essai d'usure chimique (Xue et Øye, 1994)

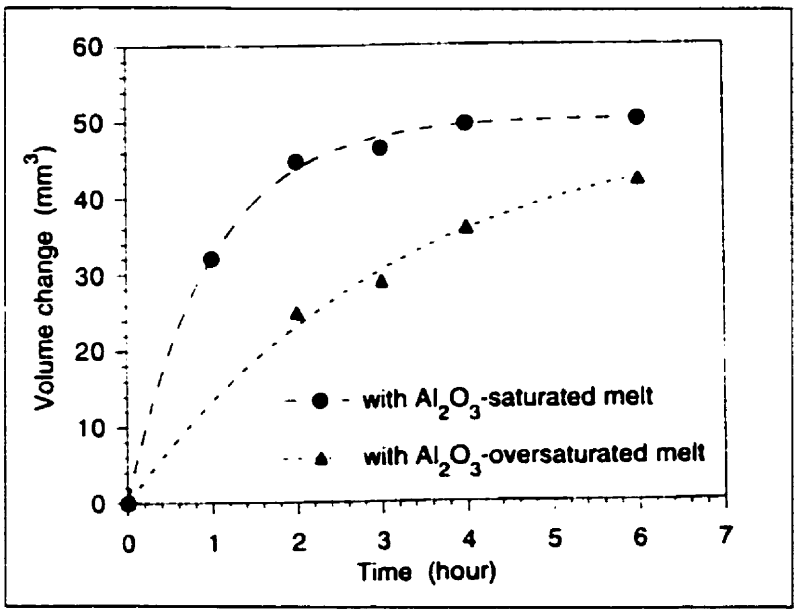


Figure 2.81: Perte de volume de l'échantillon de graphite, dans la cryolithe avec de l'alumine à 950 °C, en fonction du temps (Xue et Øye, 1994)

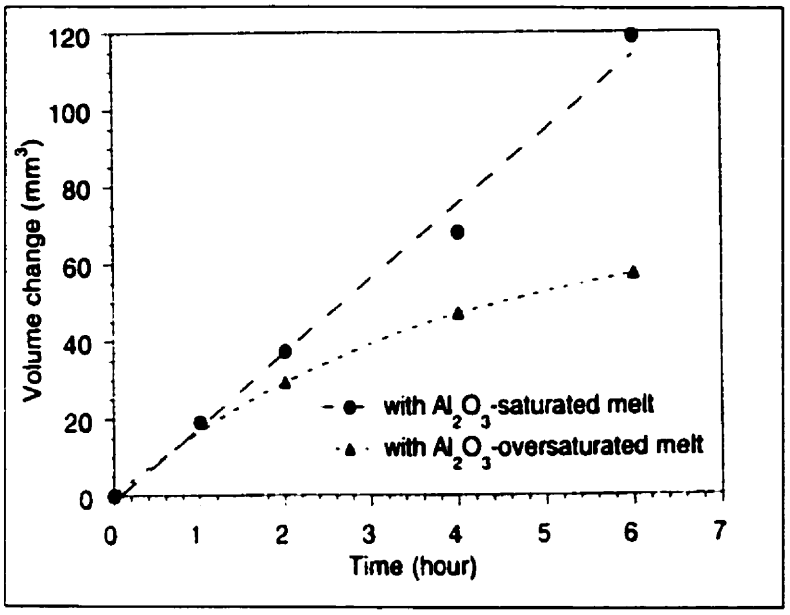


Figure 2.82: Perte de volume de l'échantillon composite TiB_2-C, dans la cryolithe avec de l'alumine à 950 °C, en fonction du temps (Xue et Øye, 1994)

Chapitre 3

3. La méthode expérimentale

Afin de mener à terme le projet, le travail a été abordé sur une base comparative en étudiant le carbone des matières premières (brai et anthracite), la poudre de TiB_2 ainsi que le composite TiB_2-C et la cathode carbonée anthracitique, tous à l'état initial. De plus, le composite et la cathode carbonée anthracitique ont tous deux été observés après des essais d'immersion et d'électrolyse. Ainsi, afin d'éviter d'aborder les différents aspects de la recherche de façon linéaire, le travail a été fait en abordant plusieurs aspects du problème en parallèle qui se sont croisés de par leur nature. Par exemple, nous avons travaillé, à la fois, sur la caractérisation des matières premières constituant le composite et la cathode carbonée ainsi que sur la caractérisation du composite et de la cathode carbonée ayant subi des essais en laboratoire. Cette méthode a permis de mieux cerner les phénomènes qui sont intervenus et de réajuster les priorités à mesure que la compréhension des matériaux et des mécanismes en cause a progressé. Ainsi, le diagramme d'écoulement suivant (figure 3.1) montre les différents travaux de caractérisation qui ont été faits pour atteindre les objectifs et répondre aux deux questions primordiales concernant notre étude.

Comme on peut le constater sur le diagramme, nous avons abordé, en parallèle, la caractérisation microstructurale des matières premières, du composite TCC et de la cathode sans TiB_2 afin de connaître la distribution spatiale des différents agrégats, la morphologie du réseau poreux (média par lequel l'aluminium ou le bain cryolithique peu pénétrer dans le matériau), la quantité et le type de liaisons et les interactions possibles entre ces matières premières. Nous avons aussi travaillé à l'identification du réseau cristallin des différents constituants (le TiB_2, l'anthracite, le carbone liant et le graphite) pour en déterminer la nature. Nous avons procédé à l'analyse de la surface des particules de TiB_2, à l'état de poudre et à l'état composite, afin de déterminer les éléments présents en surface et d'établir un profil de concentration. L'identification des éléments présents

en surface du TiB_2 dans le composite est d'une grande importance car ces derniers jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de mouillage et réactionnel du TiB_2 avec l'aluminium et/ou le bain cryolithique. Quant aux études des interactions des matières premières, du composite TiB_2-carbone (TCC), du composite hybride brai-TiB_2 (TBCL) et de la cathode carbonée (CC) sans TiB_2 avec l'aluminium liquide et le bain cryolithique (essais d'immersion), elle auront permis de comprendre les différentes réactions thermochimiques se produisant avec les différents agrégats composant les matériaux carbonés et la cinétique de mouillage et de pénétration par l'aluminium liquide et le bain. Par ailleurs, les essais d'électrolyse ont permis de comprendre et modéliser le comportement de la cathode TCC de façon chronologique lors de l'électrolyse de l'aluminium. Enfin, les essais complémentaires ont permis de vérifier et de renforcer certaines hypothèses ainsi que la mise à jour de propriétés inconnues du TCC après électrolyse.

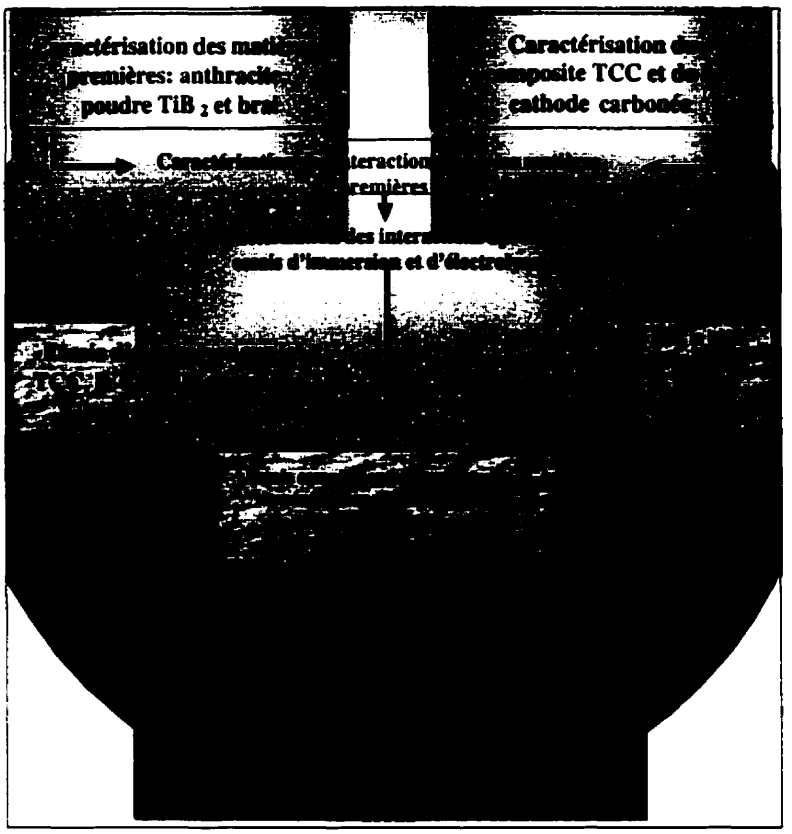


Figure 3.1 : Diagramme d'écoulement de la méthode expérimentale

3.1. Les matériaux

Le composite TiB_2-C consiste en un mélange d'anthracite électro-calciné et de TiB_2 en poudre, le tout baignant dans une phase liante telle que le brai de goudron. La porosité ouverte a été mesurée, selon la norme ASTM C 830-93, sur quatre échantillons de TCC pour une porosité ouverte moyenne de 18,9 ±0,9 % et une densité géométrique moyenne de 2,2 ±0,1 g/cm^3. Un total de trois distributions granulométriques d'anthracite, ayant une densité réelle typique de 1,91 g/cm^3 et un pourcentage de cendre situé entre 4 et 5 %, ont été utilisées dans la fabrication du TCC (valeurs spécifiées par Alcan). Quant à la poudre de TiB_2, un grade commercial a été utilisé. Selon les spécifications du fabricant, 99,2 % des particules avaient un diamètre inférieur à 45 µm. La surface spécifique de ce grade de poudre était de 0,23 m^2/g et les impuretés répertoriées par le fabricant étaient les suivantes (% poids): 0,7150 % C, 0,6880 % O et 0,1290 % N_2.

Mentionnons que le brai de goudron standard du laboratoire d'Alcan a été utilisé. Ainsi, après malaxage, mise en forme et cuisson, les blocs de TCC ont été forés afin d'obtenir des échantillons cylindriques de 5 cm de diamètre par 15 cm de haut; ces derniers ont été utilisés pour les différents essais de caractérisation.

3.2. La caractérisation

3.2.1. Préparation des échantillons pour les observations par microscopies optique et électronique à balayage

Après les essais, les échantillons ont été coupés à l'aide d'une micro scie diamantée sans eau. Par la suite, ils ont été placés sous vide partiel durant au moins une heure, afin de permette l'évacuation de l'air emprisonné dans les pores ouverts, puis enrobés dans un mélange époxy. Ensuite, les coupes métallographiques ont été polies selon la procédure classique au papier SiC (400, 600, 2500, 4000 grit) suivi du diamant dans une solution sans eau pour éviter toute hydratation (présence possible d'Al_4C_3 dans les échantillons).

3.2.2. Préparation des échantillons pour les observations au microscope électronique en transmission

Afin de permettre l'observation des particules de TiB_2 au microscope électronique en transmission, la procédure suivante a été mise au point et a fait l'objet d'une publication en soi (Dionne *et al.*, 2000). L'annexe 1 présente l'article complet et montre les applications possibles dans d'autres domaines reliés aux matériaux, notamment dans le domaine des poudres métalliques.

3.2.3. Description de la procédure

La mise au point de cette nouvelle procédure de préparation d'échantillon a été motivée par la difficulté d'observer des fines particules au microscope électronique à transmission. La technique employée pour la préparation de lames minces à partir d'une poudre est similaire à la technique de préparation dite "mécanique". En fait, la clef de cette nouvelle procédure réside dans l'utilisation de bakélite conductrice et dans l'ajout

d'une étape de pressage à chaud. Les différentes étapes de la procédure sont les suivantes :

- mélange de la poudre à caractériser et de la bakélite conductrice dans une proportion volumique de 40 et 60 % respectivement;
- pressage à chaud (20,6 MPa à 120 °C);
- micro-carottage (carottes de 3 mm de diamètre par environ 10 mm de hauteur);
- micro-sciage (disques de 3 mm de diamètre par 0,5 mm d'épaisseur);
- amincissement du disque (réduire l'épaisseur du disque jusqu'à environ 70 µm);
- micro-profilage (profiler le disque sur les 2 faces afin d'obtenir une épaisseur résiduelle d'environ 15 µm au centre de ce dernier);
- amincissement ionique afin d'obtenir un micro trou au centre du disque.

3.2.4. Observations microscopiques

Les observations au microscope optique ont été réalisées avec un microscope LEITZ METALLOVER. Quant aux observations à plus forts grossissements, elles ont été faites avec l'aide de microscopes électroniques à balayage (JEOL 840 et Philips XL30); chacun étant équipé d'un spectromètre des rayons X permettant les analyses élémentaires ainsi que la cartographie des rayons X. De plus, les analyses d'interfaces, élémentaires et cristallographiques ont été réalisées avec un microscope analytique électronique en transmission (ATEM-Philips : CM30-filament LaB_6) comprenant un spectromètre des rayons X, un module de balayage (STEM), un spectromètre (P)EELS (Gatan parallèle 666) et un porte-échantillon cryogénique afin de stabiliser l'échantillon sous le faisceau électronique intense de 300 kV.

3.2.5. Analyses de surface et diffraction des rayons X (XRD)

Les analyses de surface ont été réalisées avec un microscope à balayage Auger (JEOL JAMP30). Ce dernier est équipé d'un système permettant le décapage graduel de la surface avec des ions d'argon; cette technique a permis d'obtenir les profils d'intensité relatifs des différents éléments en fonction du nombre de cycles de décapage. Quant aux analyses par diffraction des rayons X, un diffractomètre Philips X-Pert muni d'un tube CuKα a été utilisé pour l'identification des différents produits de réactions et constituants du bain.

3.2.6. Simulations et calculs thermochimiques

Le logiciel Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (F*A*C*T) (Pelton et Bale, 2000) a été utilisé pour les simulations et calculs thermodynamiques réalisés dans le cadre des présents travaux.

3.3. Plan expérimental des méthodes d'analyses

Le tableau 3.1 suivant présente les différentes études ou analyses auxquelles nous avons procédé ainsi que les techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour y parvenir. Mentionnons que ces techniques de caractérisation sont disponibles au $(CM)^2$ et à l'École Polytechnique de Montréal.

Tableau 3.1 : Méthodes d'analyses

	Analyses ou études	Méthode d'analyse proposée
Étude du composite initial	Caractériser la microstructure (texture) du composite TiB_2-carbone et de la cathode sans TiB_2 (porosité ouverte, porosité fermée, perméabilité, types, qualité et quantité des liaisons);	MET, diffractomètre, MEB, optique, perméabilimètre à gaz, porosimètre et analyse d'images
	Étudier l'interaction entre les agrégats d'anthracite, de graphite et le carbone provenant de la phase liante	MET (EELS, PEELS), MEB (spectroscopie des rayons X) et simulation des réactions thermochimiques avec F*A*C*T), diffractomètre
Étude des matières premières	Effectuer l'analyse de surface des particules de TiB_2 afin de déterminer les éléments présents en surface avant et après essais	MEB, Auger, XPS (ESCA)
	Étudier la structure cristallographique et le degré de cristallisation (isotropie) des différents types de carbone intervenant dans la fabrication des cathodes (anthracite, graphite et carbone de liant) et du TiB_2	MET, diffractomètre, MEB, optique, perméabilimètre à gaz, porosimètre et analyse d'images
Étude du composite usagé	Étudier les interactions après les essais d'électrolyse et d'immersion	Examen de sections polies au MEB, de lames minces au MET, examen au diffractomètre et simulations des réactions thermochimiques avec F*A*C*T
	Étudier le mécanisme de mouillabilité du composite TiB_2-carbone par l'aluminium liquide	Observations au MEB
	Étudier les sites préférentiels des différents composants de la cryolithe (NaF-AlF3) et du sodium métallique dans le composite durant l'électrolyse	MET = EELS, XPS, MEB = cartographie des RX et spectrométrie des RX, microscopie Auger

3.4. Les essais d'immersion

Les essais d'immersion ont été réalisés dans le but d'atteindre deux principaux objectifs, soit de simplifier les systèmes afin d'en faire l'étude réactionnelle détaillée et de déterminer la cinétique de mouillage et de pénétration du TCC par le bain et l'aluminium liquide. En tout, 36 essais d'immersion ont été réalisés; le tableau 3.2 présente ces essais d'immersion concernant les différents types de cathodes alors que le

tableau 3.3 présente les différents essais d'immersion qui ont été faits avec les matières premières. Comme on est en mesure de le constater en regardant les tableaux 3.2 et 3.3, les essais IC16 (IC pour immersion cathode) à IC22 avaient pour objectif de mettre à jour la cinétique de mouillage et de pénétration du TCC par l'aluminium liquide, alors que les essais IC7, IC10, IC13 et IC28 à IC36 concernaient l'étude comparative du TCC, de la CC et du TBCL sous différentes conditions. Quant aux essais IC23 à IC27, leur objectif était de faire la comparaison, en termes de réactions et de pénétration du composite, entre un premier contact avec l'aluminium suivi d'un contact avec le bain et, à l'inverse, un premier contact avec le bain suivi d'un contact avec l'aluminium. Les essais IMP39 (IMP pour immersion matière première) à IMP47 ont été exécutés afin de simplifier les systèmes étudiés mais surtout pour déterminer les différentes réactions chimiques qui surviennent, à la fois, entre l'anthracite, le brai cuit, le TiB_2, le bain et l'aluminium liquide. Enfin, les essais IC37, IC38, IMP48 et IMP49 ont été faits pour simplifier le système dans l'étude de l'interaction sodium / carbone. Pour tous les essais d'immersion (voir figure 3.2 pour le montage expérimental et le tableau 3.4 pour l'analyse des constituants du bain), les conditions étaient les suivantes :

- échantillon cylindrique de 5 cm de diamètre par 15 cm de hauteur;
- poids mort sur l'échantillon pour empêcher qu'il flotte sur le bain ou sur l'aluminium liquide, aluminium de grade commercial 99 % et température de 980 °C;
- creuset de graphite revêtu de BN pour empêcher sa participation aux réactions chimiques (exemple : formation d'Al_4C_3 entre la paroi du creuset et l'aluminium liquide);
- ajout de 300 g d'aluminium et/ou 300 g de bain tout dépendant des essais;
- réacteur en inconel pouvant recevoir 4 creusets à la fois. Pression positive d'argon à l'intérieur du réacteur;
- analyse chimique du bain : (en % poids) 82 %Na3AlF6, 6 %AlF3, 6 %Al2O3, 6 %CaF2, pour un ratio R (NaF/AlF3) = 1,27
- à la fin de l'essai, retrait de la cathode du bain et refroidissement à l'air.

Tableau 3.2 : Description des essais d'immersion concernant les différentes cathodes

Numéro de l'essai	Durée de l'essai	Type de cathode	Milieu
IC7	24 heures	TCC	Bain
IC10	48 heures	TCC	Bain
IC13	24 heures	TBCL	Bain
IC16	5 minutes	TCC	Al
IC17	1 heure	TCC	Al
IC18	6 heures	TCC	Al
IC19	12 heures	TCC	Al
IC20	24 heures	TCC	Al
IC21	48 heures	TCC	Al
IC22	120 heures	TCC	Al
IC23	48h / 24h	TCC	dans Al /dans bain
IC24	48h / 48h	TCC	dans Al /dans bain
IC25	72h / 72h	TCC	dans bain /dans Al
IC26	72h / 72h	CC	dans bain /dans Al
IC27	72h / 24h	TCC	dans Al /dans bain
IC28	48 heures	TCC	Bain
IC29	48 heures	TCC	Al
IC30	48 heures	CC	Bain
IC31	48 heures	CC	Al
IC32	48 heures	TBCL	Bain
IC33	48 heures	TBCL	Al
IC34	48 heures	TCC	Bain et Al
IC35	48 heures	CC	Bain et Al
IC36	48 heures	TBCL	Bain et Al
IC37	72 heures	TCC	NaCl
IC38	72 heures	CC	NaCl

Tableau 3.3 : Description des essais d'immersion concernant les matières premières

Numéro de l'essai	Durée de l'essai	Matériau	Milieu
IMP39	48 heures	Anthracite –6 +8mesh	Al
IMP40	48 heures	Brai cuit	Al
IMP41	48 heures	TiB_2 –200mesh	Al
IMP42	48 heures	Anthracite –6 +8mesh	Bain
IMP43	48 heures	Brai cuit	Bain
IMP44	48 heures	TiB_2 –200mesh	Bain
IMP45	48 heures	Anthracite –6 +8mesh	Al et bain
IMP46	48 heures	Brai cuit	Al et bain
IMP47	48 heures	TiB_2 –200mesh	Al et bain
IMP48	72 heures	Brai	NaCl
IMP49	72 heures	Anthracite	NaCl

Tableau 3.4 : Analyse et sources des constituants du bain cryolithique

cryolithe Air Lipperwork		*Alumine**		*AlF_3**		*Samine - Morocco CaF_2*	
Na_3AlF_6	95 %	SiO_2	0.019 %	AlF_3	91-92 %	CaF_2	98,6 %
incl. AlF_3-excès	97 %	TiO_2	0.001 %	SiO_2	0,2 %	SiO_2	0.39 %
Na	31.5-32.5 %	Fe_2O_3	0.010 %	Fe_2O_3	0.02 %	Fe_2O_3	0.069 %
F	53.2 %	V_2O_5	0.002 %	SO_4	0.3 %	P_2O_5	165 ppm
Al	13-13.5 %	Na_2O	0.393 %	$CaSO_4$	0.1 %	Al_2O_3	0.1 %
SiO_2	0.4 %	CaO	0.027 %	Na_2O	0.15 %	$CaCO_3$	1.05 %
Fe_2O_3	0.1 %			P_2O_5	0.03 %	Org. C	0.043 %
SO_3	0.5 %			Free Al_2O_3	7.0 %		
CaF_2	0.1 %						
P_2O_5	0.015 %						
NaF/AlF_3 (% poids)	1.4-1.55						

* fourni par Alcan International Limitée

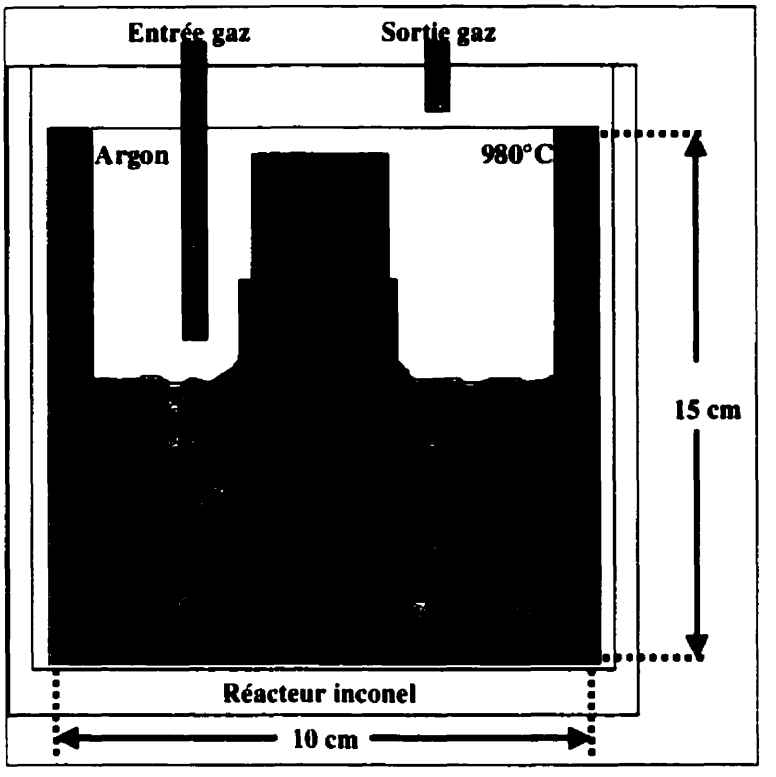


Figure 3.2 : Schéma du montage utilisé pour les essais d'immersion avec échantillons cylindrique TCC de 5cm de diamètre x 15 cm de haut

3.5. Les essais d'électrolyse

Afin de comprendre le comportement du TCC et la séquence des phénomènes lors de l'électrolyse, nous avons réalisé 14 essais d'électrolyse dans des cuves expérimentales (figure 3.3). Le tableau 3.5 donne la liste et la description des essais. Comme nous pouvons le constater, le premier essai était préliminaire afin de permettre tous les ajustements de la cuve d'électrolyse et la caractérisation de cet échantillon pour s'assurer de la validité de ces essais d'électrolyse. Une fois rassurés sur la validité et le potentiel de ces essais, nous avons procédé aux essais d'électrolyse en série. Les essais E1 (E pour électrolyse) à E7 avaient pour objectif de mettre à jour la séquence des phénomènes qui interviennent lors de l'électrolyse dans le cas du TCC. À noter que les essais d'électrolyse de 24 heures et 48 heures ont été exécutés en double (essais E6 et E8) afin de vérifier la reproductibilité des essais et des phénomènes qui surviennent lors

de l'électrolyse. Quant aux essais E9 et E10, ils ont été exécutés avec le composite hybride brai-TiB_2 afin de simplifier le système (pas d'anthracite) et de mettre à jour le rôle des particules de TiB_2 dans le TCC. Les essais E11 et E12 ont été faits dans le but de vérifier si un séjour prolongé dans le bain ou l'aluminium liquide modifierait le comportement du TCC lors de l'électrolyse. L'essai E13 a été fait avec la cathode carbonée conventionnelle pour fin de comparaison avec la cathode composite TiB_2-carbone. Enfin, pour tous les essais d'électrolyse, les conditions étaient les suivantes :

- échantillon cylindrique de 5 cm de diamètre par 15 cm de hauteur;
- temps de préchauffe de la cathode au-dessus du bain de 5 à 10 minutes afin d'éviter les chocs thermiques et la fissuration;
- temps d'homogénéisation dans le bain de 5 à 10 minutes afin d'atteindre la température d'opération et de permettre un bon contact bain/cathode;
- flux d'argon à la surface de la cuve qui est ouverte à l'atmosphère;
- température de 980 °C;
- alimentation automatique en Al_2O_3 de 13 g par heure;
- densité de courant de 1 A/cm^2;
- analyse chimique du bain : (en % poids) 82 %Na3AlF6, 6 %AlF3, 6 %Al2O3, 6 %CaF2, pour un ratio R (NaF/AlF3) = 1,27 (voir tableau 3.4 pour analyses et sources);
- à la fin de l'essai, retrait de la cathode du bain et refroidissement à l'air.

Tableau 3.5 : Description des essais d'électrolyse

Numéro de l'essai	Durée de l'essai	Type de cathode
Préliminaire	24 heures	TCC
E1	5 minutes	TCC
E2	1 heure	TCC
E3	6 heures	TCC
E4	12 heures	TCC
E5	24 heures	TCC
E6	24 heures	TCC
E8	48 heures	TCC
E9	48 heures	TCC
E11	24 heures	TBCL
E12	24 heures	TBCL
E14	24h immersion dans le bain/24h électrolyse	TCC
E15	48h immersion dans l'Al/24h électrolyse	TCC
E25	48 heures	CC

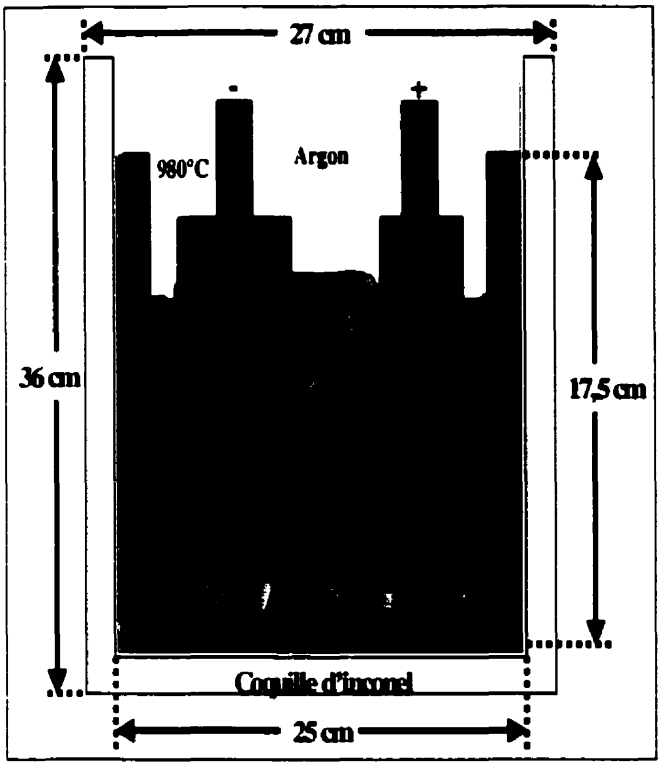


Figure 3.3 : Montage de la cellule d'électrolyse expérimentale avec échantillons cylindrique TCC et anode de 5cm de diamètre x 15 cm de haut

3.6. Localisation des éléments du bain dans le TCC

Afin de localiser les éléments du bain (tels que Na, Al, F) dans le TCC (pores, anthracite, TiB_2, carbone liant), nous avons utilisé les techniques suivantes :

- le diffractomètre afin d'identifier les phases en présence;
- spectrométrie (MEB et MET) des rayons X afin de quantifier de façon relative les différents composants du TCC;
- XPS afin de mettre à jour les liaisons possibles entre le Na et le C;
- (P)EELS afin de mettre en évidence l'interaction Na-C par l'entremise des structures fines (NEELFS).

Le lecteur est invité à consulter l'annexe 2 de la présente thèse où le document *Interactions entre le sodium et le carbone : Les structures fines appliquées à la détection du Na intercalé dans C* est répertorié. Ce document donne une description des

différentes techniques de caractérisation pouvant être appliquées à la détection du Na dans le C ainsi que la méthode expérimentale utilisée afin de comparer et d'évaluer le potentiel des différentes techniques.

3.7. Autres types d'essais

3.7.1. Mesure de la porosité

Tout d'abord, nous avons mesuré la porosité de 16 échantillons (8 échantillons provenant de la cathode carbonée et 8 échantillons provenant du TCC) conformément à la norme C830-93. Le liquide pénétrant était du kérosène. De plus, l'imprégnation au kérosène a été effectuée sous vide pendant 16 heures.

3.7.2. Résistance à la pénétration à l'aluminium liquide et au bain

Afin de mesurer la résistance à la pénétration, à la fois par le bain électrolytique et l'aluminium, de la cathode carbonée et du composite TiB_2 – carbone, nous avons fait des essais de pénétration. Ces essais ont pour but de démontrer que le TCC est davantage pénétré par l'aluminium ou le bain électrolytique que la cathode carbonée. De plus, nous pourrons déterminer lequel des deux liquides (bain ou aluminium) pénètre davantage dans le TCC; ceci sera d'une aide précieuse afin de comprendre les mécanismes impliqués dans le phénomène de mouillabilité du composite TiB_2–carbone. Ainsi, chaque échantillon a été placé dans un creuset de graphite, comme dans le cas des essais d'immersion, avec environ 300 g de bain ou 300 g d'aluminium selon le cas. Le tout a été inséré dans le réacteur ayant une pression d'une atmosphère d'argon. La température était d'environ 980 °C et la durée des essais était de 48 heures. À la fin de chaque essai, l'échantillon a été retiré du creuset pendant que la charge était encore liquide. Ensuite, les échantillons ont été débarrassés de la couche superficielle qui les recouvrait par un polissage sommaire et une dissolution du bain dans une solution aqueuse de nitrate d'aluminium (13g Al (NO3)). Enfin, ils ont été séchés et pesés afin de déterminer le gain de masse.

3.7.3. Dureté de la couche en surface du TCC après électrolyse

La dureté superficielle de la cathode TCC a été mesurée avec l'aide d'un macro-duromètre calibré en échelle NT. Les duretés ont été mesurées au centre, à mi-chemin et à la surface de l'échantillon (figure 3.4). Pour chaque position, 3 mesures ont été enregistrées afin d'améliorer les statistiques.

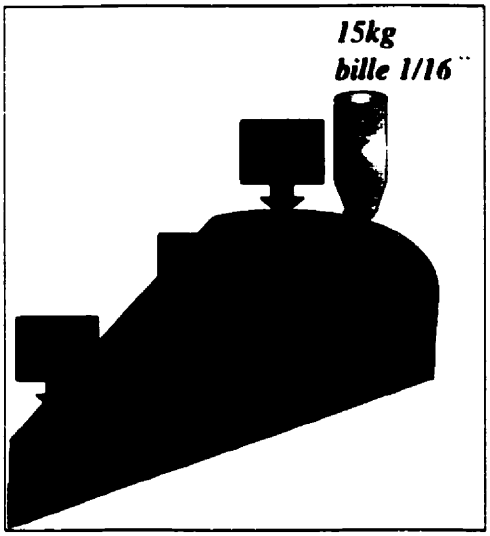


Figure 3.4 : Mesure de la dureté sur l'échantillon TCC après électrolyse

3.7.4. Analyses chimiques

Au besoin, nous avons fait faire des analyses chimiques afin de mesurer le pourcentage de certains éléments présents dans la cathode composite, les matières premières, le bain et l'aluminium suite aux différents essais. Le tableau 3.6 donne les différents éléments analysés ainsi que les méthodes d'analyses qui y sont associées.

Tableau 3.6 : Méthodes d'analyses chimiques

Éléments	Méthode d'analyse
Ti, B, Al, Na	I.C.P.
C	S.O.P. (LECO)
N	Colorimétrie-spectromètre robotisée
NaCl	Chlorure soluble à l'eau

Chapitre 4

4. Résultats

Il est primordial de bien connaître les caractéristiques des éléments de base composant le matériau composite TCC afin d'être en mesure de comprendre et d'interpréter leurs interactions avec l'aluminium liquide et le bain cryolithique des cuves d'électrolyse. C'est pourquoi ce chapitre présente les résultats pertinents obtenus lors de la caractérisation microscopique des matières premières (section 4.1), tout comme les résultats portant sur la caractérisation du composite lui-même (section 4.2). On y présente aussi les résultats concernant les essais d'immersion des différentes matières premières et des deux types de cathode (CC et TCC) dans l'aluminium liquide et le bain cryolithique (section 4.3). De plus, les résultats obtenus lors des essais d'électrolyse comparatifs avec la cathode carbonée conventionnelle et la cathode composite TiB_2-carbone y seront présentés (section 4.4), tout comme les résultats concernant la localisation, dans le TCC, des éléments composant le bain électrolytique (section 4.5).

4.1. Caractérisation des matières premières

4.1.1. Agrégats d'anthracite

4.1.1.1. Aspect général et impuretés

La figure 4.1 montre l'aspect typique d'un agrégat d'anthracite à l'état initial. Les observations microscopiques jumelées aux analyses par spectrométrie des rayons X, réalisées sur des coupes métallographiques, ont montré la présence d'inclusions dont certaines peuvent atteindre plus de 200 µm. Ces inclusions sont généralement composées de deux principaux constituants comme en témoigne la figure 4.2. En effet, le constituant le plus abondant (gris pâle) est composé des éléments Al-Si-O-(K-Na)traces alors que le second constituant plus contrasté (plus blanc) et moins abondant est composé des éléments Al-Si-Fe-(O)traces. Dans le cas de ce dernier composé, il est intéressant de remarquer la faible intensité du pic d'oxygène; ceci peut être expliqué par le phénomène d'absorption des rayons X de l'oxygène car il est peu probable que ces éléments se retrouvent sous forme métallique. En effet, l'anthracite étant un produit naturel extrait de la croûte terrestre, ces inclusions sont des composés complexes d'alumino-silicates, d'oxyde de fer, d'oxydes de potassium et de sodium; en fait, ces oxydes forment ce qu'on définit comme les cendres de l'anthracite.

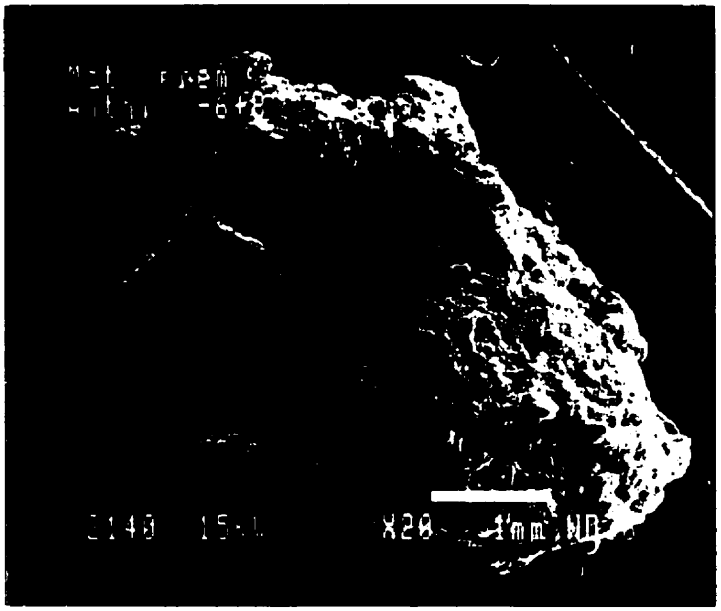


Figure 4.1 : Micrographie en électrons secondaires d'un agrégat d'anthracite initial provenant de la fraction –3,4 mm +2,4 mm

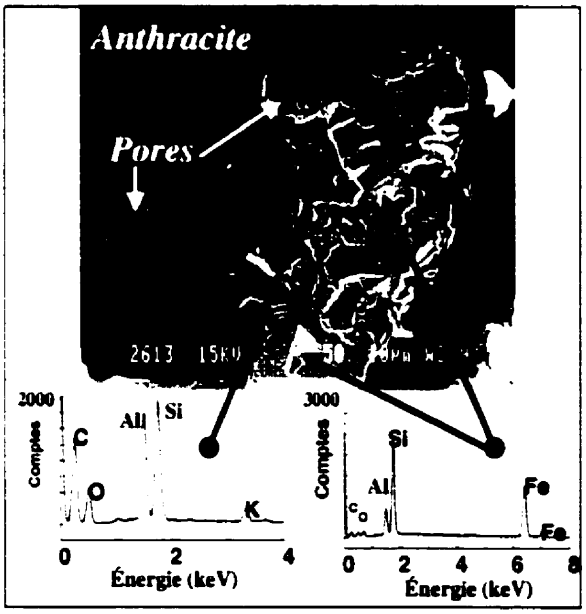


Figure 4.2 : Micrographie en électrons rétrodiffusés d'une inclusion typique composant les cendres de l'anthracite

4.1.1.2. Examen de la surface

L'examen de la surface des agrégats d'anthracite a été réalisé afin de déterminer les éléments présents en surface risquant de réagir lors de la fabrication du TCC et/ou en présence d'aluminium et de bain électrolytique. Les analyses faites sur plusieurs agrégats ont montré que la surface de ces derniers est relativement propre. Les spectres des électrons Auger ont montré la présence d'une très faible quantité d'oxygène en surface (figure 4.3) disparaissant après seulement quelques cycles de décapage ioniques. Quant aux analyses XPS, elles ont confirmé la présence d'oxygène en surface des agrégats d'anthracite tout en donnant des informations sur la nature des liaisons présentes à la surface des ces derniers (figure 4.4). Ainsi, la surface des agrégats est composée en partie de liaisons carbone-carbone de type graphitique (approximativement pour ce cas 11 %)[1] et d'une autre partie de liaisons carbone-carbone non graphitiques (approximativement pour ce cas 78 %, par différence avec les autres intensités des pics). De plus, l'oxygène semble lié à la surface de l'agrégat sous forme de CO_2 (approximativement pour ce cas 9 %) et de liaisons carbone-fluor (approximativement pour ce cas 2 %) typiques du récipient de téflon (CF) qui contenait les agrégats durant l'entreposage; ceci témoigne bien de la sensibilité de cette technique d'analyse.

[1] Ces pourcentages ont été calculés sur une base relative sans standard. Il ne faut donc pas les considérer à titre quantitatif. Cependant, ils donnent un ordre de grandeur concernant la quantité des liaisons présentes en surface.

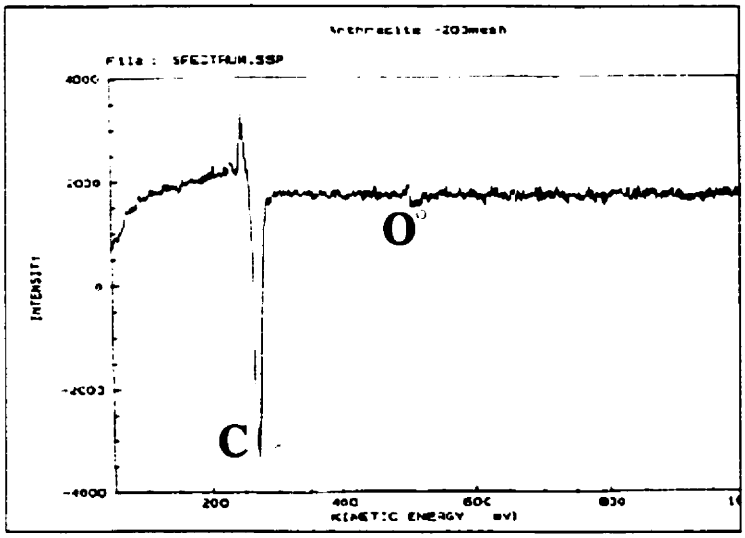


Figure 4.3 : Spectre différentiel Auger d'un agrégat d'anthracite

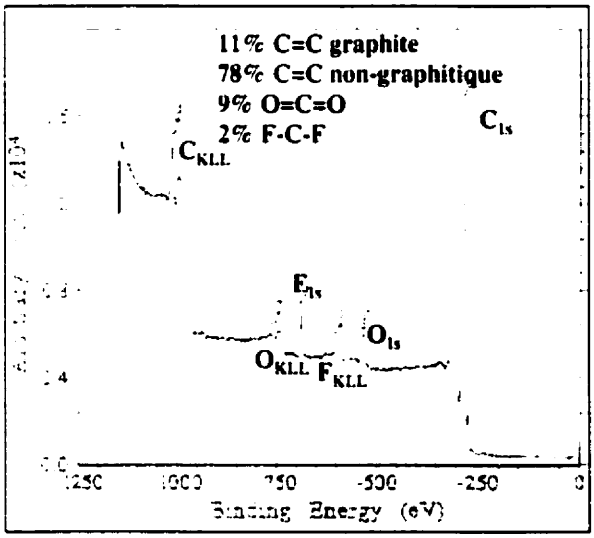


Figure 4.4 : Spectre XPS d'un agrégat d'anthracite

4.1.1.3. Types d'anthracite

L'observation du composite TCC au microscope optique a permis de distinguer entre deux types d'agrégats d'anthracite. En effet, certains agrégats apparaissent stratifiés alors que d'autres semblent lisses ou non-stratifiés. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de ces deux types d'anthracite a montré que la structure de l'anthracite stratifié est en fait plus cristalline que celle de l'anthracite non stratifié (l'anthracite stratifié possède une structure atomique se rapprochant davantage de la structure graphitique) car les pics sont plus définis, plus intenses et plus étroits pour l'anthracite stratifié comparativement à l'anthracite non-stratifié (figure 4.5). Ceci est confirmé par la mesure de la hauteur des cristallites, $L_{c\ (0002)}$, qui est de 44 nm et de 15 nm pour l'anthracite stratifié et non stratifié respectivement pour le présent échantillonnage. Il est intéressant de remarquer que de façon générale, le $L_{c\ (0002)}$ typique pour un mélange d'agrégats d'anthracite varie entre 20 et 30 nm; ceci correspond bien à la moyenne de 29,5 nm obtenue à partir des présents résultats.

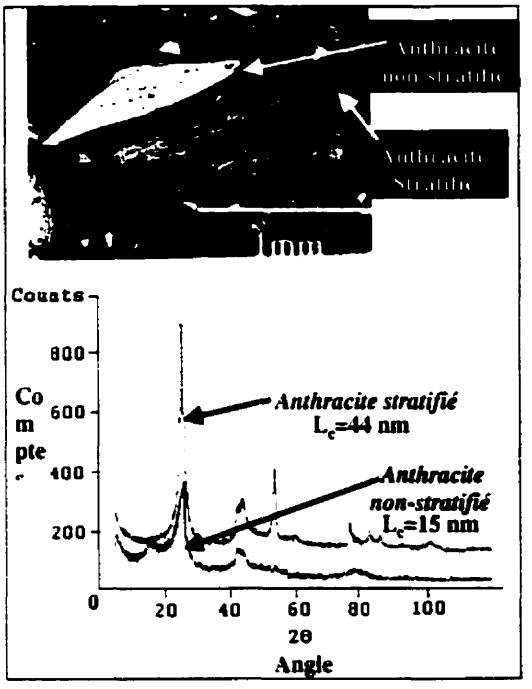


Figure 4.5 : Micrographie optique montrant les deux types d'anthracite et les spectres DRX correspondants

4.1.2. Le brai

Le brai a été analysé avant et après cuisson. Durant la cuisson, il subit une cokéfaction se traduisant par une modification de la structure atomique. La figure 4.6 montre cette réorganisation de la structure après cuisson à 1100 °C. Ainsi, la hauteur des cristallites fait plus que doubler et passe de 0,6 à 1,5 nm. Dans le cas du brai initial, on peut voir la présence d'un épaulement à faible angle de diffraction. Cependant, il est surprenant de retrouver un certain ordre cristallin (pic 0002 tout près de 26 °C) dans le brai initial, car il s'agit d'un produit de distillation de goudron qui est solide à la température ambiante et dont la température de ramollissement est de l'ordre de 110 °C. La présence du pic peut être expliquée par la présence de carbones solides. Néanmoins, la valeur obtenue pour le brai cuit est en accord avec les valeurs rapportées par Tuner (1995).

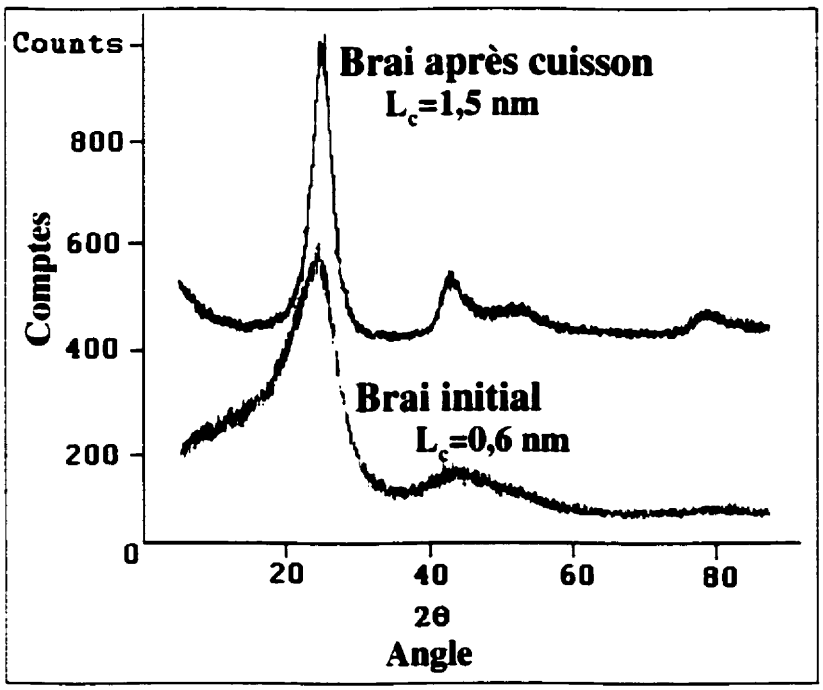


Figure 4.6 : Spectres DRX comparatifs du brai initial et après cuisson à 1100 °C

4.1.3. Les particules de TiB_2

4.1.3.1. Observations au MEB

L'observation des particules de TiB_2 initiales au MEB a montré que les particules affichent des formes polygonales témoignant de la structure cristalline hexagonale de ce composé (voir flèche figure 4.7A). De plus, il est intéressant de noter la présence de nombreux agglomérats formés de plusieurs particules de TiB_2 collées ensemble comme l'illustre la figure 4.7B. Les particules libres forment la fraction plus fine de la poudre initiale, soit les particules dont le diamètre (D) est inférieur à 20 µm. Quand à la fraction plus grossière (20 µm<D<70 µm), elle est majoritairement composé par les agglomérats.

L'examen à plus fort grossissement des particules a montré que la cohésion entre les particules collées est assurée par un composé dont la composition élémentaire est Ti-C-N-$(O)_{traces}$ (figure 4.8). Mentionnons que la présence d'azote peut être confirmée par le fait que le pic associé au $Ti_{L\alpha l}$ soit de plus forte intensité que le pic $Ti_{K\alpha l}$; ce phénomène peut être expliqué par la « convolution » des pics $Ti_{L\alpha l}$ et $N_{K\alpha l}$. De plus, la présence d'oxygène est confirmée par l'épaulement à la droite du pic « convolué » $Ti_{L\alpha l}$ et $N_{K\alpha l}$.

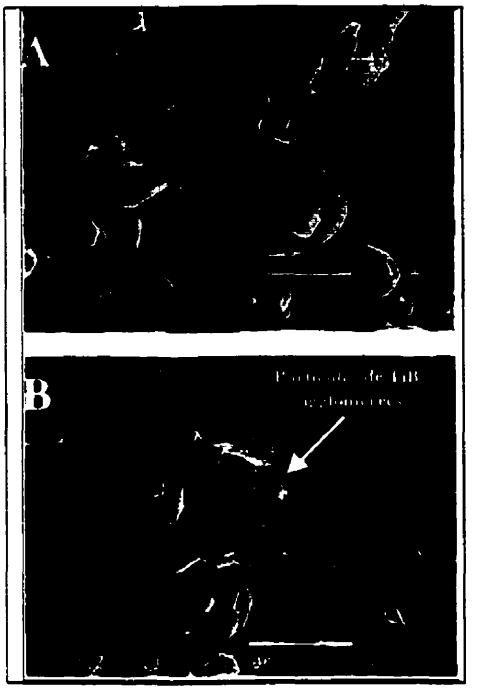


Figure 4.7 : Micrographies en électrons secondaires. A : Aspect général des particules de TiB_2 et présence d'évidence cristallographique. B : Agglomérat fait de particules de TiB_2

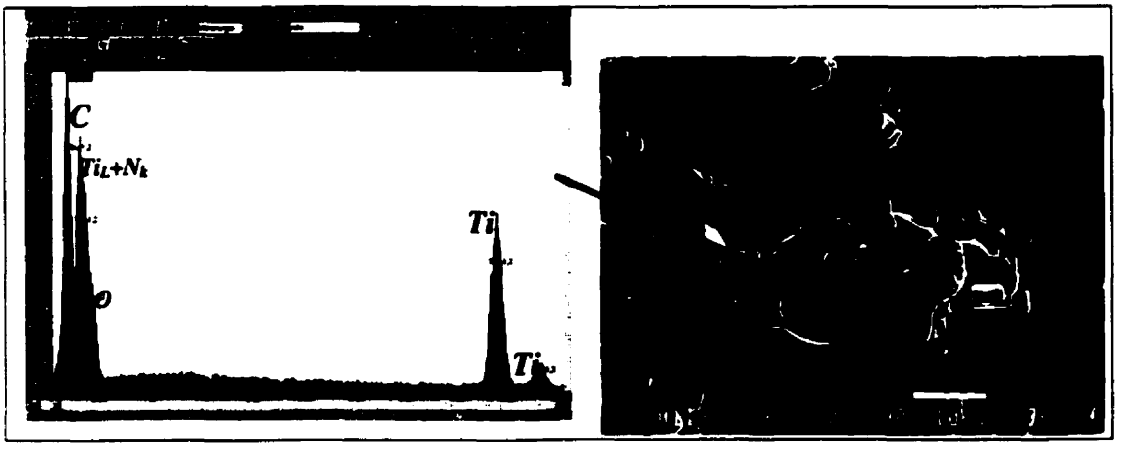


Figure 4.8 : Micrographie en électrons secondaires montrant le composé liant et le spectre des rayons X correspondant

4.1.3.2. Analyses par diffraction des rayons X

L'analyse de la poudre initiale de TiB_2 au diffractomètre a montré la présence de TiCN. Il s'agit du composé formant l'impureté majeure des différents échantillons analysés (figure 4.9). Ce composé correspond bien à l'analyse par spectrométrie des rayons X en tenant compte du fait que l'oxygène peut se retrouver en solution solide dans le nitrocarbure de titane. Par conséquent, on peut affirmer que, dans les agglomérats, la cohésion entre les particules de TiB_2 est assurée par du $TICN(O)_{traces}$.

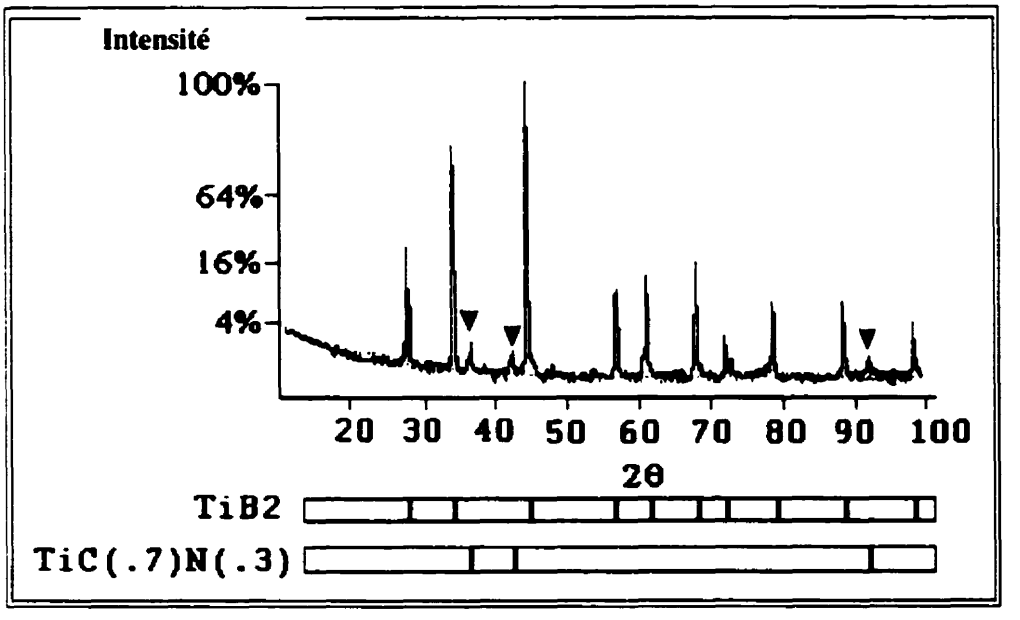


Figure 4.9 : Spectre de diffraction des rayons X correspondant à un échantillon de poudre de TiB_2 initial

4.1.3.3. Observations au microscope électronique à transmission (MET)

Afin d'être en mesure d'observer les particules de TiB_2 au MET, il aura fallu développer une procédure de fabrication de lames minces tel que décrit au chapitre 3 et publié tel que présenté à l'annexe 1. Les analyses ont montré que les particules de TiB_2 sont généralement monocristallines car le patron de diffraction demeure inchangé lorsque les particules sont déplacées sous le faisceau électronique. Il a aussi été possible de voir des dislocations ainsi que des pores associés aux régions plus blanches ou plus contrastées et qui sont visibles sur la figure 4.10A. Il est intéressant de noter que ces pores sont internes car ils ne peuvent être aperçus à la surface des particules initiales (voir les figures 4.7 et 4.8). La figure 4.10B montre une micrographie d'une particule de TiB_2 localisée sur la même lame mince qui a été utilisée pour l'observation au MET. On peut remarquer la présence de ces pores internes, qui ont en fait été mis à jour lors de l'amincissement ionique. Précisons que l'angle et l'orientation du faisceau ionique (accessibilité au fond des pores) ainsi que la présence systématique de ces pores sur toutes les particules exclut l'hypothèse que ces pores soient l'œuvre de l'amincissement ionique. De plus, la présence de pores de formes hexagonale et parallélogramme est à la fois inattendue et remarquable, car les particules ont toujours été vues comme étant un matériau céramique dense alors que certaines particules présentent une fraction volumique de pores (v_v) relativement élevée. De plus, la présence de pores cristallines remontant à l'étape de fabrication et à la cristallisation des particules de TiB_2 est à ce jour inexpliquée.

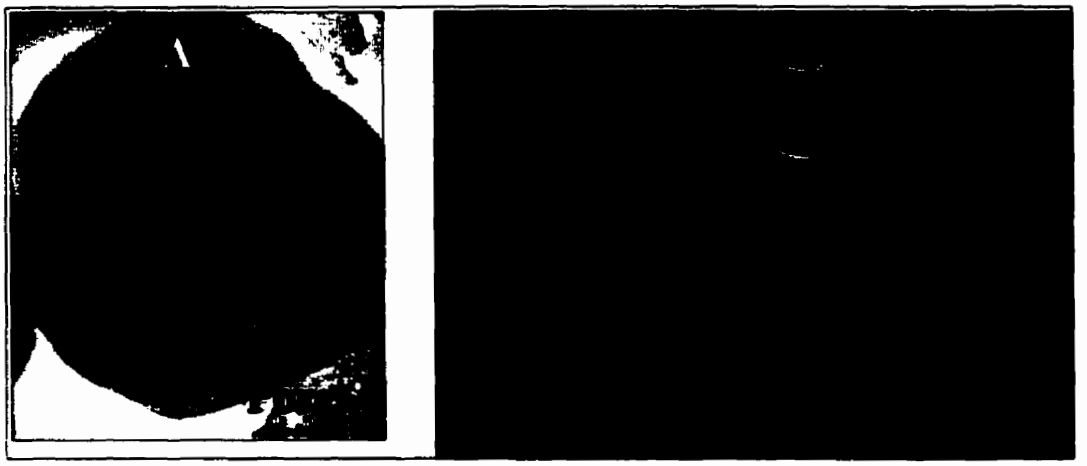


Figure 4.10 : A : Micrographie en champ clair au MET d'une particule de TiB_2. B : Micrographie en électrons secondaires montrant une particule de TiB_2 située dans la lame mince utilisée pour les observations au MET

4.1.3.4. Analyses Auger

La présence de contaminants en surface est susceptible de modifier la cinétique de mouillage des particules par l'aluminium liquide. De plus, ces mêmes contaminants peuvent réagir avec l'aluminium ou le bain cryolithique liquide. Ainsi, la figure 4.11 montre des spectres Auger caractéristiques provenant de particules de TiB_2 initiales avant (figure 4.11A) et après (figure 4.11B) décapage ionique par ions d'argon. Comme on peut le constater sur la figure 4.11A, la surface des particules est contaminée par des éléments comme le carbone, l'oxygène et possiblement l'azote (pic « convolué » avec le Ti tel qu'indiqué sur la figure 4.11B) alors que la surface des particules est libre de toute trace de contaminant après un décapage intensif (figure 4.11B). En fait, les figures 4.11C et 4.11D montrent des profils relatifs d'intensité typiques en fonction du nombre de cycles de décapage qui se traduit en fait par la profondeur. Ces deux spectres ont été obtenus sur deux particules différentes et montrent bien que les éléments retrouvés en surface des particules sont plus que des contaminants, car leur présence peut être détectée jusqu'à 10 cycles de décapage; ceci n'est pas typique des impuretés qui disparaissent généralement après 1 à 2 cycles de décapage d'une durée de 10 secondes. Ainsi, certaines particules sont recouvertes de composé dont la composition élémentaire est le Ti-C-O (cas de la particule de la figure 4.11C) et Ti-C-N-O (cas de la particule de la figure 4.11D). Mentionnons que pour ce dernier cas, la présence d'azote peut être mise en évidence par la bosse Ti+N présente sur le spectre. En effet, la présence de l'azote « convolué » au titane cause une augmentation rapide de l'intensité pour ensuite revenir, lorsque l'azote n'est plus présent, au niveau d'intensité associé au TiB_2. Plusieurs particules ont été analysées et ces spectres présentent les cas extrêmes; c'est-à-dire que l'épaisseur de ces composés peut varier entre 5 et 15 nm pour les particules analysées dans le cadre des présents travaux.

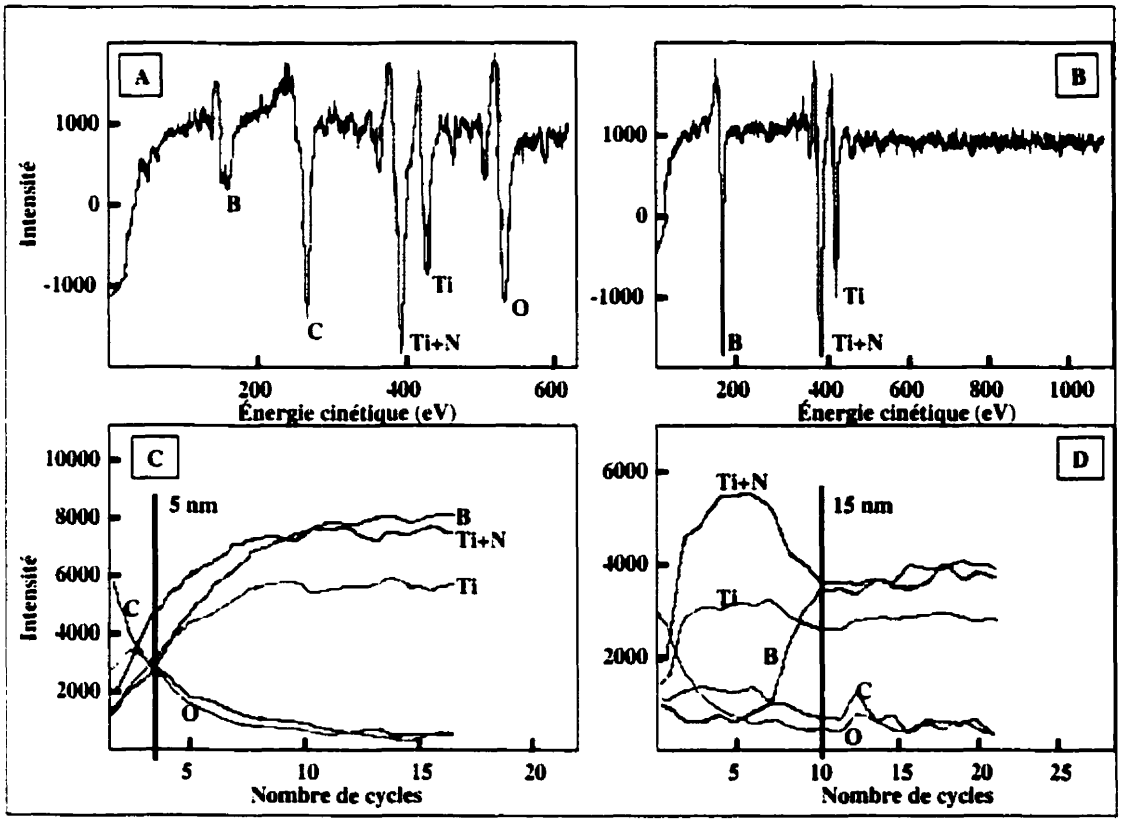


Figure 4.11 : A : Spectre Auger d'une particule de TiB_2 initiale. B : Spectre Auger de la même particule après décapage ionique intensif. C : Profil relatif d'intensité réalisé sur une particule de TiB_2. D : Profil relatif d'intensité réalisé sur une autre particule de TiB_2

4.2. Caractérisation du composite TiB_2-carbone

4.2.1. Microscopie électronique à balayage

La figure 4.12 est une micrographie provenant d'une coupe métallographique montrant la microstructure typique du composite TCC. En regardant la figure 4.12, on peut constater la présence d'agrégats d'anthracite de grande taille entourés de la matrice composée de particules de TiB_2, d'agrégats d'anthracite de petite taille et de carbone liant (brai cuit). Mentionnons qu'il est aussi possible de distinguer de nombreux pores dans l'échantillon de TCC; cette observation est cohérente avec les 18-19 % de porosité ouverte qui caractérise ce matériau.

Quant à la figure 4.13, elle montre des micrographies provenant d'une surface fracturée d'un échantillon de TCC. Ceci permet une observation des particules de TiB_2 plus représentative en ce qui concerne leur état de surface comparativement à un échantillon poli. Il est intéressant de constater, sur les figures 4.13A et 4.13B, la présence de nodules formant des lignes uniquement sur le côté des particules de TiB_2. Par conséquent, l'état de surface des particules de TiB_2 est modifié, par comparaison à une particule initiale (figure 4.13C), lors de l'élaboration du composite. Cette modification ne peut survenir que durant la cuisson du composite qui se produit sous argon et dans un milieu très réducteur où l'activité du carbone est égale à 1. Ainsi, comme semble l'indiquer le spectre des rayons X de la figure 4.13D obtenu après avoir placé le faisceau électronique sur les nodules, le carbone semble être un élément composant ces derniers.

La présence de ces lignes peut être observée exclusivement sur le côté et non sur le dessus des particules. Ceci permet de croire qu'elles se forment préférentiellement selon une orientation cristallographique spécifique. La figure 4.20 permet de voir les spectres de diffraction caractéristiques du dessus et du côté des particules qui indiquent des axes de zone différents. En conséquence, le dessus et le côté des particules possèdent des orientations cristallographiques différentes. Ceci semble indiquer que le dessus des particules est moins réactif que les côtés en raison de leur orientation cristallographique différente et pourrait permettre d'expliquer le phénomène présenté à la figure 4.14 (observé à maintes reprises), où l'on peut voir que le lien entre les particules de TiB_2 est meilleur sur les côtés (endroits plus réactifs – figures 4.14C et 4.14D) que sur le dessus (figures 4.14A et 4.14B), où l'on distingue le détachement du carbone liant de la particule laissant une surface supérieure relativement propre.

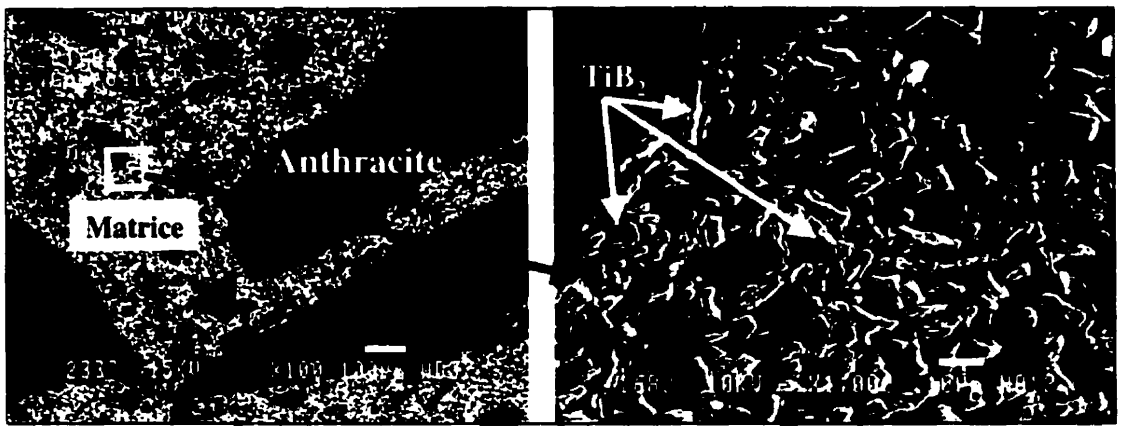


Figure 4.12 : Micrographies en électrons rétrodiffusés et secondaires montrant l'aspect général de la microstructure du TCC

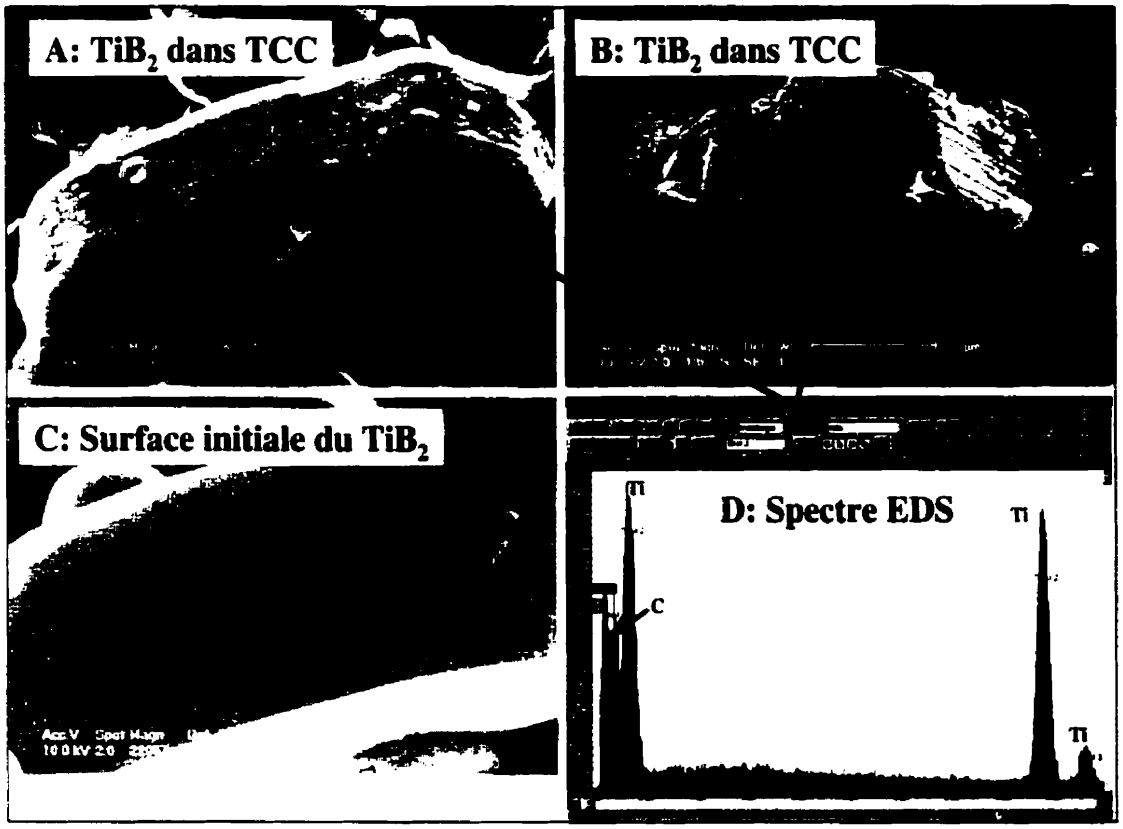


Figure 4.13 : Micrographies en électrons secondaires. A : Particule de TiB_2 dans le TCC. B : Autre particule de TiB_2 dans un autre échantillon de TCC. C : Particule de TiB_2 initiale. D : Spectre rayon X typique provenant des nodules

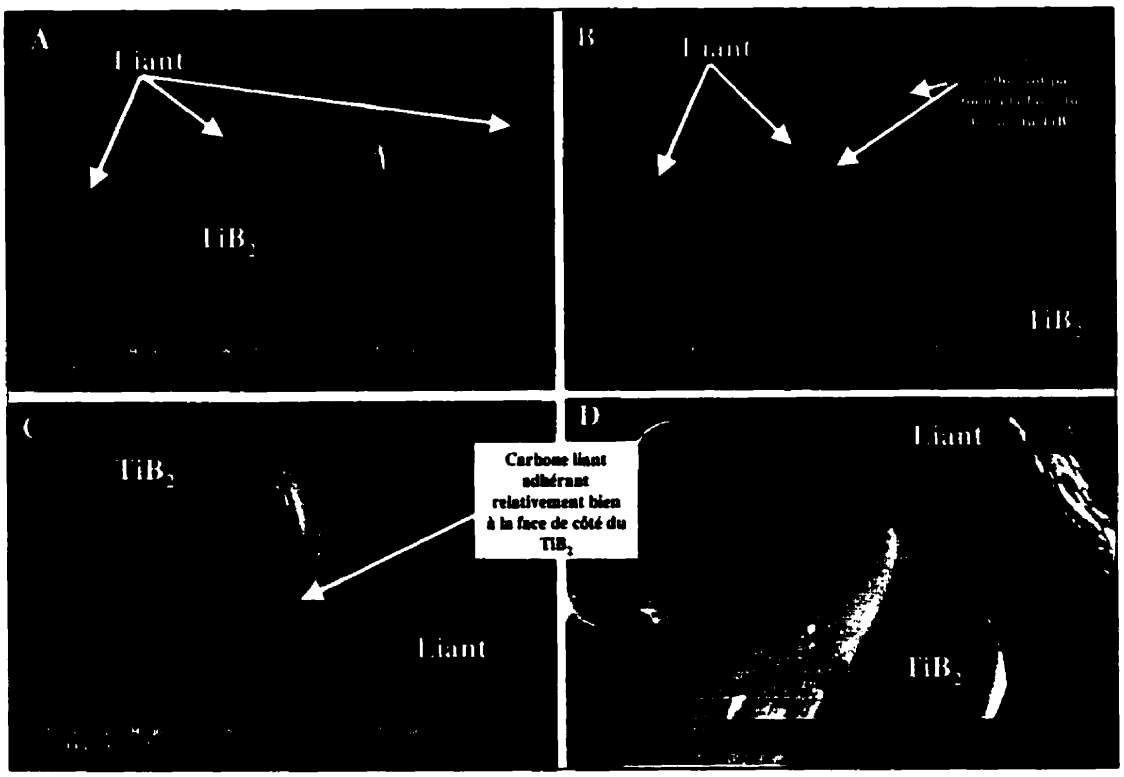


Figure 4.14 : Micrographies en électrons secondaires montrant la jonction entre le TiB_2 et le carbone liant

4.2.2. Analyses Auger

Un échantillon de composite TCC a été introduit puis brisé dans le microscope Auger sous un vide partiel de l'ordre de 1×10^{-7} Pa afin d'éviter toute contamination du faciès de rupture par l'air ambiant. La figure 4.15 montre, pour fin de comparaison, des profils d'intensité relative Auger typiques pour une particule de TiB_2 initiale et pour une particule telle que retrouvée dans le composite après rupture de ce dernier dans la chambre du microscope. On peut constater que l'épaisseur de la couche de contaminant T-C-(O_{traces}) est relativement plus épaisse après cuisson du composite. En fait, l'épaisseur estimée est pratiquement six fois plus grande après cuisson; soit environ (30 nm) comparativement à 5 nm à l'état initial. Cette observation est complémentaire aux observations qui ont montré la présence et la formation de nodules sur les côtés des particules de TiB_2 durant la cuisson.

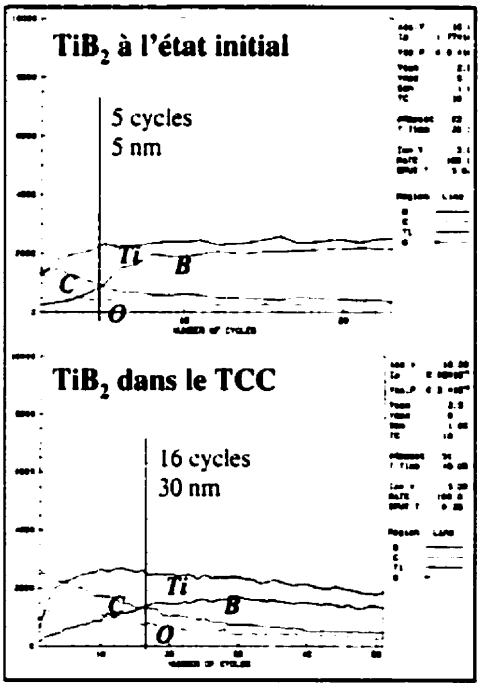


Figure 4.15 : Profils Auger comparatifs entre le TiB_2 à l'état initial et le TiB_2 dans le TCC

4.2.3. Observations au microscope électronique à transmission

Les observations du TCC au microscope électronique à transmission ont permis de mettre en évidence la présence d'une phase de composition élémentaire Si-Na-O-(Al_{traces}) à la surface de certaines particules de TiB_2 (figure 4.16). De plus, ce composé est amorphe car il ne présente aucun patron de diffraction; seul un halo typique des phases amorphes a été obtenu en plaçant le faisceau électronique sur cette phase. L'épaisseur moyenne de cette phase est évaluée à environ 250 nm. Sachant que ces éléments (Si, SiO_2, Na, Na_2O, Al et Al_2O_3) n'ont pas été détectés et observés sur les particules de TiB_2 initiales et qu'ils sont typiques des cendres présentes dans l'anthracite, il est donc intéressant de constater qu'ils peuvent réagir lors de la cuisson du composite pour former une phase amorphe recouvrant la surface de certaines particules de TiB_2.

De plus, l'observation de différentes lames minces de TCC a permis de constater la présence de lignes, visibles à cause de la diffraction, localisées près des bords des particules de TiB_2 (figure 4.17). L'explication de la présence de ces lignes a été rendue possible par l'examen au microscope à balayage d'une des lames minces de TCC. En effet, la figure 4.18 montre la présence de marche près des bords d'une particule de TiB_2. Ces marches ont été faites par un polissage ionique préférentiel lors de la fabrication des échantillons. Ces marches sont situées sur le côté des particules, là où elles semblent plus réactives avec le carbone liant comme nous l'avons montré précédemment. Enfin la figure 4.19 présente respectivement les axes de zone caractéristiques lorsque le faisceau électronique est perpendiculaire et parallèle à la surface formant les marches.

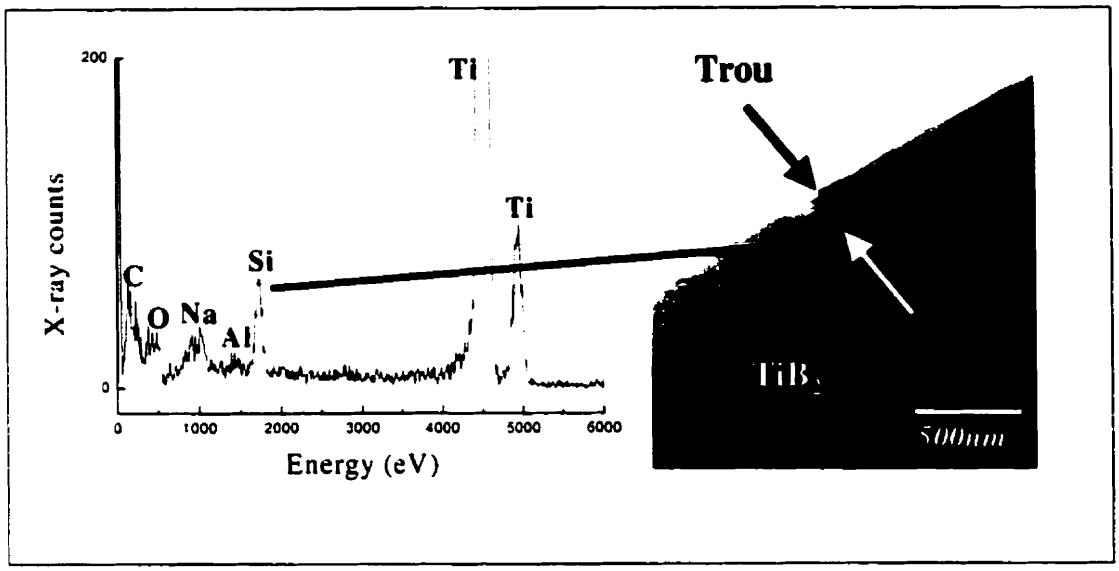


Figure 4.16 : Micrographie CTEM-fond clair et spectre des rayons X montrant la présence d'un composé à la surface d'une particule de TiB_2

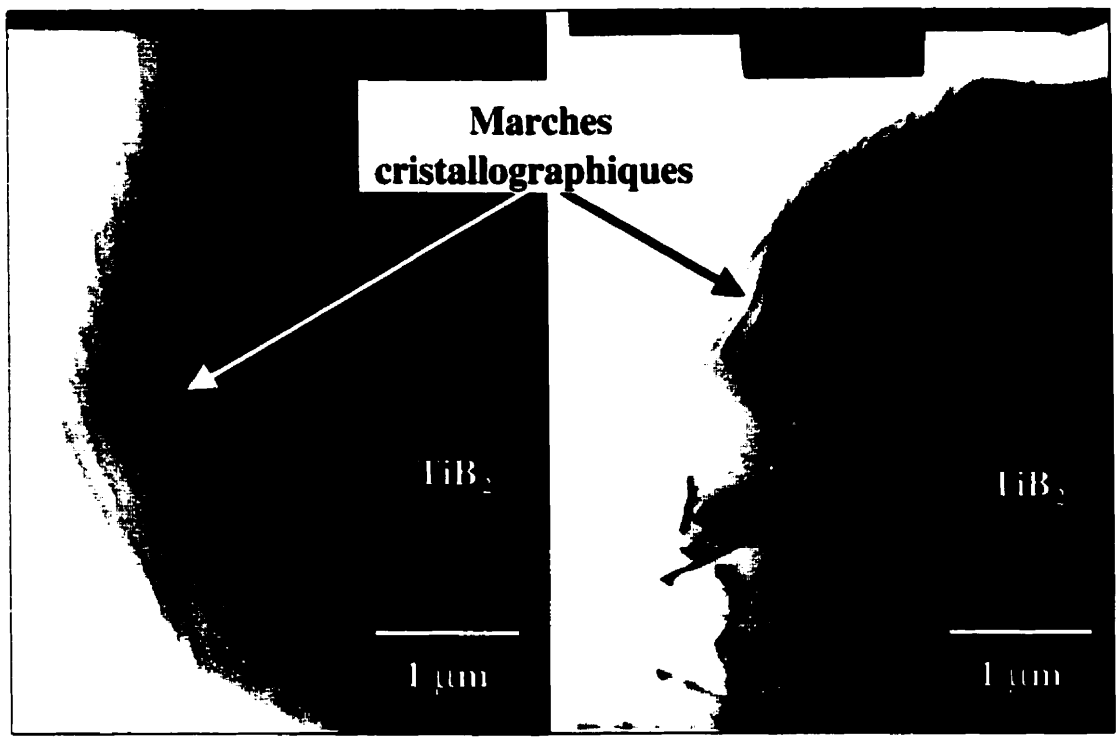


Figure 4.17 : Micrographie CTEM-fond clair montrant la présence de marches cristallographiques sur les côtés de deux particules de TiB_2

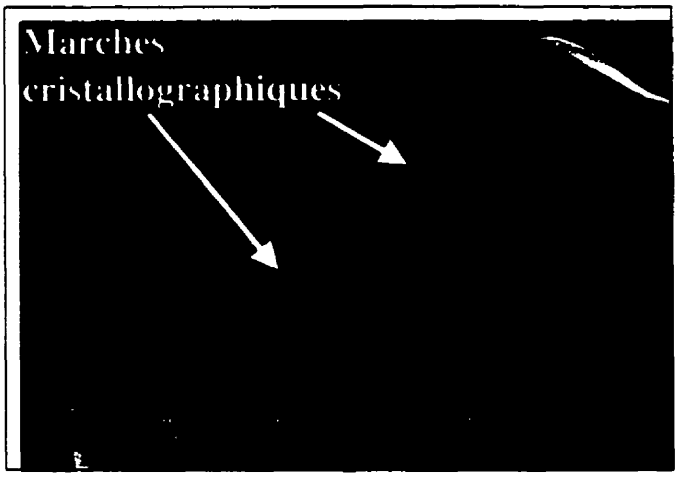


Figure 4.18 : Micrographie en électrons secondaires montrant les marches sur une particule de TiB_2

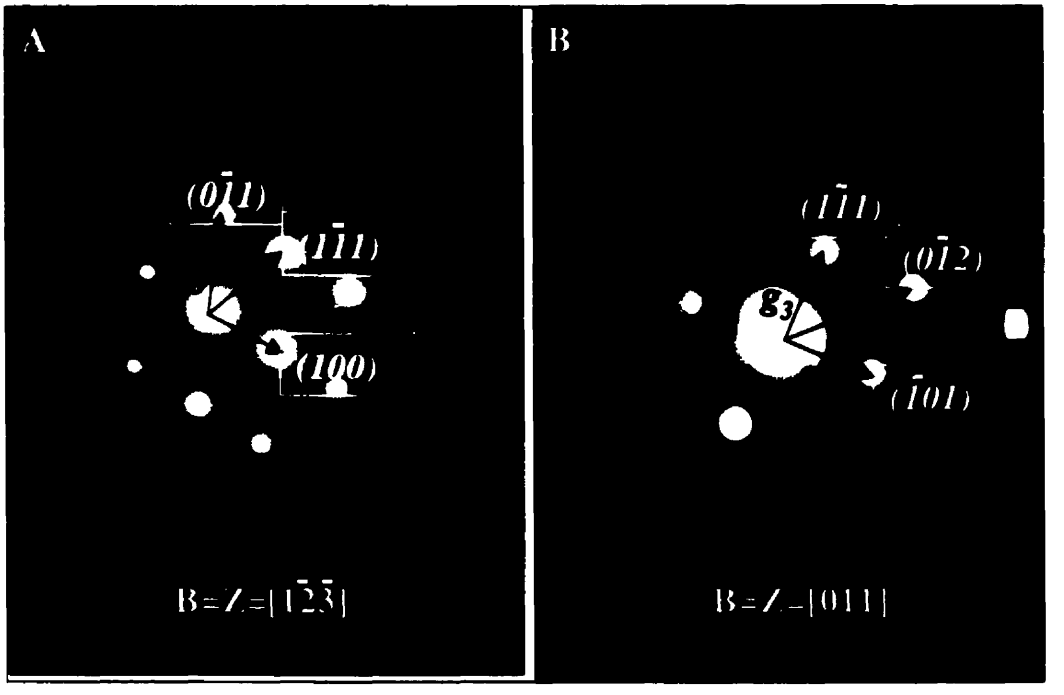


Figure 4.19 : Spectres de diffraction obtenus sur la surface du dessus (A) et sur le côté (B) d'une particule de TiB_2

4.3. Essais d'immersion dans l'aluminium liquide et le bain cryolithique

Cette partie de l'étude consiste à mettre en contact ces éléments avec l'aluminium liquide et le bain cryolithique sans polarisation. Ainsi, l'anthracite, le brai, les particules de TiB_2, la cathode carbonée conventionnelle ainsi que le composite lui-même ont fait l'objet d'une caractérisation microscopique complète.

4.3.1. Immersion dans l'aluminium liquide

4.3.1.1. Al-TiB_2

Étant donné que le TiB_2 est l'agent mouillant du composite TCC et qu'il sera inévitablement en contact avec l'aluminium liquide, des essais d'immersion ont été faits afin de déterminer la réactivité chimique de ces particules. L'expérience ayant montré que le polissage portait atteinte à l'intégrité des particules et risquait de biaiser les résultats, un autre moyen a dû être trouvé afin de révéler les particules de TiB_2. C'est pourquoi, un échantillon d'environ 1 cm^3 a été partiellement dissout dans une solution de soude caustique (20 g NaOH dans 100 ml d'eau) à 20 °C. Cette opération a permis de dissoudre partiellement l'aluminium et de révéler les particules sans toutefois leur porter préjudice; ceci a été vérifié par un essai de référence où des particules de TiB_2 ont été laissées pendant 72 heures à 70 °C sans aucune attaque visible au microscope électronique. La figure 4.20 montre les particules de TiB_2 telles qu'elles étaient dans l'aluminium. On peut donc constater que ces particules sont relativement stables après 48 heures à une température de 980 °C, car leurs caractéristiques de surface sont similaires aux particules initiales (voir figure 4.7 pour fin de comparaison).

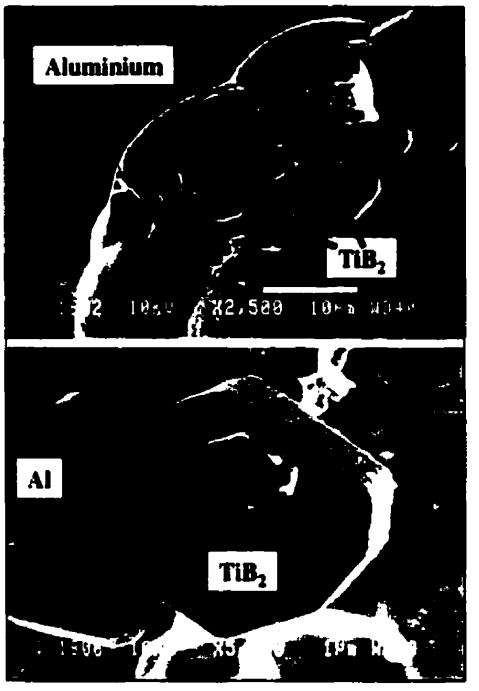


Figure 4.20 : Micrographies en électrons secondaires montrant les particules de TiB_2 dans une matrice d'aluminium après 48 heures d'immersion à 980 °C

4.3.1.2. Al-TCC

La figure 4.21 montre le composite TiB_2-carbone après 48 heures d'immersion. Comme on est en mesure de le constater, le composite semble modérément mouillé par l'aluminium comme en témoignent l'angle de mouillage $\theta_{Al\text{-}TCC}$ relativement élevé (voir la petite micrographie au coin supérieur droit) et le fait que l'aluminium n'entoure pas complètement le composite. Ce phénomène est probablement causé par la présence d'une couche d'alumine qui contient le métal liquide l'empêchant de se répandre complètement.

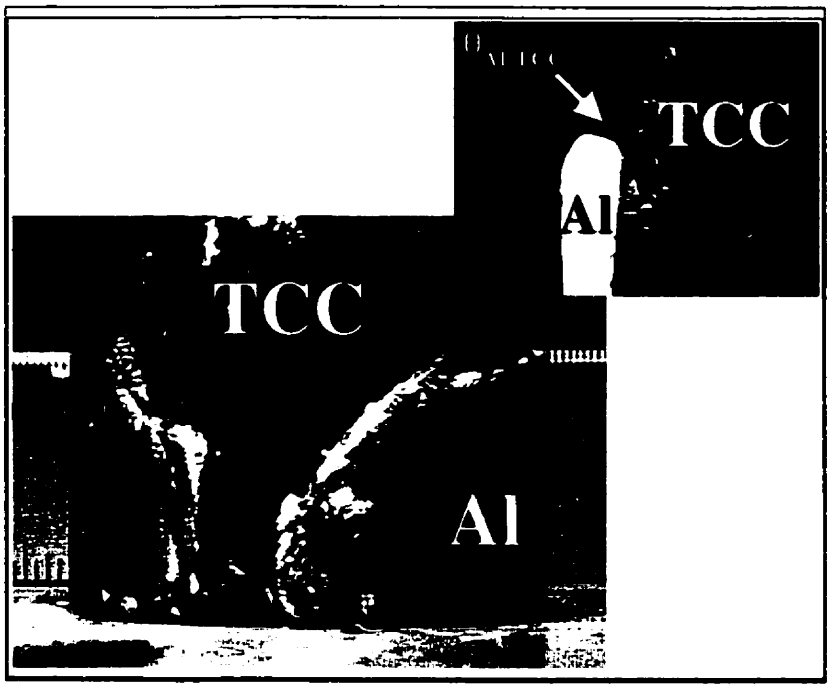


Figure 4.21 : Macrographie montrant le TCC après 48 heures d'immersion dans l'aluminium liquide

- **Observations microscopiques**

L'analyse microscopique du TCC après immersion dans l'aluminium liquide a montré que les cristaux de Al_4C_3 se sont formés à l'interface TCC/Al et que leur épaisseur moyenne est d'environ 30 µm après 48 heures à 980 °C (figure 4.22). Ainsi, la présence de cette couche de carbure pourrait agir comme une barrière réduisant considérablement la pénétration d'aluminium par les pores ouverts du composite. Cependant, la figure 4.23 montre clairement que l'aluminium réussit à pénétrer le composite après 48 heures d'immersion. En effet, en regardant la carte des rayons X correspondant à l'aluminium, on peut voir que ce dernier pénètre le composite sur un front plus ou moins uniforme qui peut atteindre, dans le présent cas, environ 200 µm contrairement à la cathode carbonée conventionnelle (CC) qui n'est pas mouillée par le métal liquide. Ceci peut être apprécié sur la figure 4.24 où l'on peut voir un échantillon de CC à la surface duquel l'aluminium a réagi avec le carbone (anthracite et liant) pour former du carbure (Al_4C_3) mais n'a cependant pas pénétré l'échantillon après 48 heures d'immersion. Mentionnons que

l'Al_4C_3 s'hydrate facilement et ceci est accompagné par un changement volumique ainsi qu'un dégagement de CH_4 causant l'éruption de l'hydrate formé comme on peut le voir sur la dernière figure. La réaction d'hydratation du carbure d'aluminium est supportée par le programme EQUILIB. L'équation 4.1 donne le résultat du calcul thermodynamique.

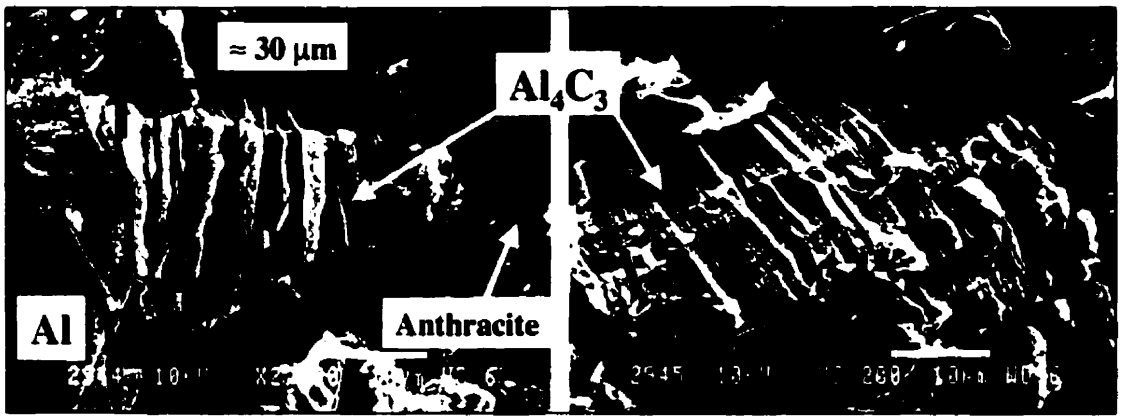


Figure 4.22 : Micrographies en électrons secondaires montrant du carbure d'aluminium à la surface du composite TCC

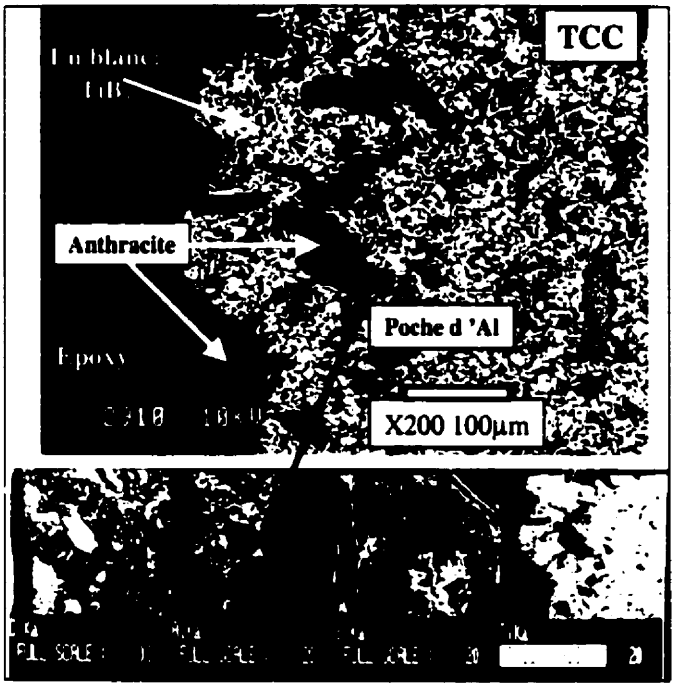


Figure 4.23 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographies rayons X correspondantes du TCC après 48 heures d'immersion à 980 °C dans l'aluminium

$$Al_4C_3(s) + 8H_2O(l) \rightarrow (293K)$$

$$\Delta G° = -1743 kJ$$

3 mole gaz (0,99996 CH_4
$+0,38953 \times 10^{-4}$ H_2
$+0,20546 \times 10^{-5}$ C_4H_8
$+0,56979 \times 10^{-6}$ H_2O
$+0,27742 \times 10^{-7}$ C_2H_6)

+ 2 mole $2Al_2O_3{*}H_2O(s)$
+ $0,46 \times 10^{-4}$ mole C(s)
+ $0,17 \times 10^{-5}$ mole $Al_2O_3(s)$

Équation 4.1

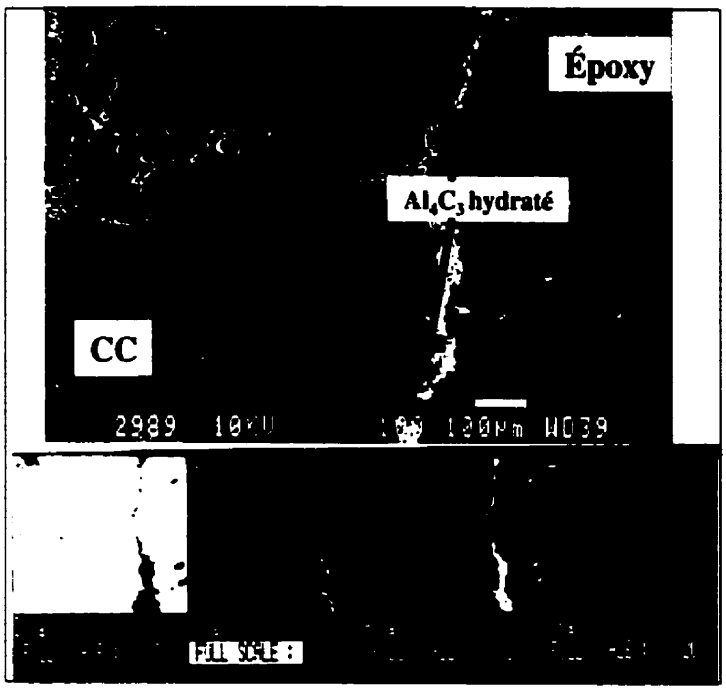


Figure 4.24 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographies rayons X correspondantes de la CC après 48 heures d'immersion à 980 °C dans l'aluminium

- Immersion en fonction du temps

Afin de déterminer la cinétique de mouillage, des essais en fonction du temps ont été faits (5 minutes, 1 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h et 120 h). La figure 4.25 montre l'évolution de la mouillabilité en fonction du temps de contact entre le TCC et l'aluminium. Comme on peut le constater, il y a apparition d'un film adhérant après une période de 6 heures d'immersion; ceci suggère une période de latence située entre 1 heure et 6 heures. Cette période de latence pourrait être attribuable à la présence d'impuretés, tels des oxydes, à la surface des particules de TiB_2. Ces dernières pourraient être dissoutes graduellement par l'aluminium liquide permettant un contact direct entre la céramique et le métal; ceci permettrait donc le mouillage et la pénétration subséquente du métal par les pores ouverts le long des particules de TiB_2. De plus, on s'aperçoit que la pénétration du métal dans le TCC croît en fonction du temps (voir cartographies rayons X correspondantes). Cette observation est corroborée par les différents profils linéaires de l'intensité relative des rayons X (IAl/Itot) réalisés sur les coupes métallographiques des échantillons de

TCC tel que présenté à la figure 4.26. En effet, on peut effectivement voir progresser le front de pénétration d'aluminium liquide durant les premières 48 heures. Par la suite, le taux de pénétration diminue significativement jusqu'à 48 heures pour atteindre un plateau entre 48 et 120 heures à une profondeur d'environ 100 µm à l'intérieur du TCC. Cependant, le front de pénétration de l'aluminium liquide n'est pas uniforme. Ce phénomène est clairement visible sur les échantillons de TCC après 24 heures d'immersion. En effet, on peut nettement voir, par exemple dans le cas de l'échantillon après 48 heures d'immersion, que l'aluminium a pénétré sur approximativement 100 µm alors qu'il n'a pratiquement pas pénétré dans la région adjacente. De plus, il est possible de voir des poches isolées d'aluminium qui sont localisées bien au-delà de 100 µm, où le front de pénétration semble s'être arrêté. À titre d'exemple, il est possible de voir de telles poches sur les cartographies rayons X correspondantes à 6, 24 et 48 heures. Ceci permet d'expliquer, sur le graphique de la figure 4.26, la diminution graduelle, au-delà de 100 µm, du signal de l'aluminium en fonction de la distance pour des temps d'électrolyse supérieurs à 24 heures. L'examen microscopique plus approfondi de l'échantillon de TCC après 120 heures d'immersion a permis d'expliquer la présence de ce plateau. Comme on peut le constater sur la figure 4.27, un film d'oxyde Al-O (probablement Al_2O_3) s'est formé à l'intérieur du TCC à partir de l'aluminium liquide qui pénétrait, de l'oxygène de l'air et possiblement des impuretés (cendres et oxygène présent à 1 % poids comme impureté dans le TiB_2) présentes dans le TCC. La formation de cette couche d'oxyde a vraisemblablement formé une barrière efficace contre la pénétration subséquente d'aluminium. Enfin, il a été possible de constater la présence de nombreux carbures d'aluminium dans le film d'aluminium recouvrant la surface du TCC. Ces carbures ont probablement précipité durant le refroidissement de l'aluminium saturé et ils peuvent être vus sur la figure 4.27 et, à plus fort grossissement, sur la figure 4.28 où ils commencent à s'hydrater.

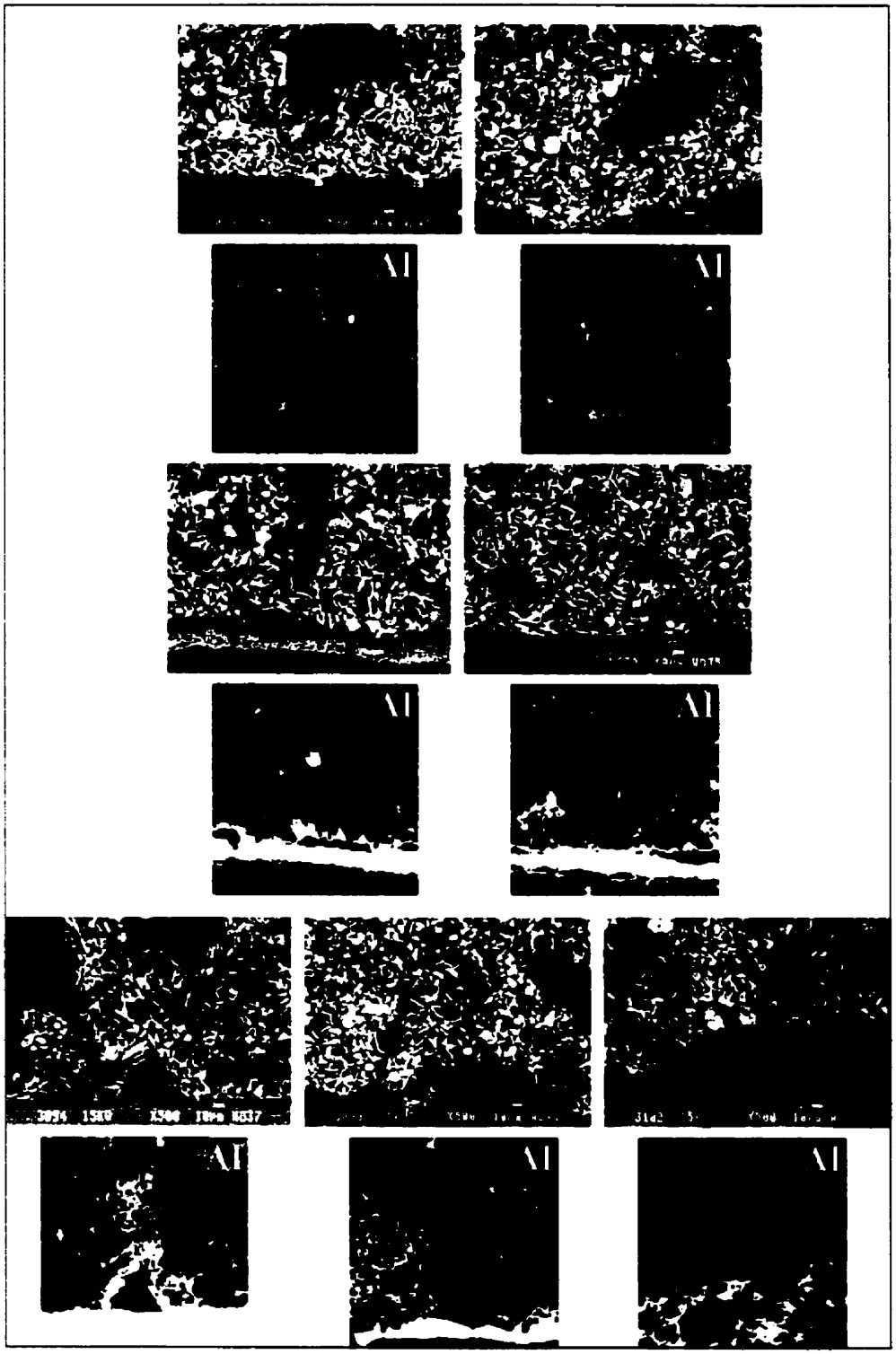


Figure 4.25 : Évolution de la mouillabilité en fonction du temps de contact entre l'aluminium liquide et le TCC

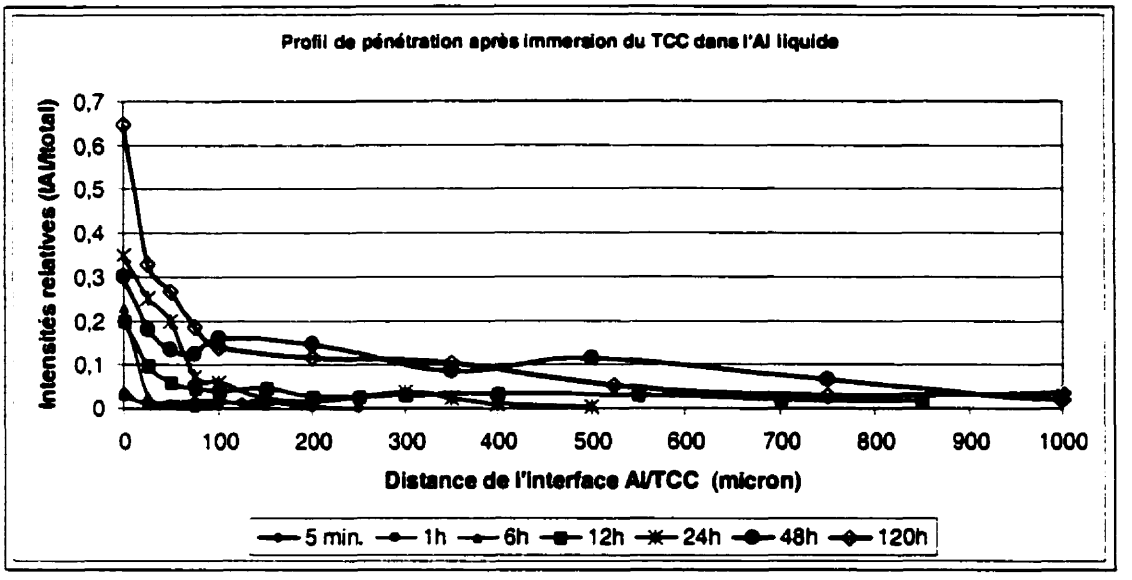


Figure 4.26 : Profil relatif de l'intensité des rayons X après immersion dans l'aluminium liquide

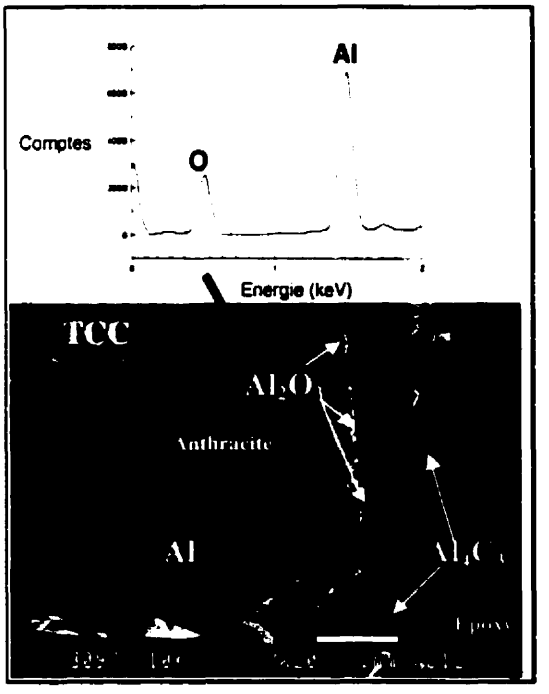


Figure 4.27 : Micrographie en électrons secondaires et spectre rayons X correspondant du TCC après 120 heures d'immersion dans l'aluminium

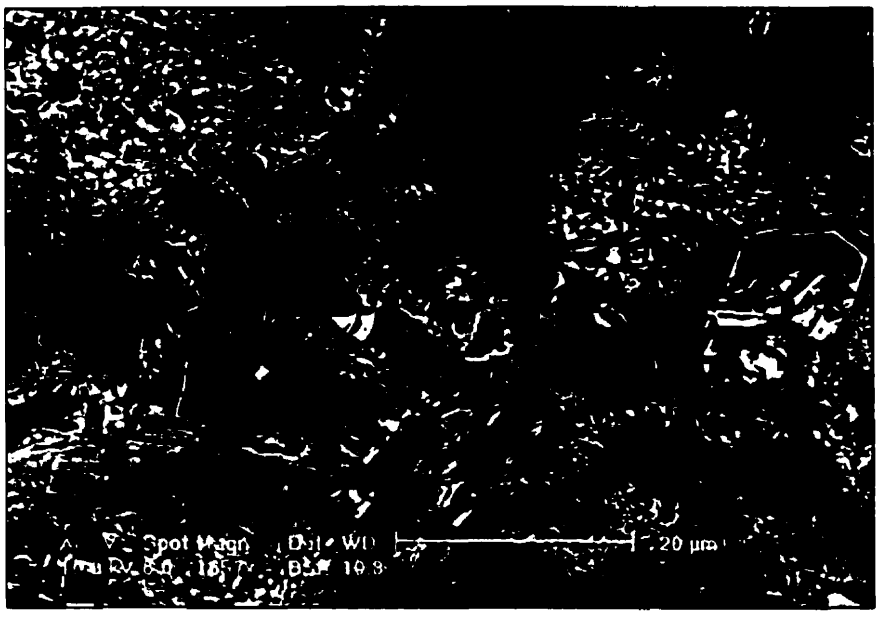


Figure 4.28 : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant les carbures d'aluminium dans le film d'aluminium en surface du TCC après 120 h d'immersion

4.3.2. Immersion dans le bain cryolithique

4.3.2.1. Cryolithe-TiB_2

Afin de mettre en évidence les particules de TiB_2 telles qu'elles étaient dans le bain cryolithique, il aura fallu trouver un solvant pour la cryolithe afin d'éviter l'étape de polissage qui pourrait faire disparaître certaines évidences. Ainsi, les échantillons ont été immergés dans une solution aqueuse chaude (70 °C) et agitée contenant du nitrate d'aluminium (17 g $Al(NO_3)_3$ dans 100 ml d'eau). Mentionnons qu'un essai de référence a été fait sur des particules initiales et les observations microscopiques réalisées sur ces dernières n'ont montré aucune modification apparente de la surface des particules de TiB_2. La figure 4.30 montre des particules de TiB_2 après immersion dans le bain cryolithique. On peut constater que les particules sont attaquées préférentiellement sur le côté. Ce résultat est très intéressant puisque plusieurs publications vantent l'inertie chimique du TiB_2 face à l'aluminium et le bain cryolithique sans toutefois apporter de preuve dans ce dernier cas. De plus, comme les particules sont monocristallines (voir chapitre 4, section 4.1.3.3), il semble que l'attaque ou la dissolution soit de nature cristalline, c'est-à-dire qu'elle se produit selon des familles de plans et de directions

cristallographiques spécifiques. Il est intéressant de noter que le côté des particules de TiB_2 est une fois de plus impliqué dans les interactions avec le carbone (voir chapitre 4 section 4.2.1); ceci renforce le fait qu'il s'agisse d'une orientation cristalline plus réactive (densité atomique plus grande dans ces plans, anisotropie du TiB_2, présence d'impuretés en solution solide, etc.).

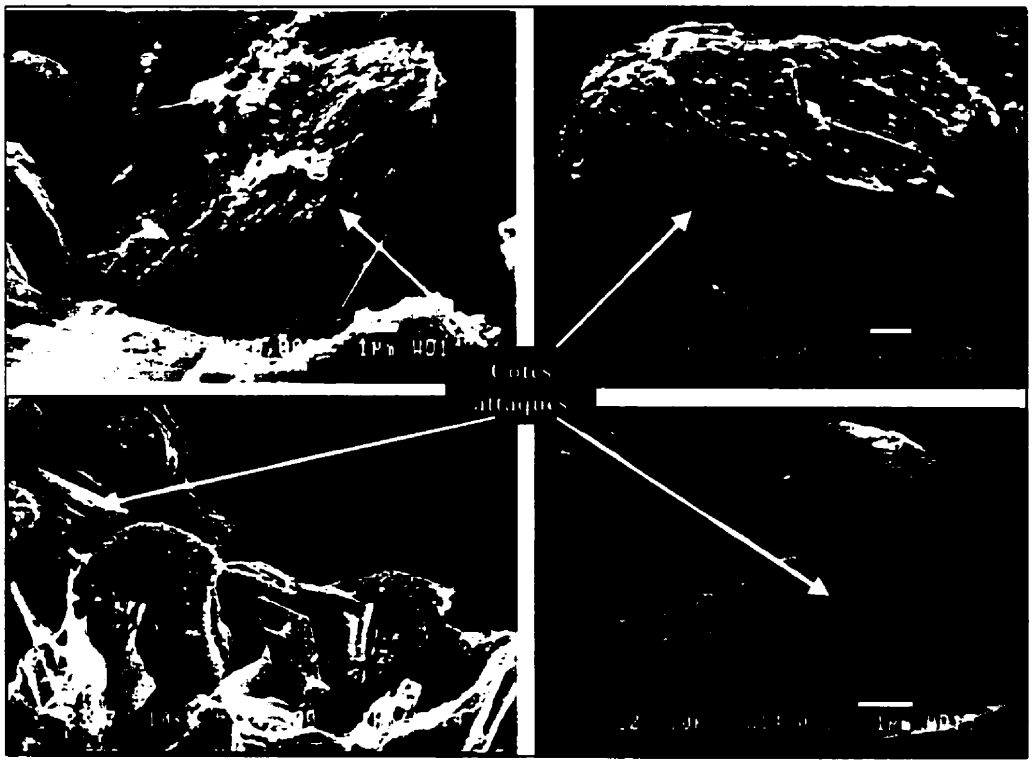


Figure 4.29 : Micrographie en électrons secondaires montrant les particules de TiB_2 attaquées préférentiellement après immersion dans le bain cryolithique

4.3.2.2. Bain cryolithique-TCC

La figure 4.30 montre un échantillon de TCC après immersion dans le bain cryolithique à 980 °C pendant 48 heures. On peut constater que le bain mouille bien le composite et cherche même à grimper par capillarité le long de ce dernier, donnant un angle de mouillage plus faible que dans le cas de l'aluminium liquide (micrographie coin supérieur gauche). Il a été surprenant de constater que même après 5 minutes d'immersion dans le bain, le TCC est complètement pénétré alors que la CC l'est beaucoup moins. En effet, la figure 4.31 montre clairement que le TCC est pénétré jusqu'au centre (échantillon cylindrique de 50 mm de diamètre) et que la majorité des pores visibles semblent être remplis de bain, alors que la CC est beaucoup moins pénétrée et que plusieurs pores demeures exempts de bain.

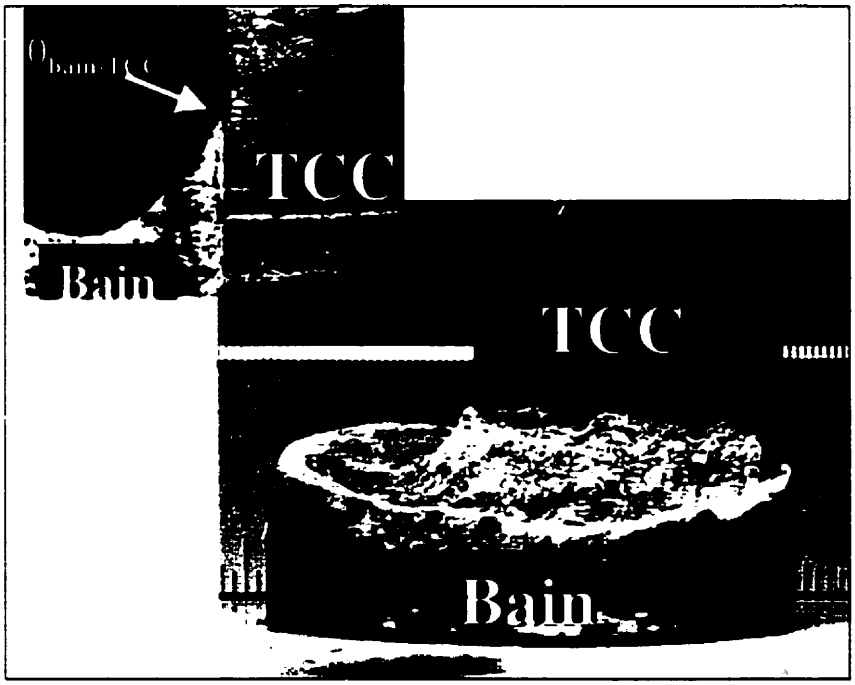


Figure 4.30 : Macrographie de l'échantillon de TCC après immersion dans le bain

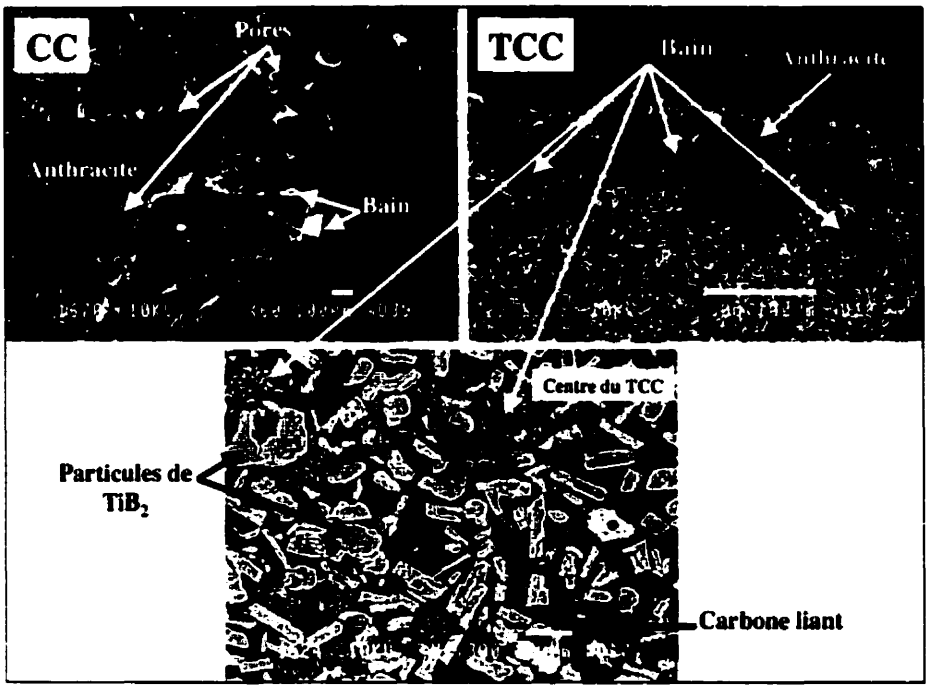


Figure 4.31 : Micrographie en électrons rétrodiffusés de la CC et du TCC après 48 heures d'immersion dans le bain à 980 °C

Dans le but de comparer et de quantifier la résistance à la pénétration de la CC et du TCC par le bain et l'aluminium, des séries d'essais d'immersion ont été faites. Ainsi, le poids et la porosité ouverte ont été mesurés sur 4 échantillons de chaque type de matériau. La porosité ouverte moyenne du TCC était de 18 ± 1 % alors que celle de la CC était de 15 ± 1 %. Un total de 16 essais d'immersions ont été exécutés (4 TCC et 4 CC dans l'Al, 4 TCC et 4 CC dans le bain). Le tableau 4.1 présente les résultats concernant l'augmentation de masse nette, attribuable à la pénétration des liquides via les pores ouverts, obtenus après extraction des échantillons des liquides chauds et nettoyage des surfaces de ces derniers. Il est intéressant de noter que seul le TCC a enregistré une augmentation de poids à la fois pour l'immersion dans le bain et dans l'aluminium.

Tableau 4.1 : Augmentation de poids due à la pénétration des liquides dans le TCC et la CC après immersion pendant 48 heures à 980 °C

Matériau	TCC								CC							
Testé avec	Bain				Al				Bain				Al			
Échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
Augmentation de poids (g)	9	8	10	11	0,2	0,4	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
Normalisé (g/% porosité)	0,5	0,5	0,5	0,6	n/a				n/a				n/a			

Suite à ces essais, les échantillons ont été caractérisés. Ainsi, l'analyse des échantillons de TCC a montré que pratiquement toutes les particules de TiB_2 qui étaient localisées en surface de l'échantillon ont été littéralement dissoutes par le bain, lorsque les temps d'immersion sont égaux ou supérieurs à 24 heures. La figure 4.32 montre une micrographie en électrons rétrodiffusés où l'on peut voir une zone plus sombre à la surface de l'échantillon de TCC. Cette zone a une épaisseur d'environ 350 µm (épaisseur typique retrouvée sur les autres échantillons pour des temps égaux ou supérieurs à 24 heures d'immersion) et elle est caractérisée par l'absence de rayons X provenant du titane tel qu'on peut le voir sur la cartographie des rayons X du titane. L'examen à plus fort grossissement de cette zone a montré que les particules de TiB_2 ont pratiquement été dissoutes et que les porosités laissées par les particules dissoutes sont maintenant remplies par le bain cryolithique (figure 4.33). De plus, sur cette figure, on peut voir des particules de TiB_2 qui sont partiellement dissoutes. La figure 4.34 montre clairement que les particules sont principalement attaquées par les côtés, donnant naissance à une dissolution préférentielle similaire aux observations réalisées sur les particules de TiB_2 après immersion dans le bain. De plus, les spectres rayons X montrent la présence d'un composé riche en Al et O dans les interstices laissés par le TiB_2 qui a été dissout. Il est intéressant de remarquer que ce composé Al-O peut souvent être observé sous forme de petites aiguilles dans les particules de TiB_2 dissoutes et aussi dans celles qui sont partiellement dissoutes tel que présenté à la figure 4.33.

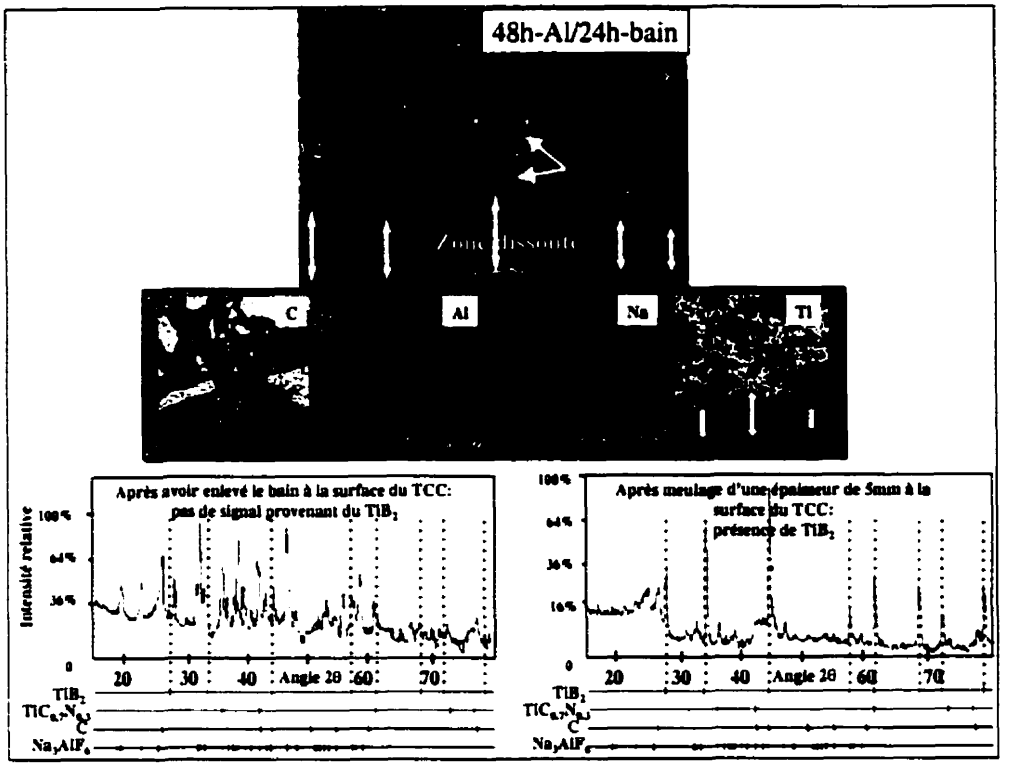


Figure 4.32 : Micrographies en électrons rétrodiffusés, cartographies rayons X et spectres DRX du TCC montrant une zone attaquée après immersion dans le bain

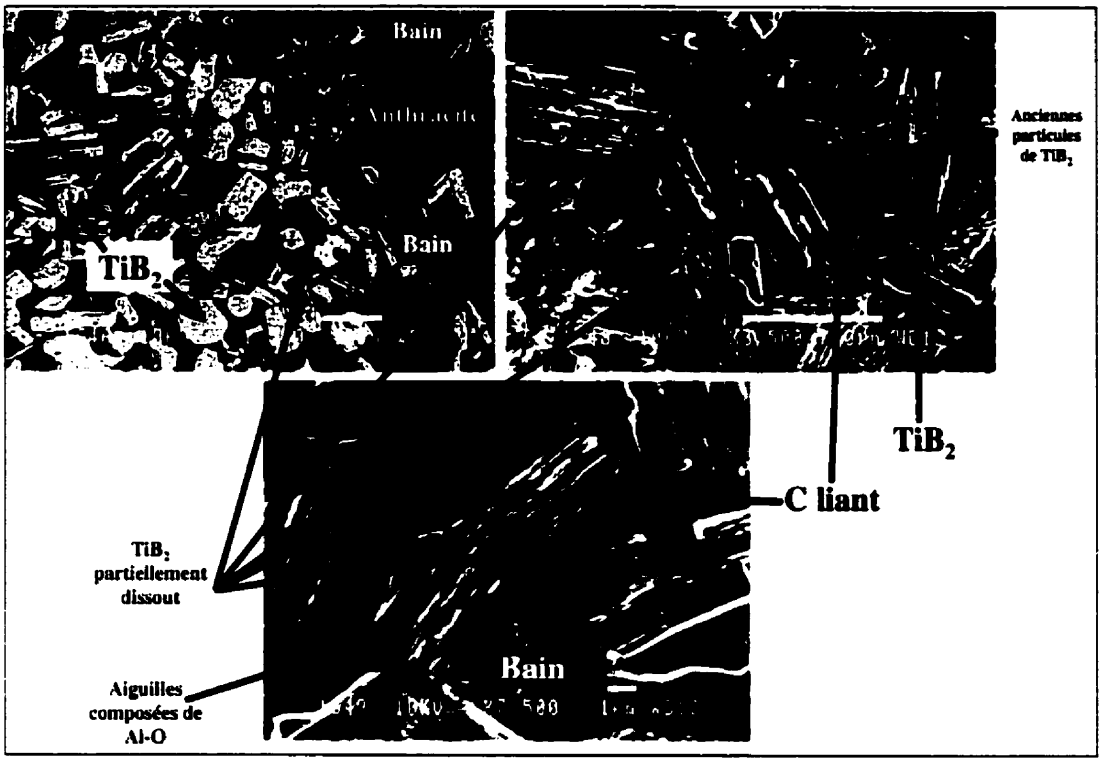


Figure 4.33 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et micrographies en secondaires montrant le TiB_2 contenu dans le TCC attaqué par le bain

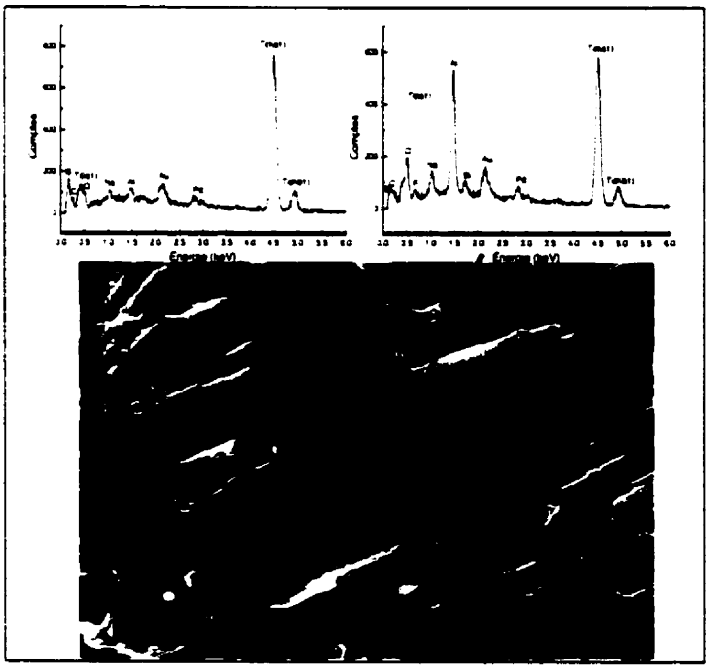


Figure 4.34 : Micrographie en électrons secondaires et spectres rayons X correspondants montrant l'attaque préférentielle du TiB_2 dans le TCC

La présence de ce composé riche en aluminium et en oxygène fait réfléchir sur le rôle possible de l'oxygène présent dans le bain (alumine, air et impuretés diverses) comme un élément responsable de l'attaque des particules de TiB_2, car ce dernier est très peu résistant à l'oxydation à l'air pour des températures supérieures à 400 °C (Kulpa, 1996; Tampieri *et al.*, 1992). C'est pourquoi des essais d'immersion avec des particules de TiB_2 et un bain sans alumine (source principale d'oxygène) ont été réalisés pendant 48 heures à 980 °C. La figure 4.35 montre les particules après dissolution du bain par la solution aqueuse de nitrate d'aluminium. On peut constater que les particules sont généralement moins attaquées et qu'elles ne présentent pas de dissolution préférentielle. Il semble donc possible que l'oxygène présent sous forme de complexe Al-O-F (Foster et Frank, 1960; Dewing, 1986) et d'oxygène provenant de l'air (Numata et Bockris, 1984) est un facteur favorisant la dissolution du TiB_2 dans le bain cryolithique.

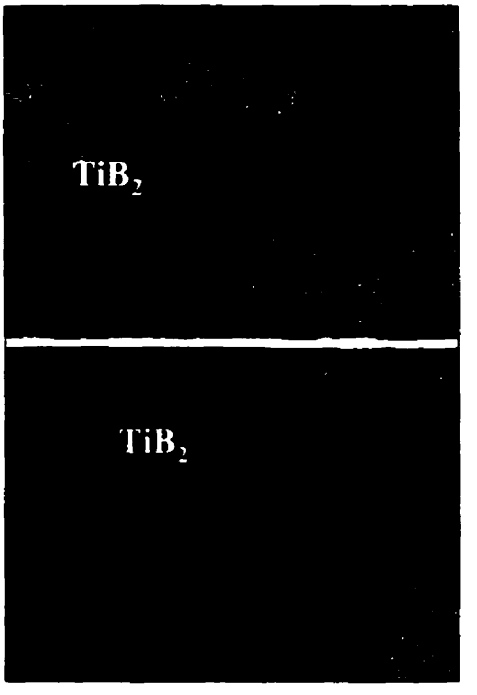


Figure 4.35 : Micrographies en électrons secondaires montrant les particules de TiB_2 après immersion dans un bain cryolithique sans alumine pendant 48 heures à 980 °C

4.3.3. Immersion en présence d'aluminium et de bain cryolithique

Le but de ces essais est d'étudier le comportement du TCC en présence d'aluminium et de bain car la combinaison de ces derniers complexifie et modifie de façon appréciable la thermodynamique du système.

4.3.3.1. Al-bain-TCC

La figure 4.36 présente une micrographie et la cartographie rayons X correspondante d'un échantillon de TCC après immersion pendant 48 heures à 980 °C . Les observations et les analyses microscopiques ont montré que l'échantillon est une fois de plus complètement pénétré par le bain cryolithique. De plus, la cartographie rayons X montre une absence apparente du signal du carbone dans les premiers 300 à 500 µm de l'interface Al-bain/TCC, alors qu'on retrouve un fort signal provenant de l'aluminium et de l'oxygène dans cette même zone. Les analyses microscopiques à plus fort grossissement de cette zone ont montré la présence d'un composé Al-O qui entoure systématiquement toutes les particules de TiB_2, et ce, en remplaçant complètement la matrice carbonée (figure 4.37). Le fait que le composé Al-O présente des signes de gonflement, jumelé au très faible signal de carbone, nous amène à supposer qu'il s'agit en fait de carbure d'aluminium qui commence graduellement à s'hydrater, causant le gonflement observé. Ceci explique aussi le très faible signal des rayons X provenant du carbone car ces derniers sont pratiquement tous absorbés par l'aluminium, le coefficient d'absorption massique du C dans l'Al étant très élevé. Un essai simple afin de valider cette hypothèse consistait à plonger l'échantillon dans l'eau et le faire sécher quelques jours à l'air ambiant. Ainsi, le carbure d'aluminium s'est complètement hydraté et le changement volumique, combiné au dégagement des gaz, ont complètement détruit cette région de l'échantillon.

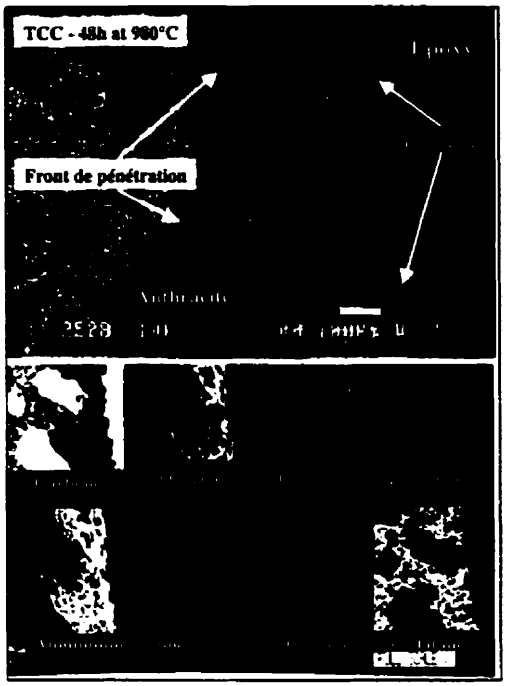


Figure 4.36 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographie rayons X correspondante du TCC après l'essai d'immersion en présence d'Al et de bain

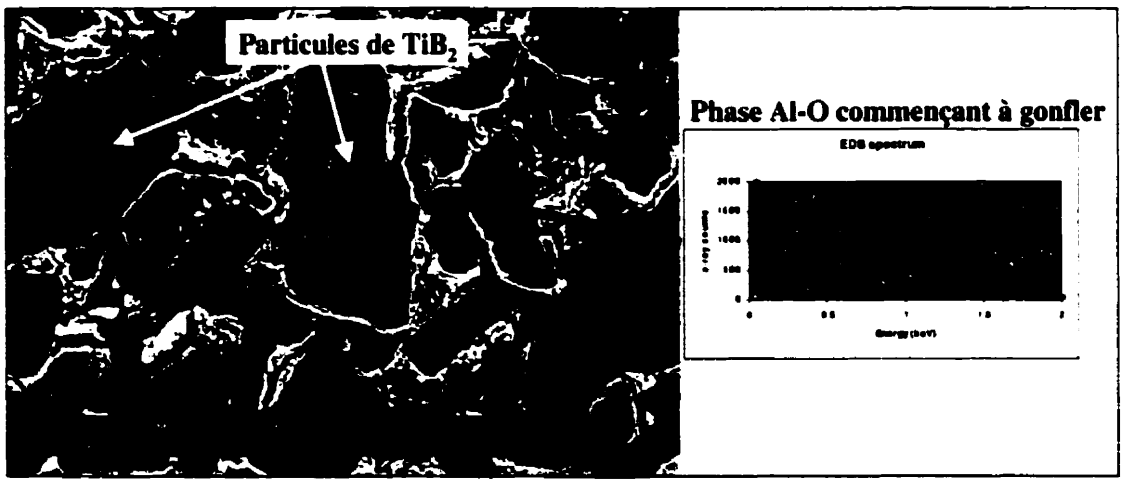


Figure 4.37 : Micrographie en électrons secondaires et spectre rayons X montrant la présence d'une phase Al-O entourant le TiB_2

Ceci implique donc que la matrice carbonée (carbone liant et agrégats fins d'anthracite) a été consumée par l'aluminium liquide pour former du Al_4C_3 autour des particules, formant ainsi un nouveau composite Al_4C_3/TiB_2. Ce résultat est très différent des résultats obtenus jusqu'à maintenant car c'est la première fois qu'on observe la présence d'une quantité aussi importante de carbure d'aluminium autour des particules de TiB_2.

4.3.3.2. Al-bain-CC

À titre comparatif, la figure 4.38 montre une micrographie en électrons rétrodiffusés et la cartographie rayons X correspondante d'un échantillon de cathode carbonée conventionnelle, après un essai d'immersion dans des conditions similaires aux essais précédents (48 heures à 980 °C). On peut remarquer la présence de bain à l'intérieur de la CC ainsi qu'un film recouvrant la surface de l'échantillon. Selon la cartographie rayons X, ce film semble être composé principalement d'aluminium et d'oxygène avec des régions plus riches en sodium.

La figure 4.39 montre une micrographie de l'interface film/CC provenant du même échantillon mais à plus fort grossissement. Il est intéressant de remarquer la similitude avec la micrographie 4.39B, où l'on montrait un mélange de bain et de carbure d'aluminium commençant à s'hydrater (endroits gonflés) entourant les particules d'anthracite. La figure 4.40 montre quant à elle la même région que précédemment mais en contrastes chimiques. L'étude des contrastes en se basant sur les numéros atomiques moyens (plus le numéro atomique moyen est élevé, plus le composé apparaîtra brillant - Z_{moyens} : Al = 13, Al_2O_3 = 10 et Al_4C_3 = 10) et l'interprétation des spectres rayons X permettent d'avancer les faits suivants : sachant que les zones gonflées de la figure 4.39 sont riches en Al_4C_3 (Z_{moyen}=10) et que ces zones apparaissent plus foncées sur la figure 4.40 comparativement au film en surface de l'échantillon, on peut supposer que la couche plus brillante en surface de l'échantillon est principalement composée d'aluminium (Z_{moyen}=13) probablement oxydé partiellement et qui contient du Al_4C_3 qui a précipité lors du refroidissement. Ceci explique la présence du pic d'oxygène et du pic

de carbone sur le spectre A car, s'il s'agissait exclusivement d'oxyde d'aluminium, les niveaux de contraste seraient les mêmes pour le film et les régions riches en carbure d'aluminium. Quant à la composition élémentaire du mélange retrouvé entre les agrégats d'anthracite, les spectres des rayons X B et C confirment la présence à certains endroits de Al, Na et F (spectre C) associés au bain cryolithique et d'Al_4C_3 hydraté qui se traduit par des régions riches en Al et O (spectre B).

Ainsi, comme on est en mesure de le constater sur les micrographies précédentes, la matrice carbonée (liant et agrégats fins d'anthracite) sont littéralement consumés par les réactions de formation de carbure d'aluminium comme dans le cas du TCC. Cependant, l'absence de particules fines de TiB_2 relativement plus résistantes à l'attaque chimique ne permet pas la formation d'une couche composite cohérente, car le mélange visqueux bain-Al_4C_3 qui se retrouve entre les gros agrégats d'anthracite n'offre pas de résistance mécanique et ne prévient pas la pénétration de liquide.

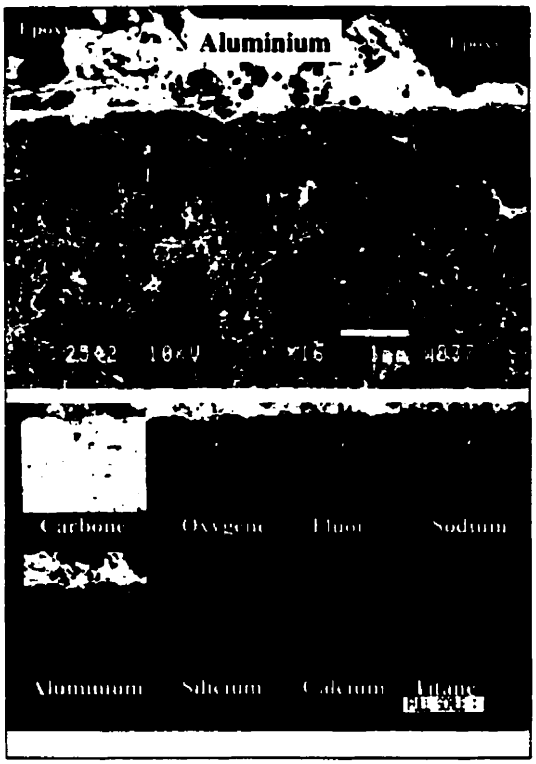


Figure 4.38 : Micrographies en électrons rétrodiffusés de la CC après immersion en présence d'aluminium et de bain pendant 48 heures à 980 °C

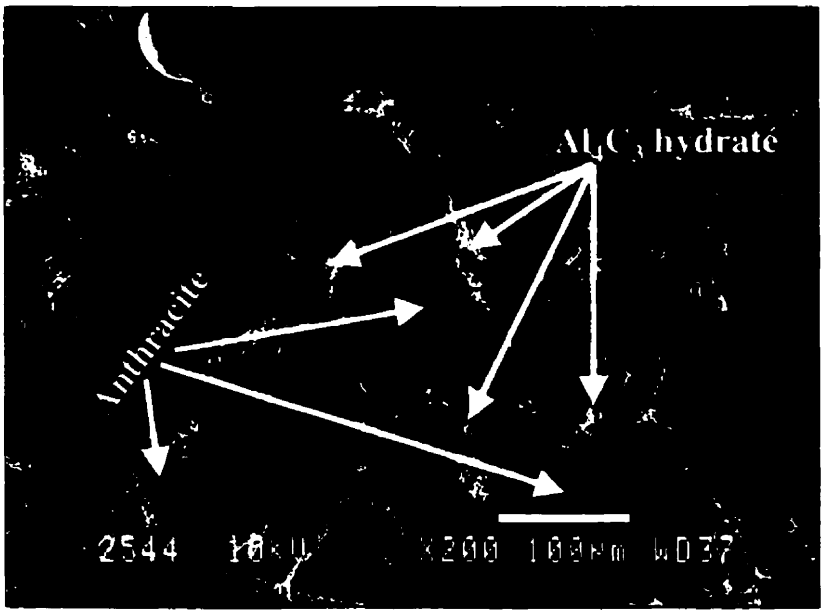


Figure 4.39 : Micrographie en électrons secondaires à plus fort grossissement montrant l'interface Al/CC et le carbure d'aluminium hydraté

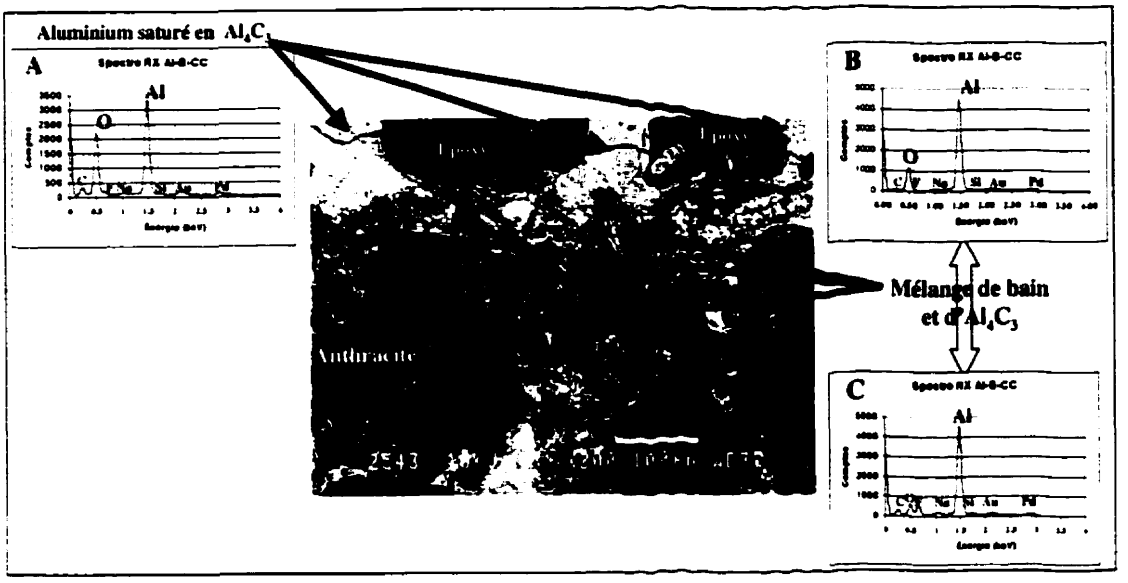


Figure 4.40 : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant exactement la même région de l'interface Al/CC que la figure 4.38 après l'essai d'immersion

4.4. Essais d'électrolyse

Après avoir caractérisé les matières premières et avoir fait des essais d'immersion afin de comprendre les interactions ainsi que les interrelations entre les différentes matières premières soit le composite TCC, la cathode CC, le bain cryolithique et l'aluminium, la présente étude n'aurait pas été complète sans des essais d'électrolyses en laboratoire. En effet, ces essais ont pour but d'étudier, sur une base comparative, le comportement de la cathode carbonée conventionnelle et du composite TiB_2-carbone sous polarité dans un bain électrolytique. La durée des essais était variable, soit : 5 minutes, 1 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h et 120 h à une température cible de 980 °C.

4.4.1. Cathode CC

Dans un premier temps, il est intéressant de caractériser la cathode CC après un essai d'électrolyse d'une durée de 48 heures. Ainsi, la figure 4.41 montre deux micrographies typiques de la cathode CC où l'on peut voir la présence d'une couche de bain électrolytique d'une épaisseur variant entre 250 à 300 µm (figure 4.41A). De plus, il est intéressant de remarquer que le bain électrolytique n'a pas totalement pénétré l'échantillon et que la majorité des pores qui sont au-delà de 2 mm par rapport à l'interface d'électrolyse sont généralement exempts d'électrolyte (figure 4.41A). On peut aussi constater que même après 48 heures d'électrolyse, il n'y a pas de film d'aluminium à la surface de la cathode. Cependant, l'aluminium métallique se retrouve sous forme de petits nodules et de minces filaments épars dans la couche d'électrolyte recouvrant l'échantillon (figure 4.41B). Mentionnons que par gravité, l'aluminium métallique descend vers le fond du creuset de graphite.

La figure 4.42 montre le profil relatif de l'intensité des rayons X provenant des éléments constituant le bain électrolytique (Al, Na, F et O) pour le même échantillon de CC après électrolyse. Ainsi, le profil permet de voir l'évolution de la chimie de l'électrolyte qui a pénétré dans la cathode. Il est intéressant de constater que l'aluminium a pénétré les 15 premiers microns de l'échantillon. De plus, le signal élevé d'oxygène présent dans cette

même région laisse croire que l'aluminium métallique formé à la surface de la cathode s'est partiellement oxydé. Étant donné que la partie supérieure de l'échantillon cylindrique n'est pas immergée par l'électrolyte (partie dans l'argon et l'air), il est fort probable qu'il y aurait eu de l'air qui a pénétré et diffusé dans les pores ouverts de la cathode pour se rendre jusqu'à l'interface CC/électrolyte, réoxydant ainsi le métal nouvellement formé. Par la suite, on constate que le signal Al et O diminue rapidement pour laisser la place au sodium et au fluor qui sont caractéristiques de l'électrolyte cryolithique. On remarque que la proportion de sodium, fluor et aluminium est relativement stable de 50 à 150 µm. Par la suite, le sodium commence à augmenter alors que le fluor et l'aluminium diminuent; ceci est en accord avec les résultats de Brilloit *et al.* (1993) qui ont montré que le sodium précédait toujours le bain dans une cathode carbonée conventionnelle. De plus, on remarque que le ratio de l'oxygène semble vouloir se maintenir de façon assez constante. Ceci est probablement relié au fait qu'une certaine partie du sodium intercalé dans le carbone forme du carbonate de sodium (Na_2CO_3) qu'on peut voir à la surface des agrégats d'anthracite (figure 4.43). Mentionnons que la formation de carbonate de sodium sera discutée ultérieurement dans cette section et que d'autres preuves seront apportées pour appuyer ce fait.

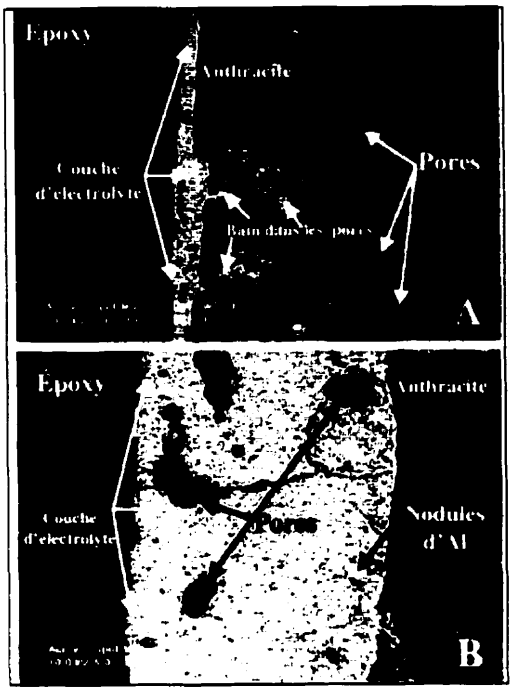


Figure 4.41 : Micrographies en électrons rétrodiffusés de la CC après 48 heures d'électrolyse à 980 °C

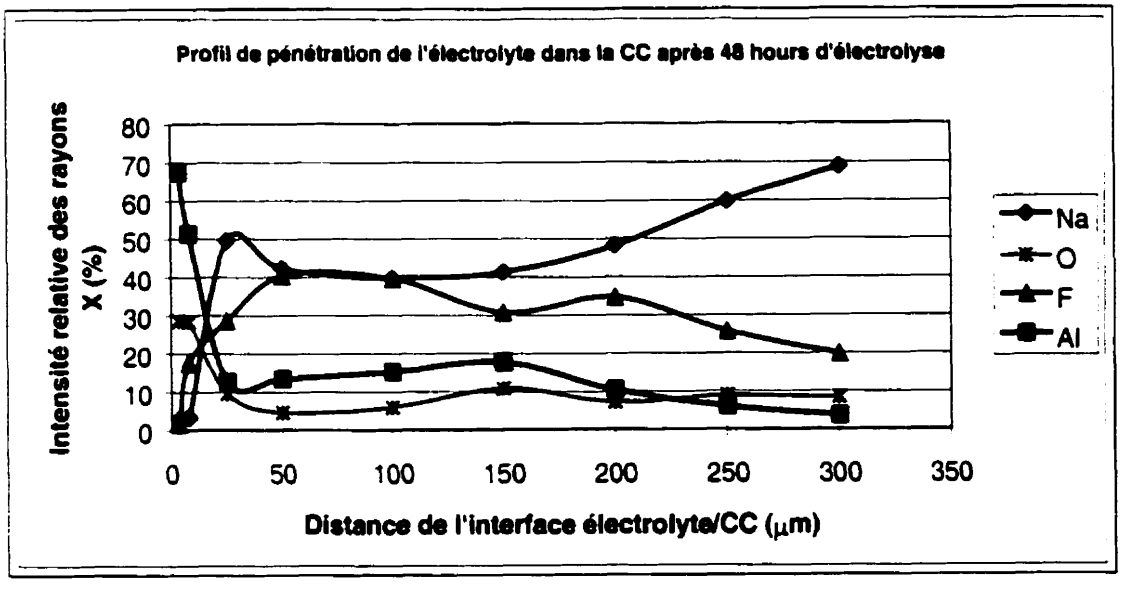


Figure 4.42 : Profil relatif de l'intensité des rayons X sur un échantillon de CC après 48 heures d'électrolyse à 980 °C

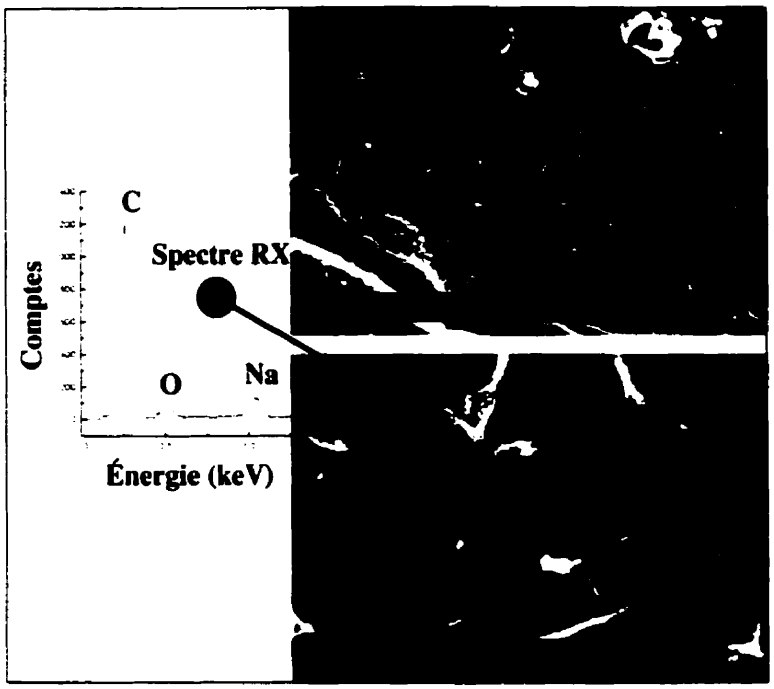


Figure 4.43 : Micrographies en électrons secondaires et spectre des rayons X correspondant montrant la présence possible de Na_2CO_3

4.4.2. Composite TCC cathodique

4.4.2.1. Caractérisation des essais d'électrolyse en fonction du temps

Afin de déterminer le comportement et la cinétique de mouillage du TCC durant l'électrolyse, des essais en fonction du temps ont été réalisés. La figure 4.44 montre les micrographies en contraste chimique ainsi que les cartographies rayons X correspondantes.

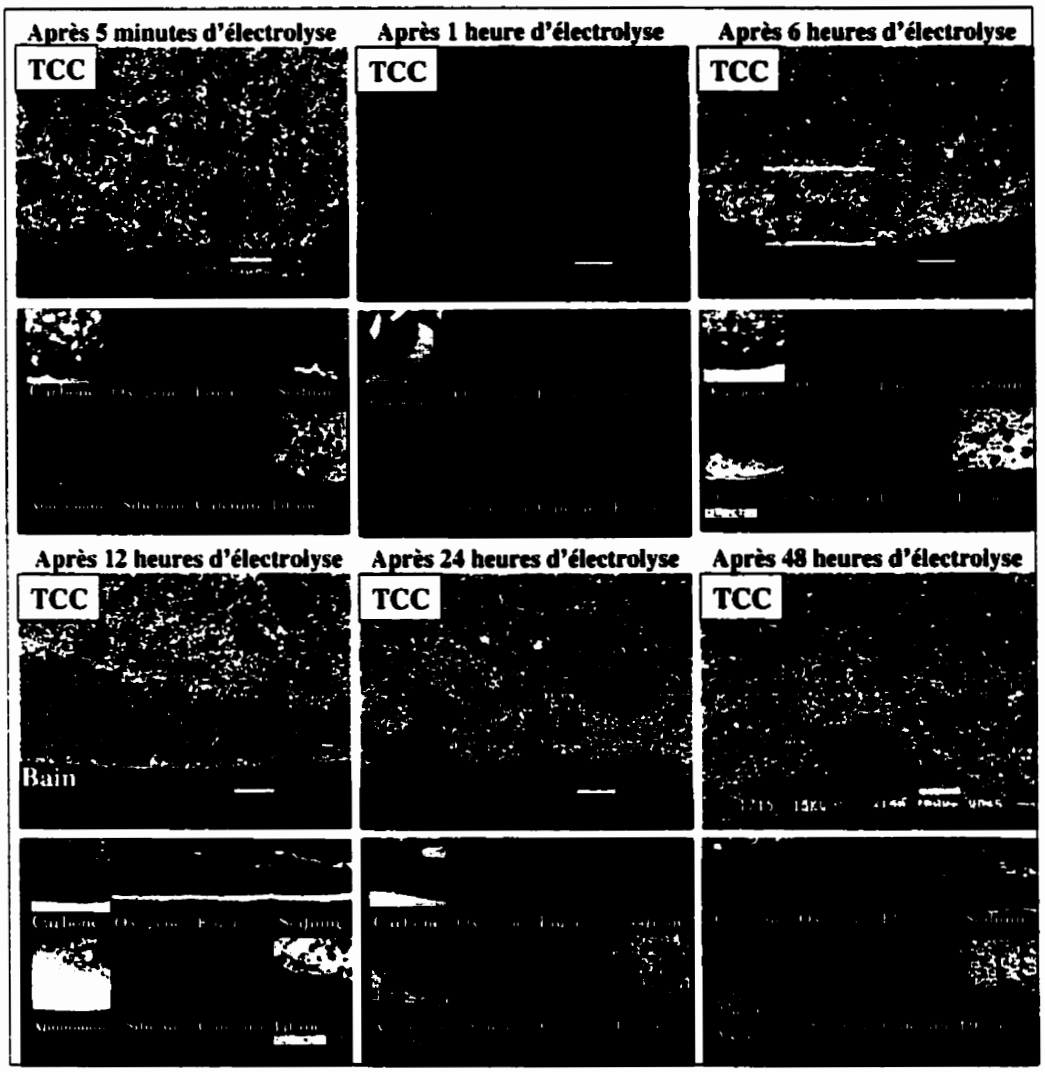


Figure 4.44 : Micrographies en électrons rétrodiffusés et cartographies rayons X correspondantes montrant la surface du TCC en fonction du temps d'électrolyse

- ***Après 5 minutes d'électrolyse***

Les observations microscopiques ont montré que même après seulement 5 minutes d'électrolyse, le bain électrolytique a complètement pénétré le composite et remplit pratiquement tous les pores ouverts de l'échantillon. On remarque aussi la présence d'un mélange d'électrolyte et d'aluminium en surface de l'échantillon (figure 4.44). En effet, on peut voir des régions plus riches en aluminium et plus riches en bain mais la frontière

entre ces deux dernières est difficile à déterminer. Il est aussi intéressant de constater que l'aluminium a déjà commencé à pénétrer sur une courte distance dans le composite.

- ***Après 1 heure d'électrolyse***

Après une heure d'électrolyse, le scénario se précise davantage et on voit la présence de plus en plus prépondérante d'aluminium en surface (figure 4.44). De plus, la séparation entre le bain électrolytique et l'aluminium est plus marquée et il est plus facile de distinguer la présence de ce dernier à la surface du composite. La figure 4.45 témoigne de ce fait en montrant de l'aluminium métallique recouvrant la surface du TCC après 1 heure d'électrolyse. De plus, selon la cartographie rayons X de la figure 4.45, on note la présence de petites poches d'électrolyte dispersées dans les pores ouverts du composite. Toujours selon la cartographie, le reste de l'espace situé entre les particules de TiB_2 semble être occupé par l'aluminium dans cette région superficielle de l'échantillon. Cependant, la micrographie de la figure 4.45 montre clairement un contraste chimique entre le film d'aluminium métallique en surface de l'échantillon et le ou les composés situés entre les particules de TiB_2. Par conséquent, il ne s'agit vraisemblablement pas d'aluminium métallique entre les particules de TiB_2. En fait, la différence de contraste chimique et l'absence du signal des rayons X de carbone (voir cartographie du C à la figure 4.45) dans cette région pénétrée amène à poser l'hypothèse qu'il s'agit en fait de carbure d'aluminium. Les faits validant cette hypothèse seront donnés plus loin dans la présente section.

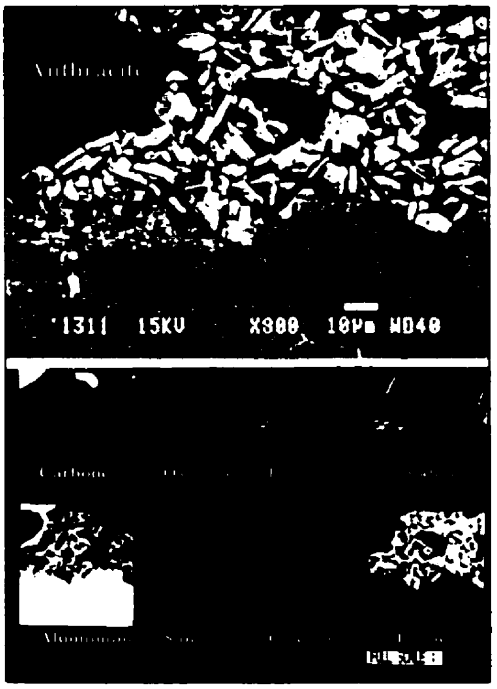


Figure 4.45 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographie rayons X correspondante montrant le TCC après 1 heure d'électrolyse

- ***Après 6 heures d'électrolyse***

La situation évolue graduellement de 1 heure à 6 heures d'électrolyse (figure 4.44). En effet, le film d'aluminium superficiel semble devenir davantage continu et plus prépondérant à la surface de l'échantillon. Cependant, un examen à plus fort grossissement permet de constater qu'à certains endroits, le bain électrolytique recouvre toujours la surface de l'échantillon où l'on commence à voir quelques particules de TiB_2 déchaussées de la surface du TCC (figure 4.46). De plus, on peut voir la présence d'une bande pauvre en fluor mais riche en aluminium, sodium et oxygène qui pourrait être associée à de l'alumine β. Au-delà de cette couche Al-Na-O, on retrouve une région riche en électrolyte (Al-Na-F) puis par la suite une région riche en Al. Comme dans le cas précédent, le signal des rayons X du C est pratiquement inexistant dans toute la région en surface du composite TCC.

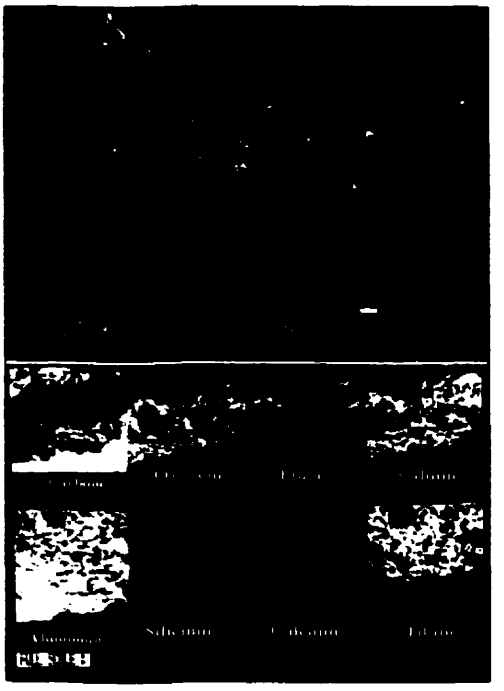


Figure 4.46 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographie rayons X du TCC après 6 heures d'électrolyse

- ***Après 12, 24 et 48 heures d'électrolyse***

En regardant les micrographies correspondant aux temps d'électrolyse de 12, 24 et 48 heures, on voit apparaître très clairement un film continu d'aluminium en surface de l'échantillon (figure 4.44). Ce film a une épaisseur qui peut varier entre 200 et 600 µm; on peut y voir des particules de TiB_2 qui ont été déchaussées de la surface du TCC. Ce phénomène de déchaussement des particules de TiB_2 semble s'amplifier jusqu'à 24 heures d'électrolyse pour rester sensiblement de la même envergure pour un temps d'électrolyse de 48 heures. Il est intéressant de noter la présence d'un film continu d'électrolyte à la surface du film d'aluminium, ce dernier recouvrant entièrement la surface du TCC. Mentionnons que c'est à cette interface, Al/électrolyte, que l'électrolyse a lieu. De plus, en regardant les cartographies rayons X correspondant aux temps d'électrolyse de 12, 24 et 48 heures, on est en mesure de voir des poches de bain électrolytique qui semblent situées préférentiellement en surface du TCC alors que

l'aluminium métallique semble avoir poursuivi son chemin à l'intérieur du composite en pénétrant par les pores ouverts via les particules de TiB_2.

4.4.2.2. Caractérisation de la région pénétrée

La figure 4.47A montre une micrographie en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de TCC qui a été entreposé à l'air ambiant pendant quelques semaines après 48 heures d'électrolyse. À la surface de ce dernier, on peut voir une zone d'environ 200 µm où le composite commence à gonfler et à perdre son intégrité physique. La figure 4.47B (micrographie en électrons secondaires) montre ce même échantillon après immersion dans l'eau et séchage à 70 °C pendant 24 heures. On constate que la surface du TCC est complètement détruite sur une distance moyenne d'environ 700 µm.

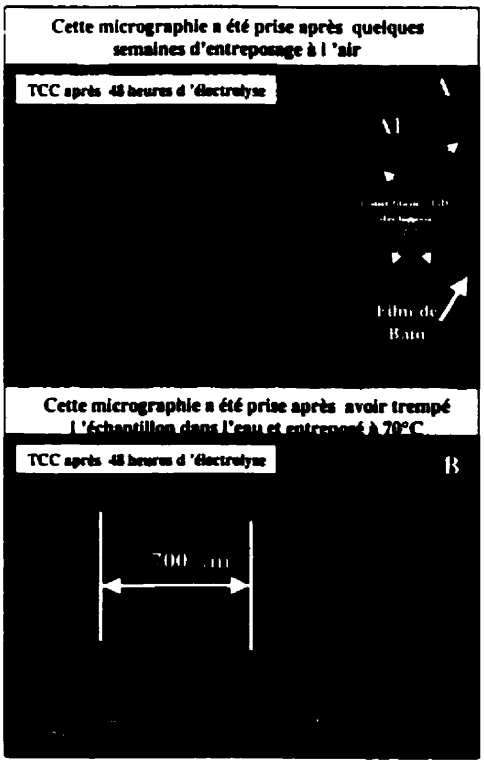


Figure 4.47 : TCC après essai d'électrolyse de 48 heures. A : Micrographie en électrons rétrodiffusés après entreposage à l'air ambiant. B : Micrographie en électrons secondaires après immersion dans l'eau

Une des hypothèses les plus probables qui permettrait d'expliquer ce phénomène est la présence de carbure d'aluminium entre les particules de TiB_2 qui s'hydrate selon la réaction présentée à l'équation 4.1. L'examen microscopique de fragments d'échantillon de TCC recueillis dans la région détruite montre que les particules de TiB_2 sont maintenant entourées d'un composé dont la composition élémentaire est principalement Al et O (figures 4.48 et 4.49).

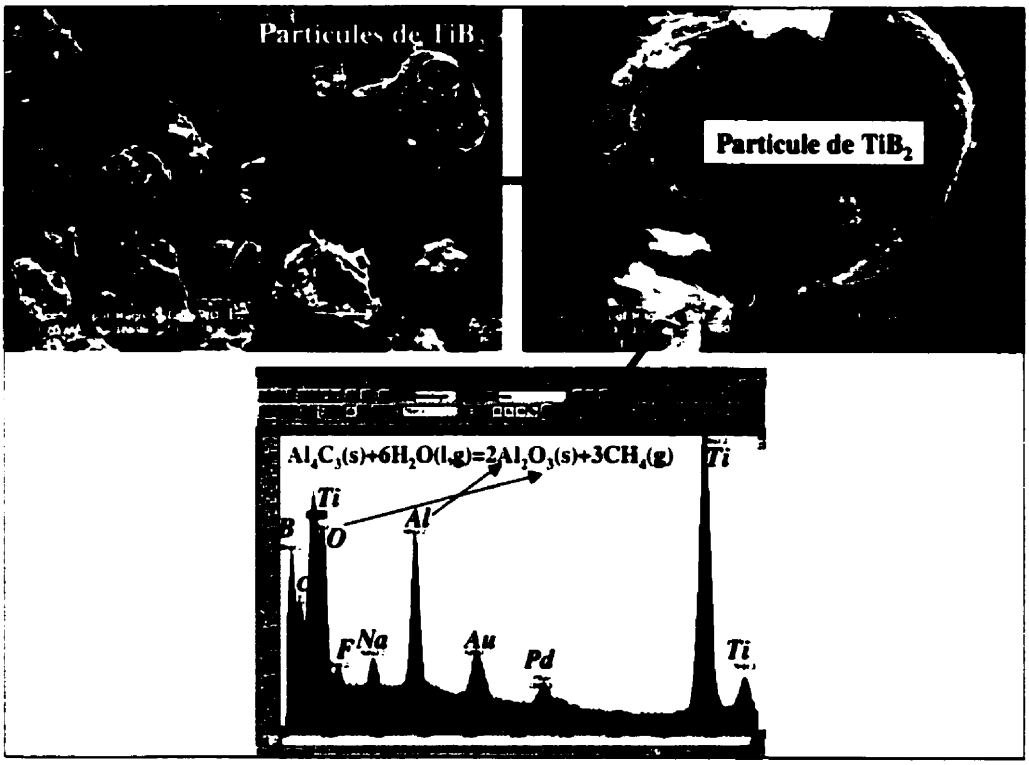


Figure 4.48 : Présence d'un composé entourant les particules de TiB_2 dont la composition élémentaire est principalement Al-O

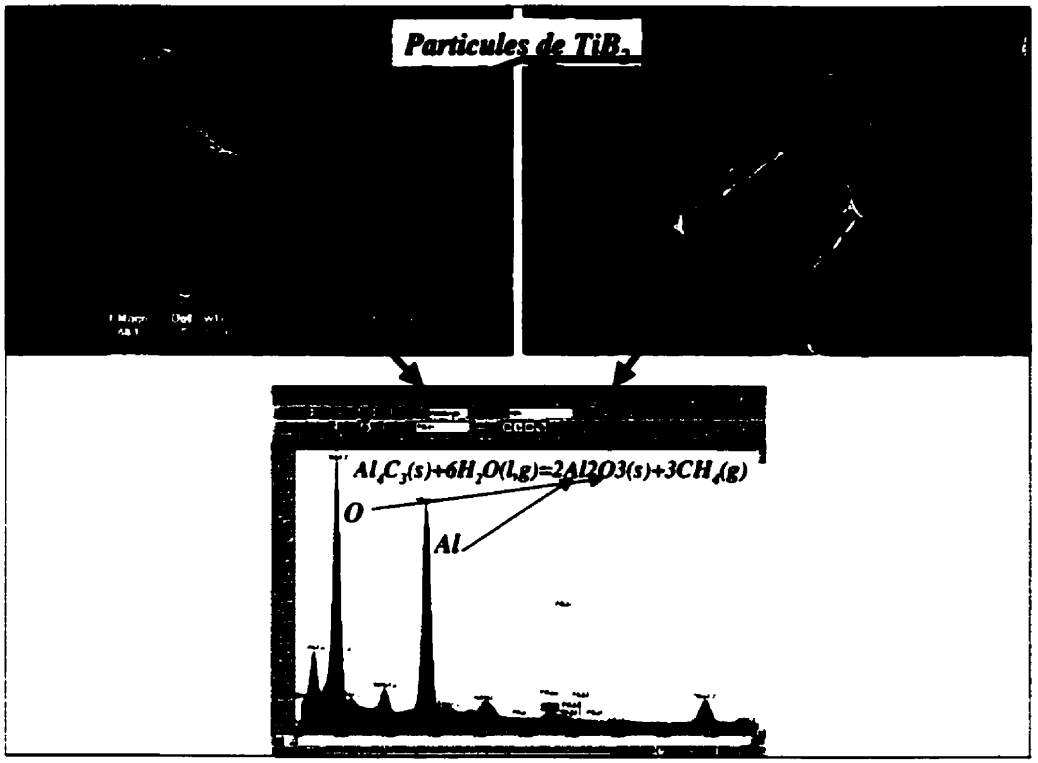


Figure 4.49 : Micrographies en électrons secondaires et le spectre des rayons X correspondant montrant des fragments de TCC après hydratation de l'échantillon

Afin de démontrer sans ambiguïté la présence de carbure d'aluminium entre les particules de TiB_2, une analyse par diffraction des rayons X a été faite sur un échantillon de TCC fraîchement sorti de la cellule expérimentale après 48 heures d'électrolyse. Ainsi, tout juste avant les analyses, le bain électrolytique et l'aluminium solides ont été enlevés en polissant de façon modérée la surface de l'échantillon. Ceci a permis de mettre à jour une surface où on pouvait distinguer des endroits de couleur jaunâtre. Mentionnons que cette couleur est typique du carbure d'aluminium. La figure 4.50 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu sur la surface de l'échantillon fraîchement polie. Il est possible de voir la présence de carbure d'aluminium qui, soit dit en passant, n'est pas un composé facile à mettre en évidence par spectrométrie des rayons X et même par diffraction des rayons X. En effet, des essais ont été faits sur du Al_4C_3 pur et les pics ne sont jamais très intenses et très bien définis. Seuls les trois pics

situés entre 30 et 33° offraient des réflexions sans ambiguïté comme dans le cas présent du spectre de la figure 4.50. En plus, cette analyse permet de confirmer la présence de cryolithe (Na_3AlF_6), d'aluminium métallique (Al), de diborure de titane (TiB_2) et d'une faible quantité de carbone. Ces résultats sont cohérents avec toutes les analyses réalisées sur le TCC après électrolyse et présentées jusqu'à maintenant. Ainsi, comme dans le cas des essais d'immersion en présence d'aluminium et de bain cryolithique, on constate la formation in situ d'un nouveau composite TiB_2/Al_4C_3 en surface du TCC. Cette nouvelle couche composite semble s'étendre sur une profondeur pouvant varier de 300 à 700 µm selon les régions et les échantillons, après 48 heures d'électrolyse. De plus, lors de la préparation des échantillons après électrolyse, il a été remarqué que la surface de ces derniers était difficile à couper. C'est pourquoi des essais de macro-dureté ont été faits du centre de l'échantillon jusqu'au bord de ce dernier et les résultats obtenus sont assez surprenants. En effet, du centre jusqu'à environ 1 mm du bord, la dureté moyenne est de 52 NT alors qu'elle est de 92 NT à la surface de l'échantillon. Donc, l'échantillon est pratiquement deux fois plus dur dans la zone pénétrée par le métal que dans la zone pénétrée par le bain électrolytique.

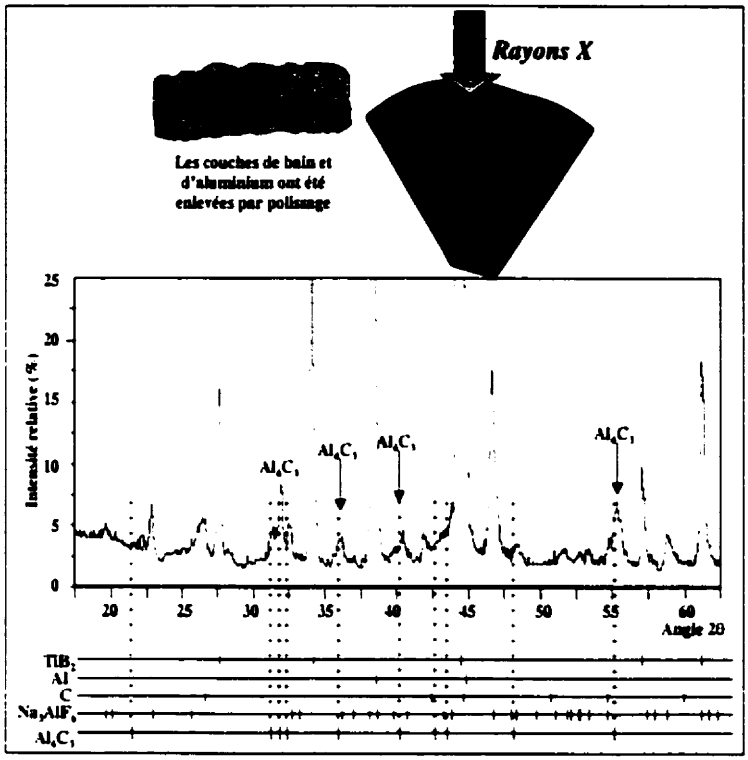


Figure 4.50 : Spectre de diffraction des rayons X montrant, entre autres, du Al_4C_3 à la surface du TCC après 48 heures d'électrolyse

4.4.2.1.Profil de pénétration dans le TCC après électrolyse

Afin de déterminer quel était le degré de pénétration des différents échantillons après électrolyse en fonction du temps, une première série d'échantillons ont été trempés dans l'eau pour révéler, de façon indirecte, la présence de carbure d'aluminium et par conséquent l'étendue du front de pénétration de l'aluminium liquide dans le TCC. Cependant, ces essais se sont révélés imprécis. Néanmoins, ils ont permis de constater que le front de pénétration semble toujours être inférieur à 1 mm dans le cas des présents essais.

C'est pourquoi des profils linéaires de l'intensité relative des rayons X ont été faits sur une autre série d'échantillons, afin de quantifier la pénétration du métal chaud lors des essais. La figure 4.51 montre les profils obtenus pour les différents échantillons correspondant à différents temps d'électrolyse (5 minutes à 48 heures). Dans le but

d'atténuer l'effet de l'inhomogénéité du matériau (surtout pour l'effet des gros agrégats d'anthracite qui ont une incidence directe sur l'intensité du pic de C) , les intensités du C et du Ti (constituants de base du TCC) ont été écartées au profit des éléments constituant le bain électrolytique localisés dans pratiquement tous les pores du TCC. Ainsi, les différentes courbes donnent l'évolution de la chimie du bain électrolytique en fonction de la profondeur; c'est-à-dire les ratios $I_X/I_{électrolyte}$ où X peut être remplacé par Al, Na, F, O ou Ca et où $I_{électrolyte}$ correspond à $\sum(I_{Al}, I_{Na}, I_F, I_O, I_{Ca})$.

Sachant que le mélange de bain électrolytique utilisé lors des essais affiche des ratios moyens de l'intensité relative des rayons X (3 analyses par spectrométrie des rayons X de l'électrolyte dans des conditions constantes et identiques aux présentes analyses) de 0,58, 0,27, 0,11, 0,02 et 0,02 pour Na, Al, F, O et Ca respectivement, il est donc possible d'utiliser ces ratios comme des indicateurs. Ainsi, lorsque l'intensité de l'aluminium sera plus élevée que celle du sodium (ce qui ne correspond pas à la chimie moyenne de l'électrolyte initial), ceci indiquera une pénétration de l'aluminium dans la région analysée. De plus, sachant qu'en pénétrant, l'aluminium réagit avec le carbone pour former du carbure d'aluminium dont les rayons X du carbone sont fortement absorbés, il est donc aussi possible de suivre l'évolution de la pénétration du métal par le biais du ratio Al/(Al+C). En effet, lorsque ce ratio atteint un plateau, ceci indique que la région n'est pas pénétrée par l'aluminium et que seul le bain électrolytique se trouve dans les pores du TCC, donnant un signal d'aluminium et de carbone relativement constant.

Par conséquent, on peut voir, sur la figure 4.51, que l'aluminium apparaît à la surface du TCC après environ 1 heure d'électrolyse en accord avec la cartographie des rayons X de la figure 4.44. Par la suite, on constate que l'aluminium pénètre rapidement durant la première heure d'électrolyse. Par la suite, le front de pénétration du métal semble progresser plus lentement pour des temps d'électrolyse plus élevés. Ces résultats seront discutés davantage dans le chapitre de discussion.

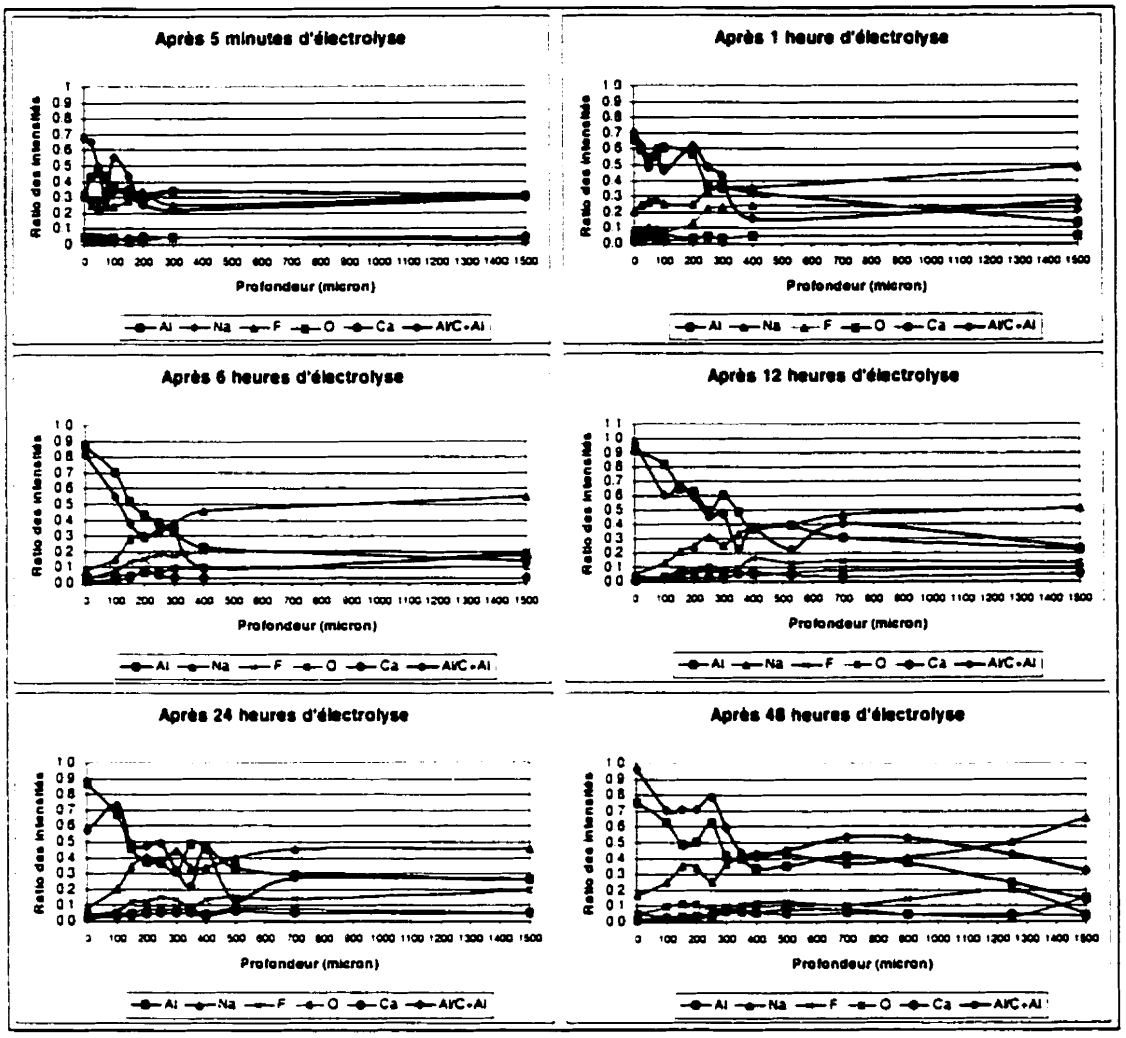


Figure 4.51 : Profils relatifs des intensités des rayons X réalisés sur les échantillons de TCC après essais d'électrolyse en fonction du temps

4.5. Localisation des éléments du bain électrolytique dans le TCC

Les observations et les analyses microscopiques après électrolyse ont montré la présence d'électrolyte dans pratiquement tous les pores ouverts du composite (figure 4.52A) ainsi que dans les pores ouverts situés dans les agrégats d'anthracite (figure 4.52B).

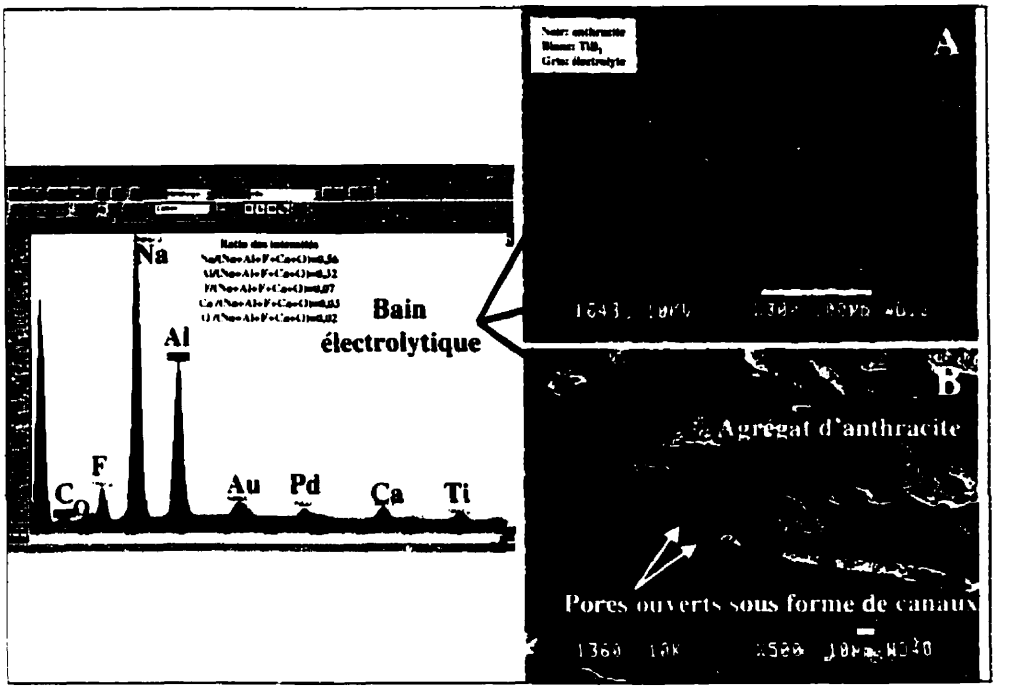


Figure 4.52 : A : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant du bain électrolytique dans le TCC. B : Micrographie en électrons secondaires montrant du bain électrolytique dans les pores ouverts d'un agrégat d'anthracite

La figure 4.53A montre les principaux éléments constituant les impuretés retrouvées dans l'anthracite lui-même après électrolyse. Ainsi, on peut voir la présence de sodium en solution solide qui provient du bain électrolytique, de soufre qui est présent initialement tout comme l'aluminium, le silicium et l'oxygène qui sont des éléments typiques des cendres (alumino-silicates). Quant à la figure 4.53B, elle montre un spectre des rayons X typique obtenu sur une particule de TiB_2 après électrolyse. On constate l'absence d'impureté dans la particule avec cette technique d'analyse qui a une limite de détection de 0,25 % poids. Contrairement à l'anthracite et au carbone liant, la chimie

interne et l'architecture atomique du TiB_2 ne semblent pas modifiées lors de l'électrolyse. Des analyses par spectrométrie des rayons plus fines ($V_{interaction}$ MEB≈μm^3 alors que $V_{interaction}$ MET≈nm^3) ont aussi été faites au microscope électronique à transmission (figure 4.54). Les analyses EDS ont permis de montrer la présence relativement importante du sodium en solution solide dans le carbone ainsi que des traces de soufre, de calcium et de fluor (probablement du CaF_2) provenant de l'électrolyte; ces deux derniers n'étant vraisemblablement présents qu'en surface du carbone. Quant aux particules de TiB_2, les analyses EDS n'ont pas montré la présence d'éléments dans les particules après électrolyse.

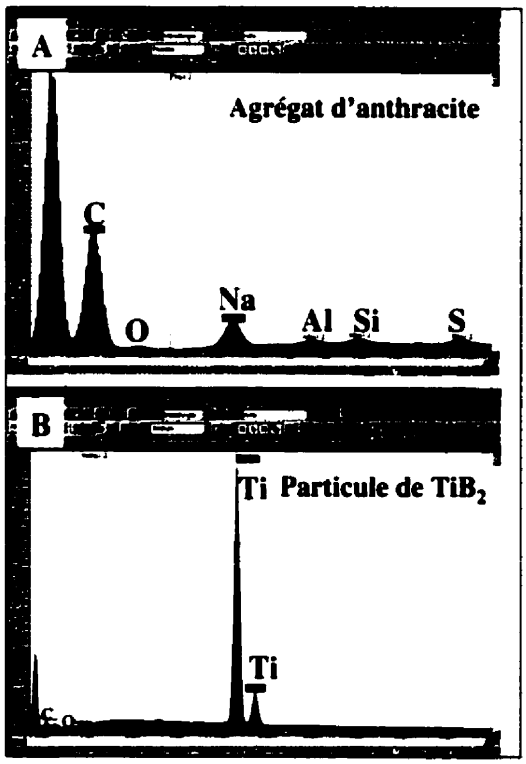


Figure 4.53 : A : Spectre rayons X provenant d'un agrégat d'anthracite.
B : Spectre rayons X provenant d'une particule de TiB_2

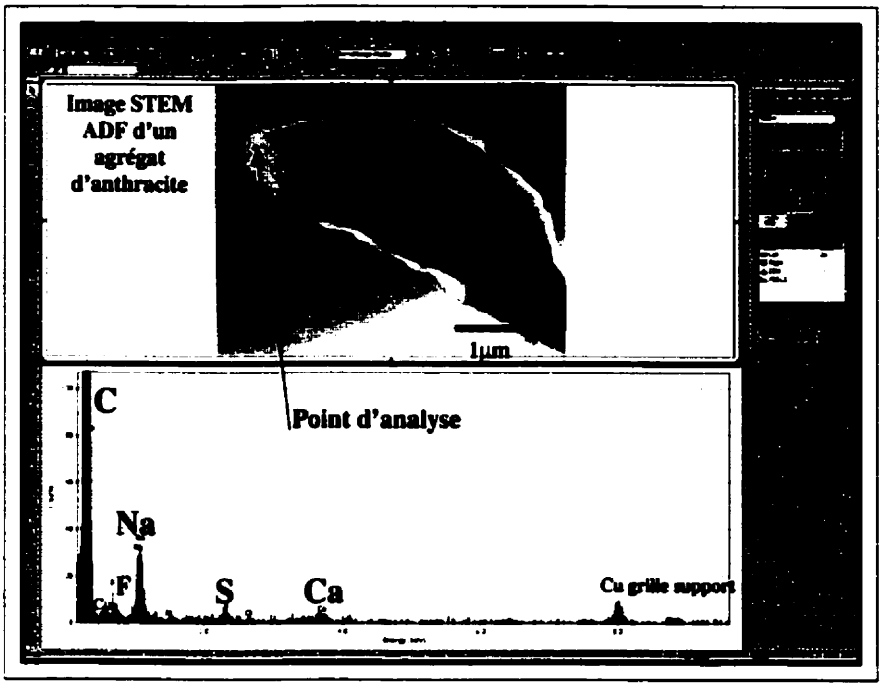


Figure 4.54 : Image en mode STEM fond sombre et spectre rayons X correspondant d'un agrégat d'anthracite après électrolyse

Enfin, lors des observations microscopiques, il a été remarqué que certains agrégats d'anthracite avaient été attaqués chimiquement car ces derniers prenaient l'allure de feuilletés tel que présenté à la figure 4.55. On peut voir un agrégat d'anthracite attaqué dans le TCC (figure 4.55A) ainsi que l'aspect feuilleté tel que vu à plus fort grossissement (figure 4.55B). Il est aussi possible d'observer cette phase feuilletée (figure 4.56A gris foncé) dans le bain électrolytique (figure 4.56B gris pâle) qui est situé dans les pores du TCC et à l'interface de certains agrégats d'anthracite et du bain électrolytique (figure 4.56B). L'analyse par spectrométrie des rayons X à faible énergie (car la phase se désintègre sous le faisceau électronique) semble indiquer la présence de C, Na, O et F dans cette phase (figure 4.56C). Cependant, une analyse par diffraction des rayons X d'une région contenant beaucoup de cette phase semble indiquer qu'il s'agit de carbonate de sodium hydraté ($Na_2CO_3*H_2O$) comme l'indique le spectre de la figure 4.57.

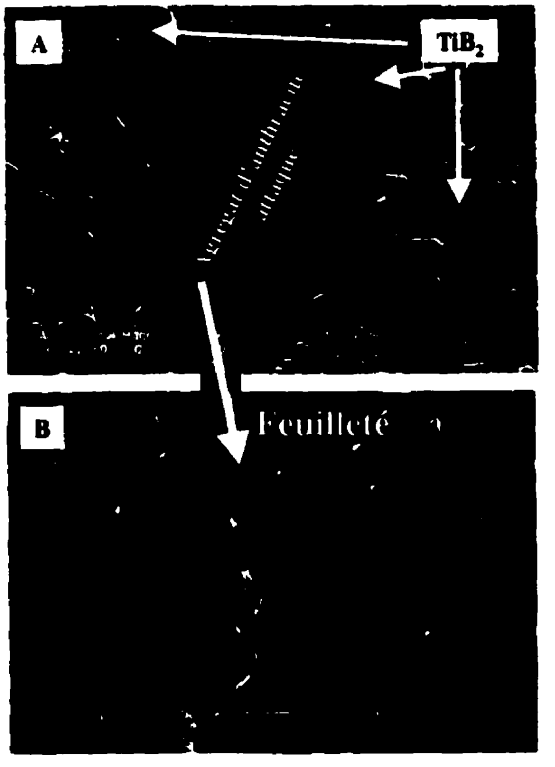


Figure 4.55 : A : Micrographie en électrons secondaires montrant un agrégat d'anthracite attaqué. B : Micrographie en électrons secondaires à plus fort grossissement du même agrégat montrant un aspect feuilleté

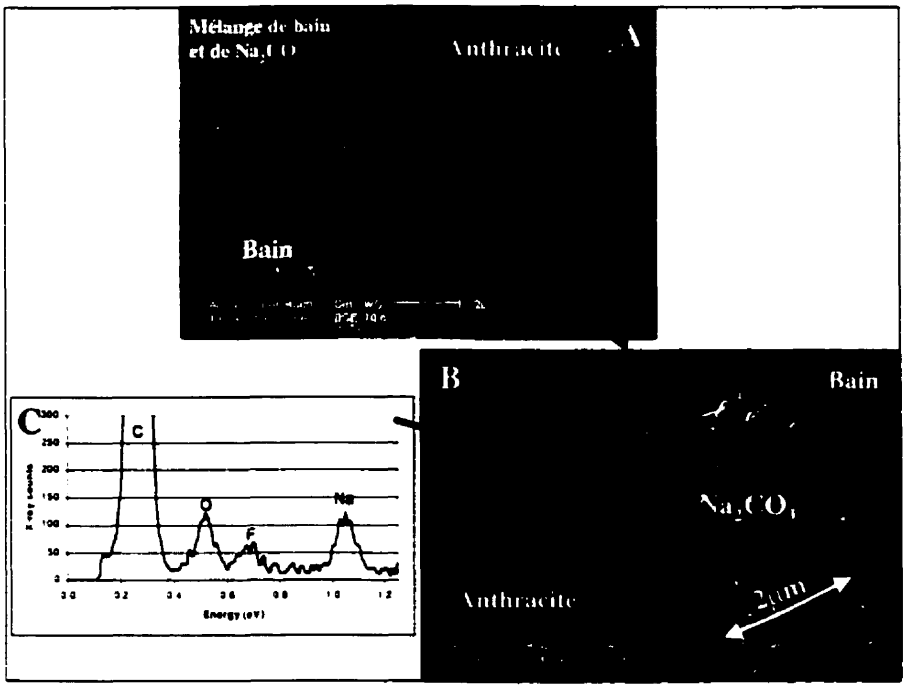


Figure 4.56 : A : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant du Na_2CO_3 dans le bain. B : Micrographie en électrons secondaires montrant du Na_2CO_3 à la surface d'un agrégat d'anthracite. C : Spectre des rayons X montrant la présence possible de Na_2CO_3.

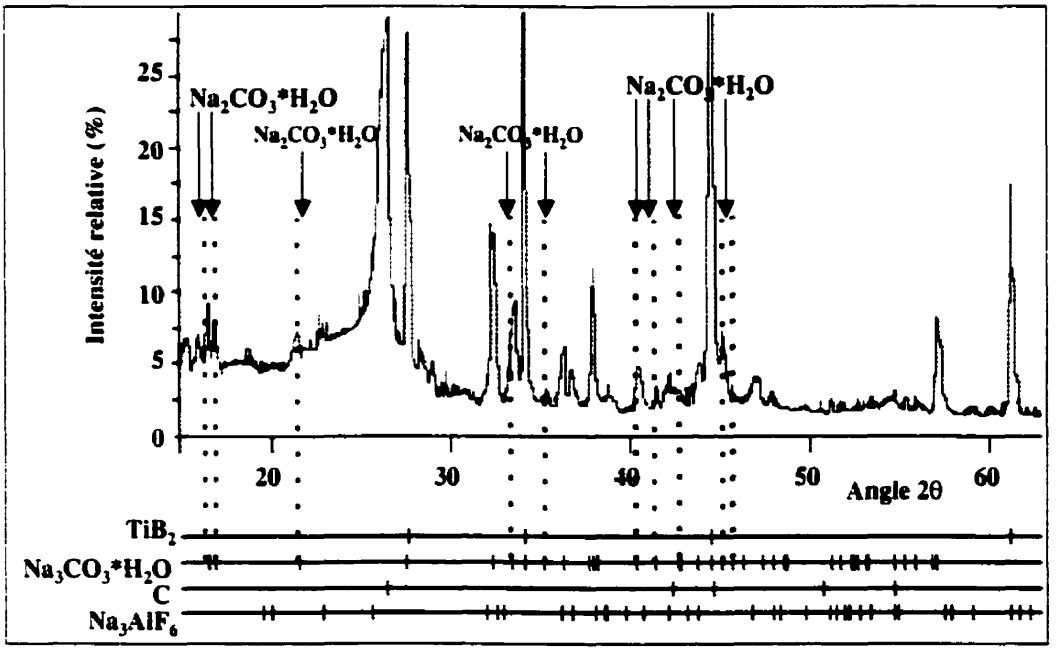


Figure 4.57 : Spectre de diffraction des rayons X confirmant la présence de carbonate de sodium hydraté dans le TCC après électrolyse

Chapitre 5

5. Discussions

Plusieurs expériences ont été menées au cours de cette étude. De ces expériences, plusieurs résultats très intéressants ont été générés et présentés dans le chapitre précédent. Il est donc indispensable de prendre un certain recul afin de voir l'ensemble des résultats, dans le but de les lier entre eux pour en faire ressortir l'essentiel afin d'être en mesure d'atteindre les objectifs de départ des présents travaux de recherche. C'est pourquoi, ce chapitre propose d'arrimer tous les résultats en proposant un modèle réactionnel pour le TCC lors de l'électrolyse, en se basant sur les différentes modifications subies par le TCC lors de sa fabrication ainsi que lors des différents essais d'immersion et d'électrolyse. De plus, une simulation thermodynamique sera présentée. Les résultats de cette simulation seront comparés aux observations expérimentales afin d'appuyer le modèle réactionnel proposé.

5.1. Modification de l'état de surface du TiB_2 lors de la fabrication du TCC

L'examen microscopique du TCC a montré que l'état de surface des particules de TiB_2 est considérablement modifié lors de la cuisson du TCC. L'analyse thermodynamique du système TiB_2-C-air avec le logiciel F*A*C*T offre la possibilité de proposer un modèle réactif qui permet d'expliquer la formation de carbures sous forme de nodules, pour une activité du carbone fixée à 1 et une température de cuisson du TCC de 1100 °C. La simulation montre qu'une réaction directe entre le TiB_2 et le carbone n'est pas favorisée (équation 5.1) mais qu'en présence d'oxygène, le TiB_2 peut réagir pour former du carbure de titane (TiC(s)) et de l'oxyde de bore (B_2O_3(l)), pour une pression partielle d'oxygène de l'ordre de $5x10^{-22}$ atm selon le diagramme de prédominance de la figure 5.1 (calculé avec PREDOM). Sachant que la pression partielle d'oxygène en équilibre avec le CO(g)/CO_2(g) est de l'ordre de 10^{-18} atm (calculée avec EQUILIB), il y donc assez d'air lors de la cuisson pour provoquer la réaction 5.2 et modifier l'état de surface des particules de TiB_2. En combinant ce fait avec la présence d'une couche d'alumino-

silicate amorphe sur certaines particules, on peut déduire que le processus de cuisson du composite affectera la mouillabilité de ce dernier par l'aluminium liquide.

$$2TiB_2(s) + 3C(s) = 2TiC(s) + B_4C(s) \rightarrow \Delta G^o{}_{1100°C} = +117kJ$$

Équation 5.1

$$TiB_2(s) + 3O(g) + C(s) = TiC(s) + B_2O_3(l)$$

Équation 5.2

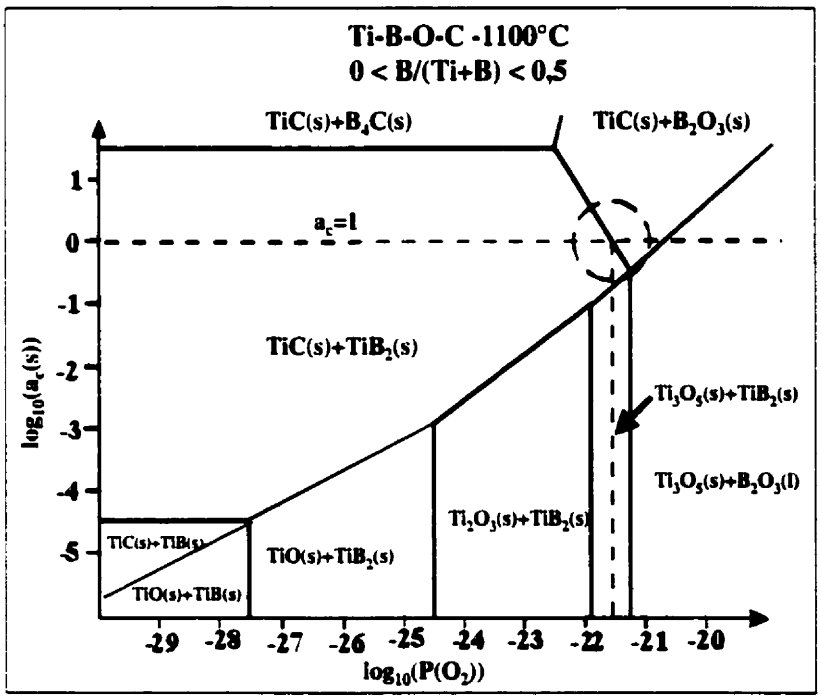


Figure 5.1 : Diagramme de prédominance TiB_2-C-O à 1100 °C

5.2. Modèle réactionnel proposé

La figure 5.2 présente le modèle réactionnel proposé, décrivant le comportement séquentiel du composite TiB_2-carbone utilisé comme matériau cathodique lors de l'électrolyse de l'aluminium. Voici la description des étapes.

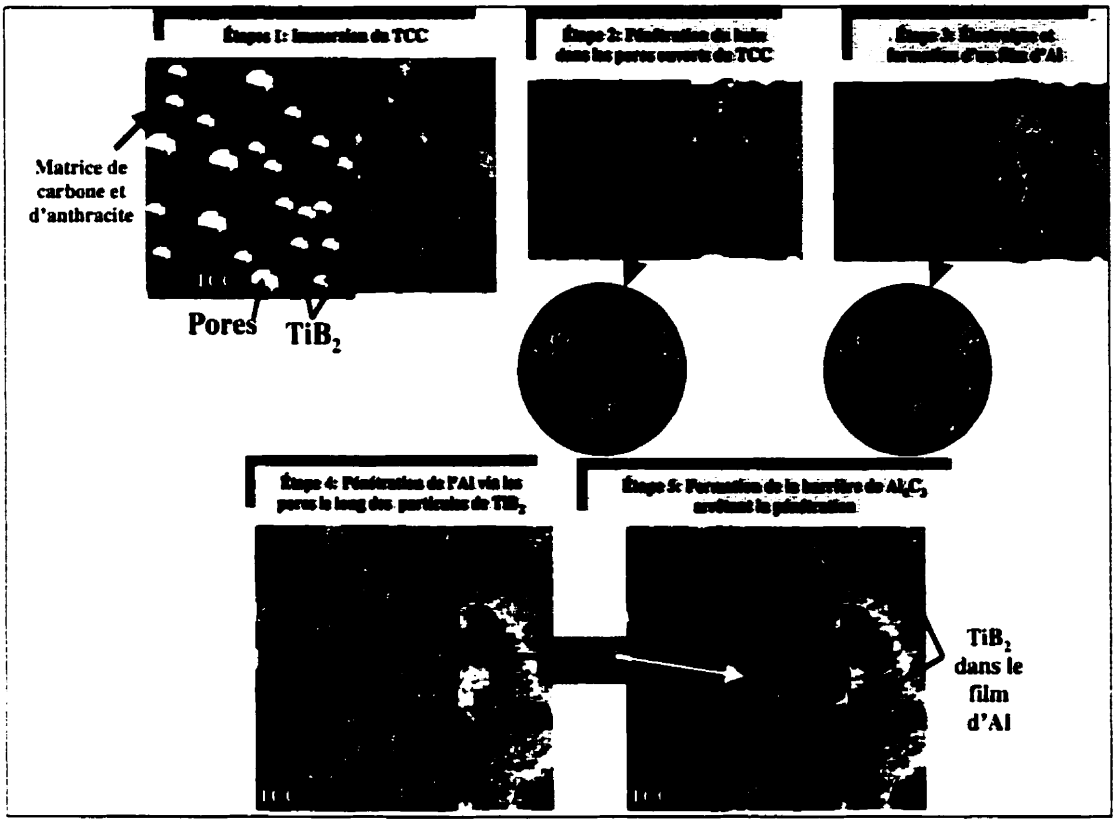


Figure 5.2 : Modèle proposé décrivant le comportement du TCC lors de l'électrolyse

5.2.1. Étapes 1 et 2: Immersion du TCC dans l'électrolyte et pénétration du bain

Lorsque la cathode TCC est insérée dans la cellule d'électrolyse, elle est partiellement immergée dans le bain électrolytique. Comme ce matériau est composé, en moyenne, de 18 % de porosité ouverte, l'électrolyte pénètre immédiatement et complètement la cathode TCC (même la partie non immergée, par force capillaire) par l'entremise des pores ouverts. La comparaison entre la cathode CC et le TCC indique bien que cette pénétration est favorisée par la présence de TiB_2, qui permet un meilleur mouillage par le bain électrolytique liquide.

Ainsi, dans un premier temps, la présence du bain électrolytique dans les pores du TCC empêche l'infiltration d'air par la partie non immergée de la cathode. Ceci explique pourquoi on retrouve une barrière d'Al_2O_3, localisée dans les premiers 200 µm du TCC, qui arrête la pénétration du métal en présence seule d'aluminium, alors que la présence de cette barrière d'oxyde d'aluminium est inexistante après électrolyse. La figure 5.3 montre en détail cette barrière d'alumine. Quant au graphique de la figure 5.4, il confirme le ralentissement important de la pénétration de l'aluminium causé par la présence de cette barrière.

Dans un second temps, le bain agit comme un solvant sur les particules et dissout les impuretés de surface telles que les composés Ti-C-N-(O_{traces}) et les alumino-silicates. Ceci explique l'absence de période de latence ainsi que l'avancée uniforme du front de pénétration du métal liquide lors de l'immersion en présence de bain et d'aluminium, ainsi que lors des essais d'électrolyse, comparativement à une période de latence située entre 1 heure et 6 heures suivie d'une pénétration très inhomogène dans le cas d'une immersion dans l'aluminium liquide.

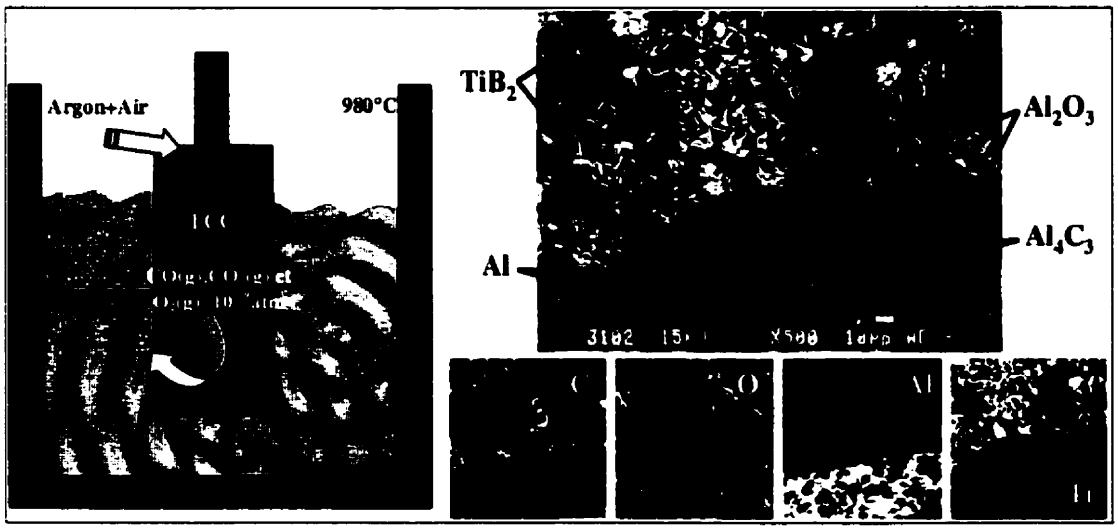


Figure 5.3 : Formation d'Al_2O_3 lors de l'immersion du TCC dans l'aluminium liquide

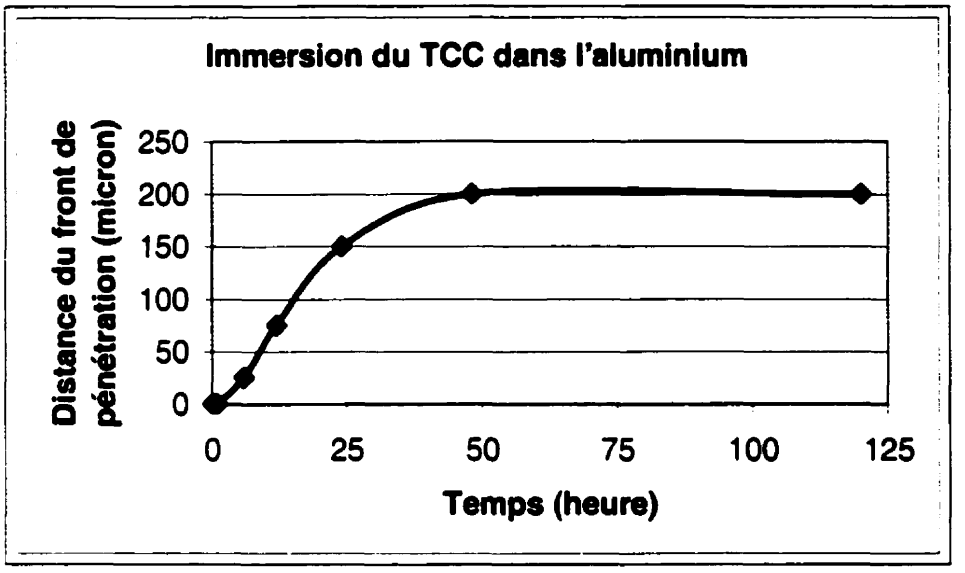


Figure 5.4 : Distance du front de pénétration établi à partir des profils relatifs des intensités des rayons X en fonction du temps d'immersion dans l'aluminium liquide à 980 °C

5.2.2. Étape 3 : Début de l'électrolyse et formation du film d'aluminium

Une des principales caractéristiques qui démarque le composite TiB_2-carbone de la cathode carbonée conventionnelle est son aptitude à être mouillé par l'aluminium liquide. Ceci entraîne donc l'apparition d'un film stable et continu d'aluminium métallique à sa surface pour une période située entre 1 heure et 6 heures d'électrolyse. Par la suite, l'épaisseur du film semble croître durant les premières 12 heures d'électrolyse où elle atteint une épaisseur pouvant aller jusqu'à environ 600 µm. Mentionnons que ce phénomène n'a pas été observé dans le cas de la cathode carbonée conventionnelle, et ce, même après 48 heures d'électrolyse. Ce film isole donc le composite du bain électrolytique.

5.2.3. Étape 4 : Pénétration de l'aluminium liquide et formation de Al_4C_3

La présence de particules de TiB_2 ainsi que la présence de bain électrolytique favorisent la pénétration de l'aluminium dans le composite. Par la suite, l'aluminium pénétrant réagit graduellement avec la matrice qui est composée de carbone liant (brai cuit) et d'agrégats fins d'anthracite pour former du carbure d'aluminium à l'intérieur du composite. Il est donc nécessaire de s'interroger sur les différences du système qui favorise la réaction entre la matrice carbonée et l'aluminium pénétrant dans le composite TCC car dans les autres types d'essais (immersion dans l'aluminium), la formation de carbure d'aluminium n'a pas été aussi prépondérante. Le fait de mettre en contact l'aluminium liquide et le bain permet la formation de sodium métallique (équation 5.3) qui est reconnu pour diffuser à l'intérieur du réseau cristallin du carbone. Par la suite, le sodium métallique agit comme catalyseur et participe à la formation d'Al_4C_3 via la réaction de l'équation 5.4 (Dorward, 1973). À ces réactions, s'ajoute la formation directe du Al_4C_3 à partir du carbone (équation 5.5). Par conséquent, la présence simultanée de bain et d'aluminium permet les réactions 5.3 et 5.4 qui augmentent ainsi la quantité de carbure d'aluminium formé, consumant progressivement la matrice carbonée. Afin de montrer l'impact significatif de la présence simultanée d'aluminium et de bain sur la formation de carbure d'aluminium, la figure 5.5A montre des agrégats d'anthracite dans l'aluminium, alors que la figure 5.5B montre le même type d'agrégat après un essai d'immersion en présence d'aluminium et de bain. On constate immédiatement que dans le premier cas (figure 5.5A), l'Al_4C_3 se forme à partir du contact direct entre l'aluminium liquide et le carbone (réaction 5.5) de l'anthracite, donnant naissance à un film de carbure formant une barrière et causant pratiquement l'arrêt de la réaction, alors que dans le second cas (figure 5.5B), le carbure est présent en abondance tout autour des agrégats d'anthracite; ceci peut être constaté par le gonflement de la phase solide (principalement composée de bain) autour de l'anthracite, ce gonflement étant causé par l'hydratation du carbure d'aluminium (voir équation 4.1).

$$3NaF(l) + Al(l) = AlF_3(l) + 3Na(dissout)$$

Équation 5.3

$$3C(s) + 12Na(dissout) + 4AlF_3(l) = Al_4C_3(s) + 12NaF(l)$$

Équation 5.4

$$4Al(l) + 3C(s) = Al_4C_3(s)$$

Équation 5.5

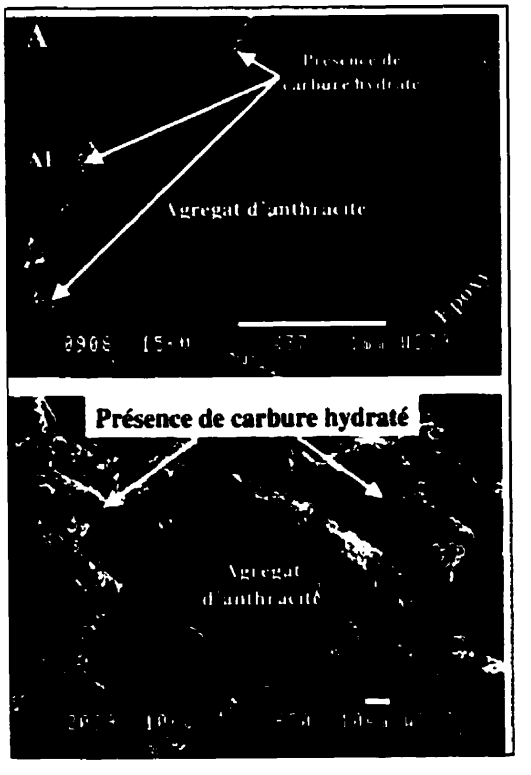


Figure 5.5 : Micrographies en électrons secondaires. A : Immersion d'agrégats d'anthracite dans l'aluminium. B : Immersion d'agrégats d'anthracite dans le bain. 48 heures à 980 °C pour les deux cas

Il est intéressant de remarquer que les particules de TiB_2 commencent à être déchaussées de la surface du composite pour ensuite passer dans le film d'aluminium où elles tomberont par gravité au fond du creuset, là où se trouve le métal produit. Ce phénomène commence à être apparent après environ 6 heures d'électrolyse; ceci coïncide pratiquement avec l'apparition du film de métal continu à la surface du TCC.

5.2.4. Étape 5 : Formation de la barrière de carbure d'aluminium

La formation graduelle du carbure d'aluminium cause l'obstruction des pores ouverts, limitant ainsi l'arrivée d'aluminium métallique. La figure 5.6 présente le graphique où l'on peut voir le front de pénétration de l'aluminium et donc l'étendue de la région carburée en fonction du temps d'électrolyse (graphique établi à partir des profils relatifs des intensités des rayons X). Ce graphique montre clairement que l'aluminium pénètre rapidement pendant les 12 premières heures d'électrolyse pour réagir et former une barrière de carbure d'aluminium à une distance approximative de 400 µm. Cette barrière prévient la pénétration subséquente d'aluminium et c'est pourquoi la pénétration reste pratiquement inchangée pour des temps d'essais de 24 et 48 heures. Ce résultat est en parfait accord avec ceux obtenus lors d'expériences parallèles menées dans les laboratoires d'Alcan où une pénétration superficielle a été observée pour des durées d'électrolyse pouvant aller jusqu'à 1 000 heures (Mirchi, 2000).

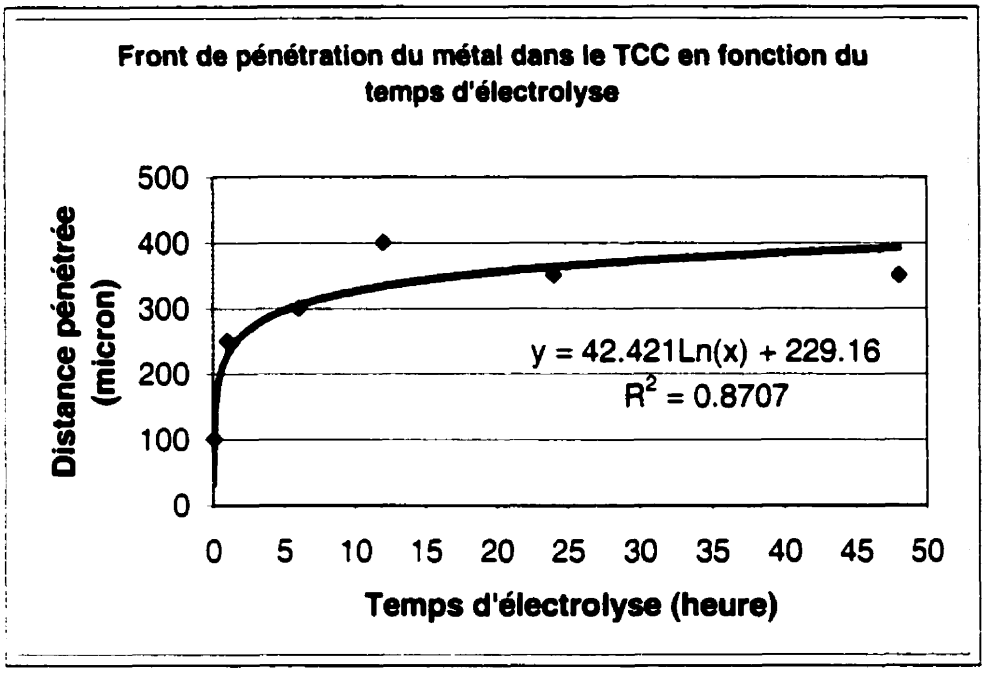


Figure 5.6 : Pénétration du métal et étendue de la zone carburée en fonction du temps d'électrolyse du TCC

5.3. Caractéristiques de surface du composite TCC après électrolyse

Ainsi, la formation de cette barrière donne naissance, in situ, à un nouveau composite TiB_2/Al_4C_3. En comparant la cathode carbonée conventionnelle et le composite après électrolyse, il est clair que la présence de particules de TiB_2 relativement stable en contact avec l'aluminium assure la cohérence en agissant comme renfort une fois que le carbone de la matrice est transformé en carbure, permettant ainsi l'obtention d'un composite intègre offrant une surface nettement plus dure que le reste du composite et aussi plus dure que la cathode carbonée conventionnelle. En fait, la présence de ce composite superficiel explique la résistance surprenante aux cycles d'érosion chimique et mécanique du composite, comparativement à la cathode carbonée après 1 000 heures d'électrolyse. Ce qui laisse donc supposer que le phénomène de déchaussement des particules de TiB_2 à la surface du composite s'estompe avec le temps d'électrolyse. Ceci pourrait s'expliquer par la saturation graduelle de l'aluminium et de l'électrolyte en Al_4C_3 qui entoure les particules de TiB_2, réduisant du même coup la dissolution du carbure et, par conséquent, le déchaussement des particules de TiB_2. De plus, la formation relativement rapide du film d'aluminium empêche le contact direct entre l'électrolyte et les particules de TiB_2. Ceci explique pourquoi on ne voit jamais de particules attaquées de façon préférentielle après les essais d'électrolyse.

5.4. Simulations thermodynamiques

Afin d'appuyer davantage tous les résultats et le modèle discutés, il est intéressant de faire une simulation thermodynamique qui permettra de comparer les résultats obtenus à la théorie.

5.4.1. Étude théorique du système

Les différentes observations réalisées après les essais d'immersion et d'électrolyse ont montré que le bain mouille très bien le composite et le pénètre rapidement par l'entremise du réseau poreux ouvert sans y réagir. De plus, l'analyse gravimétrique avant et après immersion dans le bain cryolithe a aussi montré que pratiquement la

totalité des pores ouverts semblent remplis par le bain, laissant ainsi peu de place pour la diffusion des gaz. Par conséquent, les concentrations en $N_2(g)$, $O_2(g)$, $CO(g)/CO_2(g)$ seront plus faibles tout comme la cinétique réactionnelle qui est fonction de la vitesse de diffusion des gaz. Les profils rayons X obtenus en fonction du temps d'électrolyse montrent l'évolution de la concentration des différents éléments à partir de la surface du TCC vers l'intérieur. On peut donc supposer que la concentration des principaux éléments considérés comme actifs (pouvant réagir) dans le présent système (C, Al, Na, O, N) évolue en fonction de la distance à l'intérieur du TCC. À partir des profils rayons X, on s'aperçoit que le ratio Na/(Na+Al+C) varie généralement du bord vers le centre du composite de 0,1 à 0,4 et que le ratio C/(Na+Al+C) varie de 0,25 à 0,65. La figure 5.7 présente un schéma de l'évolution des différents ratios (Na total et C total) à partir du bain jusque dans le composite durant un essai d'électrolyse. Ainsi, il serait pertinent de diviser la partie étudiée de la cathode en deux systèmes différents. Par conséquent, la portion du volume près de l'interface sera caractérisée par des ratios élémentaires faibles et une pression d'O_2 faible, alors que la partie interne de la cathode sera caractérisée par des ratios élémentaires plus élevés ainsi qu'une pression partielle d'O_2 aussi plus élevée. À partir de ces informations, on peut tracer le diagramme de prédominance pour les éléments considérés actifs (susceptibles de participer aux réactions) tels l'Al, le C et le Na en fonction de la pression partielle en $O_2(g)$ et en $N_2(g)$. Les figures 5.8 et 5.9 présentent les résultats des calculs concernant les diagrammes de prédominance. Ainsi, on peut voir que théoriquement, la formation de carbure est favorisée pour des pressions partielles d'$O_2(g)$ très faibles tout comme l'alumine β, et ce, indépendamment des ratios alors que le carbonate de sodium apparaît pour des pressions partielles d'oxygène relativement plus élevées. Il est aussi possible de constater que lorsque les ratios molaires de Na et de C augmentent (diminution de l'aluminium), cela semble favoriser la formation de $Na_2CO_3(l)$. En tenant compte des limitations des ces diagrammes de prédominance où les axes $P(O_2)$ et $P(N_2)$ supposent (par définition des diagrammes de prédominance) que la phase gazeuse est considérée comme métastable, ceci implique que le Na(l) est stable au lieu de Na(g) à cette température et que CO(g) et

$CO_2(g)$ ne peuvent se former. De plus, aucune solution n'est considérée (i.e. $Na_2CO_3(l)$-$NaCN(l)$ ou $AlN(s)$-$Al_4C_3(s)$). Cependant, ces diagrammes donnent une indication générale de l'assemblage des différentes phases.

Par conséquent, en se basant sur les résultats obtenus à partir des diagrammes de prédominance, il est possible de proposer un modèle thermodynamique concernant les différentes phases à l'équilibre qu'il serait théoriquement possible d'observer, dans le composite TCC, après immersion et électrolyse en présence de bain et d'aluminium liquide. La figure 5.10 présente ce modèle basé sur les calculs thermodynamiques.

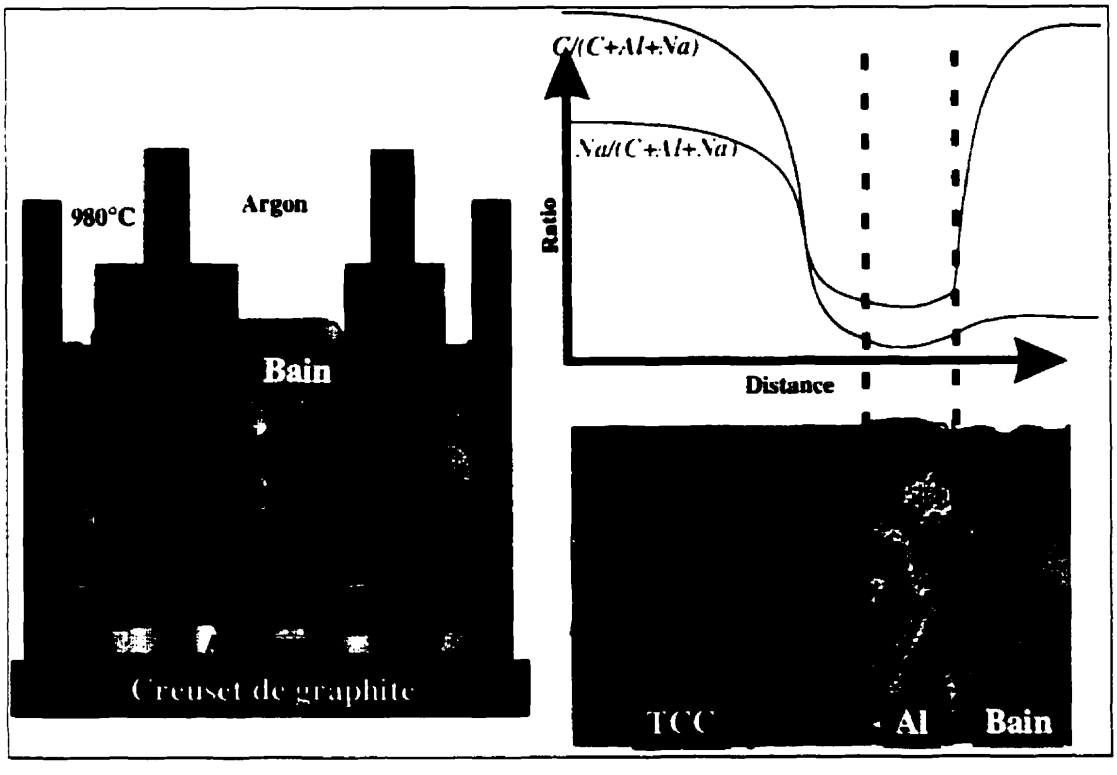


Figure 5.7 : Évolution schématique des ratios C total et Na total basés sur les profils rayons X après un essai d'électrolyse

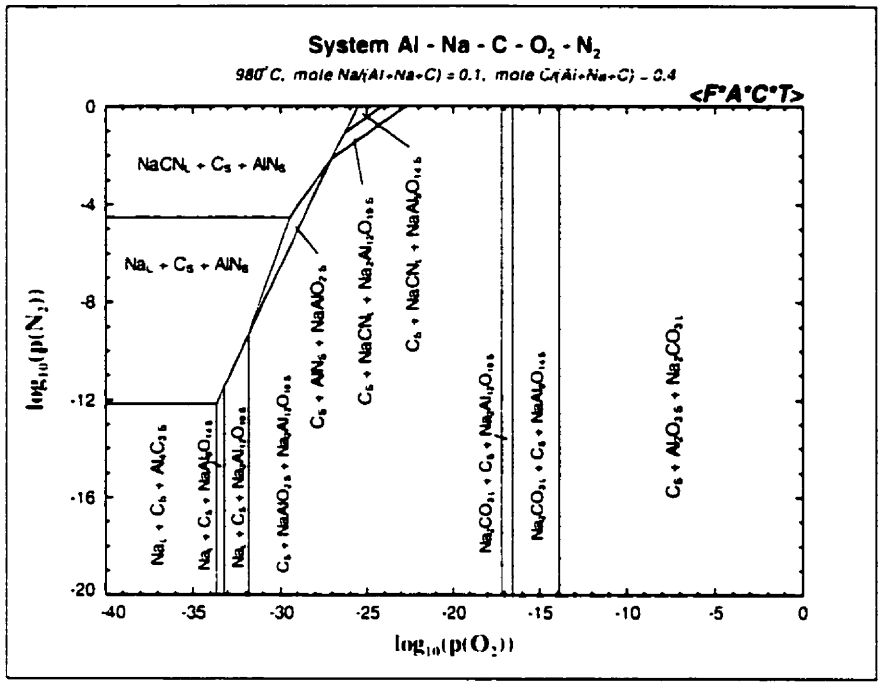


Figure 5.8 : Diagramme de prédominance pour la région pénétrée par l'aluminium liquide (Al/Al+Na+C) = 0,5

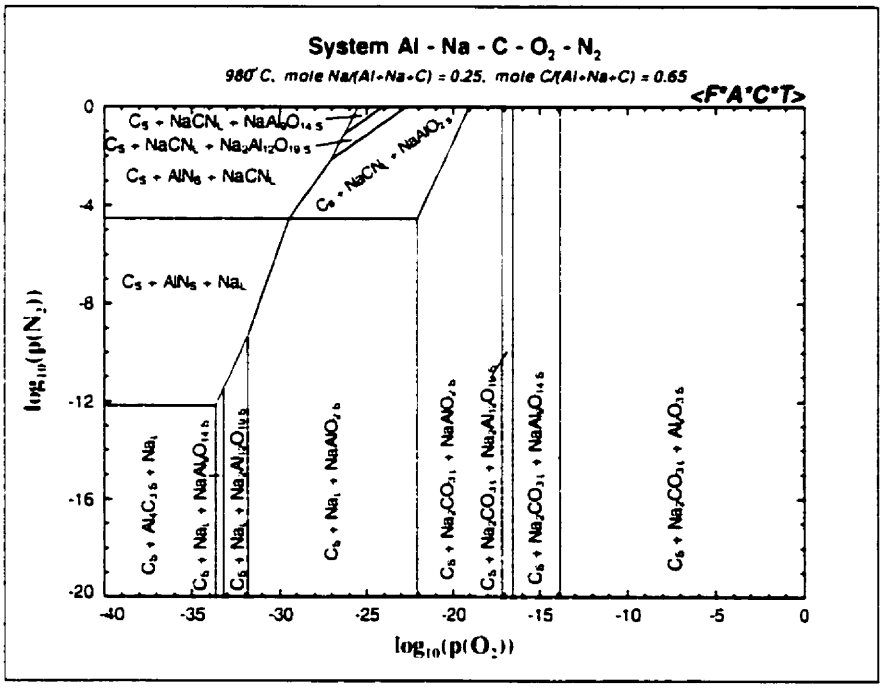


Figure 5.9 : Diagramme de prédominance pour la région non pénétrée par l'aluminium liquide (Al/Al+Na+C) = 0,1

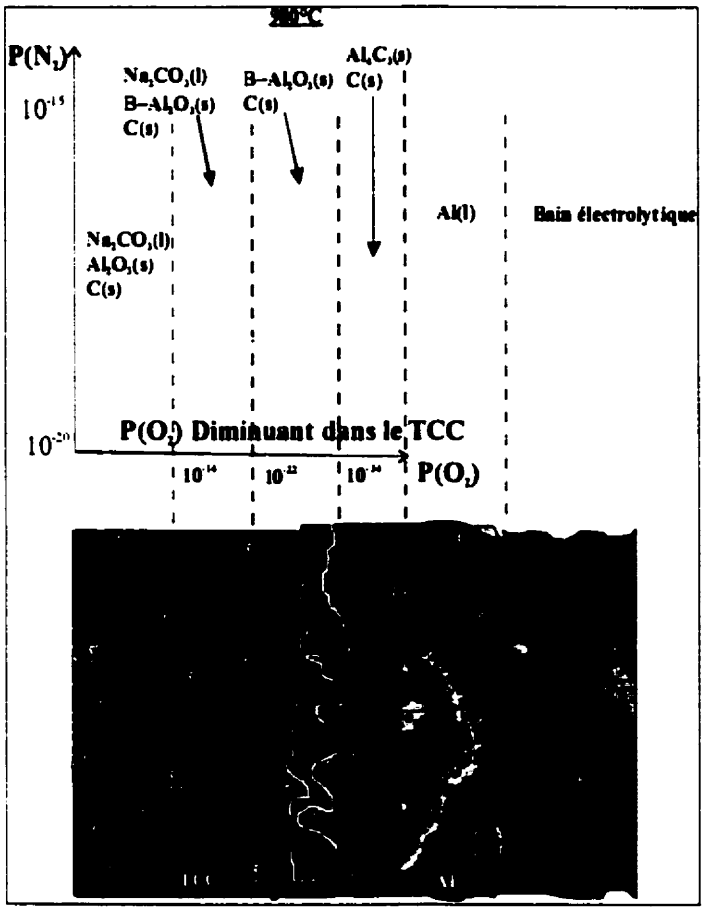


Figure 5.10 : Modèle réactionnel basé sur les calculs thermodynamiques

5.4.2. Comparaison entre la simulation et les observations expérimentales

Il a été clairement démontré que lors d'essais d'immersion ou d'électrolyse en présence de bain et d'aluminium liquide, il y a formation d'une couche de carbure d'aluminium solide sur une profondeur pouvant aller jusqu'à 400 µm à l'intérieur du TCC par rapport à l'interface TCC/Al. De plus, l'examen microscopique des régions étant plus éloignées de la zone pénétrée par l'aluminium liquide indique la présence de carbonate de sodium et d'alumine contenant possiblement du Na (apparenté à β-Al_2O_3). Cependant, il est possible que le signal rayon X du Na provienne des régions environnantes où l'on retrouve du bain et du carbone, où le Na est en solution solide. La figure 5.11 montre un

échantillon de TCC après 48 heures d'électrolyse et ayant été entreposé à l'air ambiant chargé d'humidité. On peut constater la présence de bain cryolithique recouvrant l'aluminium, qui recouvre à son tour la surface du TCC. Par la suite, on peut voir une zone de 200 à 300 µm où l'Al_4C_3 a réagi avec l'humidité de l'air, faisant éclater le matériau dans cette zone. De plus, l'examen microscopique des régions plus profondes du TCC révèle la présence de $Na_2CO_3*H_2O$ (hydraté par l'humidité de l'air) et possiblement d'alumine-β. Il est intéressant de constater que le modèle thermodynamique se rapproche assez bien de la réalité dans le cas de cet échantillon.

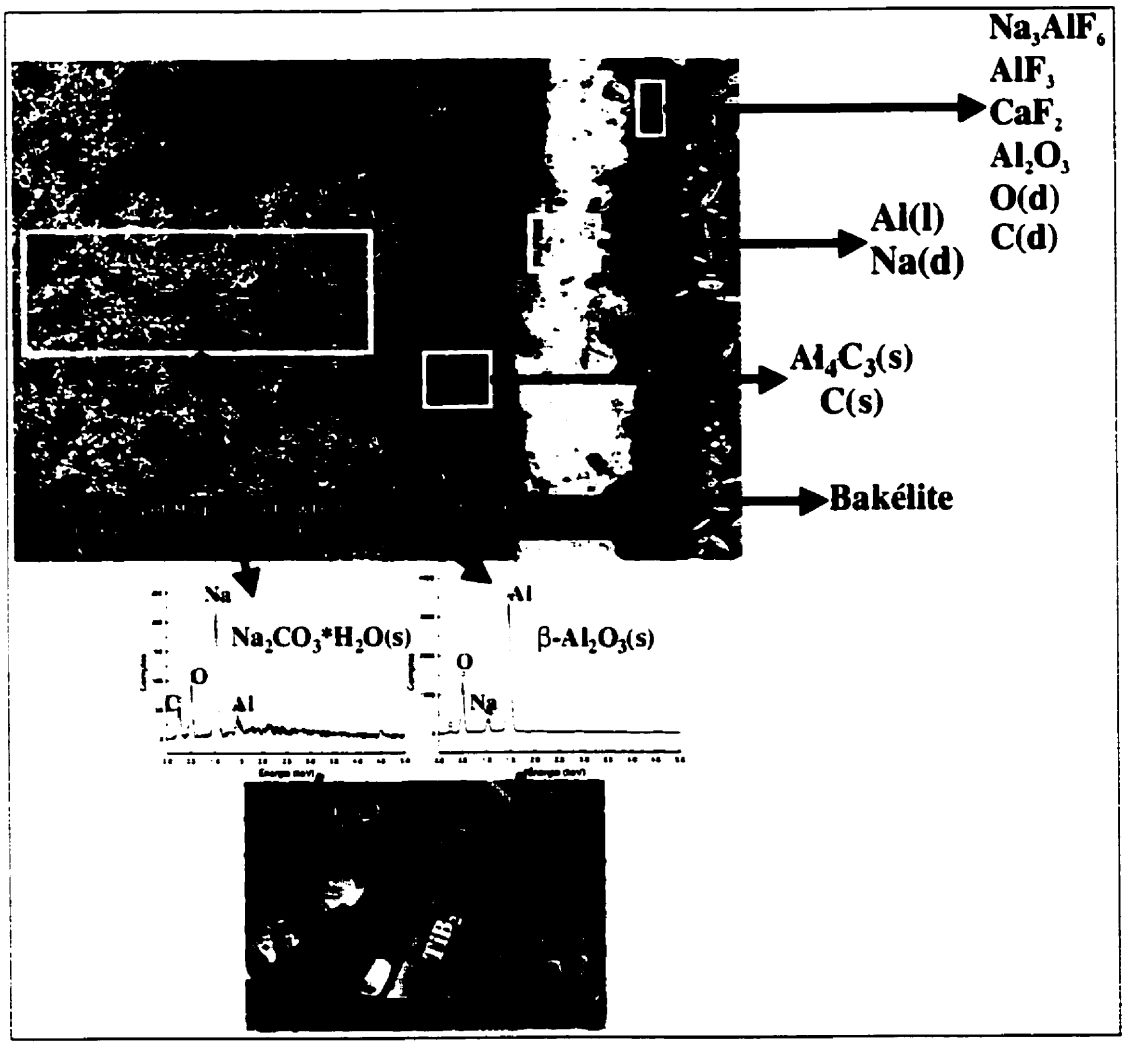


Figure 5.11 : Caractérisation d'un échantillon de TCC après 48 heures d'électrolyse

5.5. Proposition d'un modèle pour les mécanismes d'érosion chimique/mécanique de la cathode carbonée conventionnelle

Le mécanisme d'érosion chimique et mécanique des blocs cathodiques est depuis longtemps reconnu comme un des facteurs importants limitant la vie utile des blocs cathodiques conventionnels. Les explications générales du mécanisme d'érosion chimique consistent en la formation d'une couche mince de carbure d'aluminium à l'interface Al/C, puis la dissolution de cette couche au contact de l'électrolyte. Par conséquent, il est généralement admis que l'électrolyte entre fréquemment en contact avec la cathode (exemple : boue au fond de la cellule, film d'électrolyte partant des murs de côté, etc.). Ainsi la figure 5.12 présente un échantillon de CC après 48 heures d'électrolyse amenant de nouveaux indices qui pourraient permettre de mieux comprendre ce phénomène d'érosion. On peut voir que la matrice carbonée est consommée par la formation de carbure d'aluminium qui se retrouve dans l'électrolyte et qui entoure maintenant les plus gros agrégats d'anthracite. Il est clair que cette phase entourant les gros agrégats d'anthracite est sous forme de liquide relativement visqueux (à 980 °C, l'électrolyte est liquide alors que le carbure d'aluminium est solide) qui pénètre dans la cathode jusqu'à environ 400 µm. Par conséquent, cette région ne sera pas intègre et ne possédera vraisemblablement pas des propriétés mécaniques très élevées. Il suffit donc d'imaginer que les mouvements de métal, dus aux champs magnétiques intenses, entraînent la boue abrasive (Al_2O_3) et lave la surface de la cathode en enlevant cette couche pénétrée qui ne peut offrir de résistance mécanique. Ce cycle d'érosion chimique et mécanique peut se produire tout au long de l'opération de la cellule, amincissant graduellement la cathode.

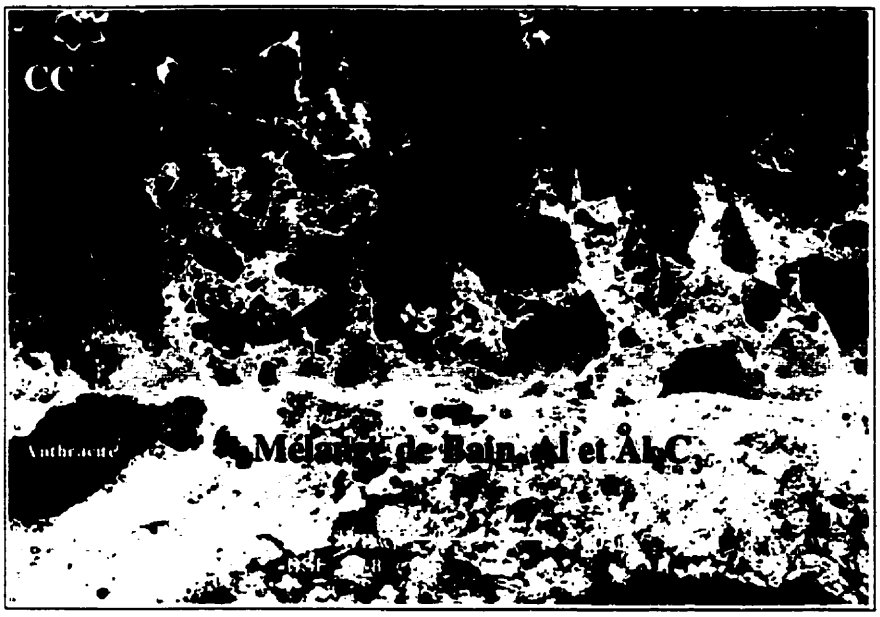


Figure 5.12 : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant la CC après 48 heures d'électrolyse à 980 °C

Chapitre 6

6. Conclusions

6.1. Retour sur les justifications de l'étude

L'intérêt porté par l'industrie de l'aluminium envers le diborure de titane relève des aspects stratégiques et économiques. Les innovations des vingt dernières années ont permis d'élaborer une nouvelle famille de matériaux, soit les composites TiB_2-carbone, destinés à remplacer les matériaux cathodiques carbonés conventionnels en raison de l'aptitude de ces composites à être mouillés par l'aluminium liquide des cuves d'électrolyse. Néanmoins, aucune implantation à l'échelle industrielle n'a, à ce jour, été réalisée car le matériau idéal n'a toujours pas été développé; et ce, même si beaucoup d'études et de travaux y ont été consacrés.

6.2. Retour sur le but et l'objectif

Cependant, peu d'études portant sur la caractérisation microscopique du composite ont été réalisées à ce jour. En conséquence, le but des présents travaux était d'effectuer la caractérisation microscopique des interactions du composite TiB_2-carbone avec le bain cryolithique et l'aluminium liquide des cuves d'électrolyse de l'aluminium.

L'objectif de la présente étude était de répondre aux deux questions suivantes :

1. *Pourquoi l'aluminium ne pénètre-t-il pas dans le composite TiB_2-carbone alors qu'il pénètre dans une couche superficielle de ce même composite ?*
2. *Quels sont les sites préférentiels de l'aluminium, du sodium métallique et des constituants cryolithiques (NaF-AlF_3) dans les cathodes carbonées ?*

Afin d'être en mesure de répondre à ces interrogations, la caractérisation microscopique des matières premières (anthracite, brai et poudre de TiB_2) et du composite TiB_2-carbone à l'état initial ont été faites. De plus, des études comparatives, entre le composite et la

cathode carbonée conventionnelle, portant sur la caractérisation microscopique d'échantillons après des essais d'immersion et d'électrolyse ont aussi été réalisées.

6.3. Atteintes de l'objectif

Ainsi, ces travaux ont permis d'élaborer un modèle permettant d'expliquer le phénomène de l'arrêt de la pénétration de l'aluminium liquide dans le composite TiB_2-carbone. En fait, les examens microscopiques ont révélé la formation de carbure d'aluminium solide entre les particules de TiB_2 sur une profondeur pouvant aller jusqu'à environ 500 μm; le carbure d'aluminium se formant entre l'aluminium métallique pénétrant le long des particules de TiB_2 (qui sont mouillées par l'Al liquide) et la matrice du composite (composée de carbone liant et de la fraction fine de particules d'anthracite) consumant entièrement cette dernière. Les profils relatifs élémentaires ont montré que l'aluminium liquide pénètre rapidement le composite durant la première heure d'électrolyse, pour atteindre un plateau après 12 heures d'électrolyse. Ceci confirme que la formation du carbure d'aluminium scelle le composite TiB_2-carbone en formant un nouveau composite TiB_2/Al_4C_3 qui empêche ainsi la pénétration subséquente de liquide dans le matériau; ce résultat étant en accord avec les résultats obtenus, après plus de 1000 heures d'électrolyse, montrant aussi une pénétration superficielle du composite pour des conditions opératoires similaires à celles qui prévalaient lors de la présente étude. La formation de ce composite TiB_2/Al_4C_3 étant rendue possible par la présence de particules de TiB_2 mouillable et relativement stable en présence d'aluminium liquide, contrairement à la CC qui n'est pas mouillée par l'aluminium liquide. En fait, en ce qui concerne la cathode carbonée conventionnelle, les observations après électrolyse ont montré que la matrice est consumée par la formation de carbure d'aluminium et qu'un mélange de bain liquide dans lequel baigne le carbure d'aluminium se retrouve entre la fraction grossière d'anthracite. La présence de cette phase liquide-solide entre les agrégats d'anthracite diminue les propriétés mécaniques en surface de la cathode anthracitique conventionnelle. De plus, la séquence réactionnelle ainsi que les différents

composés observés dans le composite sont en accord avec les résultats obtenus lors de la modélisation thermodynamique.

Quant aux sites préférentiels occupés par les constituants du bain cryolithique et l'aluminium liquide, les différentes analyses microscopiques ont montré que le composite est rapidement pénétré par le bain cryolithique. En fait, les essais d'immersion et d'électrolyse révèlent que le composite est complètement pénétré après seulement 5 minutes d'immersion ou d'électrolyse; le bain se retrouvant dans les pores ouverts du matériau ainsi que dans les pores ouverts des agrégats d'anthracite. Dans le cas du sodium, on le retrouve en insertion dans le réseau cristallin du carbone (carbone liant et agrégats d'anthracite) alors qu'il n'a pas été détecté par spectrométrie des rayons X dans les particules de TiB_2. Pour ce qui est de l'aluminium, on le retrouve généralement à la surface du composite où il forme une couche uniforme. Cependant, il peut aussi se retrouver sous forme de petites poches autour des particules de TiB_2 qui sont localisées dans les premiers microns du composite.

6.4. Au-delà de l'objectif

Outre les résultats qui ont permis d'atteindre l'objectif de la présente étude, il est important de souligner la mise au point d'une nouvelle technique de préparation de lames minces à partir de fines particules ainsi que les résultats originaux suivants qui ajoutent une plus-value scientifique à cette thèse.

La caractérisation des matières premières utilisées dans la fabrication du composite TiB_2-carbone a permis de montrer les faits suivants :

- L'anthracite contient beaucoup de pores et d'inclusions et il est possible de différencier entre deux types d'agrégats selon leur aspect optique, soit : agrégat d'anthracite stratifié et agrégat non-stratifié; le premier type possédant un degré de cristallisation plus élevé que le second type.
- Le brai cuit possède un degré de cristallisation plus élevé que le brai non cuit.

- L'analyse par diffraction des rayons X des particules de TiB_2 initiales a montré que le carbone et l'azote se retrouvent sous forme de TiCN; ce dernier constitue l'impureté majeure retrouvée dans ce grade de poudre. Les observations au microscope électronique à balayage ont montré que la fraction grossière des particules de TiB_2 était constituée d'agglomérats dont les particules sont retenues ensemble par le TiCN, et que la fraction fine est essentiellement constituée de particules libres. Les analyses de la surface des particules de TiB_2 ont montré la présence d'une couche d'épaisseur variable de contaminant composée de Ti-C-N-(O_{traces}) pouvant influencer la cinétique de mouillage de ces particules par l'aluminium liquide.
- L'analyse de la surface de particules de TiB_2 dans le composite a montré une augmentation significative dans la couche de contaminant de surface. De plus, l'observation des particules montre qu'elles réagissent avec le brai durant la cuisson pour former du Ti-C-(O_{traces}) préférentiellement sur le côté des particules; ceci permettant une meilleure jonction brai/TiB_2 sur le côté des particules comparativement au dessus de la particule. Enfin, les cendres présentes comme impuretés dans l'anthracite semblent être responsables de la formation d'un film d'oxyde amorphe à la surface de certaines particules de TiB_2.

La caractérisation d'échantillons après les essais d'immersion dans le bain cryolithique, dans l'aluminium et en présence des deux a permis de montrer les faits suivants :

- Les particules de TiB_2 sont relativement stables dans l'aluminium liquide.
- Le composite TiB_2-carbone peut être mouillé par l'aluminium liquide. En fait, l'aluminium pénètre sur une distance située entre 100 et 200 µm et il est graduellement oxydé par l'air, les cendres et l'oxygène présent comme impureté dans les particules de TiB_2. En conséquence, l'alumine qui se forme à l'intérieur du composite forme une barrière réduisant significativement la pénétration de l'aluminium liquide.

- L'observation du TCC après 120 heures d'immersion dans l'aluminium a montré que le carbure d'aluminium se forme principalement dans le film externe d'aluminium. Cependant, le carbure a été observé en petite quantité dans le TCC à proximité des particules de TiB2.
- Les essais d'immersion en fonction du temps ont montré que le TCC n'était pas mouillé immédiatement par l'aluminium liquide. En fait, il y a une période de latence située entre 1 et 6 heures; ceci suggère que la mouillabilité est probablement inhibée par les impuretés présentes à la surface des particules de TiB_2.
- Les particules de TiB_2 ne sont pas chimiquement stables en présence de bain cryolithique. Les observations microscopiques ont montré que les particules sont dissoutes préférentiellement selon des plans cristallographiques biens spécifiques. De plus, des essais d'immersion mettant en présence des particules de TiB_2 et un bain cryolithique ne contenant pas d'alumine ont montré que les particules de TiB_2 n'étaient pratiquement pas attaquées; ceci confirme le rôle néfaste joué par l'oxygène provenant de l'alumine et de l'air sur l'attaque chimique du TiB_2.
- Les essais d'immersion du TCC dans le bain cryolithique ont montré que les particules de TiB_2 sont complètement dissoutes sur une distance d'environ 350 µm.

La caractérisation d'échantillons après les essais d'électrolyse a permis de montrer les faits suivants :

- Le composite TCC est complètement pénétré après seulement 5 minutes d'électrolyse et l'aluminium se retrouve à l'interface bain/TCC sous forme de petits nodules et filaments.
- Un film continu d'aluminium liquide apparaît entre 5 minutes et 1 heure d'électrolyse. De plus, l'aluminium pénètre pendant les 12 premières heures d'électrolyse pour ensuite s'arrêter.
- La caractérisation de la zone pénétrée a montré la formation de carbure d'aluminium à partir de l'aluminium pénétrant et de la matrice carbonée, résultant en un composite TiB_2/Al_4C_3 qui scelle les pores ouverts du matériau tout en étant

beaucoup plus dur que le composite initial TiB_2/C; ceci pourrait contribuer à l'augmentation de la résistance à l'usure de la cathode.

- La réaction entre le CO/CO_2 et le sodium intercalé dans le carbone pour donner du Na_2CO_3 amène l'apparition de fronts de réactions à la surface des particules d'anthracite et dans le carbone liant. Une fois formé, le carbonate de sodium est lavé par le bain électrolytique présent dans les pores ouverts du matériau.

6.5. Limitations de l'étude

La présente étude ainsi que les résultats qui en découlent sont sans contredit innovateurs et complémentaires aux connaissances actuelles du composite TiB_2-carbone car, à ce jour, aucune étude répertoriée dans la littérature n'est aussi intégrée et complète. Toutefois, même si les conditions opératoires ont été choisies dans le but de recréer le plus fidèlement possible les conditions industrielles tout en tenant compte des limites imposées par le laboratoire, il faut rester prudent dans l'interprétation des résultats afin de ne pas tomber dans le piège de la transposition intégrale de ces derniers à l'échelle industrielle car les conditions qui prévalaient lors des essais en laboratoire diffèrent des conditions qui prévalent dans une cuve d'électrolyse industrielle.

En effet, le montage utilisé est une cellule d'électrolyse inversée où la cathode est plongée verticalement dans le bain et dont l'extrémité fixée à la barre omnibus en cuivre est exposée au flux d'argon. Par conséquent, il est fort probable que la quantité d'air présent dans la cathode diffère d'une cathode submergée comme dans le procédé industriel; ceci influencera donc directement les conditions d'équilibre dans la cathode. De plus, le fait que la cathode soit disposée à la verticale empêche la formation d'une couche de métal relativement épaisse à la surface de la cathode, comme c'est le cas dans une cuve industrielle (> 5 cm); ceci peut aussi modifier les conditions d'équilibre et influer sur la thermodynamique et la cinétique du système.

Enfin, l'échelle temporelle utilisée dans le cadre des présents travaux (5 minutes à 5 jours) rends aussi difficile la transposition des résultats à l'échelle industrielle car une cuve d'électrolyse a une vie effective de l'ordre de 4 à 8 ans selon les différentes technologies.

6.6. Travaux futurs

L'analyse préliminaire des différentes techniques possibles pour la caractérisation des interactions entre le sodium et le carbone a permis de montrer qu'il serait possible d'envisager d'appliquer la technique (P)EELS à ce problème qui soulève encore la polémique au sein de la communauté scientifique en relation avec l'industrie de l'aluminium. Mentionnons que cette technique de caractérisation n'a, semble-t-il, jamais été appliquée dans le but de caractériser les interactions Na-C qui sont responsables du gonflement sodique de la cathode et qui contribuent à la dégradation de cette dernière. En conséquence, des travaux devraient être lancés en collaboration entre l'École Polytechnique de Montréal ($(CM)^2$) et le centre de recherche et de développement d'Arvida (CRDA) afin de mieux comprendre ce phénomène.

Références

ACHESON, E. G., (1896-September 28). U. S. Patent 568, 323.

ALCORN, T. R., STEWART, D. V. et TABEREAUX, A. T. (1990). Pilot reduction cell operation using TiB_2-G cathodes. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 413-418.

ALLAIRE, C. (1995). Notes de cours métallurgie de l'aluminium. École Polytechnique de Montréal, Canada.

ANANTHAPADMANABHAN, P. V., SREEKUMAR, K. P., RAVIDRAN, P. V. et VENKATRAMANI, J. (1993). Electrical resistivity of plasma-sprayed titanium diboride coating. J. Mater. Sci., 22, 6, 1655-1658.

ARNDT, K. et KALASS, W. (1924). Z. Elektrochem, 30, p.12.

ARTHUR, A. M. (1974). The solubility of aluminum in cryolite-alumina melts and the mechanism of metal loss. Met. Trans., 5, 1225-1230.

ASHER, R. C. (1959). A lamellar compound of sodium and graphite, J. Inorg. Chem., 10, 238-249.

ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants. Document brouillon afin d'établir une référence pour la mesure de L_c. (1988-January). Am. Soc. Testing Materials.

ASTM D-189-88. (1994). Standard test method for Coradson carbon residue of petroleum coke. Am. Soc. Testing Materials. 05.01., 101-106.

AUNE, F., BROCKNER, W. et ØYE, H. A. (1992). X-ray characterization of cathode carbon materials. Carbon, 30, 7, 1001-1005.

BAILAR, J. C. EMELÉUS, H. J., NYHOLM, R. et TROMAN-DICKENSON, A. F. (1968-26 février). Comprehensive inorganic chemistry. C. R. Acad. Sc. Paris, 266, 586-589.

BARETT DIV. Allied Chemical and Dye Corp. (1950). Methods of testing coal tar products. New-York, p.28.

BELITSKUS, D. (1977-December). Effects of anthracite calcination and formulation variables on properties of bench scale aluminum smelting cell cathodes. Met. Trans. B, 8B, 591-596.

BELYAEV, A. I. (1956). Metallurgie des aluminiums, Veb Verlag Technik, 1, Berlin.

BERNARD, J. C., BRASSART, J. L. et LACROIX, S. (1987). Electrical calcination of anthracite: a new technology. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 581-587.

BERRY, A. G. V. et EDGEWORTH-JOHNSTONE, R. (1944). Ind. Eng. Chem., 36, 12, p.1140.

BILLEHAUG, K. et ØYE, H. A. (1980-I). Inert cathodes for aluminium electrolysis in Hall-Héroult cells (I). Aluminium, 56, 10, 642-648.

BILLEHAUG, K. et ØYE, H. A. (1980-II). Inert cathodes for aluminium electrolysis in Hall-Héroult cells (II). Aluminium, 56, 11, 713-718.

BLANCHE, C., DUMAS, D. et ROUZAUD, J.-N. (1995). The microtexture of anthracite: a key to understand their graphitizability. Coal Science, Edition Pajares & Tascon, Elsevier Science B. V., 43-46.

BOXALL, L. G. et COOKE, A. V. (1984). Use of TiB_2 cathode application and benefits in conventional VSS cells. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 573-88.

BOXALL, L. G., COOKE, A. V. et HAYDEN, H. W. (1984). TiB_2 cathode material: application in the VSS cells. J. Met, 11, 35-40.

BRANDTZÆG, S. R., LINGA, H. et ØYE, H. A. (1985). Structural changes in carbon by heat treatment. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 711-725.

BRANDTZÆG, S. R. et WELCH, B. J. (1989), Mechanical changes in cathode carbons during start-up. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 169-174.

BRILLOIT, P., LOSSIUS, L. P. et ØYE, H. A. (1993). Melt penetration and chemical reactions in carbon cathodes during aluminium electrolysis. I. Laboratory experiments. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 321-330.

BUSTIN, R. M., ROUZAUD, J.-N. et ROSS, J. V. (1995). Natural graphitization of anthracite: experimental considerations. Carbon, 33, 5, 679-691.

CHARRETTE, L. P. et BISCHOFBERGER, R. (1955). Ind. Eng. Chem., 47, 1412-1415.

CHARTRAND, P. (1998-août). Procédé Hall-Héroult: Étude des propriétés du bain cryolithique. Examen prédoctoral, École Polytechnique de Montréal, Canada.

CLELLAND, C. H., KENIRY, J. T. et WELCH, B. J. (1982). A study of some aspects of the influence of cell operation on cathode life. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 299-310.

COOKE, A. V. et BUCHTA, W. M. (1985). Use of TiB_2 cathode material : Demonstrated energy conservation in VSS cells. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 545-65.

CUTSHALL, E. R., WALSH, W. E. et BLAIR, P. A. (1993). Studies involving air reactivity of petroleum coke. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 555-562.

DANEK, V, PATARAK, O. et OSTVOLD, T. (1995). Surface tension of cryolite-based melts. Can. Met. Quat., 34, 2, 129.

DEWING, E. W. (1963-December). The reaction of sodium with nongraphitic carbon: Reactions occurring in the lining of aluminum reduction cells. Met. Trans. Soc. AIME, 227, 1328-1333.

DEWING, E. W. (1969-October). The solubility of aluminum carbide in cryolite melts, Trans. Met. Soc. AIME, 245, p.2118.

DEWING, E. W. (1972). Thermodynamics of the system NaF-AlF_3 – Part IV: The cryolite liquidus curve. Met. Trans., 3, 2699-2702.

DEWING, E. W. (1974). The chemistry of alumina reduction cell. Can. Met. Quat., 13, 607-618.

DEWING, E. W. (1978). Thermodynamics of the system $NaF-AlF_3$: Part V. Solid solution in cryolite. Met. Trans. B, 9B, 687-690.

DEWING, E. W. (1985-October). Model of halo-aluminate melts. Electrochem. Soc. Annual Meeting, Las Vegas, 262-274.

DEWING, E. W. (1986). Models of halo-aluminates melts. CALPHAD, p.262.

DEWING, E. W. (1986). Proceeding Electrochem. Soc., 86, 1, 262-274.

DEWING, E. W. (1989). The solubility of titanium diboride in aluminum. Met. Trans. A, 20A, 2185-2187.

DIONNE, M., L'ESPÉRANCE, G. et MIRTCHI, A. A. (1999) Wetting of a TiB_2 cardon composite material. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 389-394.

DIONNE, M., L'ESPÉRANCE, G. et BLAIS, C. (2000-November). TEM Characterisation : New Procedure for the Preparation of Thin Foil. Microscopy and Analysis, Issue 45, 11-12.

DORWARD, R. C. (1973-January). Reaction between aluminum and graphite in the presence of cryolite. Met. Trans., 4, 386-388.

DORWARD, R. C. (1990-January). Comments on the solubility of carbon in molten aluminum. Met. Trans. A, 21A, 255-263.

FAANESS, B. M., GRAN, SØLIE, M. et ØYE, H. A. (1989). Ramming paste related failures in cathode linings. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 633-640.

FERRAND, L. (1960). Histoire de la science et des techniques de l'aluminium et ses développements industriels. Édité par l'auteur, Largentière, Ardèche, France.

FINCH, N. J. (1972-October). The mutual solubilities of titanium and boron in pure aluminum. Met. Trans., 3, 2709-2712.

FLINN, D. R. (1981). Wear properties of electrodeposited titanium diboride coatings. Report of investigation 8537, Bureau of mines, U. S. department of the interior.

FOSTER, P. A. et FRANK, W. B. (1960). The structure of cryolite-alumina melts. J. Electrochem. Soc., 107, 12, 997-1001.

FRANKLIN, E. R. (1949). Trans. Faraday Soc., 45, p.668.

FRANKLIN, E. R. (1950-I). Acta Cryst., 3, p.107.

FRANKLIN, E. R. (1950-II). J. Chem. Phys., 44, p.573.

FRANKLIN, E. R. (1951-I). C. R. Aca. Sci. Paris, p.232.

FRANKLIN, E. R. (1951-II). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Acta Cryst., 4, p.253.

FRANKLIN, E. R. (1954). Proc. Roy. Soc. London, A209, p.196.

GARBARINO, R. M. et TONTI, R. T. (1993). Desulfurization and its effects on calcined coke properties. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 517-524.

GERASIMO, A. D. et BELYAEV, A. I. (1958). Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tsvet. Met., 5, p.50.

GERLACH, J., SCHMIDT, W. et SCHMIDT H. (1967). Erzmetall, 20, p.111.

GILBERT, B. et MANTERNE T. (1990). Reinvestigation of molten fluoraluminate raman spectra: The question of the existence of AlF_5 ions. Appl. Spectroscopy, 44,2, 299-304.

GRJOTHEIM, H., NAEUMANN, R. et ØYE, H. A. (1978). Formation of aluminum carbide in the presence of cryolite melts. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 233-242.

GRJOTHEIM, H. et WELCH, B. J. (1980)., Aluminium smelter technology. Aluminium-Verlag GMBH, Dusseldorf.

GRJOTHEIM, K., KROHN, C., MALINOVSKY, M., MATIASOVSKY, K. et THONSTAD, J. (1982). Aluminium electrolysis. Aluminium Verlag GmbH, 2nd edition, Düsseldorf.

GRJOTHEIM, K., KVANDE, H. et WELCH, B. J. (1986). Low-melting baths in aluminum electrolysis. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 417-424.

GRJOTHEIM, K. et WELCH, B. J. (1988) Aluminium Smelter Technology, 2ième édition, Aluminium-Verlag, Düsseldorf.

GRJOTHEIM, K., KVANDE, H., ZHUXIAN, Q. et JILAI, X. (1988). Aluminium electrolysis in a 100A laboratory cell with inert electrodes. Metall., 42, 587-589.

GUDBRANDSEN, H., STERTEN, A. et ØDEGARD, R. (1992) Cathodic dissolution of carbon in cryolitic melts. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 521-528.

HAUPIN, W. (1975). Cathode voltage loss in aluminium smelting cells. Light Metals Proceeding, New-York, NY, 339-350.

HAUPIN, W. E. (1995). Principles of aluminum electrolysis, Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 195-204.

HAYES, F. H. et LUKAS, H. L. (1991). The Al-B-Ti system. Journal of phase equilibria, 12, 5, 609-611.

HAYES. P. (1993). Process principles in minerals & materials production. Hayes publishing co., Brisbane, Australia.

HILDEBRANDT, R. D. et JONES, S. S. (1975). Electrode binder pyrolysis and coke bond microstructure. Light Metals proceeding, New-York, NY, 325-338.

HOOLEY, J. G. et HOUGH, P. T. (1978). Intercalation properties of the carbon cathode of aluminum reduction cells. Carbon, 16, 221-223.

HOUSTON, G. J., WELCH, B. J. et YOUNG, D. L. (1980). Degradation process in carbon cathodes used in aluminum smelting. Eight Australian Chemical Engineering Conference Proceeding, Melbourne, August 24-27, 124-128.

HOUSTON, G. J., WELCH, B. J. et YOUNG, D. J. (1981). Uptake of electrochemically generated forms of sodium by various carbons. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 529-540.

HUNI, J.-P. (1995). Future orientations in potlining. CDT-CRDA Alcan, Jonquière, Canada.

International committee for characterization and terminology of carbon (1982). First publication of 30 tentative definitions. Carbon, 20, 5, 445-449.

JAMES, B. J., WELCH, B. J., HYLAND, M. M., METSON, J. B. et MORRISON, C. D. (1995-February). Interfacial process and the performance of cathode linings in aluminum smelters. JOM, 22-25.

JANZ, G. J. (1967). Molten salt Handbook. Academic Press, New-York, p.588.

JOHNSON, R. L. (1995-June). Titanium diboride, Am. Ceram. Soc. Bul., 74, 6, 158.

KALUZHSKY, N. A. et NIKITIN, V. Ya. (1995). An investigation of the alkali and alkali-earth metals with the carbon-graphite materials. All-Union Aluminium and Magnesium, USSR.

KAZADI, J. B. et CUTSHALL, E. R. (1986). Influence of Al_4C_3 on results of bench scale carbon consumption experiments. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 477-482.

KELLER, R., BURGMAN, J. W., et SIDES, P. J. (1988). Electrochemical reactions in the Hall-Heroult cathode. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 629-634.

KISZA, A., KAZMIERCZAK, J., THONSTAD, J., EIDET, T., et HIVES, J. (1998). The kinetic and mechanism of the electrode reactions in aluminum electrolysis. Molten Salt Forum Proceeding, 5-6, 263-270.

KROHN, C., SØRLIE, M. et ØYE, H. A. (1982). Penetration of sodium and bath constituents into cathode carbon materials used in industrial cells. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 311-324.

KULPA, A. et TROCZYNSKI, T. (1996). Oxidation of TiB_2 powder under 900°C. J. Am. Ceram. Soc., 79, 2, 518-520.

KVANDE, H., ZHUXIAN, Q. KWANTSUNG, Y. et GRJOTHEIM. K. (1989). Penetration of bath into the cathode lining of aluminum reduction cells. Light Metals Proceeding, , Warrendale, PA, 169-174.

KVANDE, H. (1994-November). Bath chemistry and aluminum cell performance – facts, fictions, and doubts. JOM, 46, 11, 22-28.

LAVIGNE, L. et CASTONGUAY, L. (1993). Prediction of anode performance from calcined coke properties. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 569-578.

LIAO, XIAN-AN et LIU, YE-XIANG (1990). Some important performance of TiB_2 coated cathode carbon block. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 409-412.

LIU, Y., LIAO, X., TANG, F. et CHEN, Z. (1992). Observation on the operating of TiB_2-coated cathode reduction cells. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 427-429.

LIAO, X., NAAS, T. et ØYE, H. A. (1997). Enhanced sodium expension in carbon cathode materials due to the presence of alumina slurries. Aluminium, 73. 7/8, 528-531.

LIAO, X. A., HUANG, Y. Z., LIU, Y. X., CHEN, J. R. et ZHONG, S. H. (1998). Potline-scale application of TiB_2 coating in Hefei aluminium carbon plant. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 685-688.

LOSSIUS, L. P. et ØYE, H. A. (1993). Melt penetration and chemical reactions in carbon cathodes during aluminium electrolysis. II. Industrial cathodes. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 331-340.

MAIRE, J. et MERING, J. (1970). Chemistry and physics of carbon. 6, Edité par P. L. Walker et P. A. Thrower, New-York, p.125.

MANTEL, C. L. (1979). Carbon and graphite handbook. Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New-York.

Materials and Processes. Advanced materials boost manufacturing operations and processes. (1995-September). Metallurgia, 330.

MAZZA, B., BONFIGLIOLI, A., MILANO, F., GREGU, F. et SERRAVALLE, G. (1984). Process aspects in aluminium reduction cells with wettable cathodes. Aluminium, 60, 10. 664-667.

MAZZA, B., SERRAVALLE, G., FUMAGALLI, G. et BRUNELLA, F. (1987-May). Cathodic behavior of titanium diboride in aluminum electrolysis. J. Electrochem. Soc., 134, 5, 1187-1191.

MCMINN, C. J. (1992). A review of RHM cathode development. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 419-426.

MIKAHLEV, Y. et ØYE, H. A. (1996). Absorption of metallic sodium in carbon cathode materials. Carbon, 34, 1, 37-41.

MIRTCHI, A. (1993). Effect of microstructural characteristics of aggregates on carbon electrode properties. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 587-593.

MIRTCHI, A. A. (2000). Internal report and private communication. Alcan International Limited, Jonquiere, Quebec, Canada, unpublished research.

MITTAG, J., BERNHAUSSER, E. et FRIEDLI, H. (1992). Sodium, its influence on cathode life in theory and practice. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 789-794.

MIZUSHIMA, S. (1962). Proceeding of the fifth conference on carbon, 2, New-York, 439-447.

MROZ, C. (1993-June). Titanium Diboride. Am. Ceram. Soc. Bul., 72, 2, 120.

MROZ, C. (1995-June). Titanium diboride. Am. Ceram. Soc. Bul., 74, 6, 158-159.

NAMBIAR, K. R., SHARMA, O. N., SHARMA, P. N. et SINGH R. K.(1987). Study on used cathode linings of aluminum pots. Bull. Electrochem, 3, 1, 45-49.

NODA, T. et MATSUOKA H.(1961). Kogyo Kagazu Zasshi, 64, 1518-1523.

NUMATA, H. et BOCKRIS, J. O'M. (1984). Interactions of gases in molten salts: carbon dioxides and oxygen in cryolite alumina melts. Met. Trans. B, 15B, 39-46.

OBERLIN, A. et TERRIÈRE, G. (1975). Graphitization study of anthracite by high resolution electron microscopy . Carbon, 13, 367-376.

ØDEGARD, R. (1986). On the solubility and electrochemical behavior of aluminum and aluminum carbide in cryolitic melts. Ph.D. Thesis ,The University of Trondheim, Norway.

ØDEGARD, R., STERTEN, A. et THONSTAD, J. (1987). On the solubility of aluminum carbide in cryolite melts–influence on cell performance, Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 295-302.

ØDEGARD, R., STERTEN, A. et THONSTAD, J. (1988-June). On the solubility of aluminum in cryolithic melts. Met. Trans. B, 19b, 449-457.

OLSSON, M., KAHLMAN, L. et NYBERG, B. (1995-February). Abrasive wear of structural ceramics. American Ceramic Society Bulletin, 74, 2, 48-52.

PAWLEK, R. P. (1990). Cathodes wettable by molten aluminium. Aluminium, 66, 573-582.

PAWLEK, R. P. (1995). Recent developments of aluminium wettable cathodes for the primary aluminium industry part I. Aluminium, 71, 6-9.

PAWLEK, R. P. (1996). Recent developments of aluminium wettable cathodes for the primary aluminium industry part II. Aluminium, 72, 35-41.

PAWLEK, R. P. (2000). Aluminum wettable cathodes: An update. Aluminum Transactions, 3, 1, 139-146.

PEASE, C. (1922). The carbon atom. J. Am. Chem. Soc., 44, 1497.

PELTIER, G. R. et Stockman, G. E. (1989). Cathode preheat and startup temperatures and bottom block displacement. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 185-190.

PELTON, A. D. et BALE, C. W. (2000). Facilities for the Analysis of Chemical Thermodynamics (F*A*C*T). Software developed at CRCT, Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Quebec, Canada.

PETERSON, (1891). Z. Physik. Chem., 8, 601.

POIRIER, D. R. (1994). Transport phenomena in materials processing. TMS publication.

RAHMAN, M., WANG, C. C., CHEN, W. et AKBAR S. A. (1995). Electrical resistivity of titanium diboride and zirconium diboride. Communication of the American Ceramic Society, 78 5, 1380-1383.

RAJ, S. C. et SKYLLAS-KAZAKOS, M. (1993). Aluminium deposition and redissolution at TiB_2/C composite cathodes in cryolite based melts. Journal of Applied Electrochemistry, 23, 257-264.

RANSLEY, C. E. (1957). Brit. Pat. 784.695, British Aluminium Company.

RHEE, S. K. (1970). Wetting of ceramics by liquid aluminium. J. Am. Ceram. Soc., 53, 7, 386-389.

RICKARDS, W. B., YOUNG, P. A., KENIRY, J. T. et SHAW, P. (1983). Thermal bake-out of reduction cell cathodes – advantages and problem areas. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 857-866.

ROMOVACEK, G. R. et PLANTZ, P. E. (1985). The problem of secondary QI investigation. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 853-862.

SAGET, J. P., PLICHON, V. et BADOZ-LAMBLING, J. (1975). Électrochimie dans la cryolithe fondue – II: Oxydation électrochimique de l'aluminium dissous. Electrochemia Acta, 20, 825-830.

SCHREINER, H. et ØYE, H. A. (1995). Sodium expansion of cathode materials under pressure. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 463-470.

SHAMSILI, R. et ØYE, H. A. (1994). Melt penetration and chemical reactions in carbon cathodes during aluminium electrolysis. III. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 731-738.

SHENYANG, N. F., KVANDE, H. et ØYE, H. A. (1997). Penetration of sodium and molten bath into high pressure baked cathode blocks. Aluminium, 73, 4, 265-270.

SHERALYN, H. M., WERNER, K. F. et PERRUCHOU, R. C. (1993). A model for coke reactivity. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 525-531.

SKYBAKMOEN, E., ULVENSOEN, J. H. et NORD-VARHAUG, K. (1993). Laboratory studies of TiB_2-cathodes for use in the electrolysis of aluminium. Light Metals Processing and Applications proceeding, Québec, Canada, 165-176.

SKYBAKMOEN, E., SOLHEIM, A. et STERTEN, A. (1997). Alumina solubility in molten salt system of interest for aluminum electrolysis and related phase diagram data. Met. Trans. B, 28B, 81.

SOLHEIM, A. ROLSETH, S., SKYBAKMOEN, E., STOEN, L., STERTEN, A. et STORE, T. (1996). Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt system of interest for aluminum electrolysis. Met. Trans. B, 27B, 739.

SØRLIE, M. et ØYE, H. A. (1984-I). Chemical resistance of cathode carbon materials during electrolysis. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 1059-1070.

SØRLIE, M. et ØYE, H. A. (1984-II-February), Deterioration of carbon linings in aluminium reduction cells. Metallwissenschaft und Technik, 38, 2, 109-115.

SØRLIE, M et ØYE, H. A. (1989-I). Laboratory testing of carbon cathode materials at operation temperatures. Light Metals proceeding, Warrendale, PA, 625-632.

SØRLIE, M. et ØYE, H. A. (1989-II). Cathodes in Aluminum Electrolysis. Aluminum Verlag, 2ième édition., Düsseldorf, 94.

SØRLIE, M., GRAN, H. et ØYE, H. A. (1995). Property changes of cathodes lining materials during cell operation. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 497-506.

SUM, E. et SKYLLAS-KAZAKOS, M, (1988). The effect of electrolyte composition and temperature on aluminum dissolution in molten cryolite. Proceeding Electrochemistry conference, Sydney, 284-290.

TABEREAUX, A., BROWN, J., ELDRIDGE, I., MORGAN, W., STEWART, D., MCMINN, C., ALCORN, T., ROZELLE, V., THORSON, D., SPRENCHER, M., HULLETT, B., WARREN, C., JELTSCH, R., et BRONKHOST, C. (1998). The operational performance of 70 kA prebake cells retrofitted with TiB_2-G cathode elements. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 257-264.

TAKEYASU, S., FUKUDA, T., MAEDA, H., KUSAKABE, K. et MOROOKA, S. (1997). Synthesis of ultrafine titanium diboride particles by rapid carbothermal reduction in a particualte transport reactor. J. Mat. Sc., 32, 3933-3938.

TAMPIERI, A., LANDI, A. et BELLOSI, A. (1992). On the oxidation behavior of monolithic titanium diboride and alumina-TiB_2 and silicon nitride-TiB_2 composites. J. Therm. Anal., 38, 12, 2657-2668.

THONSTAD, J. (1965). Solubility of aluminum in cryolite melt. Can. J. Chem., 43, 3429.

THORPE, (1880). J. Chem. Soc., 37, 141, 327.

TUNER, N. R. (1995). Tracking the behavior of pitch at elevated temperature (a) vapour loss at sub–carbonisation temperature, (b) carbonisation tracked by carbon oxigen content, crystallite height (L_c) and d-spacing measurement. Light Metal Proceeding, Warrendale, PA, 573-582.

UTIGARD, T. A. (1993). An analysis of the effect of bath density variations on the behavior of Hall-Héroult cells, Can. Met. Quat., 32, 4, 327-333.

UTIGRAD, T. et TOGURI, J. M. (1985). Interfacial tension of aluminum in cryolite melts. Met. Trans. B, 16, p.333.

VADLA, J. J., QUANDT, H. C. et RICH, D. J. (1980-December). Sodium vapor test as method of quantifying the susceptibility of carbon lining materials to the action of sodium in a Hall cell. Metall, 34, 12, 1002-1005.

VAJNA, A. (1952). Bull. Soc. Français Elect. 2, 85-91.

VAN KREVELEN, D. W. (1962). Coal, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, Holland.

VETYUKOV, M. M. et NGUEN VAN BAN (1971). Alumina activity in ternary system Na_3AlF_6-AlF_3-Al_2O_3. The soviet journal of non-ferrous metals, UDC 669.712.1., 35-39.

WANG, L., TABEREAUX, A. T. et RICHARDS, N. E. (1994). The electrical conductivity of cryolite melts containing aluminum carbide. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 177-186.

WATSON, K. D. et TOGURI, J. M. (1991). The wetting of carbon/TiB_2 composite materials by liquids aluminium. Met. Trans. B, 22b, 617-621.

WENDT, H., BOHME, O., LEIDICH, F., SCHWARZ, V. et KHALIL, A. (1990). Salzschmelze-lektrolyse, Materialen und Material probleme. DECHEMA Monographien, 121, 35-59.

WENDT, H. (1992). TiB_2 – A material for coated cathodes for aluminium refining and for improved surfaces. Cathodic deposition testing, Dechema Monogr.,125, 399-411.

WILKENNING, S. (1973). Testing of the alkali sensitivity of carbon and graphite materials. Metall. 8, 787-792.

XUE, J. et ØYE, H. A. (1992). Sodium and bath penetration into TiB_2-carbon cathodes during laboratory aluminum electrolysis. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 773-778.

XUE, J. et ØYE, H. A. (1992-November). Investigating carbon/TiB_2 materials for aluminum reduction cathodes, JOM, 28-34.

XUE, J. et ØYE, H. A. (1993). Wetting of graphite and carbon/TiB_2 composites by liquid aluminum. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 631-637.

XUE, J. et ØYE, H. A. (1994). Al_4C_3 formation at the interface of Al-graphite and Al-carbon/TiB_2 composite. Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 211-218.

YOSHIDA, K. et DEWING, E. W. (1972-July). The apparent solubility of aluminum in cryolite melts. Met. Trans., 3, 1817-1821.

ZHANG, H, DE NORA, V. ET SEKHAR, J. A. (1994). Materials used in the Hall-Heroult cell for aluminum production. TMS publication, Warrendale, PA, 46-50.

ZHEMCHUZHINA, E. A. et BELYAEV, A. I. (1960). Fiz. Kim. Rasplav. Solei Shlakov, Nauk SSSR, Uralsk. Filial, Inst. Elektrokhim., Tr. Vses. Sovenshch., Sverdlovsk, 207-214.

ZHUXIAN, Q. (1988). Preparation of Al-Ti-B master alloys by thermal reduction and electrolysis of B_2O_3 and TiO_2 in cryolite-alumina melts. Aluminium, 64, 12, 1254-1257.

ZHUXIAN, Q., QINFENG, L., XUESEN, C., JING, W. et BING, L. (1992). TiB_2-coating on cathode carbon blocks in aluminium cells, Light Metals Proceeding, Warrendale, PA, 431-437.

ZHUXIAN, Q., YAXIN, Y., MINGHONG, M., QINGFENG, L. et, ZHENHAI, Y. (1997-September). Interfacial phenomena at boundaries of molten electrolyte-carbon electrode-liquid metal in aluminium electrolysis cell (part I). Trans. Non-ferrous Met. Soc. China, 7, 3, 127-131.

Annexe 1: Article concernant le développement d'une nouvelle méthode de préparation de lames minces pour le MET tel que publié dans l'édition de novembre 2000 de la revue "Microscopy and Analysis"

1. Title

TEM CHARACTERIZATION: NEW PROCEDURE FOR THE PREPARATION OF THIN FOILS

2. Page Banner

Thin Foil Preparation

3. Authors Names

Martin Dionne, Alcan Arvida Research and Development Centre, Jonquiere, Quebec, Canada

Carl Blais, Domfer Metal Powders Ltd, La Salle, Quebec, Canada

Gilles L'Espérance, Centre for Characterization and Microscopy of Materials, $(CM)^2$, Department of Physics and Materials Engineering, Ecole Polytechnique de Montreal, Quebec, Canada

4. Keywords

TEM, Preparation, Thin Foil,

5. Summary

Recently, many projects involving the characterization of brittle and ductile particulate as well as porous materials have been carried in our laboratory, $(CM)^2$. One of those projects was the complete TEM characterization of titanium diboride (TiB_2) particles, glassy oxides particles found in mill scale produced in the steel process as well as metal powders. Standard sample preparation techniques were tried, in vain, to obtain the desired thin foils. For example, ultramicrotomy and ion polishing was performed on the TiB_2 particles without success. Therefore, a new procedure was developed using hot pressing, drilling, mechanical profiling and ion polishing of a mixture made from the particulate material to be characterized combined with a conductive polymeric resin. This new procedure allows to obtain exploitable thin foils to do CTEM and STEM

imaging, energy dispersive x-ray spectrometry (EDS), electron energy loss spectrometry (EELS) as well as crystallographic analysis. Furthermore, this procedure avoids the use of a cryogenic stage to stabilize the particles under the highly energetic electron beam since particulate are mixed with a conductive bakelite.

6. Introduction

Recently, some of the research works carried out at $(CM)^2$ are related to the powder metallurgy industry [1, 2] and to the primary aluminum industry [3, 4]. Some aspects of those projects include characterization of micrometric and nanometric inclusions embedded in mill scale which is a complex mixture of iron oxides and a by-product of the steel industry. Characterization of nano-precipitates and dual phase inclusions is also carried out in different varieties of iron powders (Figure 1). Another example, related to the aluminum industry, is the complete characterization (crystallography, pore morphology, defects and inclusions) of titanium diboride (TiB_2) particles (Figure 2) which are relatively hard and relatively small (the particles mean diameter is about 15 μm.), anthracitic carbon cathode blocks, refractory bricks which may contain up to 20% of open pores and insulating materials (percent of open pores > 40%).

Considering the size of the features to be characterized, their chemical nature and the information needed, the only option available is the use of a transmission electron microscope (TEM). Since the materials to be characterized are in the form of relatively small and brittle particles, conventional preparation techniques such as mechanical thinning [5, 6, 7, 8], focused ion beam [9, 10, 11, 12], and ultramicrotomy [13, 14] are not appropriate for the present studies. A noteworthy and applicable procedure was proposed by [15]. However, this procedure is complex and time consuming since it implies electroplating.

This paper highlight the problems encountered with other preparation techniques while highlighting the solutions that were brought up by the new procedure. A full description

of this new procedure is presented as well as typical results obtained from the TEM characterization carried out on the resulting thin foils.

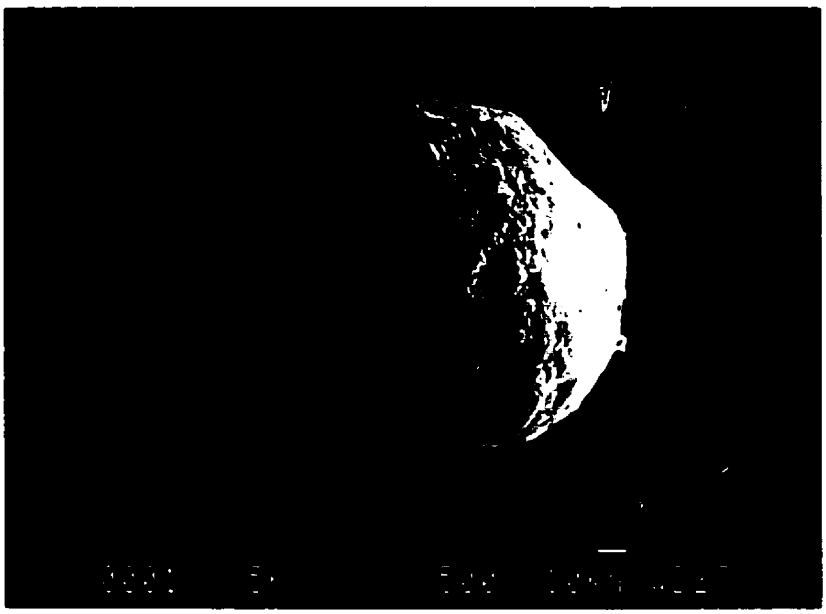


Figure 1 : Steel particle

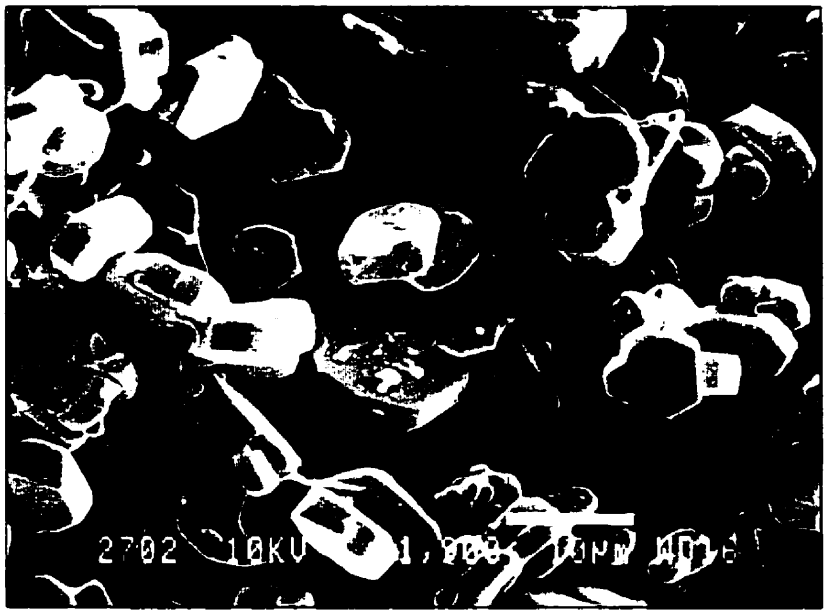


Figure 2 : TiB_2 particles

7. Problems encountered with other techniques

From our point of view, there are two standard valuable procedures that can be used to observe brittle or ductile powder materials in the TEM. One of them consists in spreading out some of the finest powder particles on a micro grid (copper, nickel or titanium grid) previously covered with a thin carbon film which offers support to the fine particles. This approach has been tried with the TiB_2 particles. One of the most difficult problem to overcome with this approach is to find a particle which is sufficiently thin to be permeable to the incident electron beam. When a thin particle is found, chances to keep the latter in the field of observation are rather low because the particle becomes negatively charged. As a consequence, it eventually is repelled by the incident electron beam (negatively charged). Moreover, there is constant bend contours movement caused by the heat buildup in the particle. One way to cope with the heat buildup was the use of a cryogenic sample holder with all the problems that it brings (holder has to be heated and vacuumed for at least 12 hours prior to utilization, it is susceptible to condensation problem and its use is not convenient for multiple samples observations). Finally, the same kind of problems can be anticipated for the observation of mill scale which is a complex mixture of non conductive iron oxides.

Ultramicrotomy was the second preparation technique tested in the case of the brittle TiB_2 particles. The challenge with the use of ultramicrotomy is to cut a TiB_2 particle over its entire length. This challenge was never overcome due to the brittleness of the material. Indeed, the pressure exerted by the diamond knife broke the 10 μm TiB_2 particles in small pieces. The final result was disastrous because the only observable pieces were about 1 μm or less and, like the technique presented previously, the particles were very unstable under the electron beam.

Another bothersome problem has been encountered with porous materials (for example: carbon cathode blocks (18% open pores), refractories (5-15% open pores) and insulating bricks (up to 60% of open pores) when prepared by the ion etching technique. Hence, as

the center of the disk reaches the appropriate thickness for TEM observations (≈50 to 400nm), it suddenly collapses due to the poor structural integrity caused by the presence of pores.

Therefore, a new sample preparation technique had to be developed to circumvent all these problems and allow TEM observations and characterization of these materials.

8. Description of the new procedure

The procedure developed is similar to the mechanical thinning procedure which involves drilling, grinding, mechanical profiling and ion polishing. The key of this new procedure lies in the first and innovative step which consists in hot pressing of the sample in the presence of a conductive phenolic resin. The following presents a step by step description of the procedure:

8.1. Hot pressing

The first step consists of mixing the powder to be characterized with a conductive phenolic resin (commonly known as conductive bakelite). The volumetric proportion of powder and resin should be around 40% and 60% respectively. If the powder proportion is too high, the end result will be a lack of cohesion and the thin sample will break apart. On the other end, if the powder content is too low; the chances of obtaining a particle in the thin area will decrease accordingly. The mixture is then placed in the pressure chamber of a hot pressing apparatus of the type used to prepare sample for metallographic observations. The chamber is then closed, pressure is risen to 3000psi and the heater is switched on. When the temperature reaches 250°F (120°C), the chamber is cooled down and the sample is removed. The end result should be a bakelite cylinder of 31,75mm (1¼") in diameter and 3,2mm to 6,4mm (⅛" to ¼") in height.

8.2. Drilling

The next step consists of drilling a small cylinder of 3mm (5/64") in diameter by 6,4mm (¼") in height from the initial bakelite cylinder obtained at the previous step.

8.3. Thinning down

The small cylinder can be cut into 3 to 4 slices with a stainless steel wire micro saw. The goal is to thin down each slice, on both sides, with a disc grinder until the thickness of each slice reach approximately 70μm. Figure 3 show the end result of the 3 steps previously described.

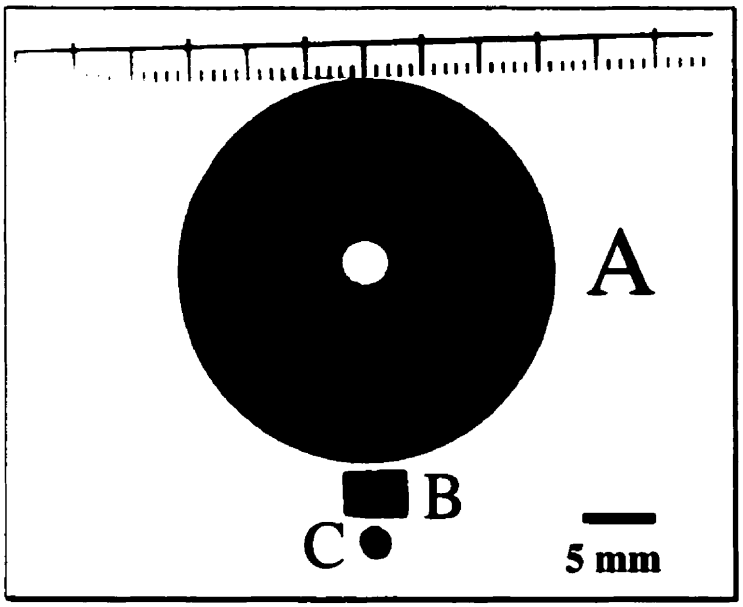


Figure 3 : Results obtained from the first 3 steps A:initial bakelite cylinder, B: drilled bakelite cylinder, C: sample after thin down

8.4. Microprofiling

At this stage, the sample must be manipulated with care because it is fragile and it could easily be thorn apart. The goal of microprofiling is to create dimples on each side of the 70μm thick disc. This operation can be performed using a standard dimpler apparatus. Each side of the disc is dimpled with two different polishing wheels covered with a

polishing cloth. Microprofiling is carried out by using two different wheel sizes; for the present work, a 25,4mm (1") diameter wheel was used on one side while the other side was dimpled with a 17,5mm (11/16") diameter wheel. Hence, approximately 20μm of matter need to be removed at the center of one side using the 25,4mm wheel with the 4μm diamond solution while approximately 35μm of matter is removed at the center of the other side by using the 17,5mm wheel along with the 1μm diamond solution. Thus, the remaining thickness, at the center of the disc, should be around 15μm..

8.5. Ion beam thinning (PIPS)

The last step of the procedure is ion beam thinning of the sample. This procedure involves polishing of the sample by Argon ions. The ultimate objective is to obtain a very small hole at the center of the thin foil. The operating parameters of the ion polishing apparatus were: 3rpm, 4.5kV, a beam angle of 4° and a gun current of about 15μA.

9. Typical observations and analysis

Figure 4 shows a typical inclusion found in mill scale. The latter is composed of Si, Al, Ca and O (see corresponding X-rays analysis). Hence, the new procedure allowed TEM observations and analysis of this phase (diffraction, EDS and (P)EELS). Figure 5 shows a TiB_2 particles used as a wetting agent for the carbon cathode that may possibly be used in the Hall-Héroult cells and the corresponding diffraction pattern obtained from two different orientations of this particle according to the incident electron beam allowing determination of crystallographic orientation. These particles present internal pores (whiter spots) which were not seen during SEM observations. Figure 6 shows an annular dark field scanning transmission electron micrograh (ADF-STEM) of a porous (15% to 18% open porosity) anthracite based cathode after electrolysis in a cryolitic bath (Hall-Héroult process) and the corresponding electron energy-loss spectrum (EELS technique). The new procedure allowed to fabricate thin foils from this porous and

brittle material to investigate the possible sodium intercalation between the carbon crystallites. Comparison between the energy-loss fine structure of initial and used cathode may allow to characterize the interactions between carbon and sodium which is responsible for the chemically induced dimensional changes of this material in the Hall-Héroult cells.

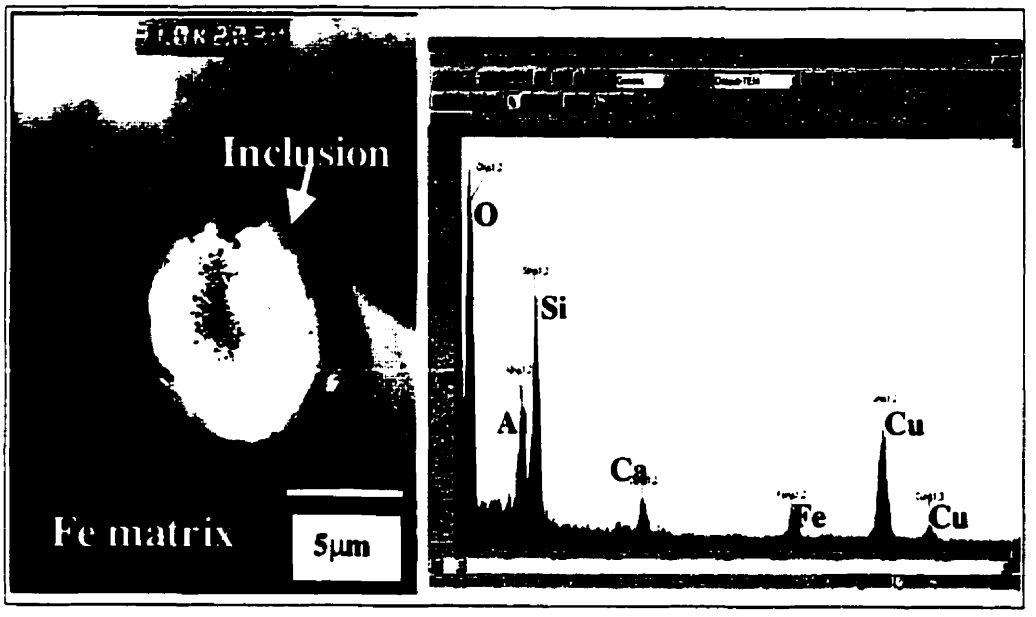


Figure 4 : CTEM of an inclusion embedded in mill scale and the corresponding x-ray spectrum of the inclusion

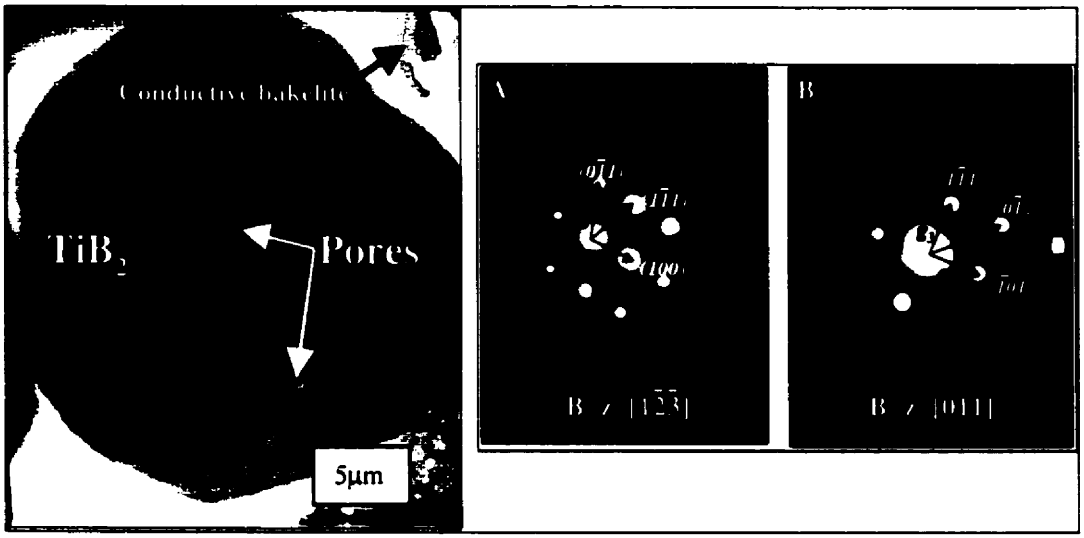


Figure 5 : CTEM micrograph of a TiB2 particle. White areas are internal pores and the corresponding diffraction patterns showing two different zone axis obtained from the particle

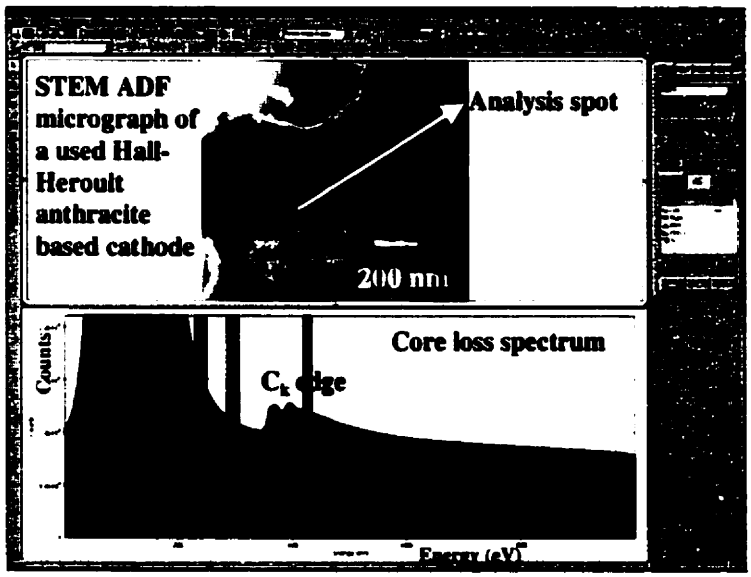


Figure 6 : STEM annular dark field micrograph of an anthracite based cathode after electrolysis

10. Conclusions

The originality of this new procedure lies in the hot pressing of a mixture which contains the particles to characterize and a conductive bakelite. This new procedure allowed to:

- *obtain exploitable thin foils from brittle particulate materials;*
- *stabilize the particles under electron beam by increasing the overall electrical conductivity of the thin foil. As a consequence, heat buildup is avoided and the use of a cryogenic stage is no longer required;*
- *strengthen a porous material, thus avoiding the center of thin foils to collapse during ion polishing.*

Finally, this procedure can also be applied to fragile and ductile particulate materials (ceramics, oxide and metal powder), porous materials, refractory insulating bricks and polymers.

11. References

1 C. BLAIS et Al. Characterization of 25-75nm phases found at the periphery of multiphase inclusions: techniques comparison and selection. Journal of Microscopy, 189, pt 3, 249-262, 1998.

2 C. BLAIS et Al. Développement de méthodes pour la caractérisation d'inclusions. M.Sc. thesis, École Polytechnique de Montréal, Canada, 1996.

3 M. DIONNE et Al. Extracting 3D information from SEM and TEM images : approches and applications in the physical sciences. Microscopy and Microanalysis proceeding, 592, 1996.

4 M. DIONNE & Al. Microscopic Characterization of TiB_2-carbon Material Composite. Raw Materials and Composite Characterization. Ph. D. thesis, unpublished research, École Polytechnique de Montréal, Canada, 2000.

5 L. A. GIANNUZZI & al. Techniques for the production of thin foils from the interfacial regions of iron-zinc couples. Materials characterization, 30, 55-60, 1993.

6 YULI LIN & Al. Cross-sectionnal TEM sample preparation technique and its application for electrogalvanized coatings on steel sheets. TMS publication, Surface modification technologies VI, 392-399, 1993.

7 R. E. FLUTIE. TEM/STEM sample preparation for the investigation of solid state structures: applications to electronic devices and computer components. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 62, 105-112, 1996.

8 ZOUNG YOUNG-AN & Al. Ball cratering: a sample preparation technique for transmission electron microscopy. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 68, Chapter 9, 375-78, 1983.

9 M. W. PHANEUF & Al. Focused ion beam sample preparation of non-semiconductor materials. Mat. Res. Soc. Symp. 480, 39-48, 1997.

10 A. J. LESLIE & Al. TEM sample preparation using FIB: Practical problems and artifacts. ISTFA 21st Int. Symp. For testing and failure analysis, 353-362, 1995.

11 T. T. SHENG & Al. FIB precision TEM sample preparation using carbon replica. Proceedings of 6th IPFA, 92-96, 1997.

12 M. H. BERGER & A. R. BUNSELL. Thin foil preparation of small diameter ceramic or glass fibers for observation by transmission electron microscopy. J. Mat. Sc. Letters, 12, 825-28, 1993.

13 G. MCMAHON & T. MALLIS. Ultramicrotomy of nanocrystalline materials. Microsc. Res. Tech., 31, 267-274, 1995.

14 A. MALCHÈRE & E. GAFFET. TEM thin foils of mechanically alloyed powders prepared by ultramicrotomy. Proc. Int. Conf. Electron Microscopy – ICEM, 1994.

15 T. F. KELLY & Al. Preparation of thin-foil TEM specimens from submillimeter particulate. Mat. Res. Soc. Symp., 115, 205-210, 1995.

12. Authors Details

MARTIN DIONNE, Alcan Arvida Research and Development Centre, Box 1250, Jonquiere, Quebec, Canada, G7S 4K8, Tel. :418-699-6585, Fax : 418-699-6378, email : Martin.Dionne@Alcan.com

CARL BLAIS, Domfer Metal Powders Ltd, 6090 Newman Blvd, La Salle, Quebec, Canada, H8N 2S3, Tel. :514-365-8254, email : Carl.Blais@mail.polymtl.ca

GILLES L'ESPÉRANCE, Centre for Characterization and Microscopy of Materials, $(CM)^2$, Department of Physics and Materials Engineering, Ecole Polytechnique de Montreal, Box 6079, station Centre-ville, Quebec, Canada, H3C 3A9, Tel. :514-340-4788, Fax : 514-340-4468, email : Gilles.Lesperance@polymtl.ca

Annexe 2: Document exploratoire portant sur la comparaison des différentes techniques de caractérisation applicables au cas du Na dans le C

Les Structures fines (ELNES) appliquées à la détection du Na intercalé dans le C

Examen général de synthèse

Document remis à

Jean-Paul Baïlon, président et professeur Ph.D. à l'École Polytechnique de Montréal
et à
Gilles L'Espérance, co-directeur et professeur Ph.D. à l'École Polytechnique de Montréal

Par

Martin Dionne, étudiant Ph.D.

Département de génie physique et de génie des matériaux

École Polytechnique de Montréal

Février 1999

Table des matières

1. Introduction **259**

2. La problématique **260**

2.1. Effet du sodium sur les matériaux carbonés 260

3. Intercalation du Na dans les matériaux carbonés **262**

3.1. Intercalation des structures en couche 262

3.2. Formation de composé lamellaire dans le graphite 266

3.3. Formation d'un composé sodium-graphite 268

4. Le (P)EELS **270**

4.1. Les principes de base du (P)EELS 271

4.1.1. Les collisions élastiques [86EGE p.129] 271

4.1.2. Les collisions inélastiques [86EGE p.140] 272

4.1.3. Plasmons [86EGE p.151, 86JOY p.249] 273

4.2. Instrumentation [86EGE p.27, 92EGE] 274

4.3. Aspect du spectre EELS [86JOY p.251, 92DIS] 276

4.4. Les structures fines [86EGE p.215] 277

4.4.1. Applications générales des structures fines 279

5. Détection du Na dans le carbone : les résultats préliminaires **283**

5.1. Spectrométrie des rayons X *284*

5.2. Diffractomètre *288*

5.3. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) *293*

5.4. (P)EELS : les structures fines *298*

6. Conclusions **303**

Références **305**

1. Introduction

C'est en 1886, année où Hall et Héroult déposèrent leur brevet respectif aux États-Unis et en Europe, que l'industrie de l'aluminium a pris son envol industriel. À l'époque, et encore aujourd'hui, l'utilisation de la cryolithe (Na_3AlF_6) comme solvant de l'alumine (Al_2O_3) constituait une des originalités du procédé Hall-Héroult. Cependant, l'emploi d'un sel fluoré capable de dissoudre un des oxydes les plus stables thermodynamiquement, entraînera beaucoup de complications. De plus, le métal produit, provenant d'un oxyde très stable, sera donc très réactif avec son environnement. Ainsi, le bain cryolithique et l'aluminium seront très agressifs envers les matériaux qui se retrouveront sur leur chemin. C'est pourquoi les matériaux carbonés feront rapidement leur apparition comme matériaux de prédilection concernant le revêtement des cellules d'électrolyse.

Comparativement aux autres matériaux capables de résister à l'environnement des cuves Hall-Héroult, le carbone présente une bonne conductibilité électrique (graphite) [95SOR, 75HAU], une bonne résistance aux chocs thermiques [75HAU] et une bonne stabilité chimique face au bain et à l'aluminium [95SOR] (mentionnons que l'Al ne mouille pas le carbone). Cependant, cette inertie chimique n'est pas parfaite car, c'est un fait reconnu, l'aluminium réagit avec le carbone pour former du carbure (Al_4C_3) qui est à son tour dissout par le bain; ce mécanisme est connu sous le nom d'érosion chimique des blocs cathodiques [86ODE, 87ODE]. S'ajoute à l'érosion chimique, le gonflement sodique qui est responsable du gonflement et de la fissuration des blocs cathodiques [89KVA, 87NAM, 80HOU, 97NAI, 82KRO, 84SOR, 84aSOR].

Ainsi, dans ce document, nous allons justement nous intéresser à l'interaction sodium – carbone. Plus particulièrement, à l'intercalation et à la localisation du sodium dans le réseau cristallin de carbone. Pour ce faire, nous allons poser la problématique; c'est-à-dire discuter de l'effet du sodium sur le carbone et souligner l'intérêt des présents travaux. Afin de donner du sérieux et de bonnes bases à ce travail, nous allons discuter

des techniques de caractérisation employées par différents chercheurs lors de travaux similaires et nous en donnerons les principales conclusions. Par la suite, nous présenterons des résultats préliminaires obtenus par spectrométrie des rayons X (MEB et MET), diffraction des rayons X, XPS et au (P)EELS.

2. La problématique

Dans la présente section, nous allons discuter des principaux problèmes rencontrés par l'industrie de l'aluminium concernant l'emploi d'un électrolyte dont la teneur en sodium est relativement élevée. Ainsi, nous concentrerons notre discussion sur l'interaction sodium-cathode qui limite, en partie, la vie d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium.

2.1. Effet du sodium sur les matériaux carbonés

À titre indicatif, la figure 1 montre un schéma simplifié d'une cuve d'électrolyse où l'on peut voir la position de l'anode, de la cathode, du bain et de l'aluminium. Une des caractéristiques du procédé Hall-Héroult est l'emploi d'anode sacrificielle (composée de coke de pétrole calciné au four à arc électrique et de brai de goudron), au sens où l'on accepte que l'anode participe à la réaction de formation de l'aluminium liquide via la réaction globale suivante :

$$\boxed{2Al_2O_{3(cryolithe)} + 3C_{(anode)} \xrightarrow{E^{\circ}=-1.2V@970^{\circ}C} 4Al_{(liquide)} + 3CO_{2(gas)}}$$

Équation 1

Par conséquent, la vie d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium n'est pas régie par la durée de vie des anodes actuelles (ceci ne sera peut-être pas toujours le cas, car plusieurs compagnies et centres de recherches consacrent beaucoup d'efforts afin de développer des anodes inertes). En fait, la durée de vie d'une cellule est plutôt fonction de l'état des murs et de la cathode. L'état des murs ainsi que de la cathode est fonction du départ et de l'opération de la cuve [82CLE]. Mentionnons que la durée de vie moyenne d'une cellule d'électrolyse est actuellement d'environ 2500 jours [95ALL].

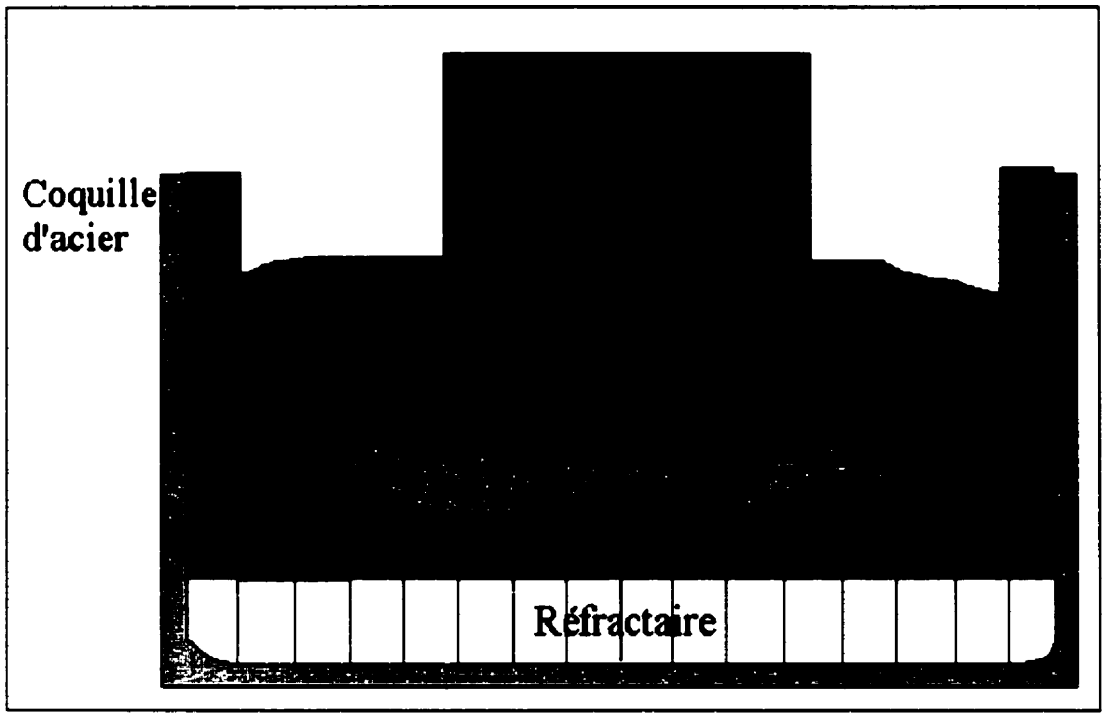


Figure 1 : Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium

Étant donné qu'on désire une cathode la plus inerte possible face à l'aluminium et au bain, des matières carbonées de meilleure qualité seront utilisées pour son élaboration (donc un coût de production plus élevé comparativement aux anodes). En général, un mélange d'agrégats d'anthracite, de graphite et de brai de goudron sera utilisé.

Plusieurs facteurs et phénomènes peuvent être responsables, en partie, de la fermeture d'une cuve. Parmi ces phénomènes, nous retrouvons le changement de dimension du bloc cathodique attribuable à l'intercalation du Na dans le réseau cristallin du carbone. Ce phénomène est communément appelé gonflement sodique. Le fait que la cathode et les murs changent de dimension, au départ de la cuve, entraîne des contraintes supplémentaires qui occasionnent la fissuration et l'écaillage des blocs cathodiques.
Plusieurs travaux ont été faits afin de mesurer et comparer la sensibilité au gonflement sodique de différents matériaux carbonés [voir document 1 section 2.6.2 p.45]. Cependant, la majorité des auteurs spéculent et se perdent en conjectures en tentant

d'expliquer le phénomène de l'intercalation du Na dans le C. Pour minimiser le gonflement sodique, il faut donc développer de nouveaux matériaux limitant la pénétration et la diffusion du sodium. Pour cela, il est nécessaire d'étudier la localisation du sodium dans le carbone, afin de mieux lutter contre ce phénomène d'intercalation.

3. Intercalation du Na dans les matériaux carbonés

Dans cette section, nous proposons d'exposer les principaux travaux et d'en extraire les résultats importants qui permettront de forger nos connaissances concernant les mécanismes de pénétration, diffusion et intercalation du sodium dans les matériaux carbonés.

3.1. Intercalation des structures en couche

Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium sont généralement graphitisables, c'est-à-dire que les cristallites qui composent ce matériau peuvent s'aligner et croître sous l'effet de la chaleur (généralement pour une température de l'ordre de 2500 °C). Comme nous pouvons le constater en regardant la figure 2, les cristallites, de hauteur moyenne Lc, sont composées d'un empilement de feuillets plus ou moins parallèles, dans lesquels on retrouve des atomes de carbone agencés en hexagone dans le plan des feuillets. De plus, dans le plan des feuillets, les atomes de carbone sont liés entres eux par des liaisons covalentes de forte intensité. Sachant que les atomes de carbone sont hybridés sp^2, ils formeront ainsi 3 liaisons σ et une liaison π lorsque les orbitales p se recouvrent, comme le montre la figure 3. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals causées par la délocalisation des électrons, donnant naissance à des régions de plus forte densité d'état (zone plus négative). Il y donc présence de dipôles + et – qui sont caractéristiques des liaisons de faible intensité, en l'occurrence, les liaisons de Van der Waals.

Selon [79HOO], le sodium doit d'abord diffuser à la périphérie des cristallites comme le montre la figure 4. La force motrice qui pousse le sodium à pénétrer dans les espaces entre les feuillets est l'échange électronique entre le cation Na^+ et les liaisons π provenant du recouvrement des orbitales p des atomes de carbone. Il est généralement reconnu qu'un niveau de Fermi élevé des électrons délocalisés (dans notre cas : orbitale p – liaison π) limite la pénétration et l'intercalation du Na^+. Par exemple, le graphite possède un niveau de Fermi plus élevé que le coke de pétrole; par conséquent, ce dernier sera davantage intercalé par le sodium. Par contre, le graphite est un meilleur conducteur que le coke en raison de son énergie de Fermi élevée qui peut recouvrir une partie de la bande de conduction. En conséquence, les cations Na^+ diffusent entre les plans basaltiques. L'insertion d'un cation Na^+ provoque une distorsion du réseau cristallin dans le voisinage du cation en insertion (figure 5 : région A). Ceci provoque l'apparition de contraintes de compression qui tendent à freiner la diffusion du sodium vers les espaces entre les plans basaltiques. Par conséquent, il doit s'établir un équilibre dynamique entre ces deux forces régissant la pénétration du sodium. Avec le temps et la polarisation de l'électrode de carbone, le sodium pénètre entre les feuillets et augmente l'espace entre les plans basaltiques; ceci se traduit par une augmentation du volume de la cathode. Il s'agit du gonflement sodique (figure 5 : région B).

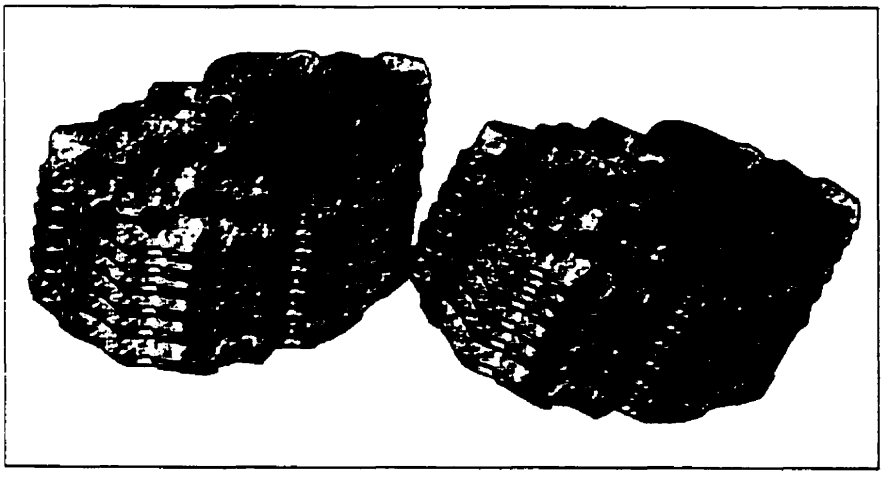


Figure 2 : Schéma des cristallites de hauteur Lc présentes dans le carbone graphitisable

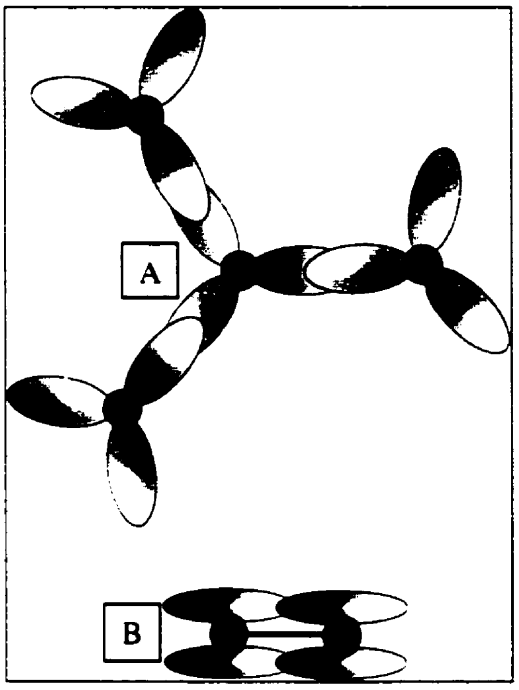


Figure 3 : A : liaisons σ; B : liaison π entre les orbitales p

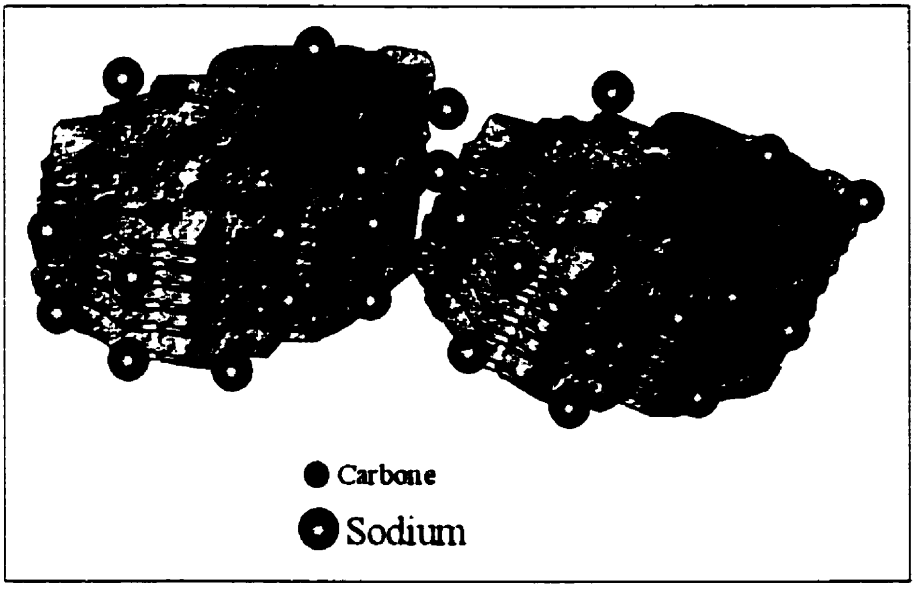


Figure 4 : Diffusion du sodium à la surface des cristallites

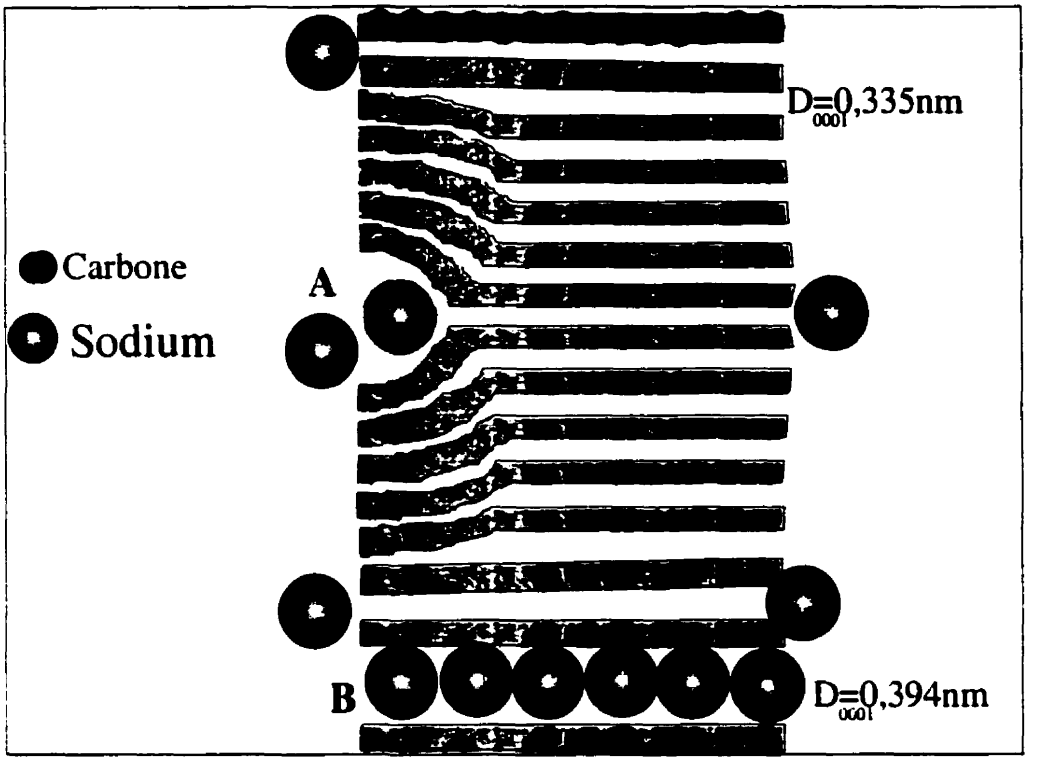


Figure 5 : Diffusion du Na entre les plans basaltiques du carbone. A : insertion, distorsion du réseau cristallin et contraintes de compression; B : intercalation complète du Na responsable du gonflement sodique.

De plus, ce mécanisme permet d'expliquer, entres autres, la fissuration et l'écaillage des blocs cathodiques. En effet, si l'on considère chaque pénétration périphérique comme étant la naissance d'une microfissure, alors l'analyse des forces montre qu'il y aura une tension agissant perpendiculairement aux plans basaltiques à la tête de la microfissure. Si la tension à la tête de la microfissure atteint la valeur critique de la résistance du matériau, il y aura propagation catastrophique de la fissure parallèlement au plan basaltique.

3.2. Formation de composé lamellaire dans le graphite

La présence de liaisons de Van der Waals de faible intensité, entre les feuillets ou lamelles de carbone, permettrait l'intercalation et la formation d'un composé lamellaire entre le carbone et certaines espèces intercalées [79BRA]. Ces composés lamellaires sont classés par stage. Le schéma de la figure 6 permet de visualiser et définir ces stages. Comme nous pouvons le constater, le numéro associé au stage représente le nombre de lamelles de carbone séparant chaque composé lamellaire. Par exemple, un composé stage 1 indique une alternance périodique entre une lamelle de composé et une lamelle de carbone, alors qu'un composé stage 5 indique qu'une lamelle de composé est séparée par cinq lamelles de carbone. Ces stages ont été mis en évidence en faisant réagir du potassium ou du rubidium avec du graphite [54RÜD]. La technique de caractérisation utilisée afin de mettre en évidence ces composés lamellaires consistait à soumettre les différents échantillons au diffractomètre à rayons X et d'extraire l'intensité nette du pic provenant de la réflexion 0002. En supposant que le graphite est un matériau polycristallin dans lequel les cristallites ont approximativement un axe c commun, il est donc possible de positionner l'échantillon de façon à ce que les plans basaltiques soient parallèles aux rayons X incidents. Ceci permet d'obtenir un cliché semblable à celui qu'on obtiendrait en analysant un monocristal ayant l'axe c comme axe de rotation. Ainsi, s'il y a intercalation, la texture uniaxiale de l'échantillon est conservée et il est possible d'indexer sans ambiguïté les réflexions de la famille {0001}.

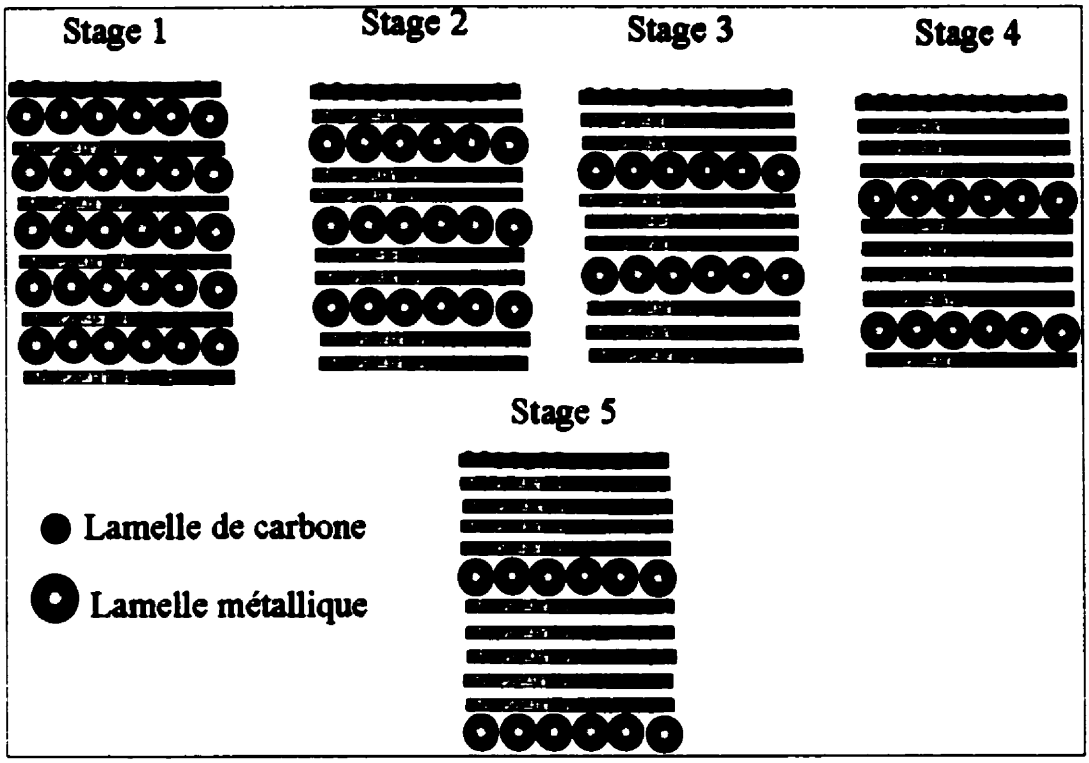


Figure 6 : Composés lamellaires de stage 1 à 5

3.3. Formation d'un composé sodium-graphite

L'existence de composés sodium-graphite alimente toujours la polémique entre les différents chercheurs du milieu des matériaux carbonés. Certains auteurs [59ASH, 26FRE, 29FRE, 55HER, 32SCH, 54RÜD] ont rapporté n'avoir obtenu aucun succès dans l'élaboration de composés Na-C. L'explication, selon d'autres auteurs [51MCD, 55HEN], réside dans la stabilité thermodynamique de tels composés qui seraient, selon eux, moins stables que les composés généralement reconnus comme C_8K, $C_{16}Co$, $C_{32}Ti$, $C_{16}Cu$, $C_{24}Fe$, $C_{16}Zn$ et $C_{16}Mn$ [79BRA].

Par contre, d'autres travaux rapportent la formation d'un composé métastable impliquant le Na et le C [54ASH, 59ASH]. La principale technique de caractérisation utilisée afin de mettre en évidence ce composé est la diffraction des rayons X qui indique les changements cristallographiques; plus précisément, la variation des distances interplanaires (dans notre cas, la distance entre les plans basaltiques {0001}). La technique consiste à faire réagir, dans une boîte à gant contenant une atmosphère d'hélium (O_2 < 10 p.p.m.), le graphite et le sodium à une température de 400 °C pendant environ 5 heures. Par la suite, le mélange est scellé dans une ampoule de verre dont les parois sont assez minces (3 µm) pour être considérées transparentes aux rayons X du CuKα. Dans ce cas, la diffraction des rayons X a été appuyée par des mesures de la susceptibilité magnétique, qui est directement reliée à la structure de bande électronique, et par la mesure de la dilatation (gonflement sodique). Ces deux techniques viennent renforcer les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Ainsi, les résultats comparatifs obtenus par diffraction des rayons X, sur du graphite de haute pureté et sur du graphite ayant été mis en contact avec du Na, montrent clairement la disparition du pic 0002 qui est caractéristique du graphite. Généralement, un faible pourcentage de graphite est nécessaire pour générer ce pic. Il ressort donc que, dans ce cas, le graphite a totalement réagi avec le sodium. De plus, l'auteur rapporte l'apparition de nouveaux pics, généralement situés près des pics qui ont disparu après le contact avec

le Na; ces nouveaux pics seraient imputables au nouveau composé C-Na. Quant à la structure cristallographique du graphite, il semble que les paramètres de l'hexagone n'aient pas changé car les pics (10-10), (11-20), (20-20) et (12-30), tous associés à l'axe a de l'hexagone, sont toujours présents dans le cliché. Cependant, les pics associés à l'axe c ont été modifiés; ceci permet de supposer que la distance entre les feuillets de graphite a changé (distance interplanaire). Selon l'auteur, il semble clair qu'il y a eu intercalation du sodium et formation d'un composé lamellaire. Toujours selon les calculs du présent auteur, il ressort que le composé serait de stage 8 comme l'illustre la figure 7. Sachant que la distance entre les plans basaltiques du graphite est de 3,35 Å et que le rayon atomique du Na est de 1,86 Å, il est raisonnable de supposer que l'intercalation du Na procure une augmentation de la distance interplanaire de l'ordre 1,15 Å, pour donner une distance de 4,5 Å; ceci correspond à une augmentation de 5 % par rapport au carbone graphitique.

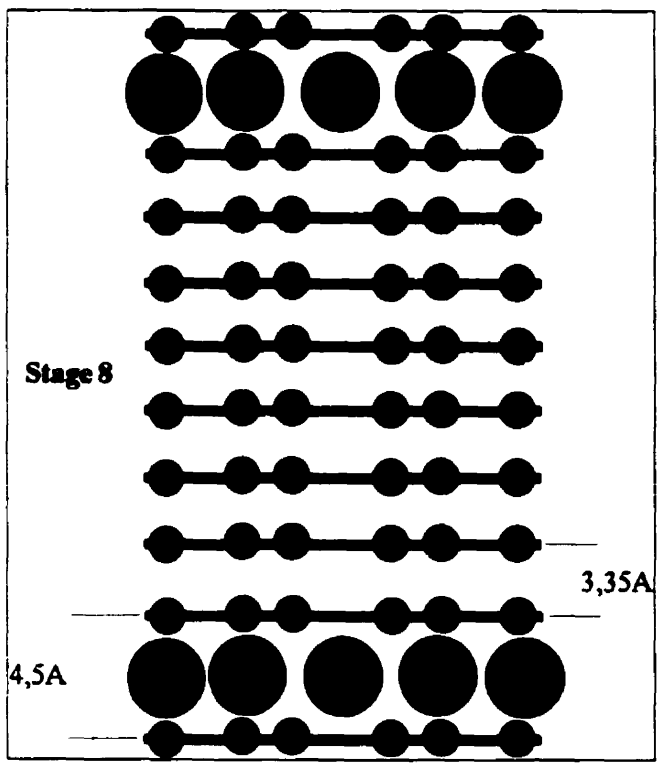


Figure 7 : Composé lamellaire C-Na de stage 8

Les essais de susceptibilité magnétique ont confirmé, sans doute possible, que la structure électronique du graphite est modifiée lors de l'interaction C-Na. En effet, le graphite présente une susceptibilité magnétique de $-3{,}65 \times 10^{-6}$ unités c.g.s g^{-1}, comparativement à $2{,}85 \times 10^{-6}$ unités c.g.s g^{-1} pour un mélange physique C-Na et $0{,}4 \times 10^{-6}$ unités c.g.s g^{-1} pour le mélange C-Na ayant réagi à haute température.

Quant à la nature chimique du composé, son identification soulève toujours la polémique entre les différents auteurs. Selon [59ASH], la quantification à partir de la diffraction des rayons X l'amène à supposer que la composition du composé lamellaire est située entre $C_{53}Na$ et $C_{66}Na$. Par contre, selon [70PFL], il semble, après des essais similaires à l'auteur précédent, que la composition serait située entre $C_{10}Na$ et $C_{14}Na$. De plus, selon les travaux de [63DEW], il semble que le sodium forme une solution solide désordonnée et non des composés lamellaires. Par conséquent, le sodium diffuserait dans le carbone avec un coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-5} $cm^2 * s^{-1}$ [63DEW].

4. Le (P)EELS[1]

Comme nous pouvons le constater, la nature du composé est, présentement, toujours incertaine. C'est pourquoi nous proposons d'évaluer la technique de caractérisation appelée (P)EELS (Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy), car cette puissante technique de nanoanalyse n'a vraisemblablement jamais été utilisée pour ce problème. En effet, les résultats concernant l'intercalation du Na dans le carbone semblent avoir été pratiquement tous obtenus par la diffraction des rayons X (diffractomètre). Cette technique offre des possibilités limitées, sinon nulles, quant à l'identification des sites occupés par le Na (coordination atomique), le taux d'occupation des sites, la nature des liaisons, la structure de bande, la densité d'état électronique, la longueur et l'angle des liaisons ainsi que sur la valence des atomes. Le (P)EELS via les structures fines offre ces possibilités jusqu'à maintenant inexploitées.

---

[1] Dans la section 4, les informations sont extraites des volumes suivants : [86EGE], [86JOY] et [92TMS]. Ce dernier volume contient une série de 10 articles se rapportant à l'utilisation du (P)EELS.

4.1. Les principes de base du (P)EELS

La technique EELS est employée depuis une cinquantaine d'année (Hillier et Baker 1944) comme outil de caractérisation des propriétés physiques des solides. Comparativement à l'analyse par spectrométrie des rayons X, le EELS permet d'obtenir une meilleure résolution spatiale ainsi qu'un seuil de détection élémentaire inférieur [86JOY p.249]. Par contre, cette technique demande une bonne connaissance de la physique du solide, de l'optique électronique ainsi qu'une maîtrise de la microscopie en transmission.

Au canon d'un microscope en transmission, les électrons sont accélérés par une différence de potentiel de l'ordre de 300 keV (certains microscopes peuvent générer jusqu'à 10 MeV [86EGE]); ceci permet aux électrons de traverser la matière sans y être complètement décélérés. Cependant, quand les électrons entrent dans la matière, ils subissent différentes interactions, principalement causées par le champ électrostatique coulombien des atomes constituant le solide. Soumis à cette force coulombienne, certains électrons entrent en collision, c'est-à-dire que la direction de leur momentum change et, dans la plupart des cas, ils perdent une quantité d'énergie appréciable. Cette énergie est transmise à la matière composant l'échantillon. Le phénomène de collision est divisé en deux principales catégories; soit les collisions élastiques et inélastiques.

4.1.1. Les collisions élastiques [86EGE p.129]

Les collisions élastiques sont essentiellement caractérisées par des interactions de Coulomb avec le noyau de l'atome composant la matière de l'échantillon. Chaque noyau représente une concentration élevée de charges; par conséquent, le champ est très intense à proximité du noyau. C'est pourquoi les électrons incidents qui s'approchent d'un noyau entrent dans ce champ (force) et sont fortement déviés (fort angle de déviation ⇔ déviation de Rutherford). Ainsi, si la déviation est supérieure à 90°, les électrons peuvent ressortir de la matière par la même surface par laquelle ils sont entrés. Il s'agit alors d'électrons rétrodiffusés.

La majorité des électrons passent assez loin du noyau, où le champ coulombien est moins intense ($F \propto 1/d^2$). De plus, les électrons entourant l'atome forment un écran partiel. Par conséquent, la majorité des électrons incidents seront déviés selon des angles relativement petits; soit de 10-100 mrad dans le cas d'un faisceau électronique de 100 keV. Dans un gaz ou un solide amorphe, chaque interaction électron-atome peut être considérée comme un événement. Cependant, dans un solide cristallin, la nature ondulatoire des électrons incidents ne peut être ignorée et il en résulte de l'interférence entre les électrons déviés; ceci modifie la distribution d'intensité des électrons déviés, de façon à maximiser l'intensité pour des angles qui sont caractéristiques de la distance interatomique. C'est alors que survient un type de collision élastique appelée diffraction.

4.1.2. Les collisions inélastiques [86EGE p.140]

Un autre type de collision, dite inélastique, survient lors de l'interaction entre un électron incident et les électrons entourant le noyau atomique. Le processus des collisions inélastiques peut être modélisé par le saut (excitation) d'un électron vers une orbite de Bohr de niveau quantique plus élevé (énergie plus élevée). Ainsi, en considérant un électron incident qui interagit avec une couche électronique interne dont l'énergie est de quelques centaines d'eV plus faible que l'énergie de Fermi (niveau au-dessus duquel on retrouve des orbitales électroniques inoccupées), il peut y avoir transition si et seulement si l'électron acquiert une énergie plus grande que son énergie de liaison. Sachant que l'énergie totale du système est toujours conservée à chaque collision, l'électron incident perd un montant d'énergie égal à l'énergie transmise à l'électron lié à l'atome et il est dévié d'environ 10 mrad à 100 keV. En conséquence, l'atome est laissé dans un état d'excitation élevé (état ionisé). C'est pourquoi, il se désexcitera rapidement lorsqu'un électron d'énergie de liaison plus faible subira une transition pour combler le site vacant. Le surplus d'énergie est libéré comme radiation électromagnétique (rayons X) ou sous forme d'électrons Auger selon le rendement de fluorescence. De plus, si un électron de valence acquiert assez d'énergie pour effectuer un saut quantique dans la bande de conduction ou voire même dans le vide associé au

solide; cet électron, s'il possède assez d'énergie, pourra émerger de la surface du solide et être émis comme électron secondaire.

4.1.3. Plasmons [86EGE p.151, 86JOY p.249]

Une alternative au mode d'excitation électronique simple réside dans l'interaction entre les électrons de valence et les électrons incidents impliquant plusieurs atomes du solide. Cet effet collectif est connu sous le nom de résonance plasmique, c'est-à-dire l'oscillation collective des électrons de valence. L'analogie populaire utilisée pour visualiser les plasmons est une pierre (électron incident d'énergie donnée) qui tombe dans l'eau (gaz électronique) induisant une oscillation qui se propage dans l'eau. Dans le cas des plasmons, l'onde prend la forme longitudinale (comme une onde sonique) et son atténuation est attribuable aux collisions avec le réseau cristallin.

Selon la théorie quantique, l'excitation ou l'onde peut être associée à la création d'une pseudoparticule, soit le plasmon, dont l'énergie est donnée à l'équation 1 suivante :

$$\boxed{E_p = \frac{h}{2\pi}\omega_p}$$

Équation 2

Dans cette équation, h est la constante de Planck et ωp est la fréquence d'oscillation du plasmon, en radian/seconde, qui est proportionnelle à la racine carrée de la densité d'état (densité des électrons de valence/m^3) tel que donnée à l'équation 2 suivante :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n * e^2}{\varepsilon_o m_o}}$$

où

$n : nb.électrons / m^3$

$e : 1{,}602x10^{-19} C$

$\varepsilon : 8{,}854x10^{-12} Fm^{-1}$

$m_o = 9{,}110x10^{-31} kg$

Équation 3

Pour la majorité des solides, la valeur de l'énergie Ep se situe entre 5 et 30 eV. De plus, Ep est généralement supérieure à l'énergie des électrons de valence (c'est-à-dire bande de conduction). Par conséquent, la vie d'un plasmon est très courte et, dans le processus de désexcitation, l'énergie est dissipée sous forme de chaleur via des transitions interbandes. Soulignons que le phénomène de création des plasmons est prépondérant dans les matériaux où les électrons se comportent comme des particules libres (cas des métaux alcalins) et que dans d'autres cas, ils sont pratiquement inexistants (cas des gaz rares). Ainsi, la plupart des matériaux se situent entre ces deux extrémités.

4.2. Instrumentation [86EGE p.27, 92EGE]

En fait, contrairement à l'étude des émissions électroniques et photoniques (exemples : Auger et spectrométrie des rayons X), l'étude des plasmons constitue une observation directe du phénomène de l'excitation des électrons d'un matériau, caractérisée par un électron incident perdant un montant discret d'énergie associé à cette excitation. Par conséquent, les informations recherchées se retrouvent dans le faisceau électronique transmis. Pour ce faire, les électrons transmis sont dirigés vers un spectromètre de haute résolution permettant de séparer ces électrons selon leur énergie respective. La figure 8 montre le schéma du spectromètre. Comme on peut le constater, le faisceau électronique incident traverse l'échantillon où il subit différentes interactions. Étant donné que nous nous intéressons aux plasmons, donc aux collisions inélastiques de faibles angles, un diaphragme d'entrée, ayant un diamètre approprié, permet seulement aux électrons ayant

été déviés d'au plus 20 mrad d'entrer dans le spectromètre. Par la suite, ces électrons entrent dans un prisme magnétique où ils sont déviés selon leur énergie. À la sortie du prisme, les électrons traversent un champ magnétique, induit par le système d'amplification, qui augmente la déflexion des électrons induite, en première instance, par le prisme magnétique. Enfin, ces électrons sont projetés sur 1024 photodiodes dont la résolution est préalablement sélectionnée (0,1 eV à 4 eV par canal). Mentionnons que ces photodiodes sont refroidies par de l'eau qui circule dans le système d'échange de chaleur.

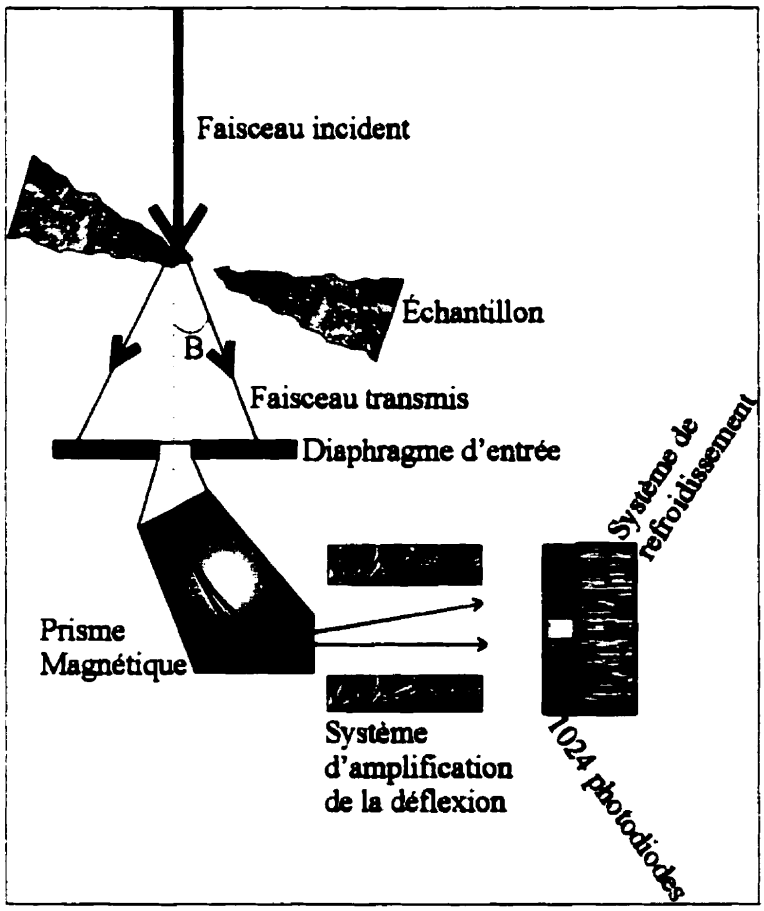


Figure 8 : Schéma du spectromètre EELS

4.3. Aspect du spectre EELS [86JOY p.251, 92DIS]

Lorsque les électrons frappent les photodiodes, ils sont absorbés et convertis en impulsions électriques qui sont à leur tour amplifiées. À chaque photodiode (il y en a 1024) correspond une valeur énergétique fixée par l'opérateur (0,1 à 0,4 eV). Ainsi, les électrons les moins énergétiques (Eé = Eo - Einteraction(s)) seront davantage déviés que les électrons qui n'ont perdu aucune énergie (Eo = 300 keV). Par conséquent, dans le spectre EELS, nous retrouvons toujours le pic des pertes nulles qui correspond aux électrons qui ont traversé la matière sans perdre d'énergie, c'est-à-dire qui n'ont subi aucune interaction avec la matière. Tout dépendant du type d'interactions, le spectre peut être divisé en deux régions distinctes; soit les pertes faibles (plasmons) et les pertes élevées (discontinuités d'ionisation). C'est en regardant de plus près les discontinuités d'ionisation qu'on découvre les structures fines qui nous intéressent particulièrement dans le cadre des présents travaux. La figure 9 montre le schéma d'un spectre EELS.

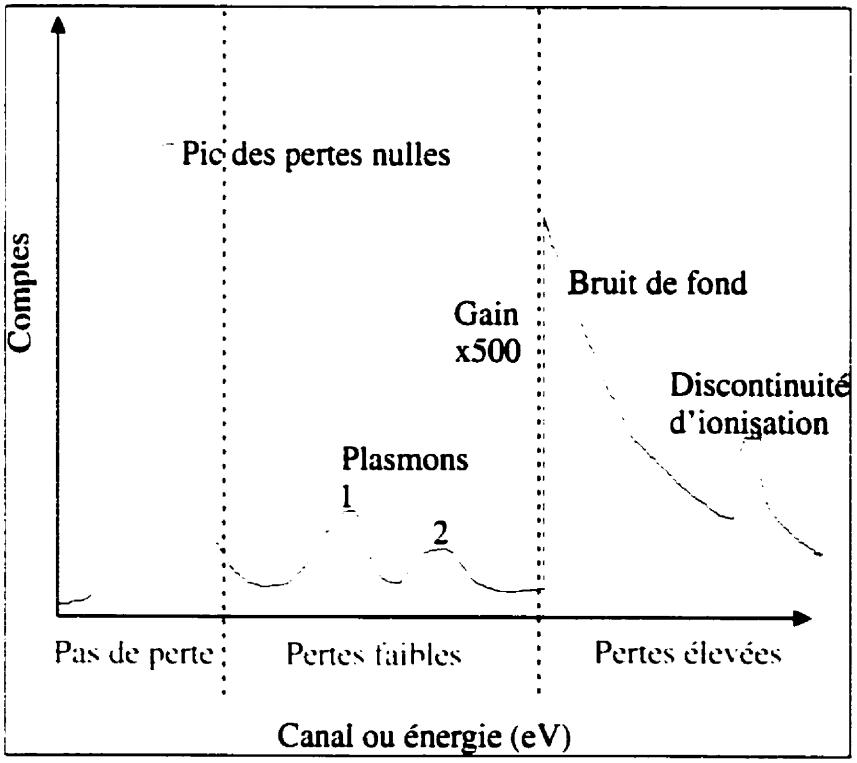


Figure 9 : Schéma d'un spectre EELS

4.4. Les structures fines [86EGE p.215]

De façon générale, les structures fines apparaissent dans les premiers 50 eV suivant la discontinuité d'ionisation, comme l'indique la figure 10. Les structures fines peuvent être divisées en deux classes : les oscillations de plus forte intensité, appelées ELNES (Electron Loss Near-Edge Structure), se retrouvent généralement dans les premiers 30 eV suivant la discontinuité, alors que les EXELFS (Extended X-ray Edge energy Loss Fine Structure), d'intensité moindre, se retrouvent à des énergies supérieures à 30 eV. Mentionnons qu'il est possible d'observer des discontinuités de part et d'autre de la discontinuité d'ionisation, appelées "white lines", qui sont causés par les atomes. Comme l'indique l'équation 3, la variation de l'intensité, ou la contribution de l'ionisation simple (cas d'une lame très mince) d'une couche profonde (J^1k) sur le spectre EELS, est fonction de la section efficace. Par conséquent, dans le cas des structures fines, l'intensité (J^1k) est visible dans le spectre EELS comme des pics suivants la discontinuité principale (donc à des énergies relativement plus élevées). Cette intensité (J^1k) représente la densité d'état au-dessus du niveau de Fermi. Ainsi, la densité d'état est localisée à un site atomique particulier; il peut donc y avoir une différence appréciable concernant la densité d'état d'un site atomique à l'autre à cause du nombre de coordination différent (exemple : tétraédriques et octaédriques). La figure 11 [86EGE p.217 fig.3.48] témoigne de ce phénomène. Il est possible d'y observer la variation de la densité d'état locale dans le cas du composé Be_2C. En effet, le Be occupe les sites tétraédriques alors que le C occupe les sites octaédriques.

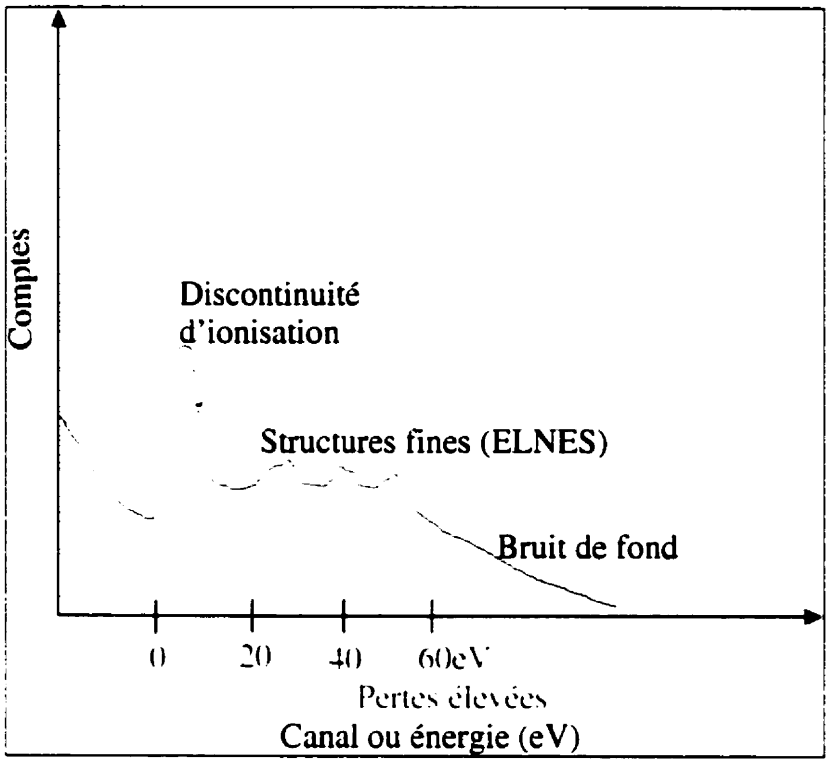


Figure 10 : Aspect du spectre EELS-ELNES

$$J^{k}(\beta,E) \cong NI_{t}(\beta)\frac{d\sigma}{dE}$$

Équation 4 :Intensité des discontinuités d'ionisation. β :demi-angle de collection, E : énergie des électrons incidents, N : nombre d'atomes, It(β) : intensité transmise par le diaphragme et σ : section efficace.

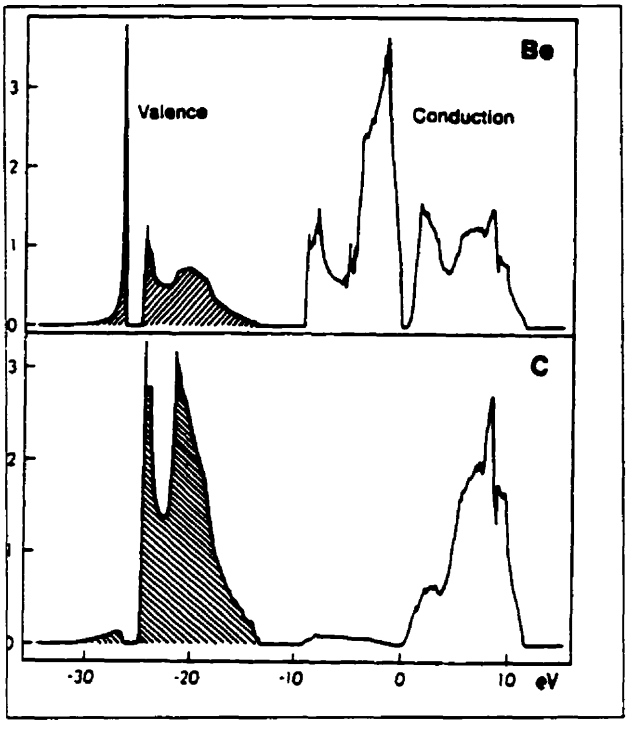


Figure 11 : Variation de la densité d'état locale pour le composé Be_2C [86EGE p.217]

4.4.1. Applications générales des structures fines

Les structures fines sont en fait des empreintes caractéristiques du matériau étudié. Elles peuvent donner une multitude d'informations concernant la configuration électronique et atomique en passant par la quantification élémentaire d'un composé. Dans cette section, nous proposons de couvrir ces applications des plus intéressantes.

4.4.1.1. Détermination de la coordination atomique

Une application consiste à comparer les discontinuités obtenues sur un composé de référence dont on connaît la structure atomique (donc le nombre de coordination de chaque atome composant la structure atomique) aux discontinuités obtenues sur un échantillon inconnu. On obtient donc de l'information sur l'environnement local d'un atome [92DIS, 89BER, 91MAR, 91DIO, 96YAN, 95SCH, 96BRU]. La figure 12 [86EGE p.346] compare les discontinuités du Mg, de l'Al et du Si dans différents composés, où le Mg et l'Al occupent les sites octaédriques dans l'olivine et le spinelle

respectivement, alors que le Mg, l'Al et le Si occupent les sites tétraédriques dans le spinelle, l'orthoclase et l'olivine respectivement.

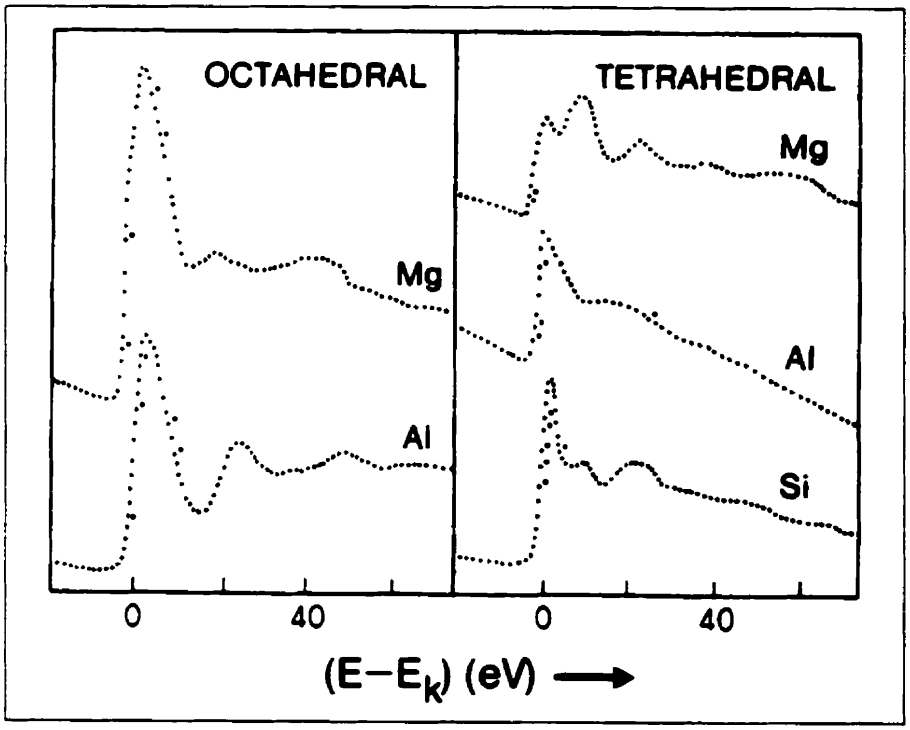


Figure 12 : Aspect des discontinuités d'ionisation et structures fines influencées par le nombre de coordination [86EGE p.346]

4.4.1.2. Types de liaisons

De plus, dans certains composés (exemples : graphite et matières organiques), il est possible de mettre en évidence les transitions électroniques des électrons 1s aux états π et σ. De plus, dans le cas du graphite, il est possible de mettre en évidence les liaisons π qui se produisent entre les orbitales p (hybridation sp^2); un pic associé à ces liaisons est visible sur le spectre EELS à une énergie de 2885 eV. Il est aussi possible de calculer les distances interatomiques à une précision de 0,005 nm [92DIS, 91BRO, 91DIO].

4.4.1.3. Taux d'occupation des sites atomiques

L'utilisation des ELNES permet aussi de déterminer le taux d'occupation des différents sites atomiques. Il suffit de procéder à l'acquisition EELS de deux composés dont ont connaît la structure atomique. L'attention est portée sur un élément commun aux deux composés et dont la coordination est différente. Par la suite, il suffit d'acquérir le spectre du composé inconnu, d'extraire l'intensité nette sous les pics ELNES et de la comparer aux intensités des références connues (rapport des intensités). Avec cette technique, il est possible de déterminer la proportion des liaisons π dans le carbone [92DIS, 88BER].

4.4.1.4. Longueurs et angles des liaisons

Il est aussi possible de déterminer la longueur des liaisons ainsi que l'angle entre ces dernières. En effet, des petites distorsions dans le spectre ELNES peuvent généralement être reliées à un certain degré de distorsion des liaisons par rapport à un matériau de coordination parfaite (longueur et angle des liaisons). La figure 13 [92BRY] montre les ELNES du Ti($L_{2,3}$) provenant de différents composés choisis de façon à ce que la symétrie (donc la distorsion) sur le Ti augmente. On peut remarquer que plus la distorsion augmente, plus les pics ELNES s'élargissent et se dédoublent.

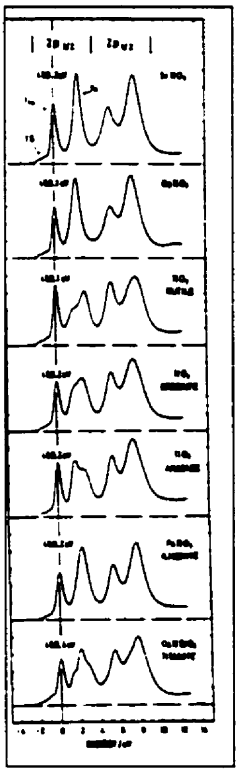


Figure 13 : Différentes ELNES du $TiL_{2,3}$ en fonction d'une distorsion croissante

4.4.1.5. Détermination de la valence

Les ELNES sont sensibles à la valence de l'atome excité. Cette sensibilité peut être observée de deux façons différentes mais dépendantes l'une de l'autre. Premièrement, la modification de la valence d'un atome situé au centre d'un agglomérat polyatomique entraîne nécessairement la modification de la configuration des électrons de valence et peut donc changer l'occupation de l'orbitale moléculaire la plus basse. Sur le spectre EELS, ceci se traduit par un changement de position des ELNES. Ce phénomène est appelé dérive chimique de la discontinuité (de l'expression anglophone : "chemical shift of the edge"). Deuxièmement, le changement de valence d'un atome excité peut simplement entraîner une modification de la distribution de l'intensité des ELNES. Comme dans les autres cas présentés, il est nécessaire de posséder des spectres EELS de références connues [92DIS, 89WAL, 90TAN].

4.4.1.6. Structure de bande

La dépendance des ELNES et de la structure de bande est un phénomène bien connu. Ce phénomène est remarquable pour les métaux de transition de la série 4d (tels que : Ti,V, Cr, Fe, Co, Ni et le Cu). En effet, dans les métaux de transition, il y a généralement une densité élevée d'inoccupation des orbitaux d au niveau de Fermi. Par conséquent, les spectres EELS présentent généralement des discontinuités avec des lignes blanches ("white lines") dont l'intensité est appréciable. Cette "white line" se trouve généralement juste avant la discontinuité d'ionisation principale et est causée par la transition des électrons 2p vers les orbitaux d externes. Ainsi, l'intensité de cette "white line" est proportionnelle au nombre de paires électrons-trous dans les orbitaux d. Ainsi, plus l'orbitale 3d est naturellement remplie, moins il y aura de transition électronique de 2p à 3d. Ceci se traduira par une "white line" de plus faible intensité à mesure que Z croîtra. La méthode consiste donc à relier l'intensité de la "white line" pour un métal de transition pur au nombre d'électrons-trous dans l'orbital d et de comparer le spectre ELNES de ce métal de transition se retrouvant dans un composé donné [92DIS].

5. Détection du Na dans le carbone : les résultats préliminaires

Comme nous en avons discuté jusqu'à maintenant, il est généralement reconnu que le sodium s'intercale dans les matières carbonées pour provoquer le gonflement sodique. Dans le cadre de la présente thèse, une partie de la recherche a été, et est toujours, consacrée à la localisation des éléments du bain cryolithique dans la cathode composite TiB_2-carbone (TCC), dont la figure 14 montre l'aspect général de la microstructure ainsi que la carte des rayons X correspondante après un essai d'électrolyse de 48 heures. Dans l'étude de la localisation spatiale des éléments constitutifs du bain, s'inscrit la localisation du sodium. Outre la présence de bain (donc de Na) dans les pores ouverts du TCC, ce dernier devrait se retrouver, en principe, aussi dans le carbone. Dans cette section, nous allons présenter quelques résultats préliminaires obtenus jusqu'à maintenant avec différentes techniques de caractérisation (spectrométrie des rayons X, diffractomètre, XPS et (P)EELS).

Figure 14 : TCC après 48 heures d'électrolyse. Notez la présence d'une couche d'aluminium en surface ainsi que la présence de bain électrolytique dans les pores

5.1. Spectrométrie des rayons X

Un échantillon de TCC, après 48 heures d'électrolyse, a été poli jusqu'au diamant 1 µm. Par la suite, cet échantillon a été inséré dans le MEB et nous avons procédé à l'acquisition de trois spectres des rayons X, dans des agrégats d'anthracite ayant une taille de l'ordre du millimètre, afin de s'assurer que le volume d'interaction est contenu dans l'agrégat. La figure 15 nous montre les spectres des rayons X obtenus ainsi que les résultats des analyses quantitatives sans standard effectuées sur trois agrégats d'anthracite différents. Comme nous pouvons le constater, la présence des éléments Al, Ca, F et O confirme la présence de bain dans les macropores et les micropores de l'anthracite, tel que montré à la figure 16. Quant à la présence d'oxygène en quantité

relativement élevée, il y deux sources possibles. La première source, et la plus abondante, est la présence de carbonate $Na_2CO_3*H_2O$, qui s'est formé dans l'anthracite entre l'air (O_2) présent s'infiltrant dans le TCC et le Na dissous dans le C (voir figure 17). Par la suite, le carbonate s'hydrate avec l'humidité de l'air une fois l'échantillon refroidi. La seconde source est attribuable à la présence de cendres (SiO_2 et Al_2O_3) présentes dans le brai et l'anthracite. Enfin, la présence de S est caractéristique des matières carbonées et des résidus de pétrole (brai).

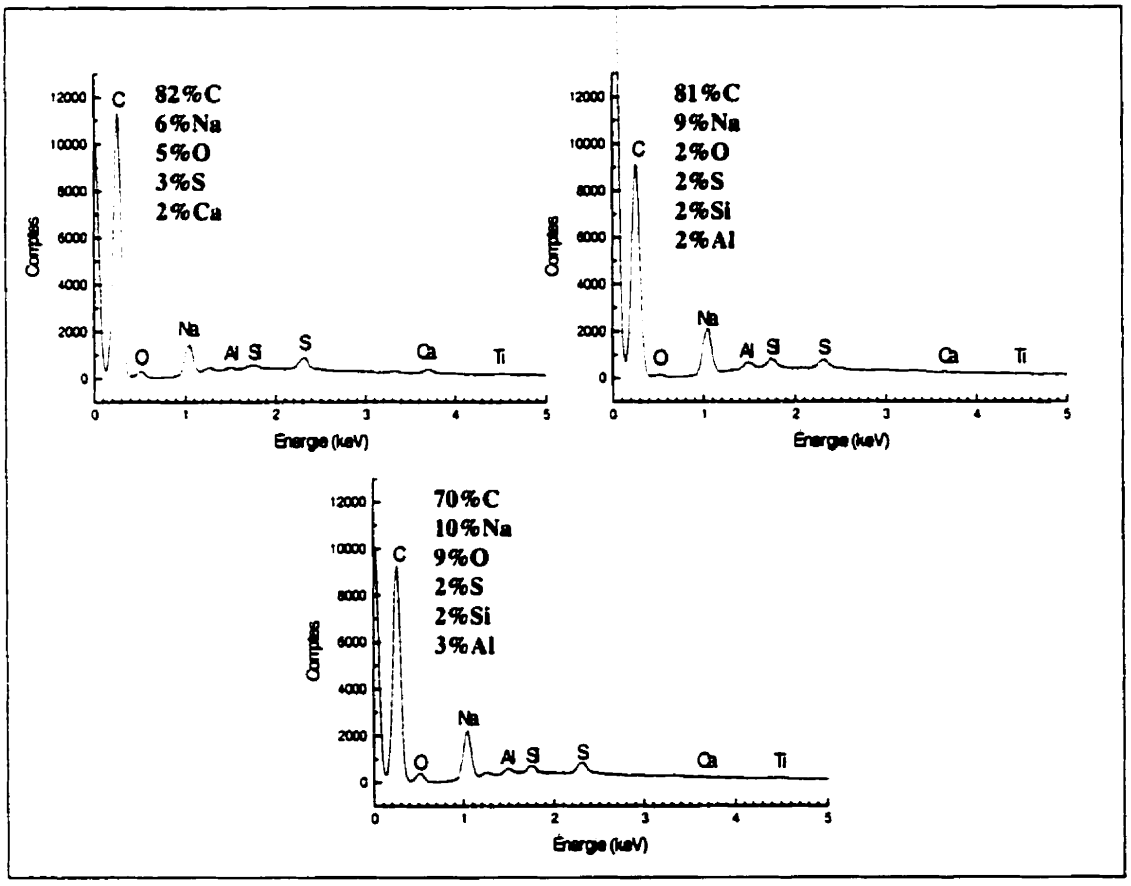


Figure 15 : Spectres des rayons X et résultats des analyses quantitatives. Conditions : 10 kV, fenêtre ouverte, T.P. 3, D.T. 39 mm, i = 1x10^{-9} A, t = 100 s

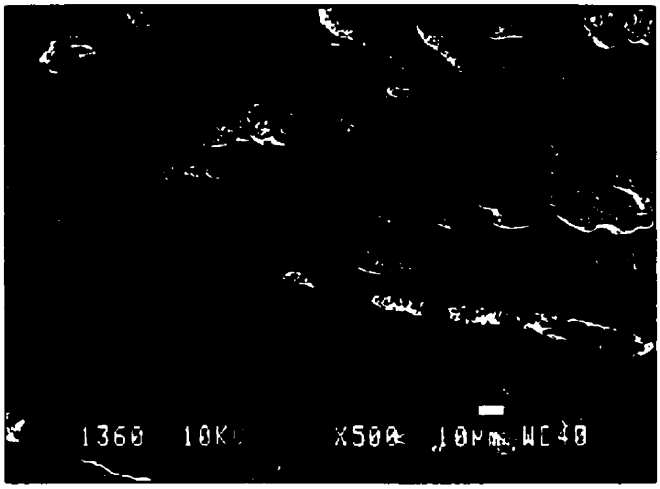


Figure 16 : Présence de bain dans un pore ouvert de l'agrégat d'anthracite

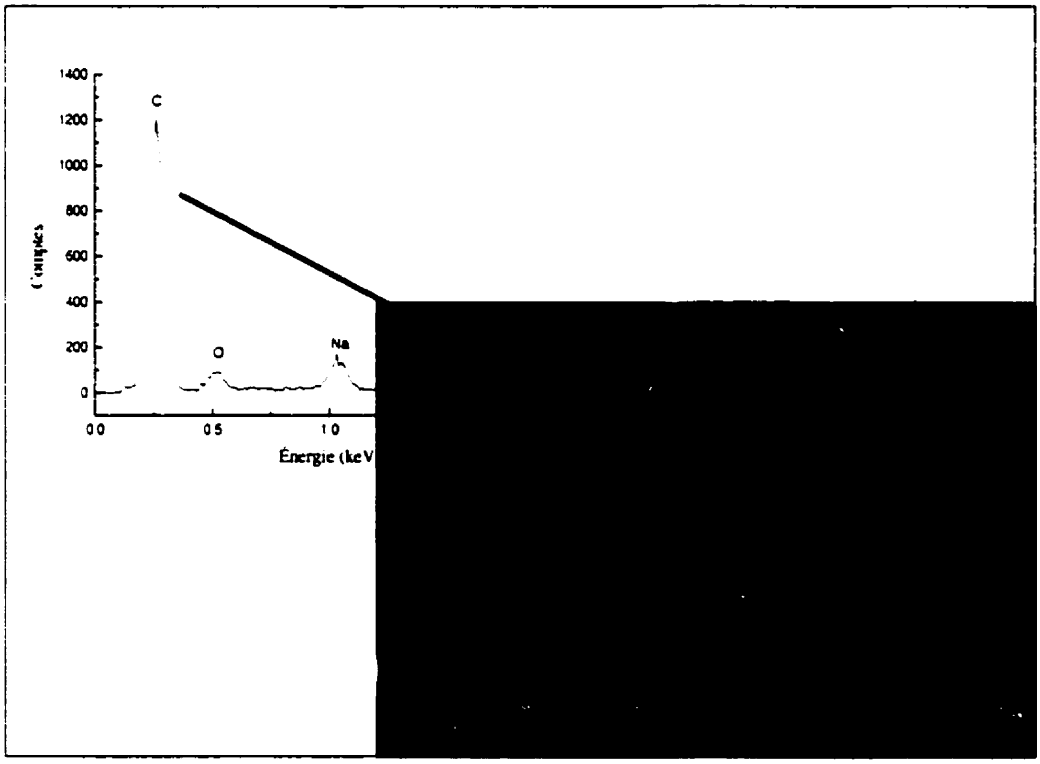


Figure 17 : Carbonate de sodium dans l'anthracite

Afin d'éliminer la présence de bain dans les pores ouverts, un essai d'immersion a été réalisé en introduisant des agrégats d'anthracite dans du NaCl en fusion à 980 °C pendant 72 heures. Par la suite, les agrégats sont analysés par voie chimique humide concernant la quantité de NaCl soluble dans l'eau (donc le NaCl contenu dans les pores). Un autre échantillon est ensuite analysé par I.C.P. afin de révéler sa teneur en Na. Le tableau 1 donne le résultat des analyses. Comme on peut le constater, par différence, l'anthracite absorbe environ 500 mg de Na/kg de C; soit 0,05 % poids de Na. Cette valeur est bien en dessous du seuil de détection de la spectrométrie des rayons X et est attribuable au fait que l'échantillon n'était pas cathodique, car la polarisation de l'échantillon permet la formation et la diffusion du Na dans le C. Dans le cas d'un échantillon après électrolyse, il y a du Na dans le C en quantité appréciable car nous avons remarqué une formation notable de $Na_2CO_3(s)$. Ainsi, lorsque l'échantillon est cathodique, même dans le cas d'immersion dans le NaCl, il y a beaucoup de Na métallique généré durant cet essai où l'électrolyse du NaCl permet la formation de Na métallique, qui peut diffuser dans le C en quantité détectable par la spectrométrie des rayons X [81HOO]. Cependant, cette technique ayant des possibilités limitées, il faut donc en trouver une nous permettant d'aller plus loin dans la caractérisation du Na dans le C.

Tableau 1 : Analyse du sodium dans les agrégats d'anthracite

	Initial	Immersion
Paramètre	mg/kg sec	mg/kg sec
Chlorure soluble dans l'eau	0	31 970
Sodium	30	13 000

Afin d'augmenter la résolution spatiale de nos analyses, des coupes ultramicrotomiques ont été faites à partir d'un échantillon de TCC après 48 heures d'électrolyse. La figure 18 montre la micrographie STEM ADF ("Scanning Transmission Electron Microscopy Annular Dark Field") d'un agrégat d'anthracite ainsi que le spectre des rayons X

correspondant (le spectre provient de la région identifiée par le point rouge sur la micrographie). Comme nous pouvons le constater en regardant le spectre, il y a présence de sodium intercalé dans le carbone.

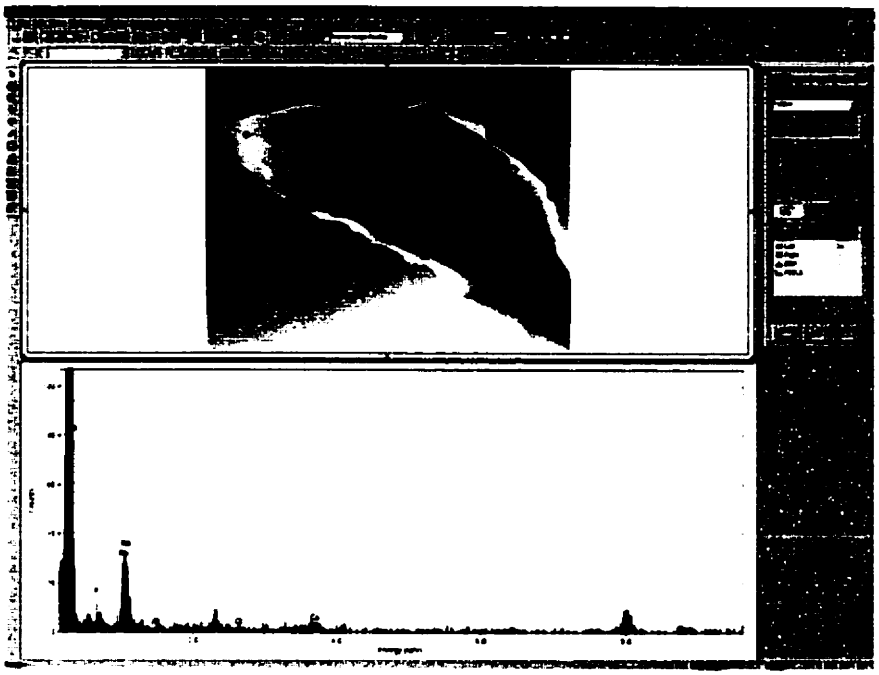


Figure 18 : Micrographie STEM ADF (10 000 X) d'un agrégat d'anthracite et spectre des rayons X montrant la présence de Na intercalé dans le C

5.2. Diffractomètre

La majorité des résultats concernant l'intercalation du Na dans le carbone sont le fruit d'essais réalisés au diffractomètre; ceci peut s'expliquer par la simplicité de cette technique. Cette dernière repose sur la loi de Bragg (équation 4), relativement facile à interpréter. La figure 19 montre un schéma de cette technique qui consiste à irradier un échantillon (une poudre de préférence afin d'éviter les effets d'orientation préférentielle) par des rayons X monochromatiques de Cu($K_{\alpha 1}$). Si l'angle d'incidence θ des rayons X par rapport à un plan cristallographique satisfait la loi de Bragg, alors il y aura diffraction et un signal sera capté par le détecteur. Ceci se traduira par un pic gaussien, centré autour d'un angle bien précis et d'une intensité donnée, sur le spectre de diffraction. De ce spectre, nous sommes en mesure d'extraire la distance entre les plans

basaltiques de la famille {0002} par l'entremise de l'équation 4. En effet, une dérive du pic (0002) vers des valeurs d'angle de Bragg plus petites indiquera une distance interplanaire plus grande, probablement causée par la présence des atomes de Na intercalés entre les plans basaltiques. De plus, il est aussi possible de calculer la hauteur des cristallites (hauteur moyenne des empilements relativement ordonnés des feuillets hexagonaux de carbone) via l'équation 5. La méthode est simple car la hauteur des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur du pic caractéristique sur le spectre de diffraction, tel qu'illustré à la figure 20.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$
$$\lambda_{Cuk\alpha} = 0{,}154nm$$

Équation 5 : Loi de Bragg

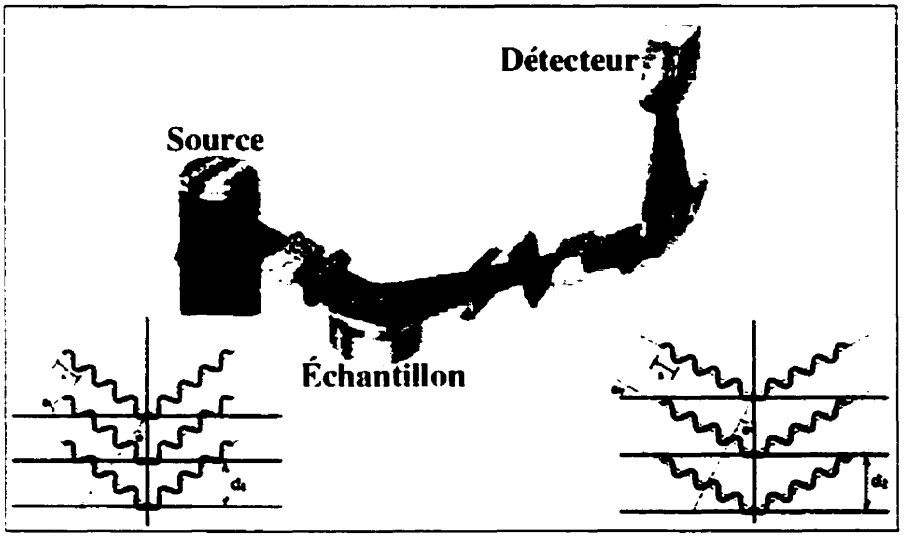


Figure 19 : Schéma montrant le principe général de la diffraction des rayons X

$$\Delta\rho o = \frac{2}{\lambda} * (\sin\theta_1 - \sin\theta_2)$$
$$L_c(\mathrm{A}^o) = \frac{0{,}89}{\Delta\rho o}$$

Équation 6 : Calcul de la hauteur des cristallites

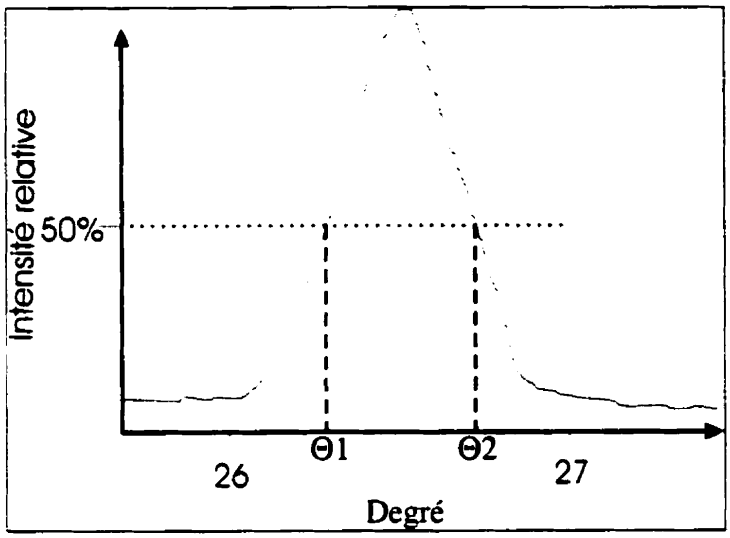


Figure 20 : Mesure de la hauteur des cristallites

Afin d'aller au fond des capacités que nous offre cette technique de caractérisation, nous avons réalisé des essais comparatifs de diffraction entre l'anthracite initial, après immersion dans le bain (48 heures à 980 °C) et après immersion dans le NaCl (72 heures à 980 °C), entre le TCC initial et après électrolyse (48 heures à 980 °C) et entre la cathode carbonée conventionnelle initiale et après électrolyse (48 heures à 980 °C). Mentionnons que tous ces échantillons ont été réduits en poudre avant les analyses au diffractomètre.

Les figures 21, 22 et 23 montrent les spectres de diffraction des rayons X obtenus dans le cadre des présents travaux. L'observation la plus concluante provient de la figure 21, où nous pouvons remarquer un élargissement significatif du pic caractéristique (0002) après immersion dans le NaCl (voir le tableau 2 pour la hauteur des cristallites). Quant aux autres résultats, ils ne présentent aucune logique. En effet, on est en droit de s'attendre à un élargissement du pic (0002) après électrolyse; phénomène qu'il n'a pas été possible de vérifier (voir le tableau 2). Il semble donc que nous soyons à la merci de l'inhomogénéité cristalline du matériau caractérisé; ceci limite donc l'emploi de la diffraction des rayons X dans le présent cas.

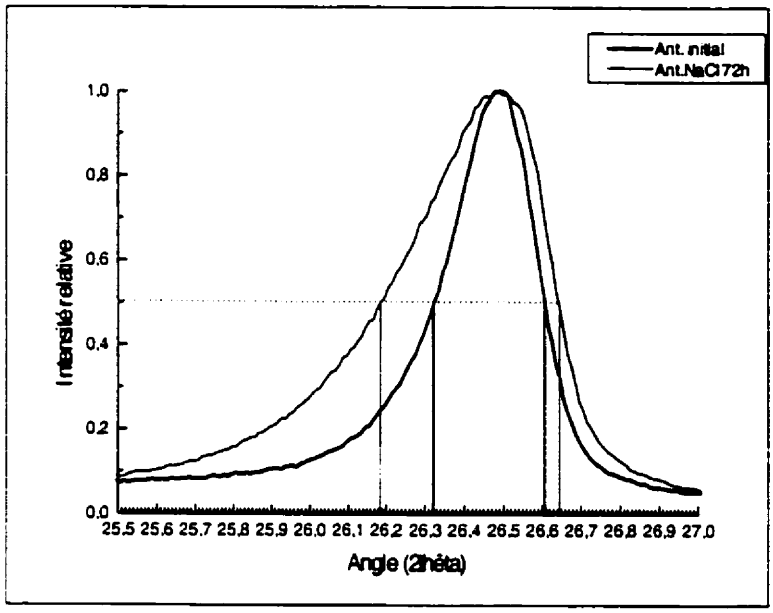


Figure 21 : Anthracite avant et après immersion dans le NaCl

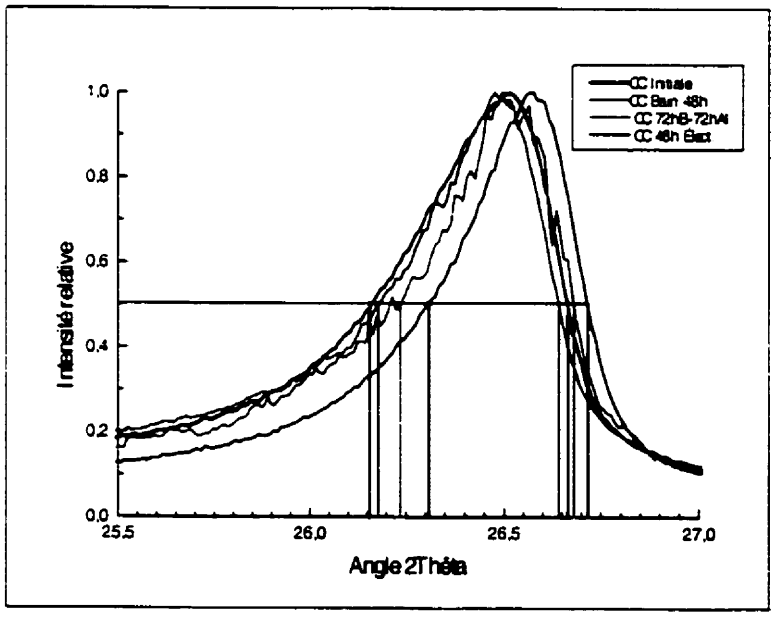


Figure 22 : Cathode carbonée conventionnelle avant et après immersion et électrolyse dans le bain

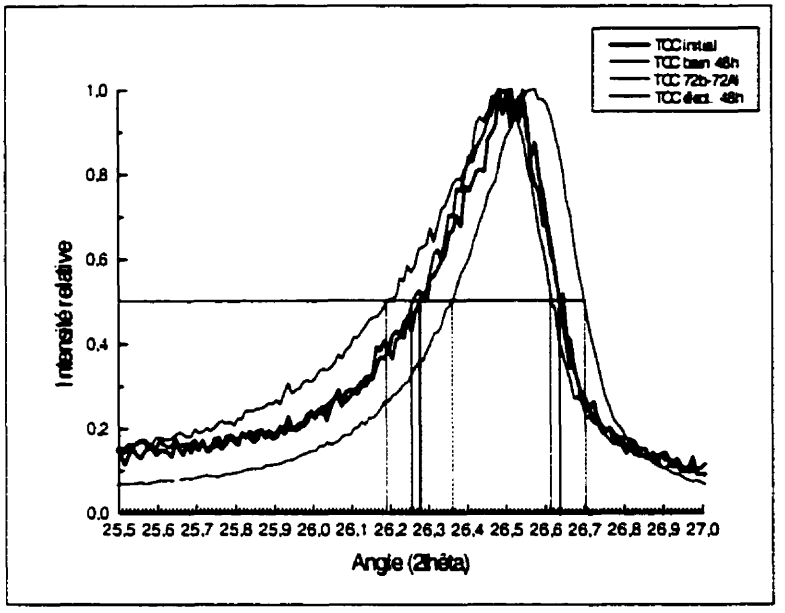


Figure 23 : TCC avant et après immersion et électrolyse

Tableau 2 : Hauteur des cristallites et distance des plans (0002)

Matériau	Hauteur moyenne de cristallite Lc (Å)	Distance entre les plans basaltiques (0002) (Å) (graphite = 3,35)
Anthracite initial	280	3,36
Anthracite-bain	178	3,38
CC-initiale	160	3,37
CC-bain	175	3,36
CC-72 h Al-72 h bain	183	3,36
CC 48 h électrolyse	197	3,36
TCC initial	224	3,36
TCC bain	194	3,37
TCC-72 h Al-72 h bain	237	3,36
TCC électrolyse	210	3,37

5.3. XPS ("X-ray Photoelectron Spectroscopy")

Les analyses de surface réalisées avec la technique XPS consistent à irradier un échantillon (massique ou sous forme de poudre) par des rayons X doux monochromatiques. Généralement, on emploie une cible d'aluminium ou de magnésium à partir desquelles il y aura génération de rayons X, dont les énergies caractéristiques sont 1253,6 ev et 1486,6 ev respectivement. Mentionnons que ces photons possèdent un pouvoir pénétrant limité (de l'ordre de 1 à 10 µm) dans la matière. Par conséquent, ces photons X interagiront, par effet photoélectrique, avec les atomes localisés à la surface de l'échantillon; ceci causera donc l'émission d'électrons. Les électrons émis auront une énergie cinétique donnée par l'équation suivante :

$$\boxed{É.C. = h\nu - E.L. - \Phi_s}$$

Équation 7 : Énergie cinétique (É.C.) fonction de l'énergie du photon X (hν), de l'énergie de liaisons de l'électron émis (É. L.) et de la fonction de travail du spectromètre

Ainsi, il sera possible d'ioniser un atome selon différentes orbitales électroniques. La probabilité d'éjection (donc d'ionisation d'un atome) d'un électron localisé sur une orbitale spécifique est caractérisée par la section efficace d'ionisation. Cette dernière varie d'une orbitale à l'autre. La figure 24 schématise le processus d'émission d'un photoélectron et le processus de relaxation (émission d'un électron Auger). Comme nous pouvons le constater, le photon X ionise l'atome (émission d'un photoélectron); par la suite, un électron situé sur une orbitale externe vient combler la lacune, située sur l'orbitale interne, laissée par le photoélectron. Par conséquent, suite à l'émission du photoélectron et à la transition électronique, l'atome laissé dans un état d'excitation émet un électron Auger 10^{-14}s après l'émission du photoélectron, afin de retrouver son état énergétique initial. Étant donné que la probabilité d'interaction matière-électrons est de loin supérieure à la probabilité d'interaction photons-matière, seuls les photoélectrons émis dans les premiers 50 Å auront une probabilité non nulle de quitter la matière pour entrer dans le vide sans perdre d'énergie. Une fois dans le vide, ces photoélectrons seront détectés par le spectromètre.

Ces photoélectrons possèdent une énergie caractéristique qui reflète l'énergie de liaison de cet électron à l'atome. De plus, cette énergie sera modifiée selon le type de liaisons si l'atome en question se retrouve dans un composé. Ainsi, l'analyse consiste à balayer graduellement la plage énergétique caractéristique de ces liaisons et de compter le nombre de photoélectrons possédant une certaine quantité d'énergie discrète. Généralement, le balayage s'effectue sur une plage énergétique s'étendant de 1100 eV à 0 eV. Par la suite, il suffit de comparer les spectres obtenus avec des spectres standards; ceci permet l'identification des différentes liaisons. La figure 25 montre la comparaison entre deux spectres standards associés au Cr et au Cr_2O_3. On peut constater l'apparition d'un petit pic devant le pic caractéristique du Cr métallique. Ce petit pic est attribuable aux liaisons Cr-O dans la chromite.

Ainsi, dans le cas du Na intercalé dans le C, nous proposons de comparer les pics associés au C provenant de l'anthracite initial et après 48 heures d'électrolyse. En comparant les pics du C en terme de position énergétique, de largeur à mi-hauteur et de pics satellites, nous pourrions être en mesure de supposer la formation de liaisons C-Na du type $C_{64}Na$ [59ASH]. La figure 26 montre les pics caractéristiques associés à l'éjection des électrons 2s pour l'anthracite initial et l'anthracite après 48 heures d'électrolyse. Comme nous sommes en mesure de le constater, les pics du C 2s se superposent parfaitement; cependant, on peut remarquer la présence d'un pic satellite situé à une énergie de liaison plus élevée. Ce pic est associé aux liaisons C-O et perd de l'intensité après 48 heures d'électrolyse, indiquant que le bain dissout probablement l'oxygène qui se retrouve en surface de l'anthracite. Quant au pic de Na, il est très difficile d'extraire l'information, dû à la complexité des composés qu'il est possible de retrouver dans le bain cryolithique des cuves d'électrolyse. De plus, le composé Na_3AlF_6 est très peu documenté dans les références XPS; ceci complique davantage l'interprétation des résultats. Néanmoins, nous avons comparé les pics associés au sodium dans l'anthracite et au sodium dans le bain; aucune information utile n'a pu en

être retirée en raison de la complexité du système et du manque de références standardisées.

Afin de simplifier le système, nous avons réalisé des analyses similaires sur des poudres d'anthracite initial et après immersion dans le NaCl (72 heures, 980 °C). La figure 27 montre la comparaison entre les spectres du C 2s. Soulignons que nous avons décapé la poudre, avant les analyses, avec un faisceau d'ions d'argon afin d'enlever l'effet de la contamination de surface. Malheureusement, cet essai fût vain car, comme il est possible de le constater sur cette figure, les pics du C 2s se superposent pratiquement; ceci ne permet donc pas de montrer la formation de liaisons C-Na. Nous croyons que cette technique de caractérisation est très sensible à l'état de la surface, aux contaminants de surface et qu'elle se complexifie rapidement pour des systèmes impliquant plusieurs éléments et composés.

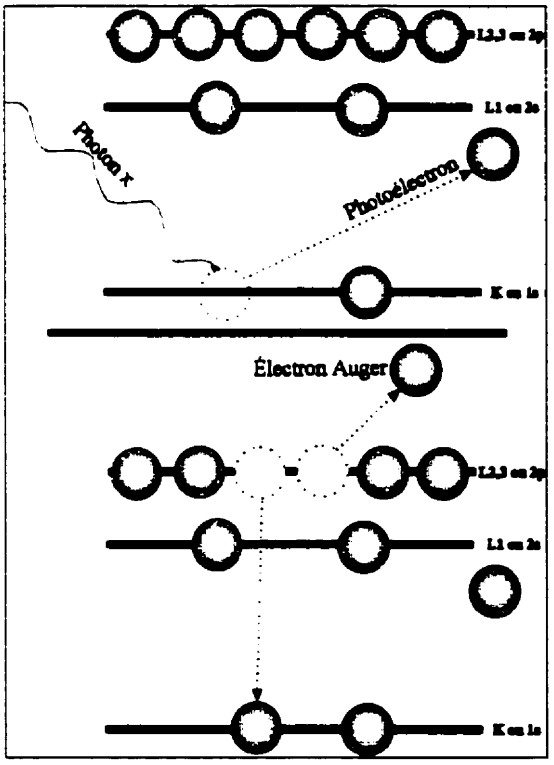


Figure 24 : Haut : émission d'un photoélectron; Bas : émission d'un électron Auger

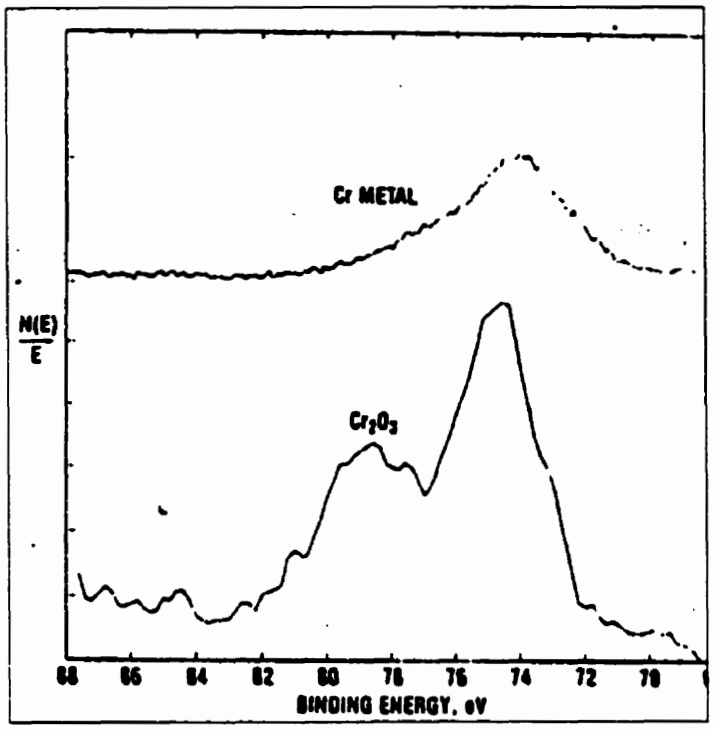


Figure 25 : Spectres XPS standards du chrome et de la chromite. Pic associé à un électron éjecté de l'orbitale 3s

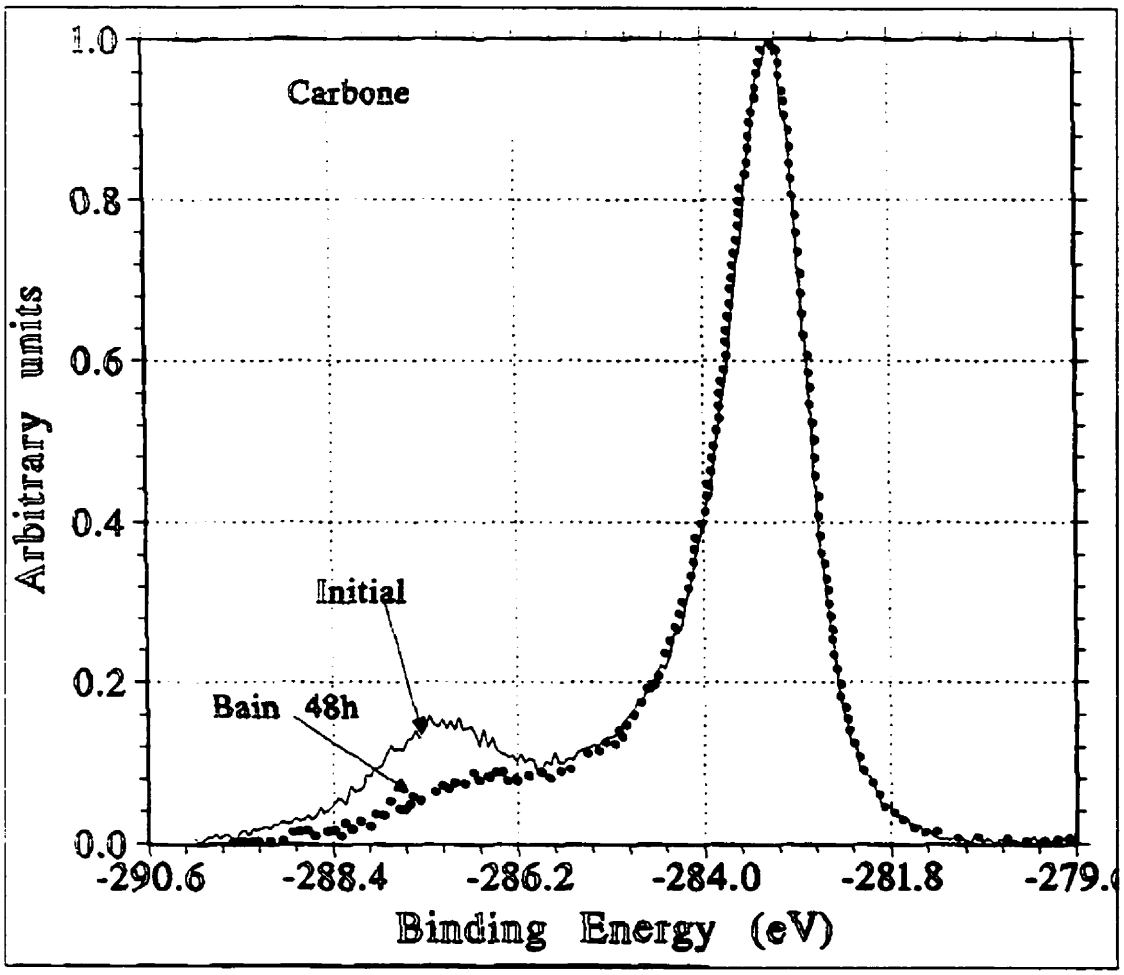


Figure 26 : Spectre XPS de l'anthracite initial et après 48 heures d'électrolyse. Le pic satellite est caractéristique des liaisons C-O

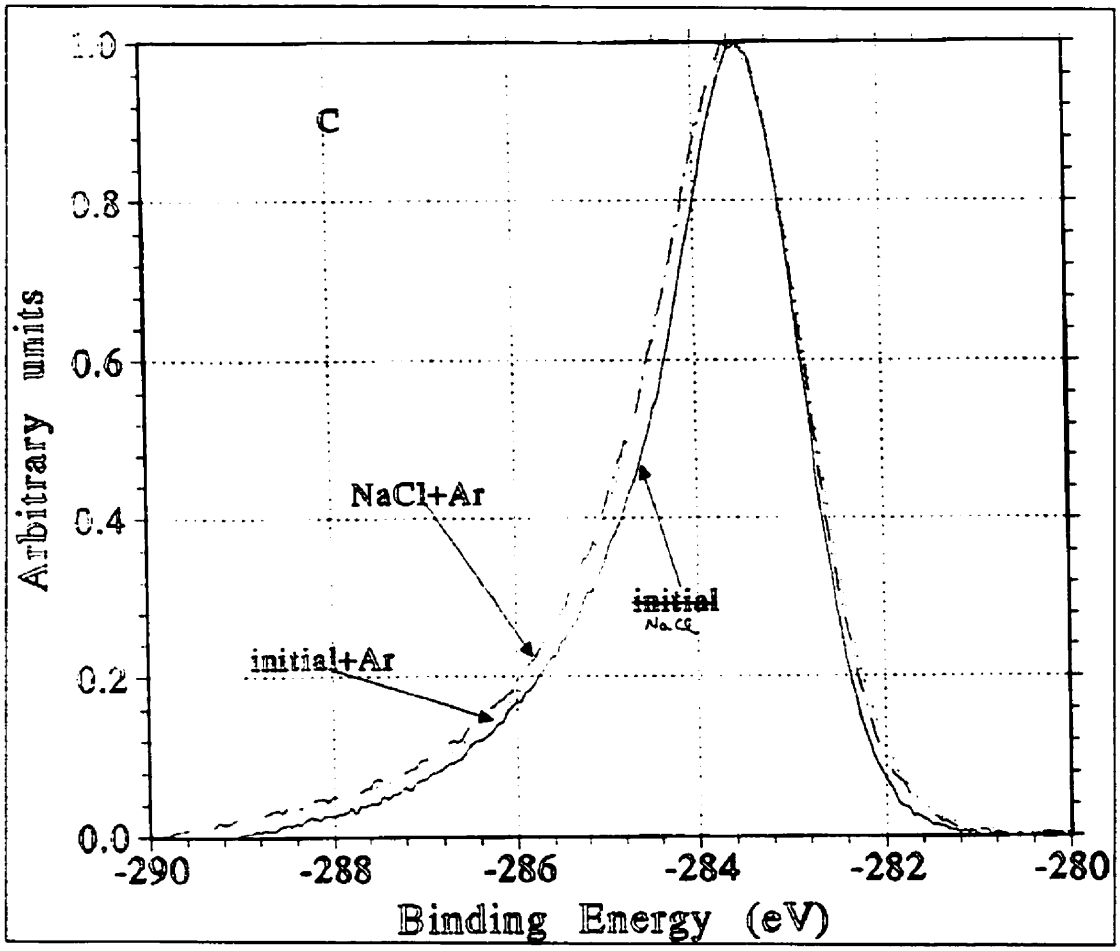


Figure 27 : Spectre XPS du C 2s pour l'anthracite initial et après immersion dans du NaCl pendant 72 heures à 980 °C

5.4. (P)EELS : les structures fines

Afin de mettre en évidence les liaisons C-Na, nous proposons de comparer les discontinuités d'ionisation du Ck, plus précisément les structures fines, pour l'anthracite initial et après 48 heures d'électrolyse. Pour ce faire, nous avons préparé des coupes ultramicrotomiques, sans eau, montées sur des microgrilles de cuivre.

Les figures 28 et 29 montrent respectivement les discontinuités d'ionisation du Ck pour l'anthracite initial et après électrolyse. Afin de pouvoir comparer les structures fines, nous devons, dans un premier temps, soustraire le bruit de fond I(E) du spectre. Une

régression exponentielle a été utilisée pour modéliser le bruit de fond (voir équation 7). Les figures 30 et 31 montrent les deux même spectres que précédemment, mais après extraction du bruit de fond. Quant aux figures 32 et 33, elles permettent de comparer les discontinuités d'ionisation en terme des structures fines.

$$\boxed{I(E) = A * E^{-r}}$$

Équation 8

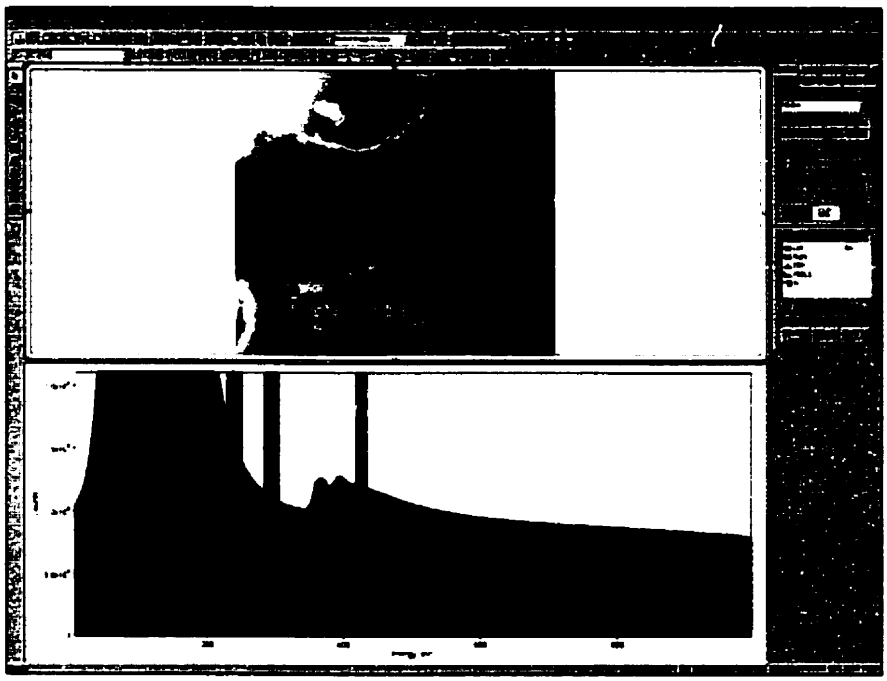


Figure 28 : Discontinuité du Ck initial

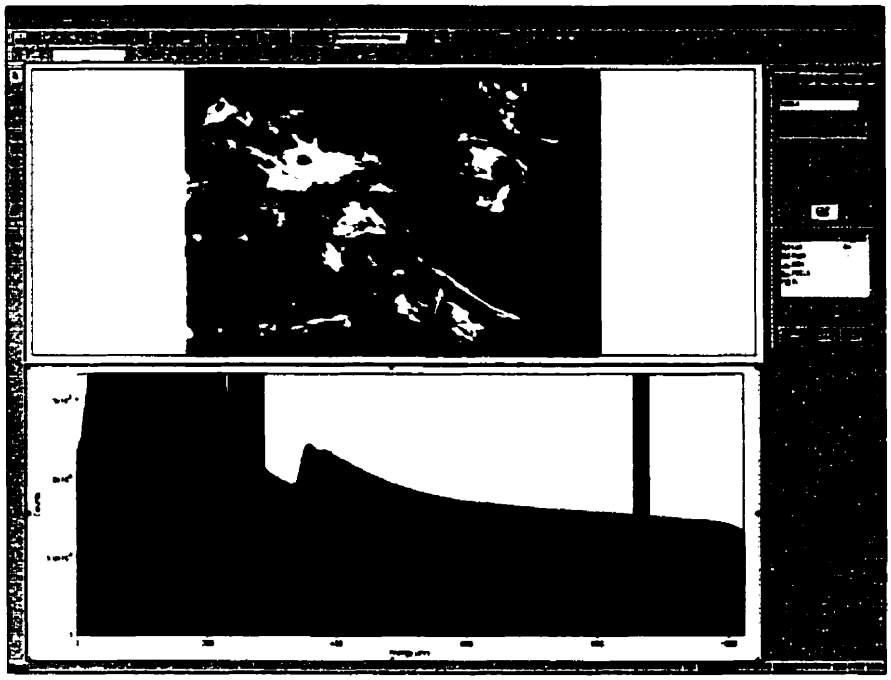


Figure 29 : Discontinuité du Ck après 48 heures d'électrolyse

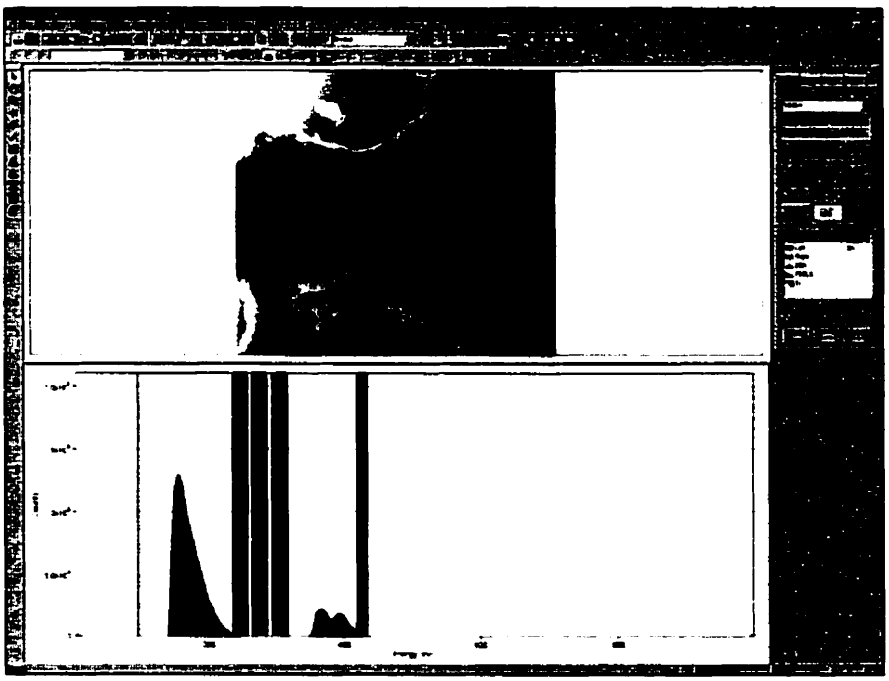


Figure 30 : Discontinuité du Ck initial après soustraction du bruit de fond

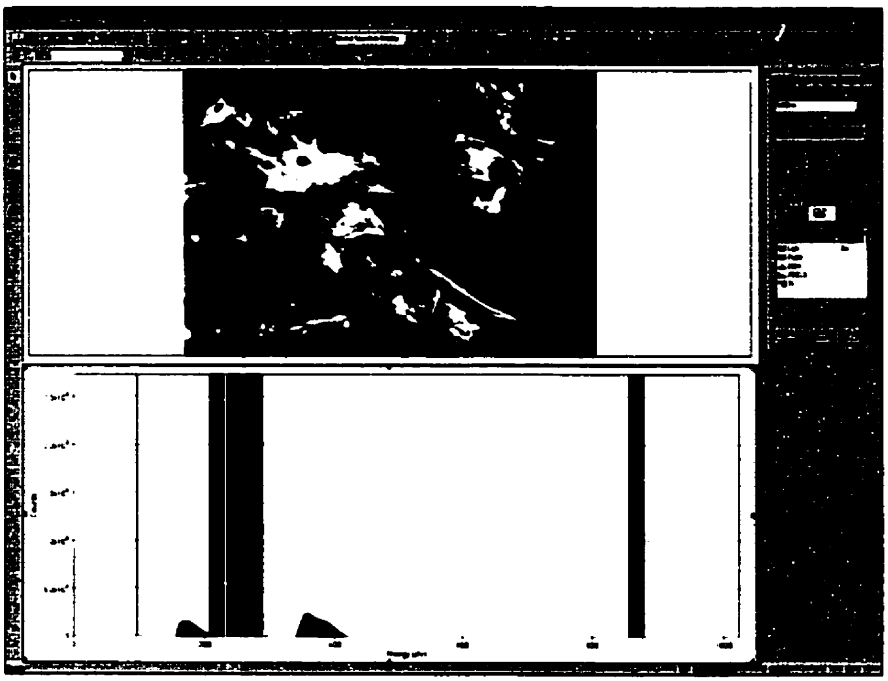


Figure 31 : Discontinuité du Ck après 48 heures d'électrolyse – bruit de fond soustrait

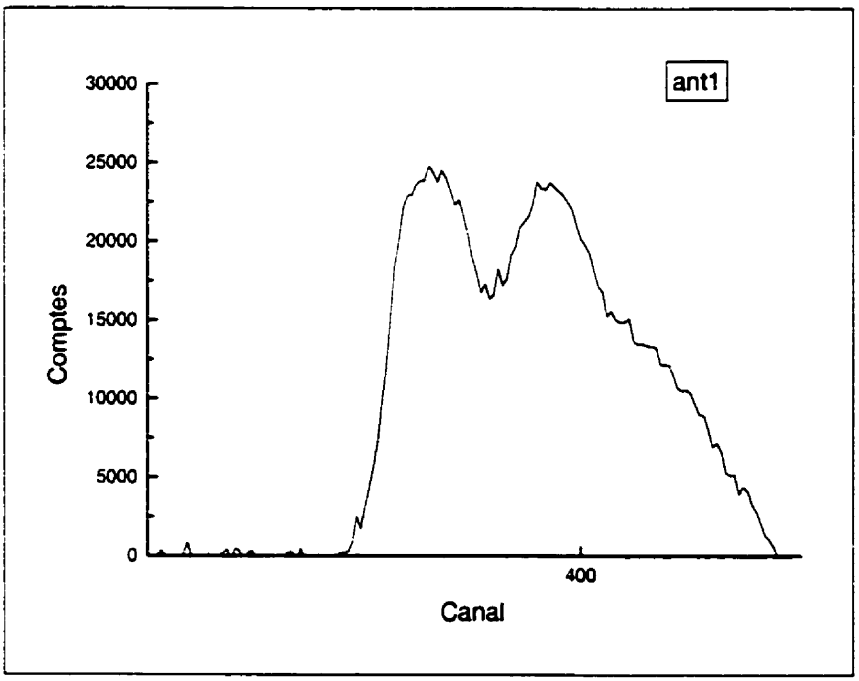


Figure 32 : Structures fines du brai cuit initial (voir figures 28 et 29)

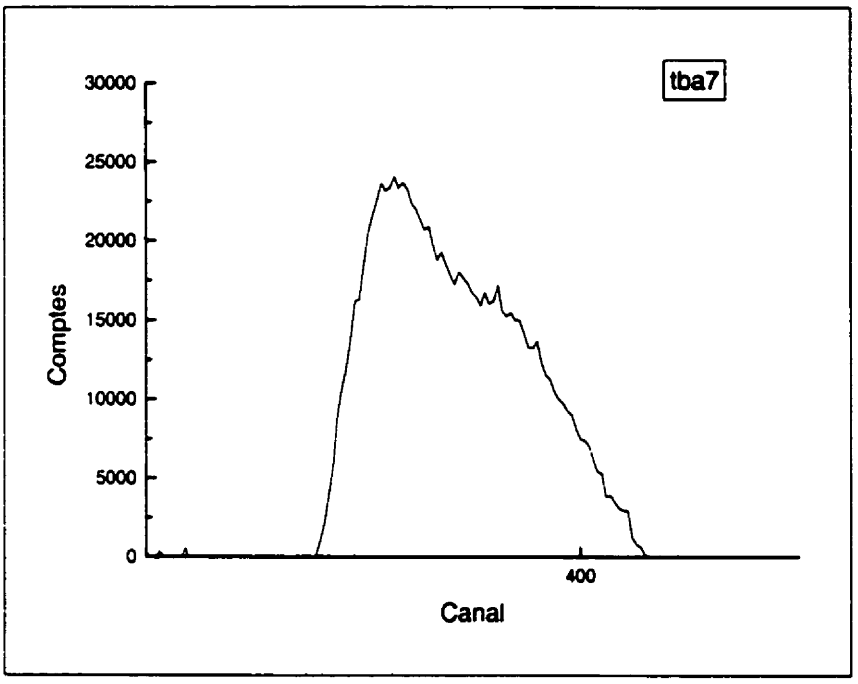


Figure 33 : Structures fines du brai cuit après 48 heures d'électrolyse (voir figures 30 et 31)

Après observation des figures 32 et 33, les résultats préliminaires tendent à montrer que les structures fines semblent différentes pour le brai cuit initial et après électrolyse; ceci suggère donc un changement dans la densité d'état des électrons de valence du carbone. Ici, il est important d'être prudent car d'autres observations s'imposent. C'est pourquoi nous proposons d'effectuer d'autres acquisitions sur ces échantillons, à la fois pour le carbone, le sodium dans le carbone ainsi que le sodium dans le bain cryolithique, afin de mettre en évidence les changements dans les structures fines. De plus, les prochaines mesures devront être faites avec un spectre calibré (par rapport au pic des pertes nulles) afin de vérifier s'il y a un déplacement chimique ("chemical shift") caractéristique des liaisons chimiques entre différents atomes. Néanmoins, pour le présent cas, l'application des structures fines au cas de l'intercalation du Na dans le C semble prometteuse.

6. Conclusions

Dans le présent travail, nous avons, tout d'abord, justifié les efforts entrepris afin de mieux comprendre le phénomène d'intercalation du Na dans le C car le gonflement sodique des cathodes carbonées est un des principaux facteurs limitant la vie des cuves d'électrolyse d'aluminium. Ensuite, nous avons montré les différentes possibilités qu'offre la technique de caractérisation (P)EELS appliquée au cas de la localisation du Na dans le C. En effet, le (P)EELS, via les structures fines, pourrait nous permettre de déterminer les aspects suivants concernant l'interaction Na-C :

- *détermination de la coordination atomique;*
- *détermination du type de liaisons;*
- *détermination du taux d'occupation des sites atomiques;*
- *détermination de la longueur et de l'angle des liaisons;*
- *détermination de la valence;*
- *détermination de la structure de bande.*

Enfin, les résultats préliminaires obtenus avec les différentes techniques de caractérisation ont démontré les faits suivants :

- *la spectrométrie des rayons X (au MET) permet de confirmer la présence de Na dans le C;*
- *la diffraction des rayons X ne permet pas de mettre en évidence les différences anticipées en ce qui a trait à l'espace interplanaire (0002) et la hauteur des cristallites;*
- *la diffraction des rayons X est difficilement applicable dans notre cas particulier (en terme de mesures comparatives) à cause de l'inhomogénéité cristalline du matériau caractérisé;*
- *le système étudié semble beaucoup trop complexe (nombre d'éléments et de composés) pour l'XPS;*

- *les résultats préliminaires obtenus avec le (P)EELS semblent démontrer, sous toute réserve, que cette technique serait applicable au présent cas, avec un peu de raffinement.*

Références

[26FRE] FREDENHAGEN, K. & CADENBACH, G., Z. Anorg. Chem., 158, 249, 1926.

[29FRE] FREDENHAGEN, K. & SUCK, M., Z. Anorg. Chem., 178, 353, 1929.

[32SCH] SCHLEEDE, A. & WELLMAN, M., Z. Phys., B18, 1, 1932.

[51MCD] MCDONNELL, F. R. M. & Al., J. Chem Soc., 191, 1951.

[55HEN] HENNING, G. R., Proceeding on the conference on carbon, p.103, University of Buffalo, 1955.

[54RÜD] RÜDORFF, VON W. & SCHULZE, E., Über Alkaligraphitverbindungen, Zeitschrift fur anorganische und allgemeite chemie, Band 277, 1954.

[59ASH] ASHER, R. C., A lamellar compound of sodium and graphite, J. Inorg. Chem., vol. 10, pp.238-249, 1959.

[63DEW] DEWING, E. W., The reaction of sodium with nongraphitic carbon: reactions occurring in the linings of aluminium reduction cells, Met. Trans. Soc. AIME, vol. 227, December, 1963.

[70PFL] PFLUGMACHER, I. & BOEHM, E. P., Intercalation of sodium by carbon blacks, Proc. 3rd Conf. Ind. Carbon Graphite, London, p. 62, 1970.

[75HAU] HAUPIN, W., Cathode voltage loss in aluminium smelting cells, Light Metals Proceeding, 1975.

[78HOO] HOOLEY, J.G. & HOUGH, P. T., Intercalation properties of the carbon cathode of aluminum reduction cells, Carbon, vol. 16, pp. 221-223, 1978.

[79BRA] BRAGA, D., Graphite lamellar compounds. Structure of transition-metal intercalates, J. C. S. Dalton, pp. 2026-2028, 1979.

[79HOO] HOOLEY, J.G., The intercalation of layered structures, Proc. 14th Biennial Conference on Carbon at the Pennsylvania State University, University Park, 28 June, 1979.

[80HOU] HOUSTON, G. J. & Al., Degradation process in carbon cathodes used in aluminum smelting, Eight Australian Chemical Engineering Conference Proceeding, Melbourne, august 24-27, 1980.

[81HOU] HOUSTON, G. J. & Al., Uptake of electrochemically generated forms of sodium by various carbons, Light Metals Proceeding, 1981.

[82CLE] CLELLAND, C. H. & Al., A study of some aspects of the influence of cell operation on cathode life, Light Metals proceeding, 1982.

[82KRO] KROHN, C. & Al., Penetration of sodium and bath constituents into cathode carbon materials used in industrial cells, Light Metals Proceeding, 1982.

[84SOR] SØRLIE, M. & ØYE, H. A., Deterioration of carbon linings in aluminium reduction cells, Metallwissenschaft und Technik, vol. 38, February 1984.

[84SORa] SØRLIE, M. & ØYE, H. A., Chemical resistance of cathode carbon materials during electrolysis, Light Metals Proceeding, 1984.

[86EGE] EGERTON, R. F., Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope, Plenium Press, New-York and London,1986.

[86JOY] JOY, D. & Al., Principle of analytical electron microscopy, Plenum Press, New-York, 1986.

[86ODE] ØDEGARD, R., On the solubility and electrochemical behavior of aluminum and aluminum carbide in cryolitic melts, Dr. thesis, The University of Trondheim, Norway, 1986.

[87NAM] NAMBIAR, K. R. & Al., Study on used cathode linings of aluminium pots, B. Electrochem, vol. 3, no. 1, pp.45-49, 1987.

[87ODE] ØDEGARD, R. & Al., On the solubility of aluminum carbide in cryolite melts – influence on cell performance, Light Metals Proceeding, 1987.

[88BER] BERGER, S. D. & Al., EELS analysis of vacuum deposited diamond-like films, Phil. Mag. Letts., 57, 285, 1988.

[89BER] BERGER, S. D. & Al., Application of electron near edge low-loss fine structure in the analytical microscope, Ultramicroscopy, 28, 1989.

[89WAL] WALLS, M. G. & HOWIE, A., Dielectric theory of localized valence energy loss spectroscopy, Ultramicroscopy, 28, 1989.

[89KVA] KVANDE, H. & Al., Penetration of bath into the cathode lining of aluminum reduction cells, Light Metals Proceeding, 1989.

[90TAN] TANAKA, I. & ADACHI, H., First-principles molecular orbital calculation of electron energy-loss near-edge structures of quartz, J. of Appl. Phys., vol. 29, 1990.

[91BRO] BROWNING, N. D. & Al., Real-space determination of anisotropic electronic structure by electron energy loss spectroscopy, Ultramicroscopy, vol. 38, 1991.

[91DIO] DIOCIAIUTI, M. & PAOLETTI, L., Structural characterization of air-oxidized chromium particles by extended energy-loss fine-structure spectroscopy, J. of Micro., vol. 162, May, 1991.

[91MAR] MARTIN, J. M. & Al., EXELFS analysis of amorphous and crystalline silicon carbide, Journal of Microscopy, vol. 162, April, 1991.

[92BRY] BRYDSON, R. & Al., Electron energy loss near edge structures as an analytical tool – study of minerals, Transmission Electron energy loss spectroscopy in materials science, Edited by M. M. Disko, C. C. Ahn & B. Fultz, Symposium held in February 1991 at the TMS annual meeting in New Orleans, 1992.

[92EGE] EGERTON, R. F., Experimental techniques and instrumentation, Transmission Electron energy loss spectroscopy in materials science, Edited by M. M. Disko, C. C. Ahn & B. Fultz, Symposium held in February 1991 at the TMS annual meeting in New Orleans, 1992.

[92DIS] DISKO, M. M., Transmission Electron energy loss spectroscopy in materials science, Edited by M. M. Disko, C. C. Ahn & B. Fultz, Symposium held in February 1991 at the TMS annual meeting in New Orleans, 1992.

[92TMS] Publication of TMS, Transmission Electron energy loss spectroscopy in materials science, Edited by M. M. Disko, C. C. Ahn & B. Fultz, Symposium held in February 1991 at the TMS annual meeting in New Orleans, 1992.

[95ALL] ALLAIRE, C., Notes de cours métallurgie de l'aluminium, École Polytechnique de Montréal, 1995.

[95SCH] SCHNEIDER, R. & Al., ELNES across interlayers in SiC (nicalon) fibre-reinforced Duran Glass, J. Appl. Phys., August, 1995.

[95SOR] SØRLIE, M. & Al., Property changes of cathodes lining materials during cell operation, Light Metals Proceeding, 1995.

[96BRU] BRULEY, J. & Al., Measurement of the localized electronic structure associated with Bi segregation to copper grain boundaries, J. Appl. Phys., vol. 29, 1996.

[96YAN] YANG, J. C. & Al., Chemistry and bounding investigations of NiAl/Al2O3 interfaces, J. of Appl. Phys., vol. 29, 1996.

[97NAI] NAIXIANG, F. & Al., Penetration of sodium and molten bath into high pressure baked cathode blocks, Aluminium, vol. 73, p. 265, 1997.

Annexe 3: Article couvrant les résultats de la caractérisation des matières premières et du composite TCC initial

Microscopic Characterization of a TiB_2-Carbon Material Composite. Raw Materials and Composite Characterization

Article soumis et accepté pour publication dans la revue MET. Trans. A, mai 2001

Martin Dionne[†⊕], Gilles L'Espérance[†]& Amir Mirchi[*]
†Centre for Characterization and Microscopy of Materials,
Department of Engineering Physics and Materials Engineering,
Ecole Polytechnique de Montreal, P.O. Box 6079, station "centre-ville", Montreal (Quebec), Canada, H3C 3A9
*Alcan International Limited
Arvida Research and Development Centre
1955, Mellon Blvd., P.O. Box 1250, Jonquiere (Quebec), Canada, G7S 4K8
⊕ Martin Dionne is currently a research engineer at the Arvida Research and Development Centre

Key words: characterization, cathode, anthracite, pitch binder, TiB_2, carbon, composite

Abstract

Titanium diboride (TiB_2) is a very attractive material for the aluminum industry because it is readily wetted by molten aluminum and combines good physical properties (electrical conductivity), chemical (fairly resistant to dissolution by molten aluminum) and mechanical (wear resistance) properties. In this paper, both raw materials (anthracite, pitch and TiB_2 powder) and TiB_2-carbon composites were characterized. Inclusions of alumino-silicate and iron oxide types were found in the anthracite aggregates. XRD analysis allowed to differentiate between two types of aggregates: stratified (L_c=44 nm) and non-stratified (L_c=15 nm). The principal impurity found in the TiB_2 powder was TiCN and surface analysis of the particles revealed the presence of a contaminant layer composed of C, N, O and Ti; the thickness of this layer varied from 5 nm to 15 nm. Characterization of the TiB_2 particles in the composite showed important surface modifications compared to their initial state. Evidence seen on the particles surface showed that a TiC-(O_{traces}) formed preferentially on the side of the particles rather than on the top surface. The thickness of this TiC-(O_{traces}) layer was evaluated to 30 nm.

1. Introduction

It is the aluminum industry which is most interested in titanium diboride (TiB_2) and TiB_2-carbon composites (TCC). The interesting properties of TiB_2 were recognized as early as the 50s [1]. It is hard [2, 3] and a good electrical conductor [4, 5, 6], it has low solubility in molten aluminum [7, 8] and is readily wetted by molten aluminum [9, 10, 11]. Scientists and engineers have been searching for such a material to replace carbonaceous materials (anthracite and pitch-binder) used in the traditional fabrication of cathode blocks because carbon is not wetted by molten aluminum. This means that a significant depth of metal (> 5 cm) [12, 13, 14] has to be kept within the cell to create a uniform and flat cathode surface for the electrolysis. The presence of this liquid metal pool became bothersome as the electrolyte-metal interface (a liquid-liquid interface) was set in motion by the ever increasing electromagnetic forces generated by the electromagnetic fields and the cell current itself. An unstable and wavy interface requires that the anode-to-cathode (molten Al surface) distance (ACD) be kept larger than otherwise desirable. In this context, a wettable material would be of great interest as one would be able to eliminate the unstable metal pool and operate at lower ACD, thus improving the energy efficiency of the process. Since the first characterization of TiB_2 and the fabrication of TiB_2-graphite/carbon composites, many concepts of the drained cathode cell design have been published [15]. However none, as yet, is in full industrial application as the ideal material has not yet been developed.

The objective of this paper, the 1st of a series of 3 [16, 17], is to present pertinent results obtained from the complete characterization of the raw materials (anthracite, TiB_2 powder and tar pitch) and their interactions during baking of the TCC material. These results are intended as a complement to previously published work [18].

2. Experimental procedure

2.1. Materials

The TiB_2-carbon composite material, provided by Alcan, consists of an electrically calcined mixture of anthracite, TiB_2 powder and a pitch binder. Porosity measurements were carried out according to ASTM C 830-93. The mean open porosity obtained from 4 different TCC samples was 18 ± 1% and the mean bulk density was 2.2 ± 0,1 g/cm^3. A total of 3 different size fractions of anthracite were used to fabricate the TCC. The typical real density of the anthracite aggregates was 1.91g/cm^3 and the typical ash content was 4 to 5wt% (values specified by Alcan). A commercial TiB_2 powder elaborated using the carbothermic process was used [4, 19, 20]. The manufacturer's specifications were as follows: 99.2% of the particles had a size less than 45 µm (-325 mesh) with a specific area of 0.23 m^2/g; levels of impurities: 0.7150 wt% C, 0.6880 wt% O_2 and 0.1290 wt% N_2., The laboratory standard blend of coal tar pitch was used. After mixing and baking, the composite blocks were drilled to obtain small cylinders of 5 cm in diameter by 15 cm long. These cylindrical samples were used for the characterization tests.

2.2. Characterization

2.2.1. Sample preparation for microscopic observations

The composite samples were cut dry with a precision diamond saw, then placed in a small vacuum chamber (0.5 torr) for at least 1 hour to allow trapped air to escape from the open pores of the sample. The samples were then mounted in a mold using epoxy. The samples were roughly polished with 400 grit SiC papers (without water) and subsequently polished down to 1 µm (to obtain a flat surface) using diamond paste and non-water-based oil. The technique described in [21] was used to prepare samples for observation with the analytical transmission electron microscope (ATEM). The thin foils were obtained by thinning down, using the ion beam thinning technique, a 70 µm thick x 3 mm diameter discs made from a hot pressed mixture of TiB2 particles and from an electrically conductive resin.

2.2.2. Microscopic observations

A LEITZ METALLOVER microscope was used for optical observations. For higher magnifications, scanning electron microscopes (JEOL 840 and Philips XL30) were used. Both SEMs were equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) allowing for elemental analysis and X-ray maps. Interface, elemental and crystallographic analysis were performed with an analytical transmission electron microscope (ATEM-Philips CM30-LaB_6 gun) equipped with EDS, PEELS (Gatan parallel 666) and with a cold stage to stabilize the sample under the 300kV electron beam.

2.2.3. Surface analysis and X-ray diffraction (XRD)

Surface analysis were carried out with a scanning Auger microscope (JEOL JAMP30) equipped with an ion gun for depth profiles. XRD analysis and identification of compounds were performed with a Philips X-PERT diffractometer using CuK_α tube.

2.2.4. Thermochemical calculations and simulations

Thermochemical calculations and simulations were carried out with the Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (F*A*C*T) software [22].

3. Results and discussion

3.1. Raw materials characterization

3.1.1. Anthracite aggregates

Figure 1 shows the typical morphology and elementary composition of the inclusions present in the aggregates. This inclusion is about 200 μm in length and is composed of two different constituents. The light gray compound (major constituent) is composed of Al-Si-O-K-(Na_{traces}) which is probably a complex alumino-silicate type inclusion while the whiter compound (minor constituent) is principally composed of Al, Si and Fe with (O_{traces}).

Optical observations enabled to distinguish between two different types of anthracite aggregates. As seen in Figure 2, they can be differentiated according to their appearance; one type appears as non-stratified (light gray) while the other as stratified (darker). X-ray diffraction patterns, shown at the bottom of Figure 2, clearly show that the stratified anthracite is more ordered or crystallized than the non-stratified anthracite because the peaks are narrower and they exhibit higher intensities. Measured values of L_c were 44 nm and 15 nm for stratified and non-stratified anthracite respectively (for a selected sample of aggregates). It is interesting to note that the typical mean value of L_c may vary from 20 nm to 30 nm for a typical anthracite blend; which is in the same range of the mean value obtained from 44 nm and 15 nm (29.5 nm).

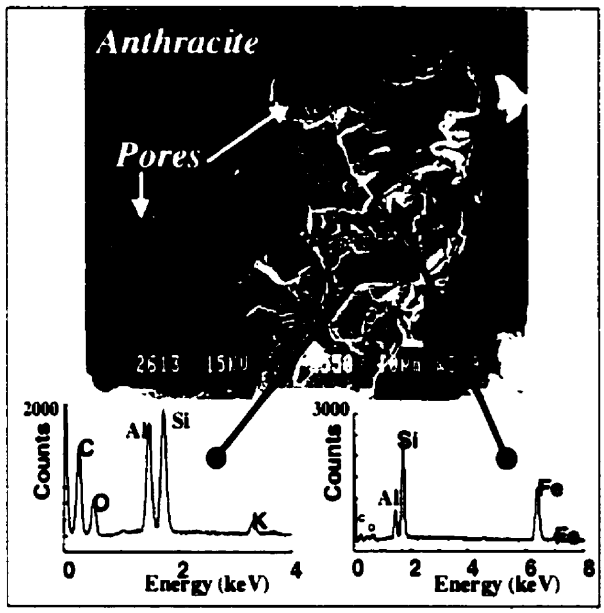


Figure 1 : SEM backscattered micrograph of a typical inclusion present in anthracite aggregates and the corresponding EDS spectra

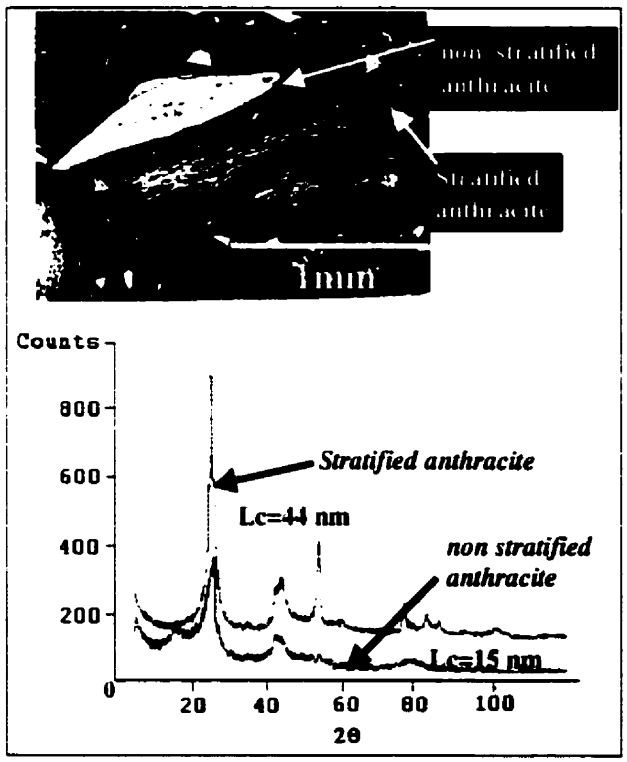


Figure 2: Optical micrograph showing two different types of anthracite (non-stratified and stratified-offset 100 counts)

3.1.2. Pitch binder

Figure 3 shows the difference in L_c, between initial pitch and baked pitch. The calculated L_c are 1.5 nm and 0.6 nm for baked pitch and initial pitch respectively. The crystallinity seen in the initial pitch can most likely be attributed to the presence of solid carbon; i. e., quinoline insoluble and dust. Nevertheless, these calculated values are in the same range as the values reported by Tuner [23].

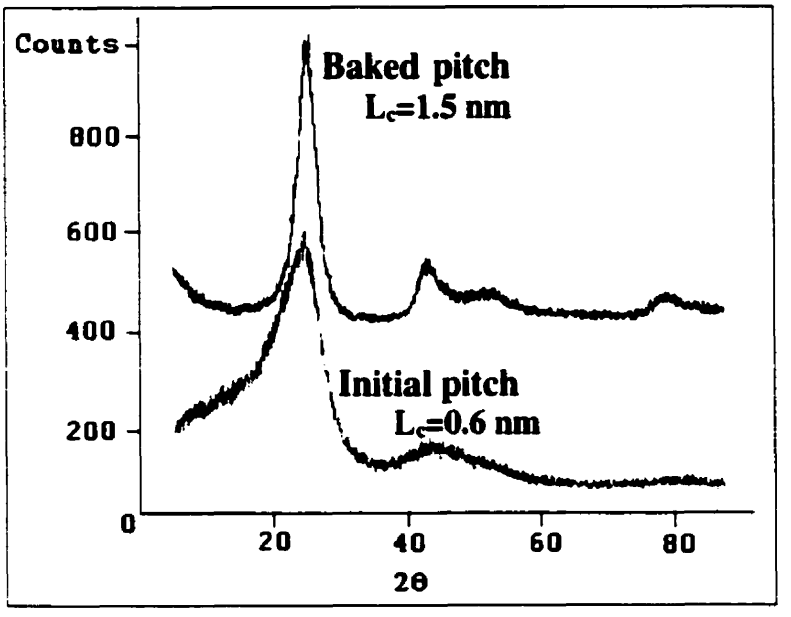


Figure 3: L_c difference between baked and initial pitch - offset 300 counts

3.1.3. TiB2 particles

Figure 4 shows the XRD pattern of the TiB_2 powder used in this study. As seen, carbon and nitrogen impurities are mostly found as TiCN which was the major impurity present in that TiB_2 powder sample.

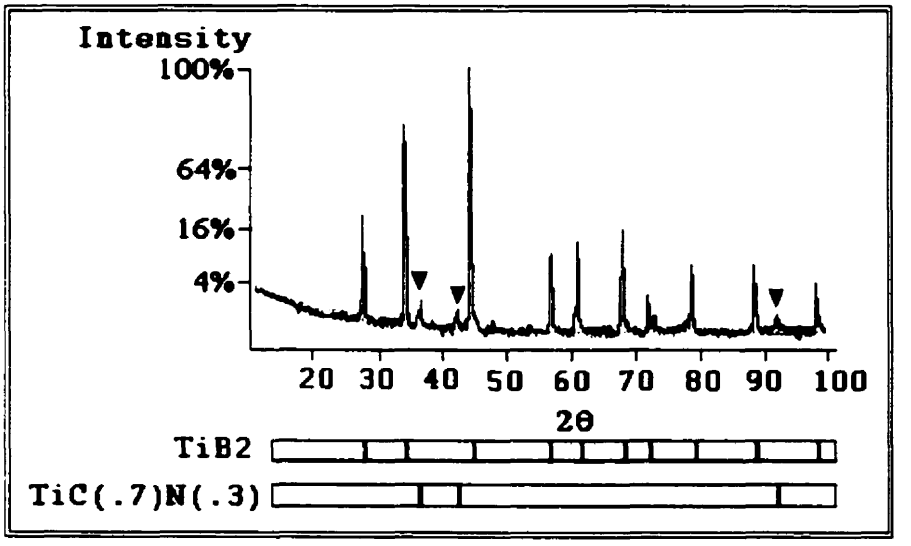


Figure 4: XRD pattern obtained from TiB_2 particles.

Micrographs of Figure 5 show the general aspect of the TiB_2 powder. As seen, some of the particles show crystallographic features (top micrograph) while others are agglomerated together (bottom micrograph). Figure 6 shows that these agglomerates are caused by the TiCN-(O) which bonds the particles together forming the coarser fraction (20 μm<D<70 μm) of the powder while free ones form the fines fraction (D<20 μm). Analytical TEM work confirmed that the particles are mono-crystalline because the diffraction pattern stayed unchanged as the electron beam was displaced across the entire particles volume. In addition, TiB_2 particles contain dislocations and pores. These pores can be seen as relatively white regions in the left micrograph of Figure 7 and it must be noted that the volume fraction of the pore (v_v) can be relatively high in some of the particles. The comparison between Figures 5, 6 and 7 confirmed that these pores are internal as they are not observed on the initial TiB_2 particles (see Figures 5 and 6). In fact, they became visible (see figure 7A) after sample preparation [21] for ATEM

observation. The latter are not an artifact because crystallographic features can be seen deep inside the pores where the argon ion beam used for sample preparation could certainly not reach these regions. As for the micrograph of figure 7B, it shows an SEM image of pore shape and structure (hexagonal and parallelogram) which confirmed the crystalline nature of these TiB_2 particles.

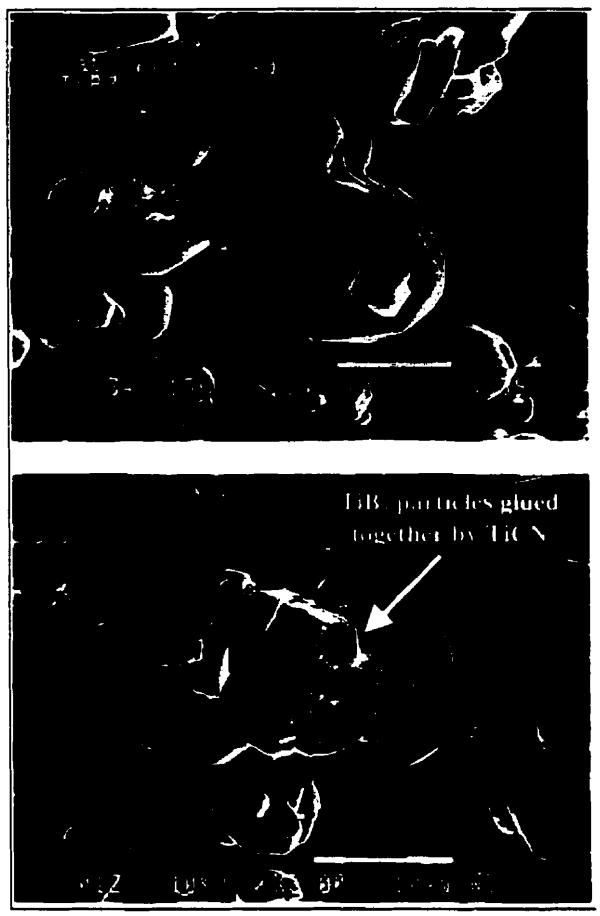


Figure 5: SEM micrograph showing the general aspect of the TiB_2 particles.

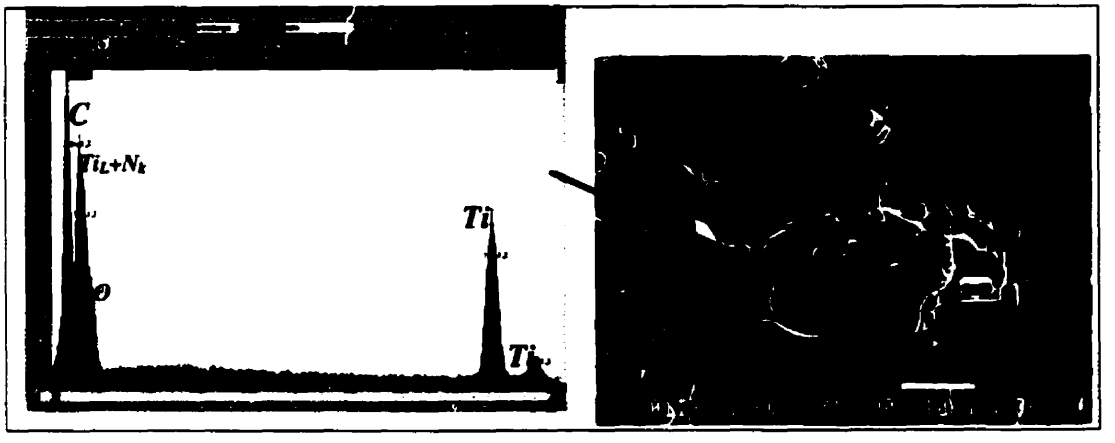


Figure 6: TiCN-(O) which bonds TiB_2 particles creating agglomerates having diameters up to 70 μm

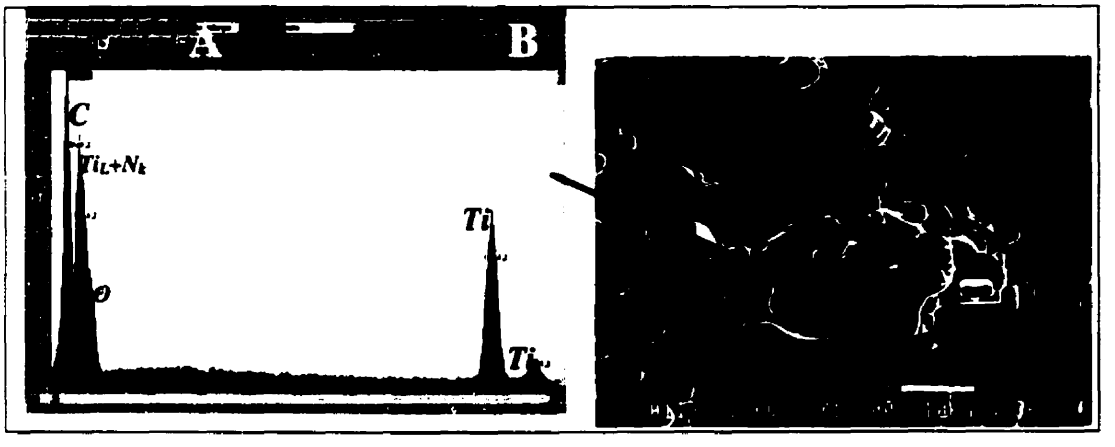


Figure 7: A : bright field TEM micrograph. Note the white regions which are internal pores, B : FEGSEM micrograph showing internal pores in a TiB_2 particle observed on a thin foil used for ATEM observations

Since TiB_2 particles are the wetting agent in the TCC material and wetting properties may be affected by the presence of impurities, it was of primary interest to characterize the surface of the TiB_2 particles. Therefore, Auger surface microanalyses were performed on the initial particles. Surface analysis showed that the latter were covered by Ti-C-O and/or Ti-C-N-O based compounds. Analysis, prior (Figure 8A) and following (Figure 8B) Argon sputtering for 3 minutes revealed the presence of relatively high amount of C and O which was completely removed after sputtering. Figures 8C and 8D show two typical elemental relative intensity profiles for two different TiB_2 particles,

thus revealing that some of the particles were covered with Ti-C-O while others were covered with Ti-C-N-O. Note that the presence of nitrogen was confirmed by the artifact that can be observed on the Ti relative intensity profile of Figure 8D. The Ti+N peak intensity increases rapidly with depth to reach a plateau at approximately 5400 counts. Then, the Ti+N intensity decreases to reach a secondary plateau at 3500 counts where it stays with increasing depth. This can only be explained by the presence of nitrogen atoms, located at the surface of the particle (during approximately 100 seconds or 10 cycles of Argon sputtering), for which Auger electron energy was convoluted with the Ti Auger electron energy, thus creating an artificial increase in Ti intensity. The evaluated thickness of the surface contaminants, for these specific particles, is 5 nm and 15 nm respectively.

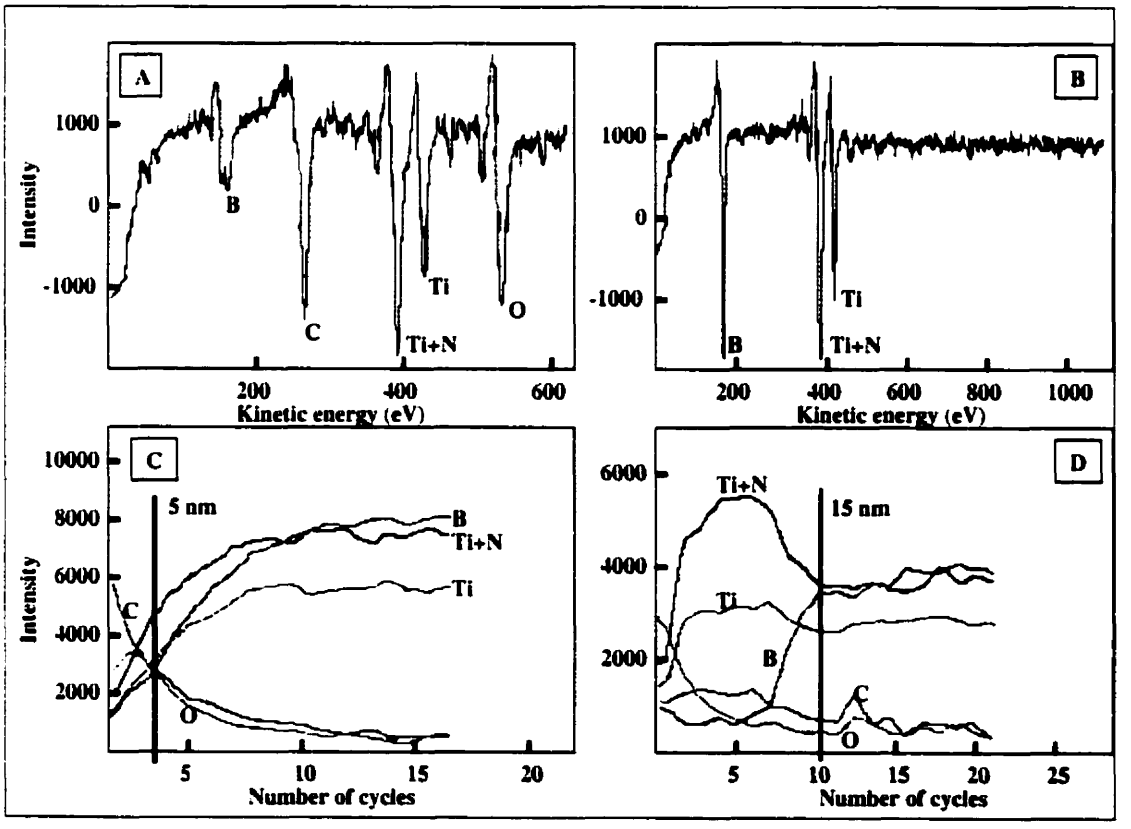


Figure 8: A: differential Auger spectrum before Argon sputtering, B: differential Auger spectrum after Argon sputtering, C: relative intensity profile on a TiB_2 particle, D: relative intensity profile on another TiB_2 particle

3.2. TiB2-carbon composite (TCC) characterization

Figure 9 shows the general and typical microstructure of the TCC. Surface characterization of the TiB_2 particles was performed on freshly fractured surfaces of TCC samples. Fracturing of the TCC sample was performed in the Auger microscope chamber ($1x10^{-7}$Pa) to prevent air contamination of fresh surfaces. The goal of this analysis was to investigate possible modifications of the surface of the as received particles during baking of the composite. Figure 10 shows FEGSEM micrographs of particles embedded in the pitch binder (10A and 10B) and, for comparison, a micrograph of the surface of an initial TiB_2 particle (10C). As seen, a Ti-C based compound is scattered on the side of the particles (see EDS spectrum of Figure 10D). Furthermore, Figures 10A and, especially, 10B indicate that Ti-C formation occurs preferentially along crystallographic planes making narrow bands on the sides of the particles. This phenomenon was not observed on the top surface of the particles, suggesting that the sides are more reactive than the top probably due to their different crystallographic orientations. Furthermore, numerous SEM observations of the TCC sample revealed that the junction between the pitch binder and the TiB_2 particles seemed much more coherent on the sides of the particles (where Ti-C stripes were seen) than on the top surfaces of the particles. Figure 11A shows the latter observations. The pitch binder did not bind very well with the top surface of the particle; in fact, it is possible to see the gap between the particle surface and the binder leaving a clean particle surface as opposed to Figure 11B showing better bonding between the pitch and the side of a TiB_2 particle.

Figure 12 shows the Auger relative intensity profiles for an as received TiB_2 particle and a TiB_2 particle previously embedded in the TCC. By comparing the Auger profiles, it is interesting to note that the Ti-C-(O_{traces}) layer significantly increased during TCC baking. These two profiles are representative of the other Auger analyses performed on TiB_2 particles in the TCC and on the initial TiB_2 powder. The estimated thickness of these contaminant layers is 30nm and 5-15nm for TiB_2 in TCC and for the initial powder

respectively. A thermodynamic study of the system (TiB_2, C and air) was performed and simulations showed that, for a carbon activity (a_C) equal to 1, direct reaction between TiB_2 and carbon was not favored ($2TiB_2(s) + 3C(s) = 2TiC + B_4C(s)$ and $\Delta G_{1100°C}$= 117 kJ/mol). However, reaction between TiB_2 and C may be possible in the presence of oxygen. A predominance diagram can be drawn to show the effect of the variation of partial pressure of oxygen on the equilibrium. Figure 13 shows a plot of the activity of C as a function of the partial O_2 pressure which gives a good indication of the phase equilibrium between TiB_2, C and O_2. According to this drawing, a small partial pressure (around $5x10^{-22}$atm) of oxygen is needed to initiate the reaction to form TiC from TiB_2 and C. Note that the partial pressure of oxygen in equilibrium with $CO_{(g)}$ is around $1x10^{-18}$atm for the present conditions. Therefore, it is reasonable to suppose that there was enough oxygen left during baking to favor the reaction between TiB_2 and C to form TiC(s) and possibly also and $B_2O_3(l)$.

A CTEM bright field micrograph of a TiB_2 particle in a thin foil made from the TCC electrode is showed in Figure 14. It shows the presence of a glassy (no diffraction pattern was obtainable from this phase) Si-Na-O-(Al_{traces}) compound covering the surface of some of the TiB_2 particles. Since this Si-Na-O-(Al_{traces}) compound was not detected during previous ATEM observations of the initial TiB_2 powder and since silicon (Si), SiO_2, sodium (Na) and sodium oxide (Na_2O) were not known to be present as impurities in the initial TiB_2 powder, it is reasonable to assume that these elements came from the ash present in the anthracite aggregates and possibly from the tar pitch. Thus, the presence of impurities in the raw materials and their possible migration near the TiB_2 particles may significantly modify the surface of the particles during baking of the TCC which, in turn, may have an important impact on the wetting properties of the composite in molten aluminum.

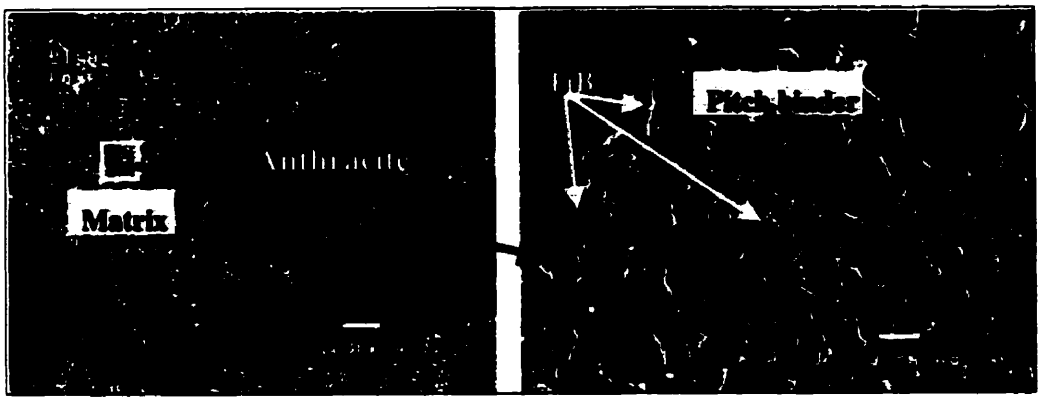


Figure 9: Typical microstructure of the TCC

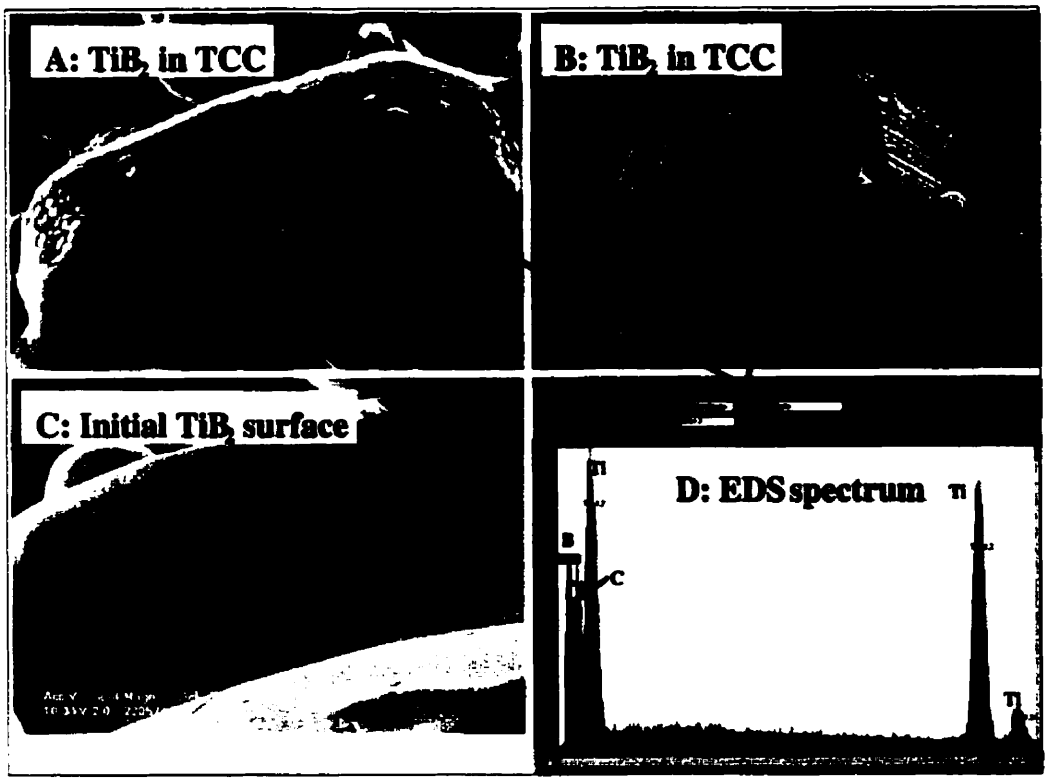


Figure 10: A and B: TiB_2 particles in the TCC, C: TiB_2 initial surface, D: EDS spectrum of the thin stripes found on the sides of the TiB_2 particles

Figure 11: A: Poor junction between the pitch binder and the top surface of a TiB_2 particle, B: Relatively good junction between the pitch binder and the side of a TiB_2 particle

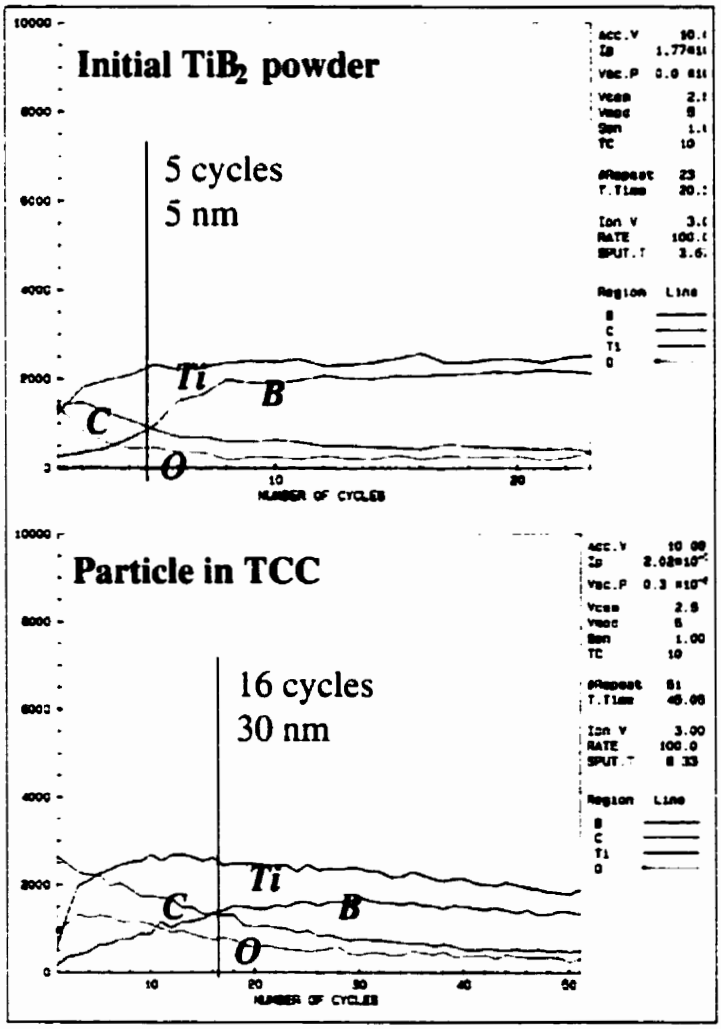


Figure 12: Relative Auger profiles of initial TiB_2 powder and of a particular particle in the TCC

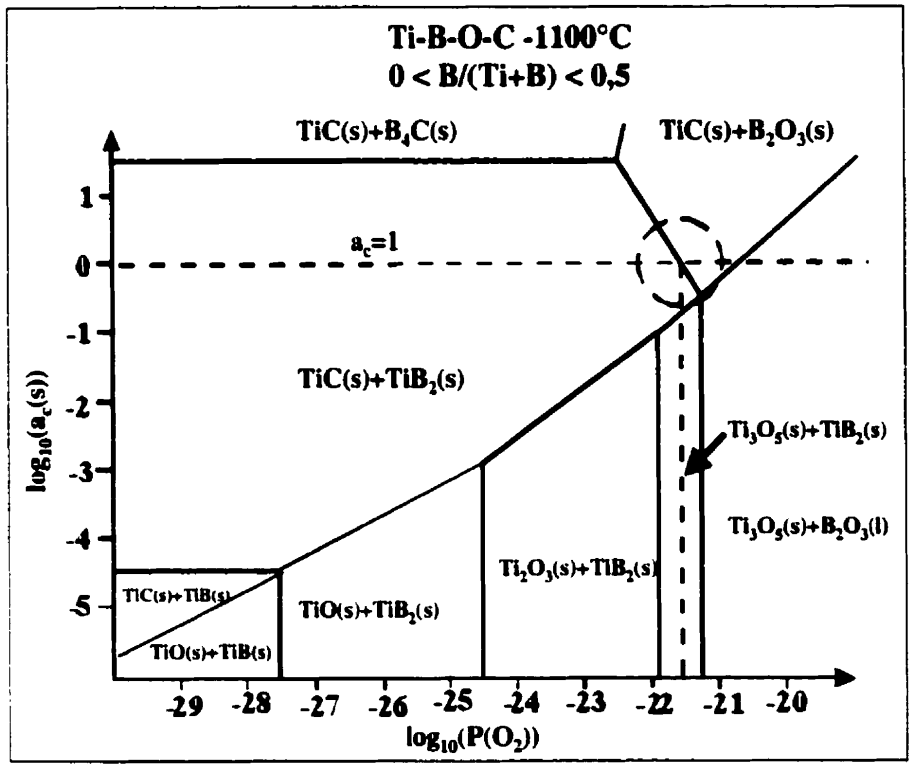


Figure 13: Predominant diagram for Ti, B, C, and O

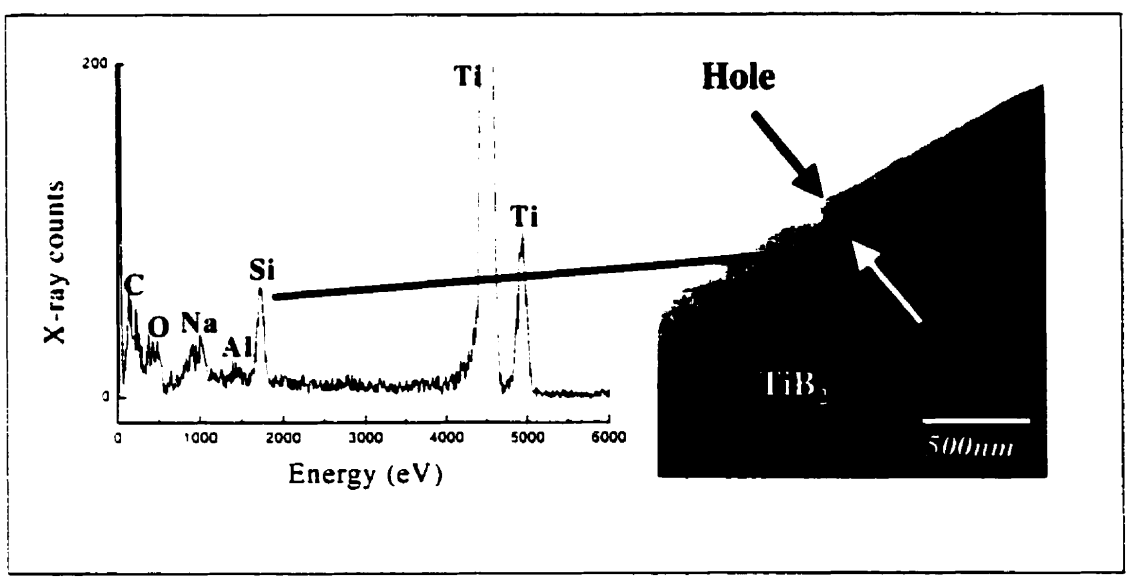


Figure 14: CTEM bright field image of a TiB_2 particle in TCC. The EDS spectrum confirms the presence of a Si, Na, Al and O phase at the surface of the particle. Thickness is about 250 nm

4. Conclusions

Characterization of both raw materials and TCC revealed the following facts:

- Many inclusions and pores are present in the anthracite aggregates making this material heterogenous. A distinction between two different types of aggregates is possible according to their optical appearance: 1) stratified and 2) non-stratified. Classification of the stratified and non-stratified was also made according to their degree of crystallization, the stratified type being more crystallized than the non-stratified one.
- The structure of the baked pitch binder is more ordered than the initial pitch and L_c is larger for the former.
- The XRD diffraction pattern of the initial TiB_2 powder clearly shows that carbon and nitrogen impurities are present as TiCN. SEM observations show that the coarser particles are agglomerates of TiB_2 particles glued together by TiCN while the free ones form the finer size fraction. TEM observations show that TiB_2 particles are mono-crystal containing dislocations and internal pores. Surface analysis shows that the TiB_2 particles are covered with a Ti-C-O and/or a Ti-C-N-O based compound which may influence the wetting properties with respect to liquid aluminum.
- Surface characterization of the TiB_2 particles in the TCC shows a significant increase in thickness of the Ti-C-(O_{traces}) contaminant layer compared to the initial TiB_2. Furthermore, observations of the TCC suggest a reaction between the pitch binder and the TiB_2 particles. Formation of Ti-C-(O_{traces}) seems to occur preferentially on the side of the particles making better pitch/TiB_2 bonds on the sides than on the top of the particles. The impurities present in ash may be responsible for the formation of an amorphous oxide film covering some of the TiB_2 particles surface.

Acknowledgement

The authors would like to thank the Centre for Characterization and Microscopy of Materials $(CM)^2$ for access to the electron microscopes used in this work, Alcan International Limited for financial support and for providing the samples, also the "Centre Québécois de Recherche et Développement de l'Aluminium" (CQRDA) for its financial contribution. Special thanks to Jean-Paul Huni and Paul Desclaux for their judicious comments and suggestions and also to Jules Bergeron and René Veillette for their help in the two different laboratories.

References

[1] C. E. Ransley: *Brit. Pat. 784.695*, British Aluminium Company, 1957.

[2] M. Olsson, L. Kahlman and B. Nyberg: *Am. Ceram. Soc. Bul.*, February 1995, vol. 74, no. 2, pp. 48-52.

[3] D. R. Flinn: *Report of investigation 8537*, Bureau of mines, U. S. department of the interior, 1981.

[4] C. Mroz: *Am. Ceram. Soc. Bul.*, June 1993, vol. 72, no. 2, p. 120.

[5] P. V. Ananthapadmanabhan et al.: *J. Mater. Sci.*, 1993, vol. 28, no. 6, pp. 1655-58.

[6] M. Rahman et al.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, vol. 78 no. 5, pp. 1380-83.

[7] F. H. Hayes and H. L. Lukas: *Journal of phase equilibria*, 1991, vol. 12, no. 5, pp.609-11.

[8] E. W. Dewing: *Met. Trans. A*, 1989, vol. 20A, pp. 2185-2187.

[9] S. K. Rhee: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970, vol. 53, no. 7, pp. 386-389.

[10] K. D. Watson and J. M. Toguri: *Met. Trans. B*, 1991, vol. 22b, pp. 617-621.

[11] J. Xue and H. A. Øye: *Light Metals Proceeding*, 1993, pp. 631-37.

[12] W. E. Haupin: *Light Metals Proceeding*, 1995, pp. 195-203.

[13] K. Grjotheim and B. J. Welch: *Aluminum smelter technology*, 1st ed. Aluminum-Verlag GmbH, Dusseldorf, 1980, p. 8.

[14] K. Grjotheim and : *Aluminum electrolysis*, 2nd ed., Aluminum Verlag GmbH, Düsseldorf, 1982, p. 289.

[15] H. Zhang, V. De Nora and J. A. Sekar: *Materials used in the Hall-Heroult cell for aluminum production*, 1st ed. TMS publication, 1994. p. 46-50.

[16] M. Dionne, G. L'espérance and A. A. Mirtchi: *Immersion in Liquid Al and in Cryolite Bath*, Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Quebec, Canada, unpublished research, 2000.

[17] M. Dionne, G. L'espérance and A. A. Mirtchi: *Laboratory Electrolysis Tests*, Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Quebec, Canada, unpublished research, 2000.

[18] M. Dionne, G. L'Espérance and A.A. Mirtchi: *Light Metals Proceeding*, 1999, pp.389-94.

[19] S. Takeyasu et al.: *J. Mat. Sc.*, 1997, vol. 32, pp. 3933-38.

[20] R. L. Johnson: *Am. Ceram. Soc. Bul.*, June 1995, vol. 74, no. 6, p. 158.

[21] M. Dionne: *Ph. D. thesis*, Ecole Polytechnique de Montreal, unpublished research, JUNE 2001.

[22] A. D. Pelton and C. W. Bale: *Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (F*A*C*T)*, Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT), Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Quebec, Canada, 2000.

[23] N. R. Tuner: *Light Metal Proceeding*, 1995. pp. 573-82.

Annexe 4: Article couvrant les résultats de la caractérisation d'échantillons après les essais d'immersion et d'électrolyse

Microscopic Characterization of a TiB_2-Carbon Material Composite. Interactions during Laboratory Immersion and Electrolysis Tests

Article soumis à la revue Aluminum Transactions, mars 2001

Martin Dionne[†⊕], Gilles L'Espérance[†]& Amir Mirchi[*]
†Centre for Characterization and Microscopy of Materials,
Department of Physics and Materials Engineering,
Ecole Polytechnique de Montreal, P.O. Box 6079, station "centre-ville", Montreal (Quebec), Canada, H3C 3A9
*Alcan International Limited
Arvida Research and Development Centre
1955 Mellon blvd., P.O. Box 1250, Jonquiere (Quebec), Canada, G7S 4K8
⊕ Martin Dionne is currently a research engineer at the Alcan Arvida Research and Development Centre

Key words: characterization, immersion, electrolysis, wetting, penetration, dissolution, aluminum, cryolite, cathode, TiB_2, carbon, composite.

Abstract

Many studies were carried out on TiB_2-carbon composites to study their wetting properties and behavior in the Al electrolysis. However, fewer studies were dedicated to the microscopic characterization of composites after immersion and electrolysis tests. This paper presents a comparative microscopic evaluation of a TiB_2-carbon composite and of a conventional anthracite-based carbon cathode samples after exposure to laboratory immersion and electrolysis tests. Although pure molten aluminum wets the composite after a latent period and penetrates the latter to a depth of about 200 μm, TiB_2 particles show no evidence of dissolution. Molten bath dissolved TiB_2 grains (initial powder and inside the composite) preferentially along specific atomic planes. This chemical attack is enhanced by the presence of alumina in the bath and can be observed up to ≈350 μm into a composite sample. In the case of the composite, a ≈500 μm thick coherent layer of TiB_2/Al_4C_3 composite is formed, the carbon being almost completely reacted in this zone after immersion in the presence of molten aluminum and bath.

Microscopic analysis and visual observations of the samples after electrolysis tests showed that a continuous metal film is fully formed within one hour. Relative elemental intensity profiles performed on composite sample cross sections revealed that molten aluminum penetrates the surface of the composite rapidly within the first hour and reaches an equilibrium penetration profile after about 12 hours. The penetrating aluminum reacts with the carbon matrix to form a hard TiB_2/Al_4C_3 composite sealing the surface to further penetration.

1. Introduction

It is the aluminum industry which is most interested in titanium diboride (TiB_2) and TiB_2-carbon composites (TCC). Scientists and engineers have been searching for such a material to replace carbonaceous materials (anthracite and pitch-binder) used in the traditional fabrication of cathode blocks because carbon is not wetted by molten aluminum. This means that a significant depth of metal (> 5 cm) [1, 2, 3] has to be kept within the cell to create a uniform and flat cathode surface for the electrolysis. The presence of this liquid metal pool became bothersome as the electrolyte-metal interface (a liquid-liquid interface) was set in motion by the ever increasing electromagnetic forces generated by the electromagnetic fields and the cell current itself. An unstable and wavy interface requires that the anode-to-cathode (molten Al surface) distance (ACD) be kept larger than otherwise desirable. In this context, a wettable material would be of great interest as one would be able to eliminate the unstable metal pool and operate at lower ACD, thus improving the energy efficiency of the process.

The TiB_2-carbon composite (TCC) was studied in terms of aluminum deposition/dissolution (at the surface of the TCC) [4], its wetting properties [5, 6, 7, 8, 9], Al and bath constituents penetration [10, 11, 12], wear resistance [13, 14] and chemical stability toward molten metal and electrolytic bath [15, 16]. However, there have been fewer studies published on the microscopic characterization of this type of composite after immersion and electrolysis tests. Consequently, this paper presents

pertinent results obtained from laboratory immersion and electrolysis tests. The results obtained after immersion in molten aluminum, bath and in the presence of both will be discussed for initial TiB_2 powder, TCC and conventional anthracite-based carbon cathode (CC), as well as the results obtained after a comparative microscopic evaluation of a TiB_2-carbon composite and of a conventional anthracite-based carbon cathode samples after exposure to laboratory electrolysis tests.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

The TiB_2-carbon composite material, provided by Alcan (Patent Application: PCT/CA99/01088), consists of an electrically calcined mixture of anthracite, TiB_2 powder and a pitch binder. Porosity measurements were carried out according to ASTM C 830-93. The mean open porosity obtained from 4 different TCC samples was 18 ± 1% and the mean bulk density was 2.2 ± 0,1 g/cm^3. The typical real density of the calcined anthracite aggregates was 1.91g/cm^3 and the typical ash content was 4 to 5wt%. A commercial TiB_2 powder elaborated using the carbothermic process was used [17, 18, 19]. The manufacturer's specifications were as follows: 99.2% of the particles had a size less than 45 μm (-325 mesh) with a specific area of 0.23 m^2/g; levels of impurities: 0.7150 wt% C, 0.6880 wt% O_2 and 0.1290 wt% N_2., The composite blocks were drilled after baking to obtain small cylinders of 5 cm in diameter by 15 cm long. These cylindrical samples were used for the characterization tests.

2.2. Immersion and electrolysis tests

Immersion tests were conducted in an Inconel retort which could simultaneously contain up to six graphite crucibles. The retort chamber was kept at 980°C and a constant sweep of argon was maintained in the chamber for the duration of the immersion tests. Samples were inserted in the graphite crucible along with 250 g of aluminum and/or 250 g of bath. A stainless steel dead weight was placed on top of the samples to ensure that they would stay immersed in the melt. Electrolysis tests were performed at the Alcan

laboratory. The TCC sample is screwed onto a copper busbar and plunged into an electrolytic bath, previously heated to a temperature of 980°C., where cathode and anode faced each other. After an immersion period of about 5 minutes in the electrolytic bath, electrolysis was started. Various periods of time were used for testing the samples, i. e., 5 minutes, 1, 6, 12, 24, 48 and 120 hours. The cell current density was $1A/cm^2$ and alumina was automatically fed at the rate of 13g/hour. For both immersion and electrolysis tests, standard melt composition was 82%Na_3AlF_6, 6%Al_2O_3, 6%AlF_3 and 6%CaF_2 (in wt%), leading to a ratio of NaF/AlF_3 of 1.27. Table I gives details of each constituent used for the preparation of the cryolite bath. In addition, the top of the experimental electrolytic cell was swept by a constant argon flow to protect TCC from oxidation. After test, the samples were air cooled prior to storage in a controlled atmosphere glove box constantly swept by argon.

Table I : Sources and chemical analysis of the bath constituents (wt%)

Air Lipperwork cryolite		*Alumina**		*AlF_3**		*Samine - Morocco CaF_2*	
Na_3AlF_6	95%	SiO_2	0.019%	AlF_3	91-92%	CaF_2	98.6%
incl. AlF_3-excess	97%	TiO_2	0.001%	SiO_2	0.2%	SiO_2	0.39%
Na	31.5-32.5%	Fe_2O_3	0.010%	Fe_2O_3	0.02%	Fe_2O_3	0.069%
F	53.2%	V_2O_5	0.002%	SO_4	0.3%	P_2O_5	165 ppm
Al	13-13.5%	Na_2O	0.393%	$CaSO_4$	0.1%	Al_2O_3	0.1%
SiO_2	0.4%	CaO	0.027%	Na_2O	0.15%	$CaCO_3$	1.05%
Fe_2O_3	0.1%			P_2O_5	0.03%	organic C	0.043%
SO_3	0.5%			Free Al_2O_3	7.0%		
CaF_2	0.1%						
P_2O_5	0.015%						
NaF/AlF_3 (wt)	1.4-1.55						

* provided by Alcan International Limited

2.3. Comparative penetration tests

A series of immersion tests was performed to compare the resistance to bath penetration of the TCC material and the conventional carbon cathode. The dry weight and open porosity according to ASTM standard C830-93 of four samples of each type of material

were characterized, prior to the immersion test in molten bath and also in Al. The mean total open porosity (4 samples) was 18±1% and 15±1% for the TCC and the CC respectively. A total of sixteen samples were immersed for 48 hours (4 TCC and 4 CC in aluminum and 4 TCC and 4 CC in bath). Following the test, samples were extracted from the hot liquids and air cooled. The solid layers of aluminum or bath were gently removed with 400 grit SiC paper. They were then weighted to calculate their mass gain.

2.4. Aluminum and bath dissolution after tests

Immersion tests in molten aluminum, bath and Al_2O_3-free bath were performed on TiB_2 particles. Since traditional preparation techniques (cutting, grinding and polishing) did not allowed to preserve the particles surface integrity, dissolution of the aluminum or bath matrix was a good solution to reveal TiB_2 particles which were embedded in the matrix while preserving their surface integrity. For the case of aluminum, samples were washed in a caustic solution (20g NaOH added to 100 ml of water) at room temperature for a few minutes. As for the bath, a warm aqueous solution of $Al(NO_3)_3$ (17 g in 100 ml of water at a temperature of 70°C) was used. Reference tests were performed with the original TiB_2 powder to show that the aqueous solutions were not responsible for any surface modifications of the particles.

2.5. Thermodynamic calculation software

Thermochemical simulations were carried out with the Facilities for the Analysis of Chemical Thermodynamics (F*A*C*T) software [20]. The REACTION, PREDOM and EQUILIB programs allowed to simulate and predict equilibrium state based on ideal solutions and Gibb's free energy minimization for different systems discussed in this work. The EQUILIB program was used to calculate equilibrium between Al_4C_3 and air humidity. Thermochemical simulations were carried out with the PREDOM program to predict phases arrangement via 5 elements predominance diagrams. It must be pointed out that no solutions were used in the simulations and that the gas phase is metastable by definition of the predominance diagram. As a consequence, elements or compound may

appear in the diagrams as pure liquids. Based on experimental observations and analysis, elements such as C, Na, Al, O and N were considered as the most active or susceptible to react in the TCC composite. Different ratios of C/Na+Al+C and Na/Na+Al+C needed for calculations were varied according to elemental x-ray profiles obtained on TCC sample as a function of electrolysis time.

3. Results

3.1. Al-TCC

Figure 1 shows the evolution of the wetting property of TCC in liquid aluminum as a function of contact time. The fact that an adherent aluminum film can only be seen after 6 hours suggests a latent period estimated between 1 and 6 hours. High magnification observation showed that the TiB_2 particles were not significantly dissolved by the molten aluminum. This observation was confirmed by immersion tests performed on initial TiB_2 particles where the Al matrix was dissolved to reveal the embedded particles. Microscopic observations showed that their surface characteristics were identical to those of the initial TiB_2 powder. Relative X-ray elemental profiles performed on the samples indicate that the rate of penetration of the liquid aluminum seemed to significantly decrease after 48 hours as the Al front reached a depth of approximately 200 μm in the TCC (see Figure 2). In this case, the limited extent of the Al penetration may be explained by the presence of an Al-O rich phase found in the first 150 to 200 μm beneath the Al/TCC interface which may have sealed the open pores of the composite (see Figure 3). Furthermore, the penetration depth is not homogenous along the sample surface. This clearly suggest local variations in open porosity. It is also interesting to note the presence of blistered zone in the metal film at the surface of the TCC as indicated in Figure 3. This suggest that Al_4C_3 precipitated from the saturated liquid aluminum film during cooling of the sample.

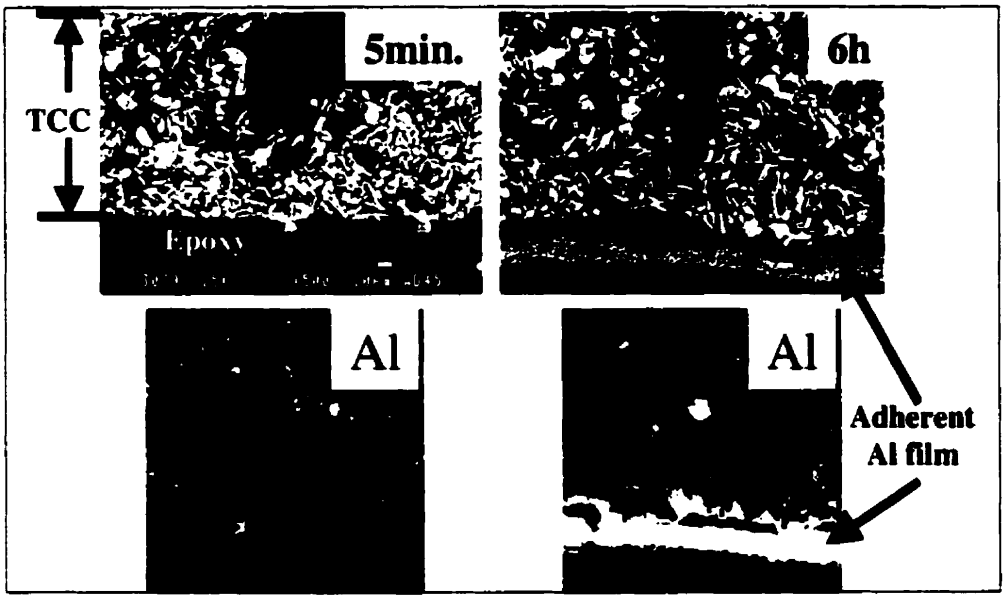


Figure 1 : SEM secondary electron micrographs and their corresponding Al X-ray elemental maps showing the wetting sequence of the composite by molten aluminum

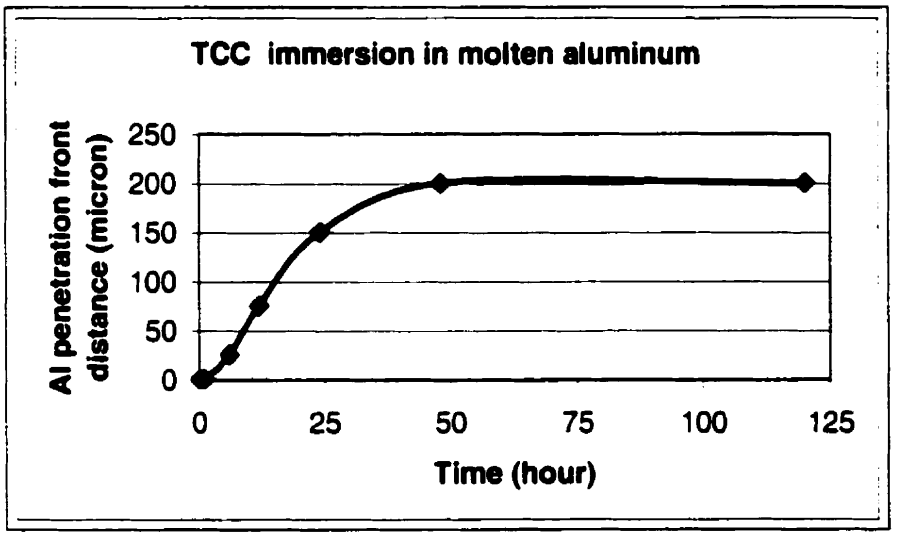


Figure 2 : Al penetration profile obtained from the relative (I_{Al}/I_{total}) elemental X-rays profiles. TCC samples immersed in molten aluminum at 980°C under argon for various periods of time (5min., 1, 6, 12, 24, 48 and 120hours)

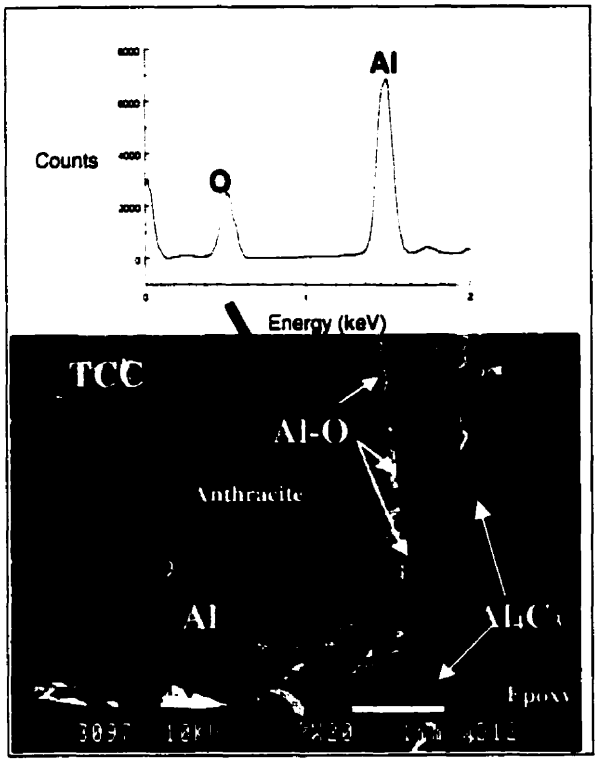


Figure 3 : SEM secondary electron micrograph and the corresponding EDS spectrum

3.2. Immersion in the cryolite bath

3.2.1. Cryolite bath-TiB_2

Figure 4 shows TiB_2 particles after immersion in the cryolite bath for 48 hours (the TiB_2 powder was simply mixed with the bath in a graphite crucible). Dissolution occurs preferentially on the side of the particles rather than on the top surface and progresses inside the particles following a specific direction (the top surface is defined as the top of the cylindrical TiB_2 particles, the side surface as the wall of the cylindrical particles). It must be pointed out that these micrographs are characteristic of the dissolution pattern observed on the particles. Since the particles are monocrystalline [21], it appears that dissolution has a crystallographic nature; i.e., it occurs along a specific family of atomic planes.

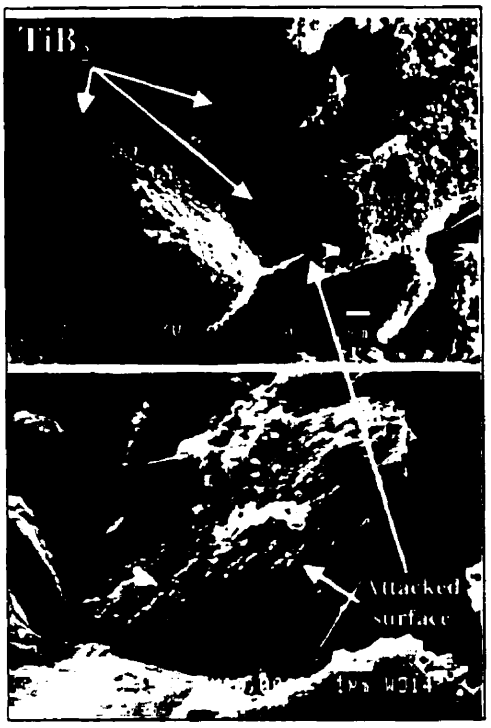


Figure 4 : TiB_2 particles after immersion in a cryolite bath

3.2.2. Cryolite bath – TCC

The cryolite bath wets the TCC material readily and the bath penetrated throughout the 5 cm diameter sample after only 5 minutes of immersion. A comparative study was performed between the TCC and the CC cathodes to evaluate their respective resistance to melts penetration. Table II gives the weight gain of the samples due to liquid penetration via open pores during the immersion test. It is interesting to note that the mass gains (for immersion in Al and in bath) were only observed in the case of TCC.

Table II : Weight gain of the samples due to liquid penetration via open pores during the immersion tests.

Material	*TCC*								*CC*							
Tested with	Bath				Al				Bath				Al			
Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
Weight gain (g)	9	8	10	11	0.2	0.4	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0

Figure 5 shows a micrograph, the corresponding X-ray maps, as well as XRD analysis carried out on the surface of the TCC after immersion in the cryolite bath for a period of 24 hours. This SEM back scattered electron image (chemical contrast) shows the presence of a 350 μm thick darker zone located at the surface of the sample. The Ti X-ray map revealed an impoverishment of titanium in this region. Observation of the latter region at a higher magnification showed that TiB_2 particles are dissolved by the bath (see figure 6). EDS X-ray analysis shows the presence of Al-O needles in the partially dissolved TiB_2 particles as noted in figure 6. The presence of Al-O led to the hypothesis that the presence of oxygen may affect the dissolution rate of the TiB_2 particles. Consequently, a series of immersion tests were performed using an alumina-free bath. The TiB_2 particles were less attacked by this alumina-free bath, i. e., particles were significantly less dissolved and the attack did not occur preferentially. These results reinforce the hypothesis that the presence of Al_2O_3 dissolved as Al-O-F complexes [22, 23] and dissolved oxygen [24] may enhance the dissolution of TiB_2.

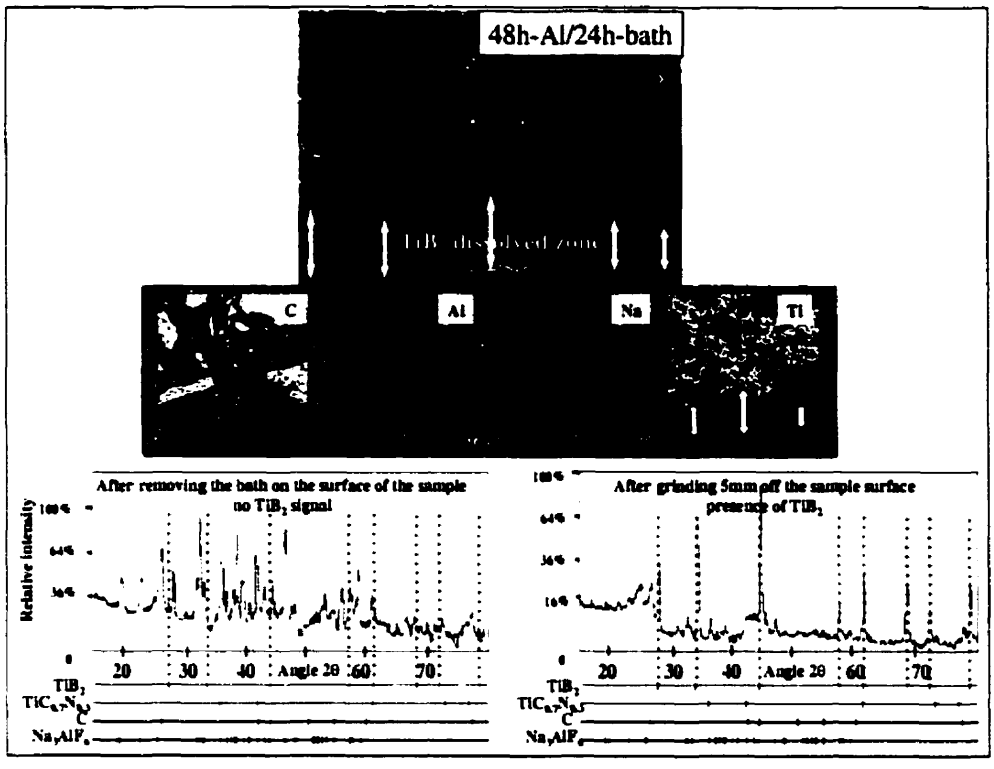


Figure 5 : Dissolved TiB_2 at the surface of the composite after immersion in bath for a period of 24 hours at 980°C

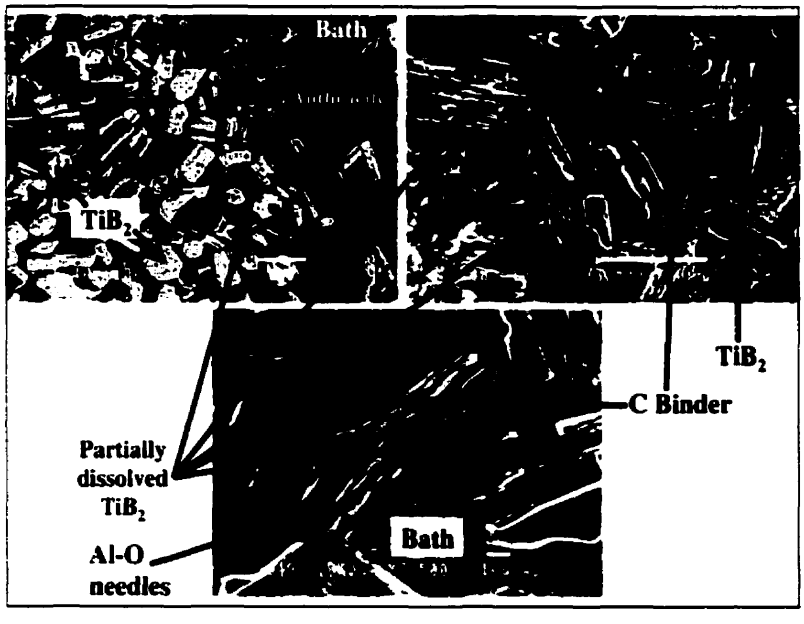


Figure 6 : Dissolved TiB_2 particles along specific atomic planes and the presence of Al-O needles located in the dissolved particles after 48 hours of immersion in the bath at 980°C

3.3. Immersion in the presence of Al and cryolite bath

Figure 7 shows a TCC sample after immersion in the presence of Al and cryolithic bath. EDS mapping showed that the carbon X-rays signal is practically null in the first 300-500μm from the interface Al-bath/TCC and that the initial carbon matrix (pitch binder and fine anthracite agregates) was entirely replaced by an Al-O phase which starts to blister as seen in Figure 8. The results obtained after immersion of the CC under the same conditions which prevail for the immersion of TCC are very different. The carbon matrix also reacted leaving coarse anthracite aggregates in a bath-Al-Al_4C_3 matrix where Al and bath were in a liquid state at test temperature (see Figure 9).

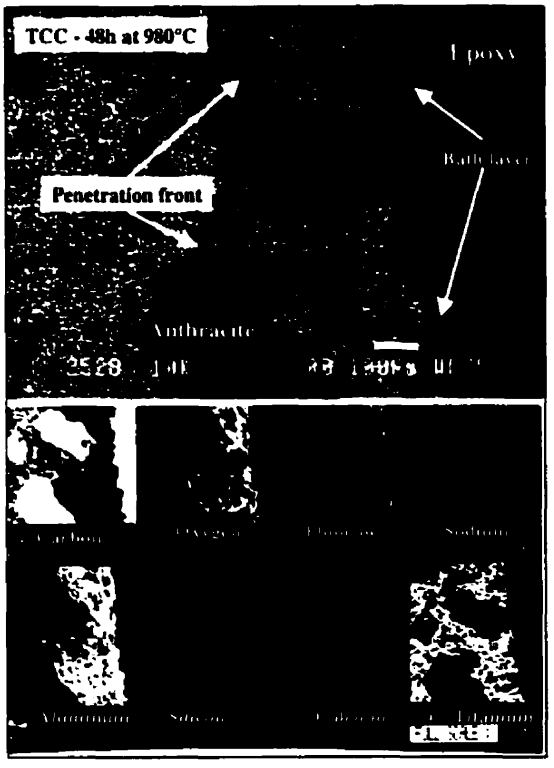


Figure 7 : Back scattered electron image of the TCC after immersion in molten Al and cryolite bath for 48 hours at 980°C

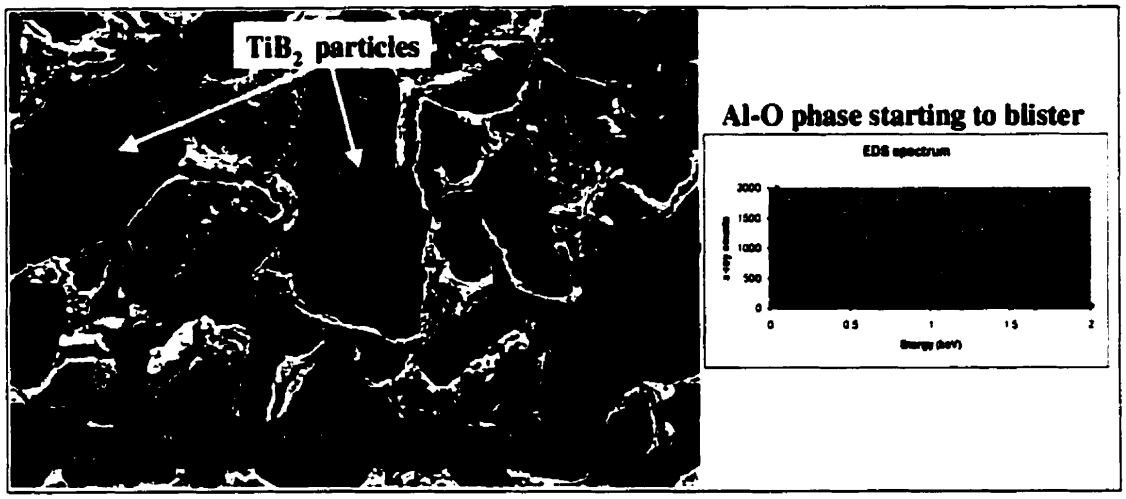


Figure 8 : Secondary electron image and the corresponding EDS spectrum of the TCC after immersion in molten Al and cryolite bath for 48 hours at 980°C

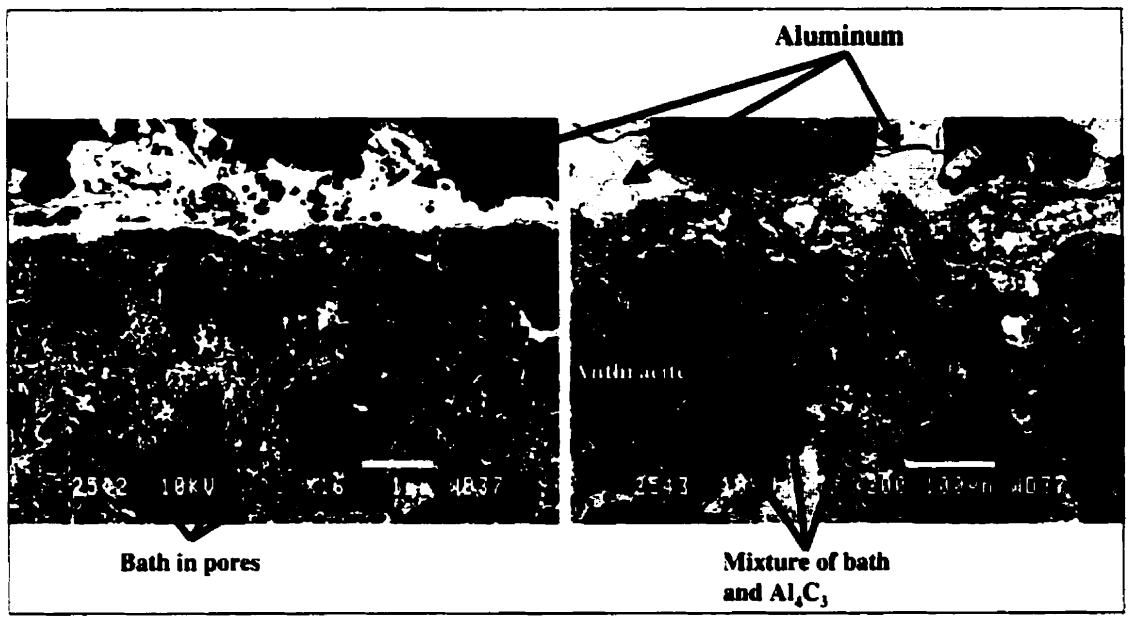


Figure 9 : Back scattered electron image and the corresponding X-ray maps of the CC after immersion in molten Al and cryolite bath for 48 hours at 980°C

3.4. Electrolysis tests

3.4.1. Polarized CC cathode

A bath layer covered the cathode surface and most of the penetrating electrolyte, located in pores, is found in the first 2 millimeters beneath the sample surface. Note that, beyond 2 millimeters, most of the pores are electrolyte-free. The presence of small nodules and filaments of Al in the bath layer near the CC surface was observed at the bath/CC interface but no continuous Al film was observed.

3.4.2. Polarized TCC cathode

Electrolysis tests as a function of time showed that the TCC sample was completely penetrated by the electrolytic bath after 5 minutes of electrolysis and many Al rich regions started to appear at the surface of the electrode (see the Al corresponding X-ray map in Figure 10). After 1 hour of electrolysis, an Al film had appeared at the surface of the composite electrode and the molten Al had started to penetrate the TCC via open pores along the TiB_2 particles. The Al film thickness then seemed to increase and reach a thickness varying from 200 to 600 μm after 12 hours of electrolysis. In addition, it is interesting to note that TiB_2 particles are gradually removed from the surface of the TCC and enter the metal film (see the 12 hours micrograph in Figure 10). This phenomenon was always observed for electrolysis times longer than 6 hours.

Figure 11 shows the TCC sample after 24 hours of electrolysis. Micrograph A and the corresponding carbon X-ray map reveal an Al film on the surface of the TCC and an Al penetrated zone which shows no C X-ray signal (see the C X-ray map). Air storage resulted in hydration of the sample, as indicated by the presence of the blistered zone (visible on micrograph B) the thickness of which corresponds to that of the Al penetrated zone seen on micrograph A. Observation of this penetrated zone at a higher magnification clearly shows that the TiB_2 particles are no longer surrounded by carbon. In fact, XRD analysis of the surface of TCC sample (after 12, 24 and 48 hours of

electrolysis), after gently removing the bath/Al layer, confirms that the penetrated zone is composed of TiB_2, C, Na_3AlF_6, Al and Al_4C_3 (see figure 12).

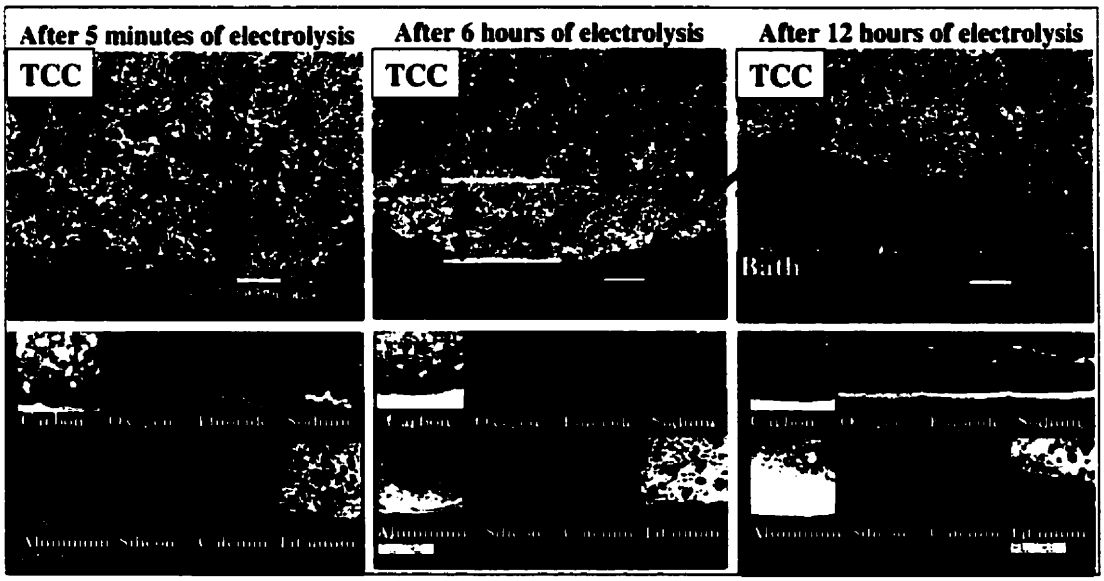


Figure 10 : Micrographs with corresponding X-ray maps of TCC samples as a function of the electrolysis time

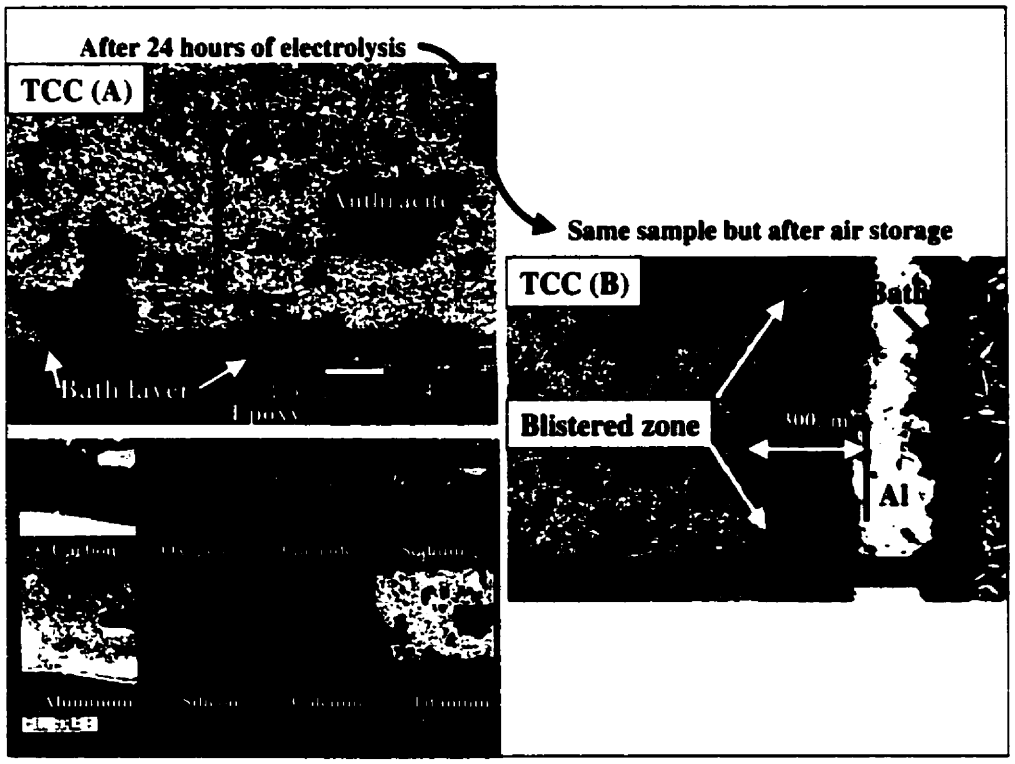


Figure 11 : TCC after 24 hours of electrolysis

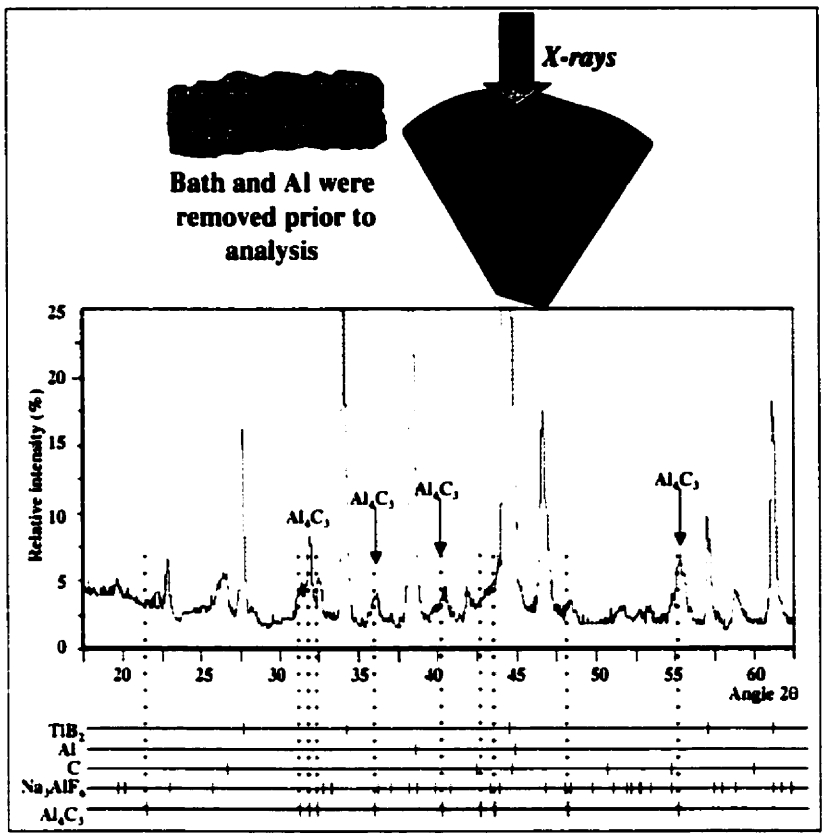


Figure 12 : XRD pattern obtained from the surface of a TCC sample after 48 hours of electrolysis

4. Discussion

4.1. Thermochemical simulations compared to experimental observations

Simulations results showed that $Al_4C_3(s)$ is stable at very low partial pressure of $O_2(g)$ and $N_2(g)$ and that various β-Al_2O_3 types are becoming stable as the partial pressure of $O_2(g)$ increases. $Na_2CO_3(l)$ and $Al_2O_3(s)$ start to appear for higher partial pressure of $O_2(g)$ as seen on the predominance diagrams of Figure 13. According to the latter diagrams, the presence of Al seemed to stabilize the β-Al_2O_3 domain to the expense of $Na_2CO_3(l)$ and NaCN(l) domains whereas the presence of Na stabilize the latter compounds. Based on these simulations, Figure 14 shows the predicted reaction zone in the TCC composite after electrolysis. It is very interesting the see how this thermochemical simualtion compares fairly well with the experimental results as seen in Figure 15. Note that the Al penetrated region is blistered. EDS analysis of this region

showed that the TiB_2 are surrounded an Al-O compound replacing the carbon matrix. Blistering was caused by the hydration of Al_4C_3 with air moisture resulting in transformation of Al_4C_3 into $Al_2O_3*H_2O$ and evolution of gaseous CH_4. This reaction was supported by thermochemical calculations using the EQUILIB program of the F*A*C*T software [20] as seen in equation 1. Consequently, Al_4C_3 was indirectly exposed.

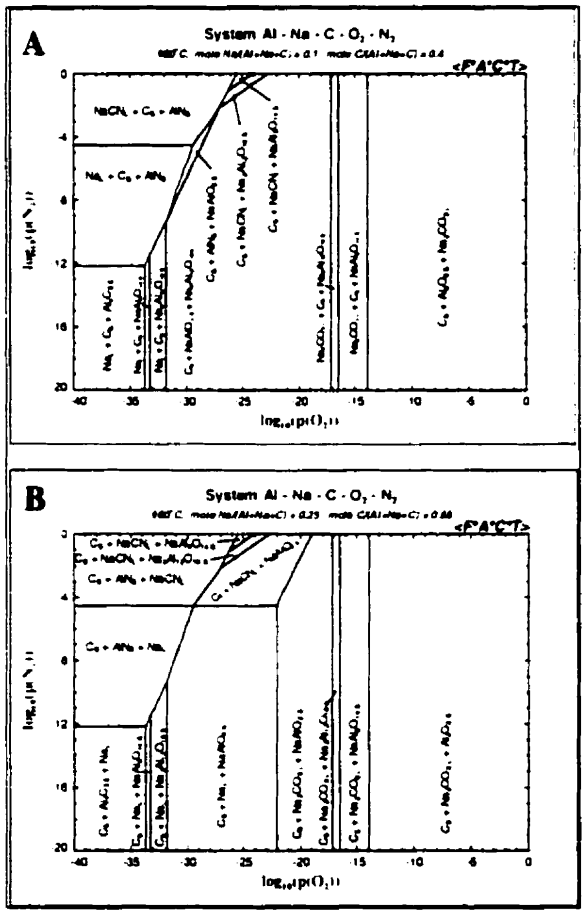


Figure 13 : Predominance diagrams. A: Al penetrated region near the Al/TCC interface. B: Electrolyte penetrated region next to the Al penetrated region and extending through out the sample

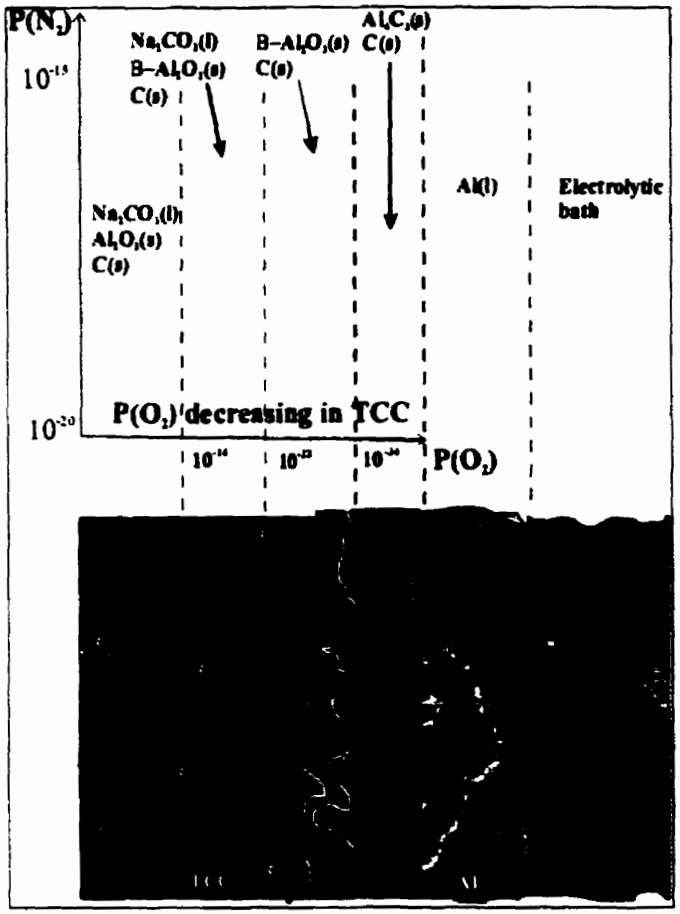


Figure 14 : Reaction product in equilibrium according to the thermochemical simulations

$Al_4C_3(s) + 8H_2O(g) =$ (at 293K)

3 mole of gas (0,99996 CH_4
+ $0{,}38953 \times 10^{-4}$ H_2
+ $0{,}20546 \times 10^{-5}$ C_4H_8
+ $0{,}56979 \times 10^{-6}$ H_2O
+ $0{,}27742 \times 10^{-7}$ C_2H_2)

+ 2 mole of $Al_2O_3{*}H_2O(s)$
+ $0{,}46061 \times 10^{-4}$ mole of C(s)
+ $0{,}17094 \times 10^{-5}$ mole of $Al_2O_3(s)$

$\Delta G^{293K} = -1743$ kJ

Équation 1 : Hydration of $Al_4C_3(s)$ – FACT-EQUILIB

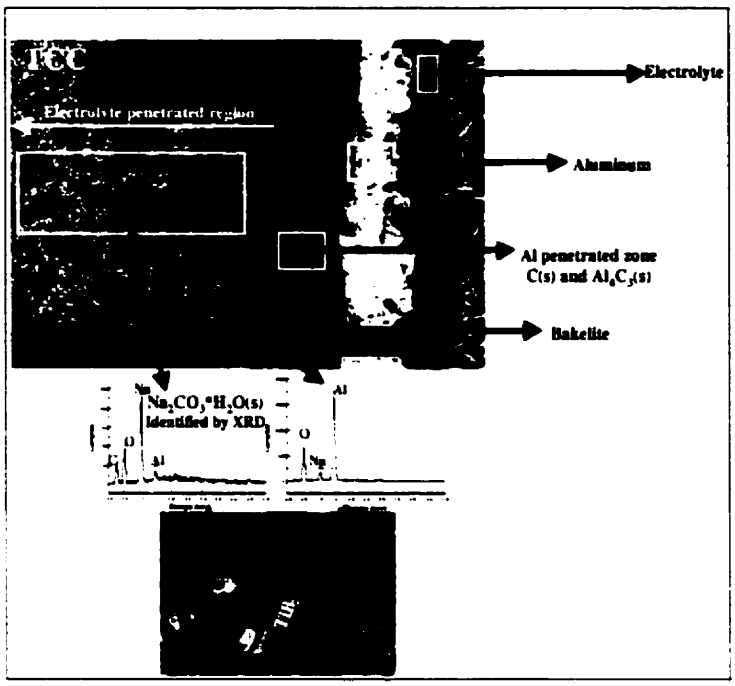


Figure 15 : Observation of TCC after 48 hours of electrolysis at 980°C

4.2. Proposed reaction model

Figure 16 illustrates the different steps of the proposed model for the formation of the Al_4C_3 barrier based on the experimental and simulation results. Step 1 is characterized by the initial contact between the TCC sample and the electrolyte which is immediately followed by the penetration, via open pores, of the electrolyte bath throughout the sample within the first 5 minutes of immersion (Step 2). Experiment showed that TiB_2 particles not only increase wetting properties toward molten aluminum but also toward the cryolite bath. Step 3 shows that between 5 minutes and 1 hour of electrolysis, a stable film of molten Al has formed over the entire surface of the TCC electrode. Its formation resulted from the presence of TiB_2 particles wetted by the molten Al. This was not the case for the CC sample where no continuous Al film was observed on the surface even after 48 hours of electrolysis. This Al film isolates the TCC from the electrolyte preventing TiB_2 dissolution. Step 4 shows the penetration of the molten Al via open pores along TiB_2 particles in the TCC, the formation of Al_4C_3 inside the sample and the gradual removal of TiB_2 particles from the TCC surface. The presence of the particles in the Al film could be explained by the gradual dissolution of the surrounding Al_4C_3 by the molten Al. Since TiB_2 particles were also observed in the metal film after 1000 hours of electrolysis and no significant chemical wear was observed, it is reasonable to suppose that the molten Al forms a stable film over the TCC surface and that electrolysis probably occurs at the interface of this film and the bath. Consequently, the Al film may became saturated with various elements including carbon, which would explain the surprisingly good condition of the composite after 1000 hours of electrolysis, as compared to the CC cathode which showed significant wear [25].

Finally, step 5 shows that after approximately 12 hours of electrolysis, most of the carbon matrix reacted with the metallic Al to form Al_4C_3. Since the formation of Al_4C_3 is favored in the presence of cryolite [26], nearly all carbon seems to have been consumed by the molten aluminum to form Al_4C_3 between the TiB_2 particles. Al_4C_3 may be considered as the matrix in this region of the TCC producing a TiB_2/Al_4C_3 composite.

In situ formation of this TiB_2/Al_4C_3 composite was made possible by the fact that a stable Al film formed at the surface of the TCC composite. As opposed to the CC, the presence of TiB_2 particles acted as a wetting agent allowing penetration of molten Al, whereas in the CC sample no significant amounts of Al and Al_4C_3 were found. As for TCC, presence of liquid bath and Al seemed minimal in the Al penetrated region leading to the formation of a much more coherent material.. In addition, this TiB_2/Al_4C_3 composite forms a harder region than the TiB_2/C composite. Simple macro hardness tests from the center of the sample toward its surface confirmed this phenomenon. The mean NT hardness (NT hardness: 15kg weight with a 1.6 mm diameter steel ball) increased from 52NT at the center to 92NT (nearly double) at the surface of the sample. This suggests that wear resistance of the cathode may be improved by the presence of this TiB_2/Al_4C_3 composite.

It remains to be determined whether the formation of this TiB_2/Al_4C_3 composite acts as a penetration and diffusion barrier against molten liquid. Relative elemental x-ray intensity profiles clearly indicated that the Al penetration increased rapidly during the first hour of electrolysis passing from approximately 50 μm after 5 minutes to approximately 300 μm after 1 hour of electrolysis. Figure 16 shows the measured Al penetration profile. As seen, Al penetration practically stopped after only 12 hours of electrolysis. Hence, the formation of Al_4C_3 acts as a barrier that literally sealed the pores, preventing further penetration of molten Al. Consequently, no significant penetration was observed when electrolysis time was increased to 24 and 48 hours for this study.

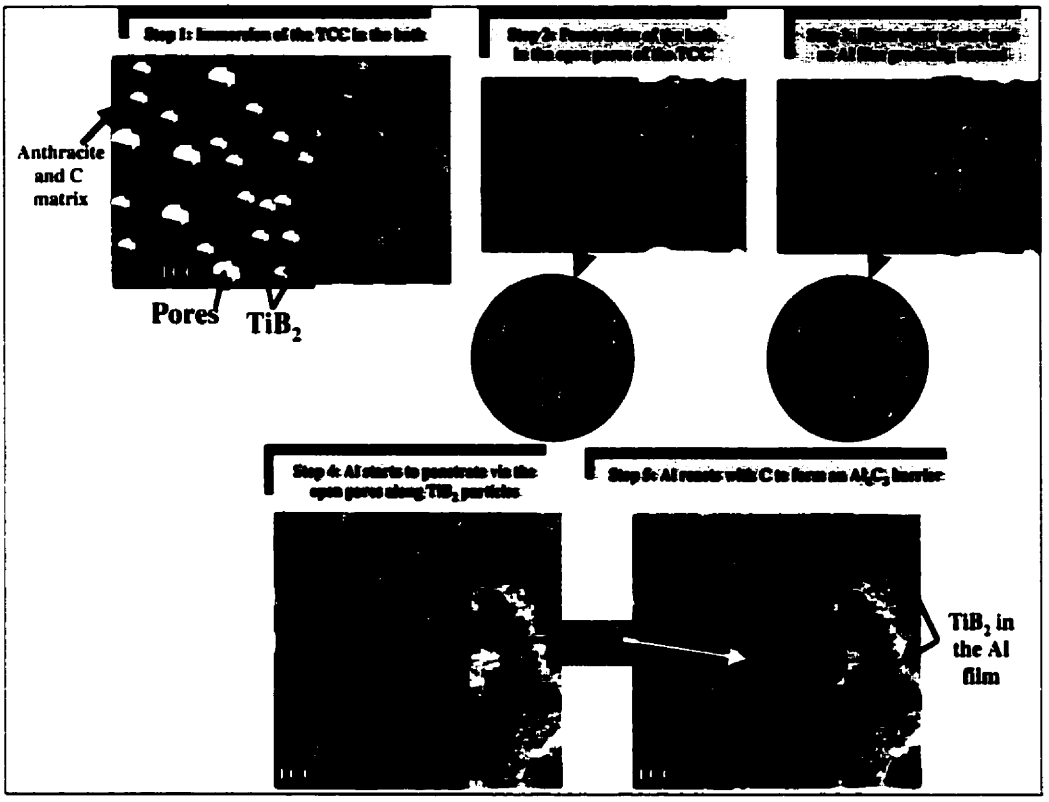


Figure 16 : Proposed model for the formation of the Al_4C_3 barrier

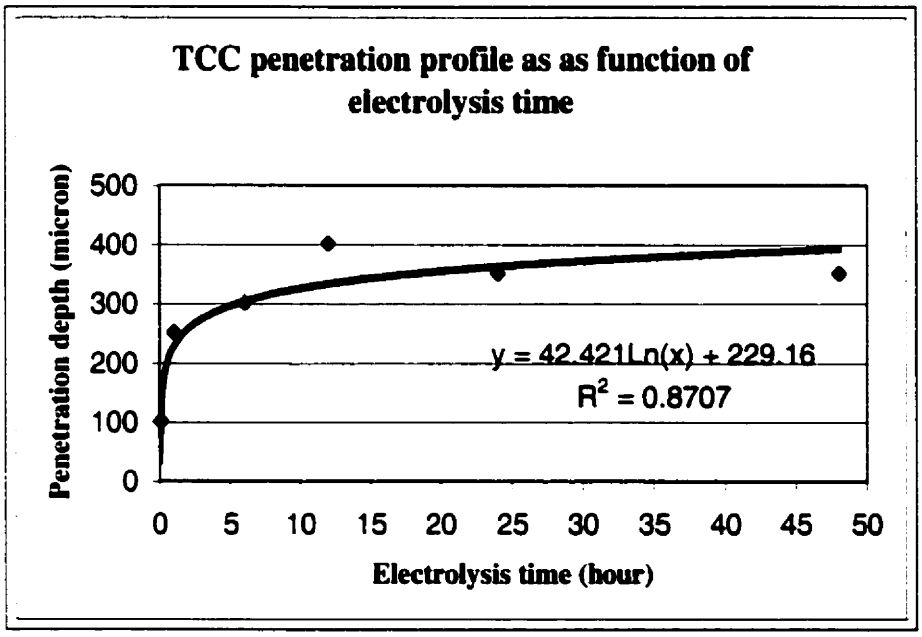


Figure 17 : TCC penetration profile as a function of electrolysis time

5. Conclusions

Indeed, TiB_2 particles are not stable in cryolite bath and immersion of the TCC in the bath showed that TiB_2 particles are almost totally dissolved over a 350 μm depth zone. However, this phenomenon was not observed after electrolysis tests because TiB_2 particles can be readily wetted by aluminum and they favored the formation of an aluminum film which prevent direct contact with the electrolyte. Direct contact with liquid aluminum is a minor concern since TiB_2 ceramic particles are relatively stable in molten aluminum. The TCC sample was completely penetrated by the electrolytic bath after only 5 minutes of electrolysis but there was no indication that the presence of the latter in the open pores was detrimental to the TCC. In fact, immersion and electrolysis tests showed that the penetration of molten aluminum and formation of Al_4C_3 is clearly enhanced by the presence of the bath, leading to the consumption of the carbon matrix (pitch and fine anthracite aggregates) for both TCC and CC. However, in situ formation of a coherent TiB_2/Al_4C_3 composite layer, which literally seals the cathode while providing better wear resistance, can only be observed for the TCC sample but not for the CC sample.

Acknowledgement

The authors would like to thank the Centre for Characterization and Microscopy of Materials $(CM)^2$ for access to the electron microscopes used in this work, Alcan International Limited for financial support and for providing the samples, also the "Centre Québécois de Recherche et Développement de l'Aluminium" (CQRDA) for its financial contribution. Special thanks to Jean-Paul Huni and Paul Desclaux for their judicious comments and suggestions and also to Jules Bergeron and René Veillette for their help in the two different laboratories.

6. References

[1] W. E. Haupin: Light Metals Proceeding, 1995, pp. 195-203.

[2] K. Grjotheim and B. J. Welch: Aluminum smelter technology, 1st ed. Aluminum-Verlag GmbH, Dusseldorf, 1980, p. 8.

[3] K. Grjotheim and : Aluminum electrolysis, 2nd ed., Aluminum Verlag GmbH, Düsseldorf, 1982, p. 289.

[4] S. C. Raj and M. Skyllas-Kazakos: Journal of Applied Electrochemistry, 1993, vol. 23, pp. 257-264.

[5] S. K. Rhee: J. Am. Ceram. Soc., 1970, vol. 53, no. 7, pp. 386-89.

[6] K. D. Watson and J. M. Toguri: Met. Trans. B, 1991, vol. 22b, pp.617-621.

[7] Xian-an Liao and Ye-Xiang Liu: Light Metals Proceeding, 1990, pp. 409-12.

[8] R. P. Pawlek: Aluminium, 1990, vol. 66, pp. 573-82.

[9] J. Xue and H. A. Øye: Light Metals Proceeding, 1993, pp. 631-37.

[10] J. Xue and H. A. Øye: Light Metals Proceeding, 1992, pp. 773-78.

[11] P. Brilloit, L. P. Lossius and H. A. Øye: Light Metals Proceeding, 1993, pp. 321-330.

[12] L. P. Lossius and H. A. Øye: Light Metals Proceeding, 1993, pp. 331-40.

[13] M. Olsson, L. Kahlman and B. Nyberg: Am. Ceram. Soc. Bul., 1995, vol. 74, no. 2, pp.48-52.

[14] D. R. Flinn: Report of investigation 8537, 1981, Bureau of mines, U. S. department of the interior.

[15] E. W. Dewing: Met. Trans. A, 1989, vol. 20A, pp. 2185-87.

[16] H. Zhang, V. De Nora and J. A. Sekhar: Materials used in the Hall-Heroult cell for aluminum production, 1st edition, Warrendale, Pennsylvania, 1994. p. 24.

[17] C. Mroz: Am. Ceram. Soc. Bul., June 1993, vol. 72, no. 2, p. 120.

[18] S. Takeyasu et al.: J. Mat. Sc., 1997, vol. 32, pp. 3933-38.

[19] R. L. Johnson: Am. Ceram. Soc. Bul., June 1995, vol. 74, no. 6, p. 158.

[20] A. D. Pelton and C. W. Bale, "Facilities for the Analysis of Chemical Thermodynamics (F*A*C*T)", Software developed at CRCT, Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Quebec, Canada, 2000.

[21] M. Dionne, G. L'Espérance and A. A. Mirtchi: Microscopic Characterization of a TiB_2-Carbon Material Composite. Raw Materials and Composite Characterization, Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Quebec, Canada, unpublished research, 2001.

[22] P. A. Foster and W. B. Frank: J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, no. 12, pp. 997- 1001.

[23] E. W. Dewing: Proceeding Electrochem. Soc., 1986, vol. 86, no. 1, pp. 262-74.

[24] H. Numata and J. O'M. Bockris: Met. Trans. B, March 1984, vol. 15B, pp. 39-46.

[25] A. A. Mirtchi: Internal report and private communication, Alcan International Limited, Jonquiere, Quebec, Canada, unpublished research, 2000.

[26] R. C. Dorward: Met. Trans., January 1973, vol. 4, pp. 386-8.

Annexe 5: Article (version anglaise) couvrant la caractérisation de la surface du TiB_2 ainsi que les essais d'immersion du composite TiB_2-carbone dans l'aluminium et le bain cryolithique

Wetting of TiB_2-Carbon Material Composite

Article soumis, publié (Light Metal Proceeding) et présenté au TMS Light Metals, San-Diego, mars 1999

Martin Dionne†, Gilles L'Espérance†& Amir Mirtchi*
†Centre for Characterization and Microscopy of Materials,
Department of Physics and Materials Engineering,
École Polytechnique de Montréal, (Québec), Canada, H3C 3A9
*Alcan International Limited,
Arvida Research and Development Centre
1955, Mellon Blvd., P.O. Box 1250, Jonquière (Québec), Canada, G7S 4K8

Key words: characterization, wetting, cathode, aluminum, carbon, TiB_2, electrolysis, electrolytic bath, dissolution, alumina.

Summary

The continuous improvement of the conventional carbon cathode over the years and the advantages of TiB_2 such as good wettability by liquid aluminum, relatively good electrical conductivity and wear resistance led to the investigation of a wettable TiB_2-carbon material. This paper will discuss the chemical stability of TiB_2 particles in molten aluminum and in the electrolytic bath. Results showing the characterization of TiB_2-carbon composite material after electrolysis and immersion tests in liquid aluminum and bath will be presented as well as results showing the dissolution of TiB_2 particles, by the electrolytic bath, along specific crystallographic planes. Furthermore, results suggesting that Al_2O_3 dissolved in the electrolytic bath enhances dissolution of TiB_2 will be presented.

1. Introduction

The concept of titanium diboride (TiB_2) used as a protective layer of the cathode blocks was first introduced by British Aluminium in the early 1950's [1, 2]. At that time, the conventional carbon cathode was covered by dense TiB_2 ceramic tiles. The goal was to extend the effective life of the carbon cathode by reducing swelling and frost heaving due to bath penetration and wear caused by melt movement. TiB_2 was chosen for its relatively good electrical conductivity, relatively good chemical stability toward liquid aluminum [3, 4], good wear resistance [5] and the fact that liquid aluminum wets TiB_2 fairly well [6, 7]. Even though the preliminary results showed that TiB_2 reduces wear and melt penetration in the cathode, research was stopped due to the price of TiB_2 powder and elaboration problems of TiB_2 ceramic tiles. In the early 1980's, a new fabrication procedure for TiB_2 was introduced which considerably lowered the cost of TiB_2 powder [8, 9]. This time, the TiB_2 property that retained attention was the relatively good wettability by liquid aluminum which allows the formation of a thin adherent aluminum film on the surface of the cathode block. The formation of the latter is not possible for conventional cathode blocks because they are not wetted by liquid aluminum. This possibility to form an adherent protective layer on the surface of the cathode blocks offers the opportunity to considerably reduce the thickness of the aluminum pad which was maintained to cover the carbon cathode and maintain the interfacial stability between the electrolytic bath and liquid aluminum. This led to various cell designs which would minimize the anode-cathode distance (ACD) and allow continuous collection of liquid aluminum [10].

The relatively high cost of TiB_2 and the poor mechanical properties of formed pieces of TiB_2 incited researchers to develop cheaper and tougher TiB_2 based composites which would retain most of the advantageous properties of pure TiB_2. Interesting properties were discovered in a family of TiB_2-carbon composite (TCC). In this paper, the results of an ongoing study of the behavior of this composite in contact with liquid aluminum and electrolytic bath are presented. There is a general interest in studying the chemical stability of TiB_2 with the electrolytic bath and liquid aluminum since contact with the electrolytic bath and liquid aluminum can not be avoided at cell start up and during cell operation respectively. Therefore, results showing TCC material after immersion tests in liquid aluminum and bath will be presented as well as results showing the TCC after electrolysis tests. In addition, a discussion relative to the stability of TiB_2 particles in liquid aluminum and bath will be presented. Finally, interactions of TCC material between aluminum and bath will also be discussed.

2. Materials and experimental procedure

- *TiB_2 powder*

A commercial TiB_2 powder elaborated via the carbothermic process was used. The particle size was less than 75µm (-200mesh). X ray diffraction (XRD) revealed the presence of TiCN which was the major impurity found in that TiB_2 powder sample. Scanning electron microscopy showed that the coarser particles are aggregates of TiB_2 particles glued together by TiCN and that free TiB_2 particles have a diameter less than 20µm. Auger surface microanalysis showed that the surface of particles was covered by Ti-C-N and Ti-C-N-O based compounds.

- *TCC material*

The TiB_2-carbon composite material consists of a mixture of electrical calcined anthracite and TiB_2 powder with a pitch binder. The baked composite block was drilled to obtain small cylinders of 3.5cm in diameter by 9cm long. These cylindric samples were used for the characterization tests.

- *Electrolysis tests*

Figure 1 shows the experimental set up for the electrolysis tests. The TCC sample is screwed to a copper busbar and plunged in the electrolytic bath which was previously heated to a temperature of 980°C. Electrolysis was then started after an immersion period of about 5 minutes in the electrolytic bath. Various periods of time were used for testing the samples, i. e., 5 minutes, 1, 6, 12, 24, 48 and 120 hours. The operating parameters of the cell was $1A/cm^2$ and alumina was fed at the rate of 13g/hour. The chemical composition of the electrolytic bath was (in %wt): 82%Na_3AlF_6, 6%Al_2O_3, 6%CaF_2, 6%AlF_3 leading to a ratio of NaF/AlF_3 of 1.3. Finally, the top of the experimental electrolytic cell was swept by a constant argon flow to protect TCC from air oxidation.

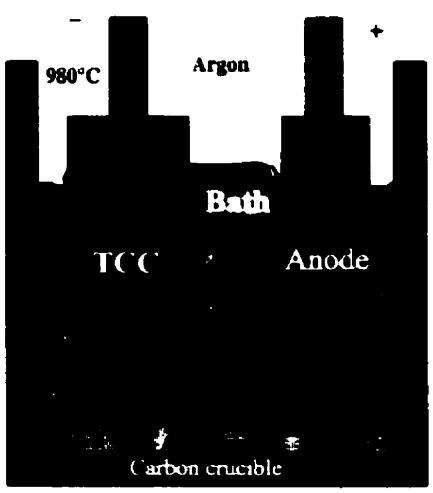


Figure 1 : Experimental electrolysis cell

- *Immersion tests*

Immersion tests were conducted in an inconel reactor which could simultaneously contain up to six graphite crucibles. The reactor chamber was kept at 980°C and a constant positive argon pressure was maintained for the duration of the immersion tests, i. e., 5 minutes, 1, 6, 12, 24, 48 and 120 hours. Depending on the test, TCC samples were inserted in the crucible along with 250g of aluminum and/or 250g of bath. A dead weight was placed on top of the TCC samples to be sure that they would stay immersed in the melt.

3. Results and discussion

- *Wetting of TCC by molten aluminum*

Figure 2 shows the wetting of TCC in liquid aluminum as a function of time. As seen, liquid aluminum started to really wet the TCC composite after an immersion time between 1 and 6 hours. After 6 hours of immersion, an adherent aluminum film formed on the surface of TCC and liquid aluminum started to penetrate, in the open pores, along TiB_2 particles which can be wetted by aluminum as opposed to carbon [7]. Moreover, the corresponding Al X ray maps clearly show that the penetration depth of liquid aluminum increases with increasing immersion time (5 minutes to 120 hours). Surface examination with SEM revealed the presence of an Al-O rich phase at the Al/TCC interface which is probably Al_2O_3 (corundum). Furthermore, XRD analysis carried out on the TCC surface after removal of the aluminum film confirmed the presence of corundum (Al_2O_3), aluminum oxide carbide (Al_2OC) and aluminum carbide (Al_4C_3). It was difficult to localize Al_4C_3 with EDS analysis due to the very large mass absorption coefficient of carbon X rays in aluminum. Therefore, after the 120 hours immersion test, the TCC sample was washed in water for a few hours and then dried at 100°C. The end result was transformation, in the thin aluminum film located at the surface of TCC, of Al_4C_3 to Al_2O_3 and gaseous CH_4 which is associated with a negative volume change and blistering caused by the evolution of CH_4 gas. This sequence of reaction was supported by thermochemical calculations using the EQUILIB program of the F*A*C*T system [11]. Consequently, Al_4C_3 was indirectly exposed and as can be seen in figure 3, Al_4C_3 formed outside of the TCC sample, i. e. in the thin aluminum film. This observation suggested that Al_4C_3 precipitated from liquid aluminum, which was saturated in carbon, during cooling of the sample. It is interesting to note the presence of a corundum layer having a few tenth of microns at the surface of the TCC composite. Since this alumina layer is still intact after water immersion (suggesting that it did not form from Al_4C_3 transformation), it is reasonable to believe that this Al_2O_3 layer forms from penetrating aluminum and oxygen diffusing through the open pores of the TCC and also from the oxygen present in the initial TiB_2

powder during the immersion test (note: according to specifications, TiB_2 contained up to 1%wt of O_2).

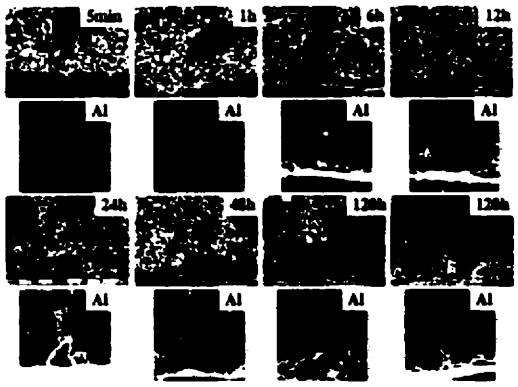


Figure 2 : SEM backscattered images and the corresponding Al X ray maps showing wetting of TCC by liquid aluminum as a function of time

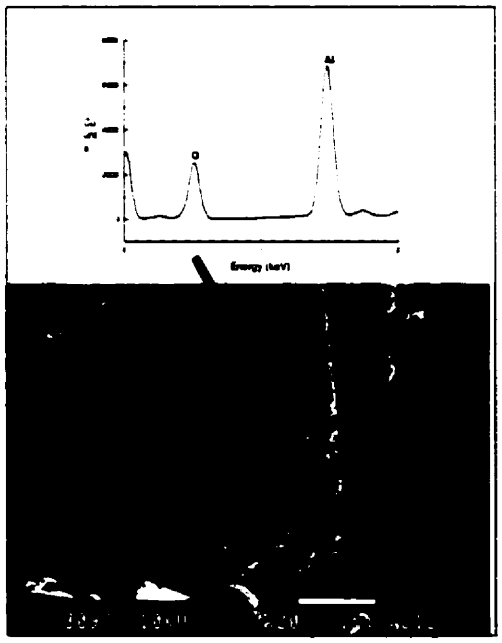


Figure 3 : SEM backscattered electron image showing the presence of Al_4C_3 in the aluminum film and Al_2O_3 at the surface of TCC

- *Wetting of TCC by the bath*

Figure 4 shows a TCC sample after 48 hours of immersion in the bath and the corresponding X ray maps. Aluminum and sodium are present throughout the sample (see Al and Na X ray maps). This is in agreement with previous work [12] which showed that the TCC is easily wetted by the bath and that after only 10 minutes of immersion a 3.5cm diameter sample is completely penetrated. Furthermore, this SEM backscattered electron image (chemical contrast) shows the presence of a 350μm darker band located at the surface of the sample. The titanium X ray map revealed an impoverishment in the latter element in this region. Figure 5 is a SEM image of the same region as that of figure 4 taken at a higher magnification showing that TiB_2 particles are dissolved by the bath. Moreover, TiB_2 particles appear to be dissolved along preferential atomic planes (see figure 6). This SEM secondary electron image was obtained from a sample after immersion of TiB_2 powder in standard bath. The partial dissolution of TiB_2 particles have been made visible by dissolving the bath using a warm aqueous solution of $Al(NO_3)_3$ (17g in 100ml of water at a temperature of 70°C). A reference was also made with the original TiB_2 powder to show that the aqueous solution did not dissolve the particles. As seen in figure 7, EDS X ray analysis shows the presence of Al-Ti-O located in the partially dissolved TiB_2 particle after 48 hours of immersion in the bath (see spectra in figure 7).

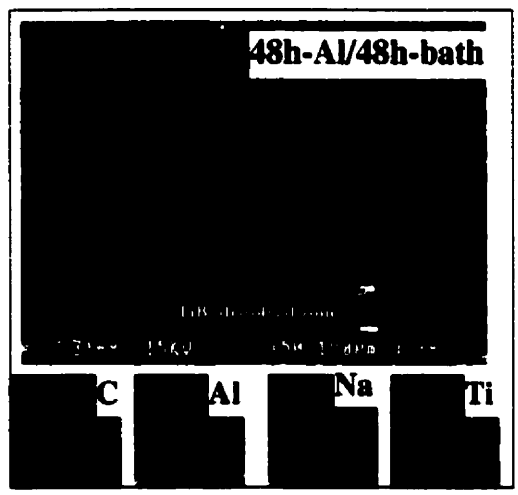


Figure 4 : SEM backscattered image and corresponding X ray maps

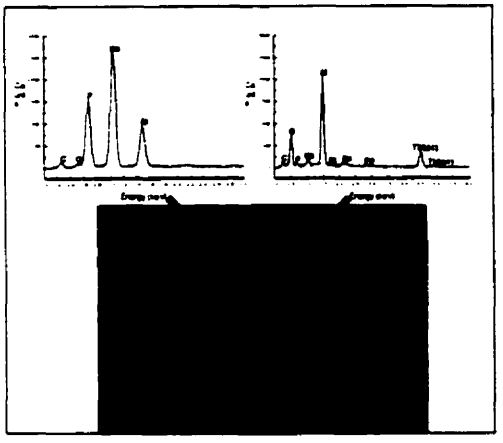


Figure 5 : FEGSEM backscattered image showing the TiB_2 particles dissolved by the bath. Note the presence of a white phase containing of Al-O-Ti in the vicinity of the dissolved particles.

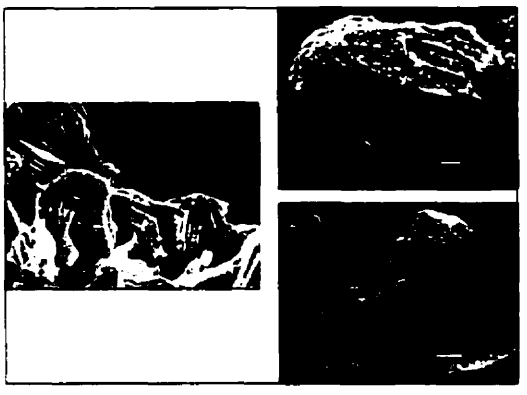


Figure 6 : Secondary electron SEM images showing the dissolution of TiB_2 by a standanrd bath along specific atomic planes

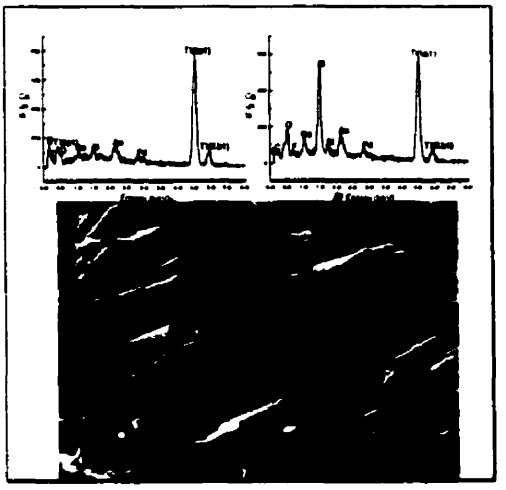


Figure 7 : Secondary electron SEM image showing partial dissolution of a TiB2 particle along specific atomic planes

The presence of Al-Ti-O led to the hypothesis that the presence of oxygen may play a role on the dissolution rate of the TiB_2 particles. XRD analysis of the surface of the TCC composite, after removal of the bath layer, revealed the presence of the following phases: cryolite (Na_3AlF_6), sodium calcium aluminum fluoride ($NaF_{1.5}$*CaF_2*AlF_3), fluorite (CaF_2), carbon (C), titanium carbide nitride (TiCN) and villiaumite (NaF). The absence of TiB_2 should be noted as the presence TiCN which was already present in the initial TiB_2 powder. Moreover, the presence of NaF suggests that AlF_3 and Al_2O_3 form Al-F-O complexes which may dissolve Ti to form Al-Ti-O-F complex anions. This hypothesis is based on the assumption that TiB_2 may react with oxygen present in the bath in the form of anionic complex [13, 14] which are: $AlOF_2^-$, $AlOF_3^{2-}$, $AlOF_5^{4-}$ and $Al_2O_2F_4^{2-}$, thus resulting in an excess NaF. Therefore, static immersion tests with TiB_2 powder were done with bath containing 6%wt Al_2O_3 (see figure 6) and with bath without Al_2O_3. Figure 8 shows the TiB_2 particles after immersion in the alumina free bath. As seen, TiB_2 particles were less dissolved by this alumina free bath, i. e., the dissolution rate was slower and the attack did not occur preferentially. Those results reinforce the hypothesis that Al-O-F complexes enhance the dissolution of TiB_2.

Figure 8 : Secondary electrons SEM images showing the dissolution of TiB_2 by the alumina free bath

- *Electrolysis tests*

Electrolysis tests were made on the TCC carbon composite to characterize the behavior of this material. Figure 9 shows TCC and the corresponding X ray maps after a 48 hours electrolysis test in the experimental cell. As seen, the electrolytic bath has completely penetrated the TCC sample. Penetration of the electrolytic bath occurs during the first minutes of immersion before electrolysis was started. After electrolysis was started, a thin aluminum film forming on the surface of TCC. Experiences carried out showed that a continuous aluminum film appeared after 1 hour of electrolysis [12] and that aluminum started to penetrate the composite resulting in a penetration front. Furthermore, EDS X ray mapping showed a progression of this aluminum front during the first 12 hours of electrolysis. Afterwards, penetration of liquid aluminum stopped leading to a penetrated zone of about 350μm in this case. It should be noted that TiB_2 particles were removed from the TCC surface and drifted in the liquid aluminum toward the bottom of the cell. Removal of the TiB_2 may be explained by the preferential dissolution of Al_4C_3 by liquid aluminum which never becomes saturated in carbon because it was constantly renewed and because the electrolytic bath can also dissolved some aluminum carbide [15]. This suggest that the carbon matrix which bonded the TiB_2 particles was dissolved by the electrolytic bath, probably in the form of $Na_3Al_3CF_8$ or [2, 16, 17]. Then, reaction occur between aluminum produced by electrolysis and the carbon saturated electrolytic bath (which fill the open pores of the TCC) to form Al_4C_3. Figure 10 shows a TCC sample after a 48 hours electrolysis which was washed in water to transform the Al_4C_3 present in the TCC matrix in Al_2O_3 and CH_4. As seen in this figure, there is a burst zone of about 350μm and EDS analysis confirmed the presence of Al_2O_3 coming out of the TCC sample in this region (see EDS spectra in figure 10).

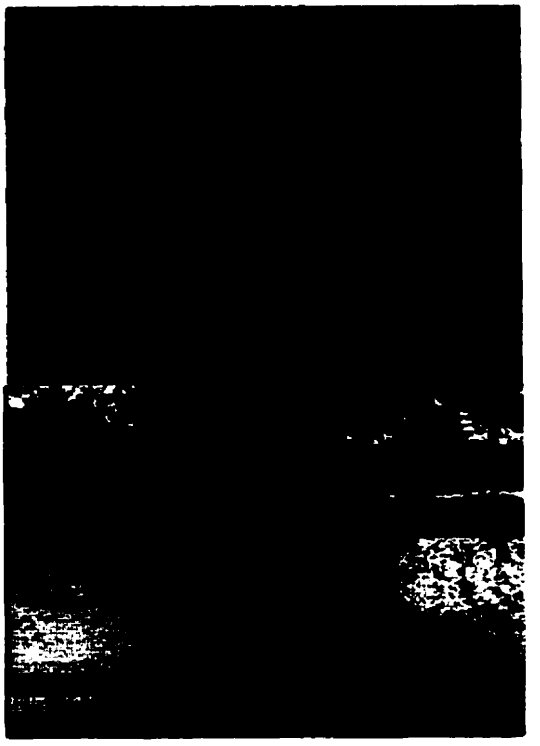


Figure 9 : SEM backscattered electron image and the corresponding X ray maps showing TCC after 48 hours electrolysis test

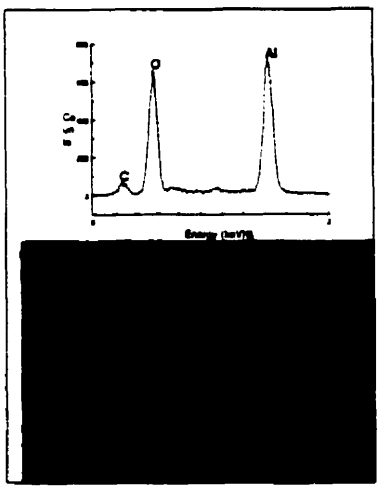


Figure 10 : Backscattered electron SEM image showing the formation of Al2O3 from Al_4C_3 in the first 350um of the TCC sample after immersion in water

4. Conclusions

Characterization of TCC after immersion in molten aluminum for various periods of time revealed the following facts:

- wetting of TCC by liquid aluminum occurs after an immersion time of 6 hours;
- Al_2O_3 formed at the surface of TCC (first 10μm) from the reaction between liquid aluminum and oxygen from the air diffusing through the open pores and the oxygen present as impurity in the initial TiB_2 powder;
- Al_4C_3 formed, during cooling of the sample, in the aluminum film outside of TCC as a result of the aluminum carbide saturation.

Characterization of TCC after immersion in the bath for various periods of time revealed the following facts:

- TiB_2 particles were partially dissolved by the bath;
- dissolution of TiB_2 occur along specific atomic planes;
- dissolution of TiB_2 appear to be enhanced by Al_2O_3 in solution in the bath.

Characterization of TCC after electrolysis for various periods of time showed the following:

- TCC was penetrated by the liquid electrolytic bath after 10 minutes of immersion;
- liquid Al penetrated in the TCC composite creating a penetration front which progressed for the first 12 hours of electrolysis and then stopped. For this specific case, the penetrated zone had a thickness of about 350μm;
- Al_4C_3 formed in the TCC from dissolved carbon in the electrolytic bath and liquid aluminum.

Acknowledgments

We would like to thank Alcan International Limited for financial support and providing us with the samples. We also would like to thank the "Centre Québécois de recherche et développment de l'aluminium"(CQRDA) for financial contribution.

References

1. M. Sorlie and H. A. Oye, "Cathodes in Aluminum Electrolysis", Aluminum Verlag, 1989.
2. J. P. Hunt, "Future Orientations in Potlining", (Paper presented at the Potlining Symposium), Jonquière, Québec, 1995.
3. Xian-An Liao and Ye-Xiang Liu, "Some Important Performances of TiB_2 Coated Cathode Carbon Block", Light Metals, 1990, 409-412.
4. Qui Zhuxian & al., "TiB_2-coating on Cathode Carbon Blocks in Aluminum Cells", Light Metals, 1992, 431-437.
5. J. Xue and H. A. Oye, "Investigating Carbon/TiB_2 Material for Aluminum Reduction Cathodes", JOM, november 1993, 28-34.
6. S. K. Rhee, "Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum", Journal of American Ceramic Society, 53, (7), 1970, 386-389.
7. J. Xue and H. A. Oye, "Wetting of Graphite and Carbon/TiB_2 Composite by Liquid Aluminum", Light Metals, 1993.
8. Liu Yexiang & al., "Observations on the Operating of TiB_2-Coated Cathode Reduction Cells", Light Metals, 1992.
9. K. W. Tucker & al. "Stable TiB_2 Graphite Cathodes for Aluminum Production", Light Metals, 1987.
10. L. G. Boxall & al., "TiB_2 Cathode Materials: Application in Conventionnal VSS Cells", JOM, november 1984, 35-39.
11. A. D. Pelton and C. W. Bale, "Facilities for the Analysis of Chemical Thermodynamics", Software, available at CRCT, École Polytechnique de Montréal.
12. M. Dionne, "Étude de l'interaction du composite TiB_2-carbone avec l'aluminium liquide et le bain électrolytique des cuves d'électrolyse de l'aluminium" (Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal) 1998.
13. P. A. Foster and W. B. Frank, "The Structure of Cryolite-Alumina Melts", J. Electrochem. Soc., 107, (12), 1960.
14. E. W. Dewing, "Models Of Halo-Aluminate Melts, CALPHAD, 262, 1986.
15. E. W. Dewing, "The Chemistry of the Alumina Reduction Cell", Canadian Metallurgical Quaterly, 13, (4) 1974.
16. R. Odegar, "On the Solubility of Aluminum Carbide in Cryolite Melts", Met. Trans. B, 19, 441-448, 1988.
17. R. Odegar & al., "On the Solubility of Aluminum in Cryolite Melts", Met. Trans. B, 19, 449, 1988.

Annexe 6: Article (version française) couvrant la caractérisation de la surface du TiB_2 ainsi que les essais d'immersion du composite TiB_2-carbone dans l'aluminium et le bain cryolithique

Caractérisation de la mouillabilité d'un matériau composite TiB_2-carbone

Article soumis et publié dans la revue Aluminium 13, avril 1999

Martin Dionne[†], Gilles L'Espérance[†]& Amir Mirtchi[*]

†Centre de caractérisation microscopique des matériaux, le $(CM)^2$,
École Polytechnique de Montréal, B.P. 6079, succ. centre ville, Montréal (Québec), Canada, H3C 3A9.
*Alcan International Limitée.
Centre de recherche et développement Arvida (CRDA),
1955, boul. Mellon, B.P. 1250, Jonquière (Québec), Canada, G7S 4K8.

Mots clés : Caractérisation, mouillabilité, cathode, aluminium, carbone, TiB_2, électrolyse, bain électrolytique, dissolution et alumine.

Sommaire

Depuis 1886, année où Hall et Héroult ont breveté leur procédé respectif de production de l'aluminium, les cathodes carbonées conventionnelles n'ont cessé d'être améliorées de façon à augmenter la durée de vie des cellules d'électrolyse de l'aluminium. Depuis le début des années '80, une nouvelle famille de cathode composite a été développement à moindre coût comparativement au revêtement de céramique TiB_2. Ces composites TiB_2-carbone ont le principal avantage d'être mouillés par l'aluminium liquide. Dans cet article, la stabilité chimique des particules de TiB_2 en présence d'aluminium liquide et de bain électrolytique sera discutée. Des résultats concernant la caractérisation microscopique du composite TiB_2-carbone après des essais d'électrolyse et d'immersion dans l'aluminium et dans le bain seront présentés. De plus, des résultats montrant la dissolution de particules de TiB_2 selon des plans cristallographiques spécifiques seront présentés. Enfin, des résultats permettant de suggérer que l'alumine augmente le taux de dissolution des particules de TiB_2 seront aussi présentés.

1. Introduction

Le concept d'une couche protectrice de céramique TiB_2 a été introduit par British Aluminium au tout début des années '50 [1,2]. À cet époque, les blocs cathodiques conventionnels étaient recouverts par des tuiles de céramique TiB_2 denses. Le but était d'augmenter la durée de vie des blocs cathodiques en minimisant l'usure mécanique causée par les mouvements hydro magnétique du métal; tout en minimisant l'écaillage et le « frost heaving » causés par la pénétration du bain électrolytique. Le TiB_2 a été choisi pour ses propriétés suivantes : une bonne conductibilité électrique [3, 4, 5], une bonne stabilité chimique face à l'aluminium liquide [6, 7], une bonne résistance à l'abrasion [8] et, à cause du fait bien connu, qu'il est relativement bien mouillé par l'aluminium liquide [9, 10]. Ainsi, mêmes si les résultats préliminaires obtenus avaient clairement démontré que la couche céramique TiB_2 réduisait considérablement l'usure, les recherches ont été mises de côté à cause du prix élevé de la poudre de TiB_2 et des difficultés d'élaboration de la céramique TiB_2. Il aura fallu patienter plus d'une vingtaine d'années, soit au début des années '80, avant de vraiment revoir ce concept refaire surface; ce regain d'enthousiasme était attribuable au développement et à la commercialisation d'un nouveau procédé d'élaboration de la poudre de TiB_2 [11, 12]. Mais cette fois, la propriété qui a retenu davantage l'attention des chercheurs est la bonne mouillabilité du TiB_2 par l'aluminium liquide; ceci permet la formation d'un mince film adhérent d'aluminium à la surface de la cathode. La possibilité de former un film adhérent d'aluminium à la surface de la cathode offre l'opportunité de diminuer considérablement l'épaisseur de la couche de métal qui est habituellement maintenue à un niveau de 10cm afin d'assurer le recouvrement complet de la cathode et de maintenir une bonne stabilité de l'interface entre l'aluminium liquide et le bain électrolytique. Cet avantage a permis de concevoir des cellules où la distance entre l'anode et la cathode (DAC) est significativement réduite (gain énergétique) et où les cathodes sont drainées permettant ainsi la collection du métal en continu [13].

La faible ténacité des tuiles de céramique TiB_2 ont incité les chercheurs à développer des composites moins coûteux et plus tenaces tout en conservant, le plus possible, les propriétés du TiB_2 pure. Ainsi, un compromis et des propriétés intéressantes ont été découvertes dans une famille de composite TiB_2-carbone (TCC). Dans cet article, des résultats d'une étude, présentement en cours, concernant le comportement d'un composite TiB_2-carbone en contact avec l'aluminium liquide et le bain électrolytique seront présentés. Cet étude est d'un intérêt général car les contacts entre le bain et l'aluminium ne peuvent pratiquement pas être évités lors de la procédure de démarrage de la cellule ainsi que durant son opération respectivement. Par conséquent, des résultats concernant les performances du TCC suite à des essais d'immersion dans l'aluminium liquide et dans le bain ainsi qu'après des essais d'électrolyse seront présentés. De plus, des discussions concernant la stabilité chimique des particules de TiB_2 en présence de bain et concernant les interactions entre le TCC, l'aluminium et le bain durant l'électrolyse de l'aluminium seront présentées.

2. Matériaux et procédure expérimentale

- ***Poudre de TiB_2***

Une poudre commerciale de TiB_2 fabriquée via le procédé carbothermique a été utilisée dans la fabrication du composite. La distribution de taille des particules était inférieure à 75μm. L'examen du cliché de diffraction obtenu après caractérisation au diffractomètre a révélé la présence de TiCN, qui constitue la principale impureté, en quantité appréciable dans la poudre de TiB_2. L'examen au microscope électronique à balayage a montré que les grosses particules sont en fait des agrégats de petites particules de TiB_2 liées entre elles par du TiCN et que les particules de TiB_2 libres ont généralement une taille inférieure à 20μm (figure 1). Des microanalyses de la surface des particules au microscope Auger ont révélées la présences de couches de Ti-C-N pour certaines particules et de Ti-C-N-O pour d'autres particules. L'épaisseur de ces couches a été évaluée à environ 30nm.

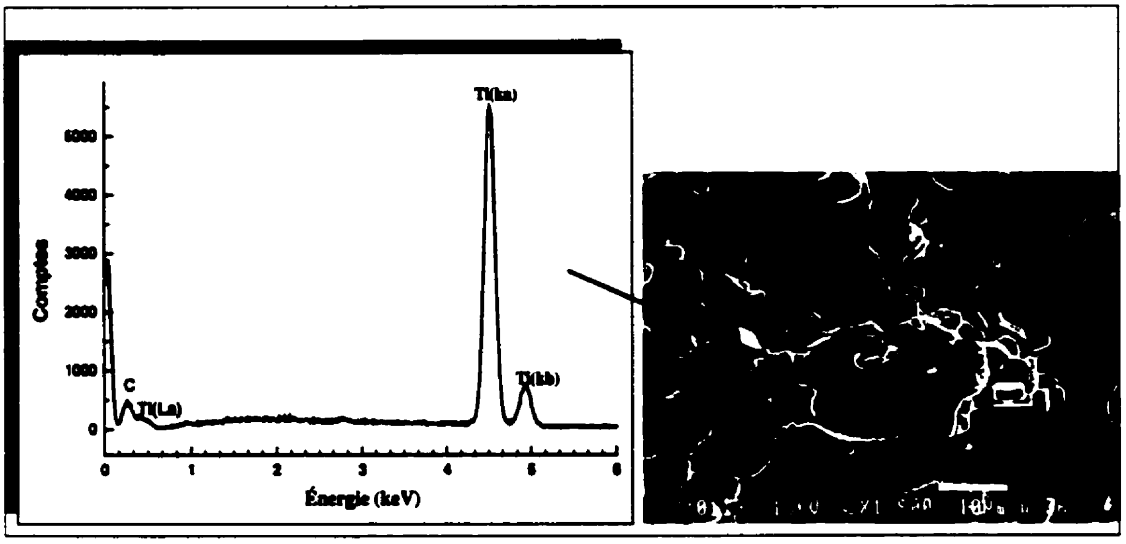


Figure 1 : Micrographie en électrons secondaires montrant un agglomérat de particules de TiB2 liées par du TiCN.

- ***Composite TiB_2-carbone***

Le matériau composite TiB_2-carbone utilisé consiste en un mélange d'anthracite calciné, de poudre de TiB_2 et de brai de goudron qui une fois cuit donnera le carbone liant. Après cuisson, les blocs composites ont été forés afin d'obtenir des cylindres ayant un diamètre de 3.5cm et une hauteur de 9cm. Ces cylindres ont été utilisés pour les essais de caractérisation.

- ***Essais d'électrolyse***

La figure 2 montre le schéma du montage de la cellule expérimentale qui a été utilisée dans l'exécution des essais d'électrolyse. Comme il est possible de constater, une tige en cuivre est vissée à l'extrémité supérieure de l'échantillon TCC agissant ainsi comme barre omnibus. Avant d'être immergé, le TCC est suspendu au-dessus du bain en fusion afin de lui permettre de monter graduellement en température; ceci a pour but d'éviter les chocs thermiques qui pourraient faire apparaître des fissures dans l'échantillon. Après environ 15 minutes, le TCC est plongé dans la bain ayant une température d'environ 980°C. Par la suite, l'électrolyse débute après une période d'environ 5 minutes

d'immersion dans le bain. Afin de mettre en évidence la séquence des phénomènes, différentes durées d'électrolyse ont été choisies; soit : 5 minutes, 1, 6, 12, 24, 48 et 120 heures. De plus, les paramètres d'opération de la cellule expérimentale étaient les suivants : 1A/cm^2 et un taux d'alimentation en Al_2O_3 de 13g/heure. Quant au bain électrolytique, sa composition chimique était la suivante : (en poids) 82%Na_3AlF_6, 6%Al_2O_3, 6%CaF_2 et 6%AlF_3 pour un ratio NaF/AlF_3 de 1,27. Enfin, mentionnons que la surface de la cellule d'électrolyse a été constamment balayée par un flux d'argon afin de minimiser l'oxydation de la cathode composite et de l'anode.

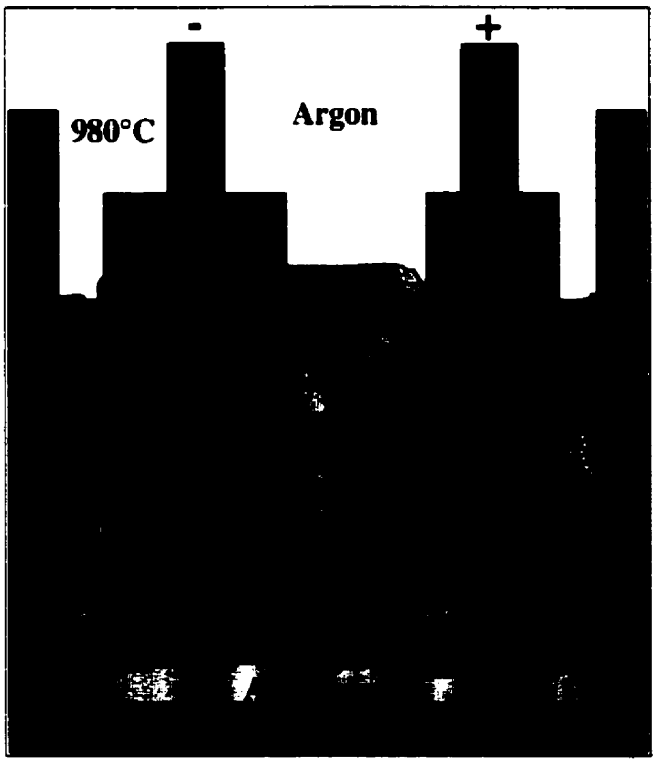


Figure 2 : Schéma de la cellule expérimentale.

- ***Essais d'immersion***

Les essais d'immersion ont été exécutés dans un réacteur fait d'inconel qui pouvait contenir simultanément jusqu'à 6 creusets de graphite. La chambre du réacteur était maintenue à une température de 980°C, tout conservant une pression positive d'argon à

l'intérieur de ce dernier minimisant ainsi l'infiltration de l'air. Tout comme les essais d'électrolyse, différentes durées ont été sélectionnées afin de suivre la séquence chronologique des différents phénomènes. Les essais d'immersion ont été réalisés pour les durées suivantes : 5 minutes, 1, 6, 12, 24, 48 et 120 heures. De plus, tout dépendant de l'essai réalisé, les échantillons de TCC étaient introduits dans les différents creusets avec 250g d'aluminium et/ou 250g de bain. Enfin, un poids mort était placé au-dessus des échantillons afin de s'assurer qu'il faisait contact avec le fond du creuset de graphite tout au long des essais.

3. Résultats et discussion

- ***Mouillabilité du TCC par l'aluminium liquide***

La figure 3 montre la séquence de mouillage du TCC par l'aluminium en fonction du temps d'immersion. On peut constater, en regardant cette figure, que l'aluminium a commencé à former un film adhérent à la surface du composite après une période d'immersion située entre 1 et 6 heures car après 6 heures d'immersion, un film adhérent d'aluminium était présent à la surface du TCC. Ceci démontre une très bonne mouillabilité permettant ainsi la pénétration du métal, par l'entremise des pores ouverts du TCC, le long des particules de TiB_2 qui sont mouillées par le métal liquide; et ce, contrairement aux régions carbonées de l'échantillon [10]. De plus, comme l'indique les cartes des rayons x provenant de l'aluminium, le front de pénétration progresse en fonction du temps d'immersion (5 minutes à 120 heures). L'examen de la surface au microscope électronique à balayage a révélé la présence d'une couche très riche en Al et O à l'interface TCC/Al; ceci correspond probablement à du corindon (Al_2O_3). L'analyse de la surface au diffractomètre, après avoir enlevé au préalable le film d'aluminium à la surface du composite, a confirmé la présence de corindon (Al_2O_3), d'oxycarbure d'aluminium (Al_2OC) et de carbure d'aluminium (Al_4C_3). Ce dernier étant difficile à localiser, par spectrométrie des rayons x, en raison du fort coefficient d'absorption massique des rayons x caractéristiques du carbone dans l'aluminium; l'échantillon a été immergé dans l'eau pendant quelques heures et, par la suite, séché dans une étuve à une

température de 100°C. Cette procédure a permis la transformation du $Al_4C_3(s)$ en $Al_2O_3(s)$ et $CH_4(g)$. Cette réaction est généralement caractérisée par un changement de volume négatif ainsi qu'une exfoliation des plaquettes d'Al_2O_3 causé par l'évacuation du CH_4 gazeux. Mentionnons que cette séquence de réaction a été ultérieurement confirmée par le programme EQUILIB du logiciel de calcul thermodynamique F*A*C*T [14]. Par conséquent, l'Al_4C_3 a été indirectement exposé et comme il est possible de le constater sur la figure 4, ce dernier semble se former à l'extérieur du TCC. Plus précisément dans le mince film d'aluminium recouvrant la surface du TCC. Cette observation suggère que l'Al_4C_3 a précipité, durant le refroidissement de l'échantillon, dans l'aluminium à mesure que sa limite de solubilité diminuait avec la température décroissante. Il est aussi intéressant de remarquer la présence d'une couche d'Al_2O_3 qui s'étend jusqu'à une centaine de microns de la surface du TCC vers son intérieur. Étant donnée que cette couche d'alumine est intacte après immersion dans l'eau, c'est à dire qu'elle n'est pas exfoliée (il semble donc qu'elle n'a pas été formée par la réaction entre Al_4C_3 et H_2O); il est raisonnable de supposer que cette couche a été formée entre l'aluminium, qui pénétrait dans le TCC via les pores ouverts et le TiB_2, et l'oxygène provenant de l'air infiltré et de la poudre de TiB_2. En effet, selon les spécification du fabricant, le grade de poudre de TiB_2 utilisé contiendrait jusqu'à 1%poids d'O_2.

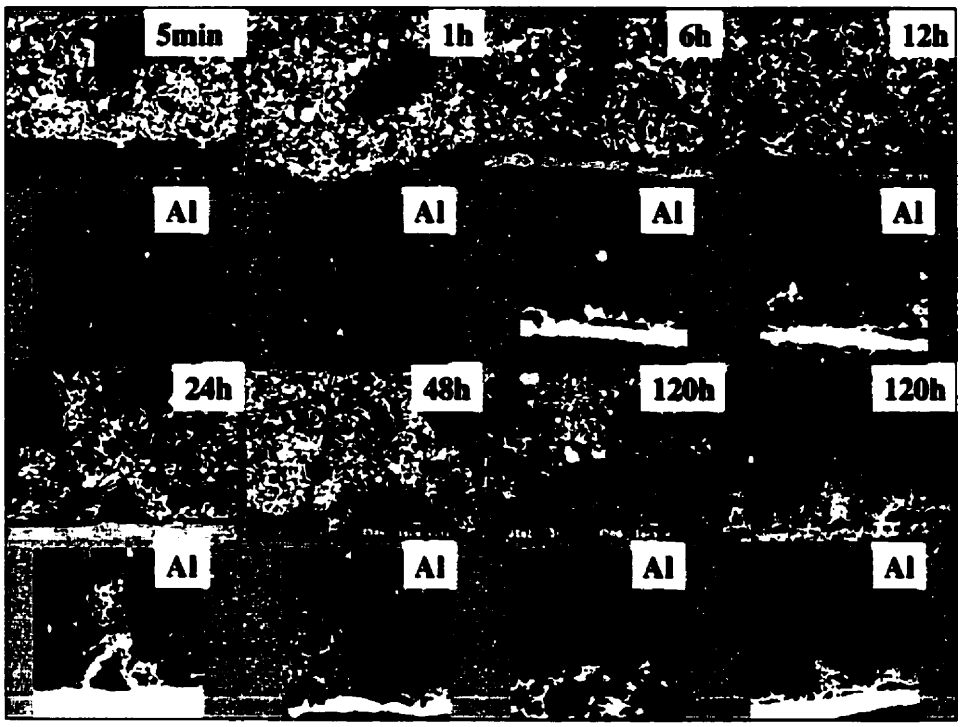


Figure 3 : Micrographies en électrons secondaires et cartographies des rayons x de l'Al correspondantes montrant l'évolution de la mouillabilité du TCC par l'Al liquide en fonction du temps.

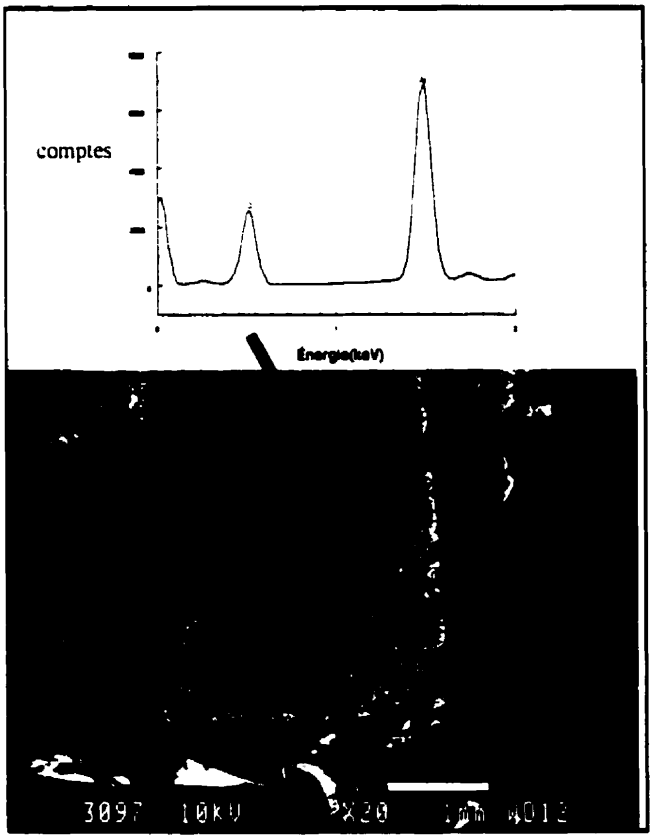


Figure 4 : Micrographie en électrons secondaires montrant la présence d'Al_4C_3 dans le film d'aluminium extérieur et une couche d'Al_2O_3 dans les premiers 100µm du TCC.

- ***Mouillabilité du TCC par le bain***

La figure 5 suivante montre un échantillon de TCC après 48 heures d'immersion dans le bain ainsi que les cartographies des rayons x correspondantes (C, Al, Na, Ti). Comme nous pouvons le constater, l'aluminium et le sodium sont présents dans tout l'échantillon (voir cartes de l'Al et du Na); ceci est cohérent avec les autres essais d'immersion démontrant l'entière pénétration d'un échantillon de TCC, ayant un diamètre de 3,5cm, après seulement 10 minutes d'immersion dans le bain cryolithique [15]. De plus, cette micrographie en électrons rétrodiffusés (contraste chimique) montre la présence d'une bande plus sombre d'environ 350µm par rapport à la surface du TCC. Ceci suggère donc une région dont la chimie est globalement différente. L'explication devient rapidement évidente lorsqu'on regarde la carte des rayons x caractéristiques du Ti. En effet, on

s'aperçoit que le signal du Ti est pratiquement nul dans cette région. La figure 6 est une micrographie en électrons rétrodiffusés obtenue à plus fort grossissement dans la région sombre donc pauvre en Ti. En regardant attentivement cette micrographie, on constate que les particules de TiB_2 ont été littéralement dissoutes par le bain. En fait, le bain occupe maintenant les pores laissés par les particules de TiB_2 dissoutes. Quant à la micrographie présentée à la figure 7, elle a été obtenue après avoir laissé séjourner des particules de TiB_2 dans un creuset remplis de bain en fusion (980°C) pendant 48 heures. Par la suite, les particules de TiB_2 ont été dégagées du bain en dissolvant ce dernier dans une solution aqueuse d'$Al(NO_3)_3$ (17g dans 100ml d'eau à une température de 70°C pendant 72 heures). Mentionnons qu'un essai de référence a été réalisé avec les particules de TiB_2 initiales afin de s'assurer que la solution ne dissolvait pas ces dernières. Il est intéressant de constater que les particules de TiB_2 semblent être attaquées préférentiellement selon des plans cristallographiques spécifiques. La figure 8 montre une micrographie en électrons secondaires provenant d'un échantillon de TCC après 48 heures d'électrolyse confirmant cette tendance. L'analyse par spectrométrie des rayons x révèle la présence d'une phase riche en Al, Ti et O entre les lamelles de TiB_2. Soulignons, que la présence de cette phase Al-Ti-O est généralisée pour l'ensemble des particules attaquées par le bain cryolithique.

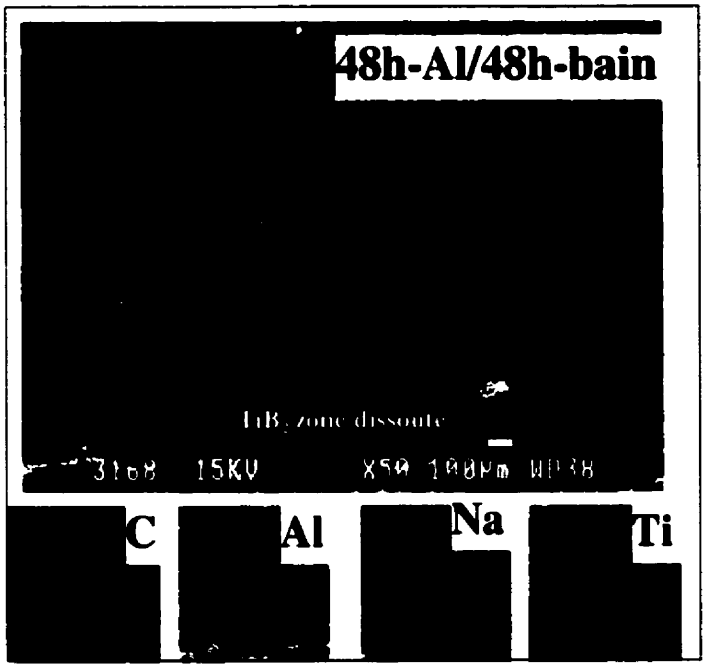


Figure 5 : Micrographie en électrons secondaires et les cartographies des rayons x correspondantes.

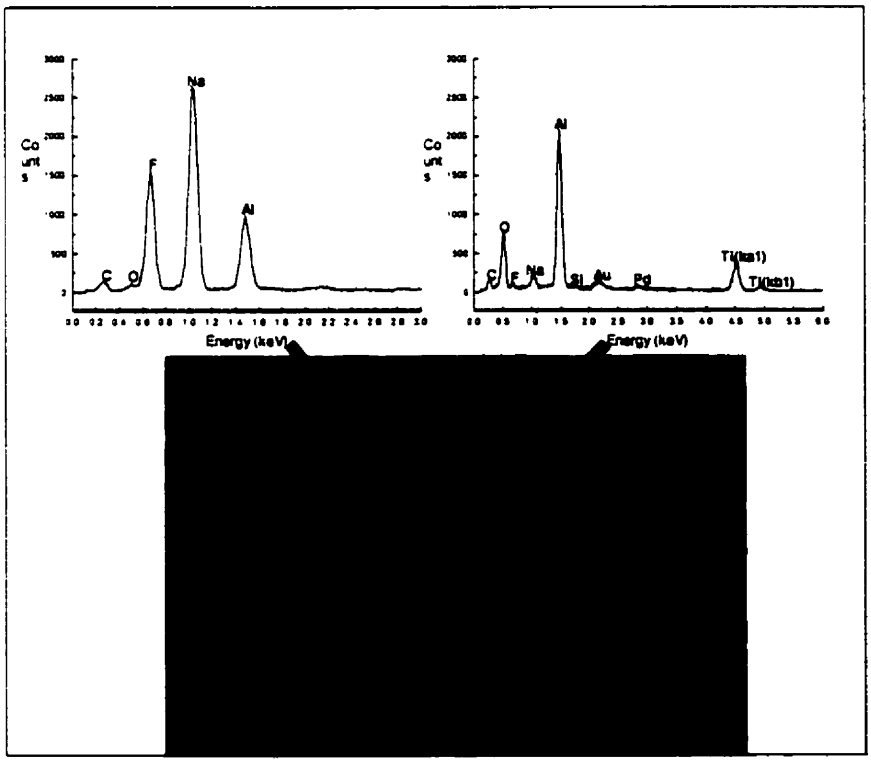


Figure 6 : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant les particules de TiB_2 dissoutes par le bain. Notez la présence de la phase riche en Al, Ti et O près des particules dissoutes.

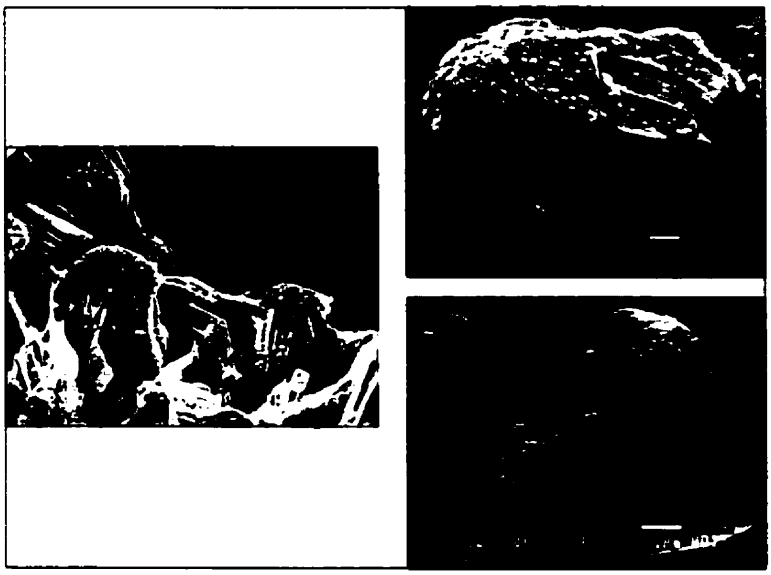


Figure 7 : Micrographies en électrons secondaires montrant la dissolution du TiB_2 par le bain selon des plans cristallographiques préférentiels.

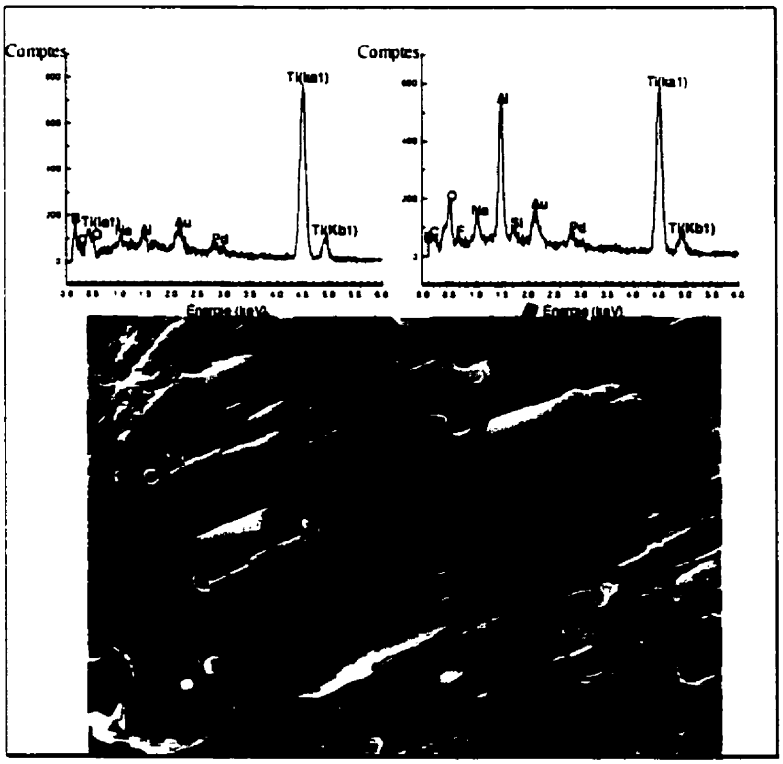


Figure 8 : Micrographie en électrons secondaires montrant la dissolution partielle d'une particules de TiB_2 après un essai d'électrolyse de 48 heures. Notez la présence de la phase Al-Ti-O.

La présence de la phase Al-Ti-O a permis de poser l'hypothèse que l'oxygène pouvait jouer un rôle important sur le mécanisme et le taux de dissolution du TiB_2 par le bain. De plus, une analyse de la surface par diffraction des rayons x (diffractomètre) a révélé la présence des éléments suivants après avoir enlevé, au préalable, la couche de bain à la surface du TCC: cryolithe (Na_3AlF_6), sodium calcium aluminium fluor ($NaF1,5*CaF_2*AlF_3$), fluorite (CaF_2), carbone (C), nitocarbure de titane (TiCN) et de la villiaumite (NaF). Soulignons l'absence de TiB_2 ainsi que la présence de TiCN qui est déjà présent dans la poudre de TiB_2 comme impureté majeure. Le composé qui a retenu notre attention est le NaF. En effet, sa présence a permis de poser l'hypothèse que le AlF_3 se combine avec l'Al_2O_3 pour former des complexes Al-F-O qui, par la suite, pourraient réagir avec le TiB_2 pour former un complexe Al-Ti-O-F. Cette hypothèse est basée sur le fait bien connu que l'Al_2O_3 se retrouve, dans le bain, sous les formes complexes suivantes [16, 17]: $AlOF_2^-$, $AlOF_3^{2-}$, $AlOF_5^{4-}$ et $Al_2O_2F_4^{2-}$. Ainsi, la réaction du TiB_2 avec ces complexes oxygénés aurait pour conséquence de modifier le ratio NaF/AlF_3; ceci se traduirait par la précipitation de NaF(s) lors du refroidissement. Quant au bore, il est possible qu'il réagisse avec le fluor pour former du $BF_3(g)$ [18] car on ne retrouve aucune trace détectable, par spectrométrie des rayons x (limite de détection de 0,25%poids), dans le bain qui occupe les pores laissés par les particules de TiB_2 dissoutes. Afin de vérifier le rôle de l'oxygène (donc des complexes oxygénés), un essai d'immersion ayant les mêmes conditions que les autres essais, sauf que le bain utilisé ne contenait pas d'Al_2O_3, a été réalisé. La figure 9 montre des micrographies obtenues suite à cet essai. Nous pouvons constater que le TiB_2 semble moins attaqué et que la dissolution ne se fait plus sur des plans cristallographiques préférentielles. Le taux de dissolution semble moins élevé et l'attaque semble plus uniforme. Ces résultats renforce l'hypothèse que les complexes Al-O-F augmente le taux de dissolution du TiB_2 dans le bain cryolithique.

Figure 9 : Micrographies en électrons secondaires montrant la dissolution de particules de TiB_2 par le bain sans Al_2O_3.

- ***Essais d'électrolyse***

Des essais d'électrolyse ont été réalisés sur le matériau TCC afin d'en caractériser le comportement durant l'électrolyse (essais de durées variables : 5 minutes à 48 heures). La figure 10 montre la micrographie en électrons rétrodiffusés ainsi que la cartographie des rayons x correspondante concernant un échantillon de TCC après 48 heures d'électrolyse. Il est possible de constater que le bain électrolytique a complètement pénétré l'échantillon. Cette pénétration se produirait durant les premières minutes d'immersion, avant le début de l'électrolyse [15]. Une fois l'électrolyse en cours, un film d'aluminium commence graduellement à se former sur la surface du TCC. Les différentes expériences ont montré, après environ une heure d'électrolyse, l'apparition d'un film continu d'aluminium liquide à la surface du composite. De même, cet aluminium liquide commence a pénétrer le composite, via les pores ouverts, le long des particules de TiB_2 qui sont mouillées par le métal liquide. La cartographie rayons x a révélé que le front de pénétration progresse durant les premières 12 heures d'électrolyse,

par la suite, la pénétration s'arrête complètement. Ce qui a donné, pour le cas présent, une région pénétrée par le métal d'environ 350μm. Soulignons que certaines particules de TiB_2 sont graduellement déchaussées par l'aluminium produit et qu'elles tombent au fond de la cellule expérimentale par gravité. Ce déchaussement pourrait être expliqué par la lente dissolution du Al_4C_3 par l'aluminium liquide qui ne se sature pas en Al_4C_3 car l'électrolyse produit constamment du nouveau métal et parce que le bain électrolytique peut, lui aussi, dissoudre l'Al_4C_3 dans une proportion beaucoup plus grande que le métal [19]. Ceci suggère que la matrice de carbone liant (anciennement le brai avant la cuisson du composite) est dissoute par le bain, présent dans les pores ouverts du composite, sous la forme $Na_3Al_3CF_8$ [2, 20, 21]. Par la suite, le carbone dissout pourrait réagir avec le métal pénétrant pour former du $Al_4C_3(s)$. La figure 11 montre un échantillon de TCC, après 48 heures d'électrolyse, qui a été immergé dans l'eau afin de transformer l'Al_4C_3 en Al_2O_3 et CH_4. Sur cette dernière figure, on peut constater la présence d'une zone exfoliée d'environ 350μm et l'analyse par spectrométrie des rayons x confirme la présence des éléments Al et O (probablement sous forme d'Al_2O_3).

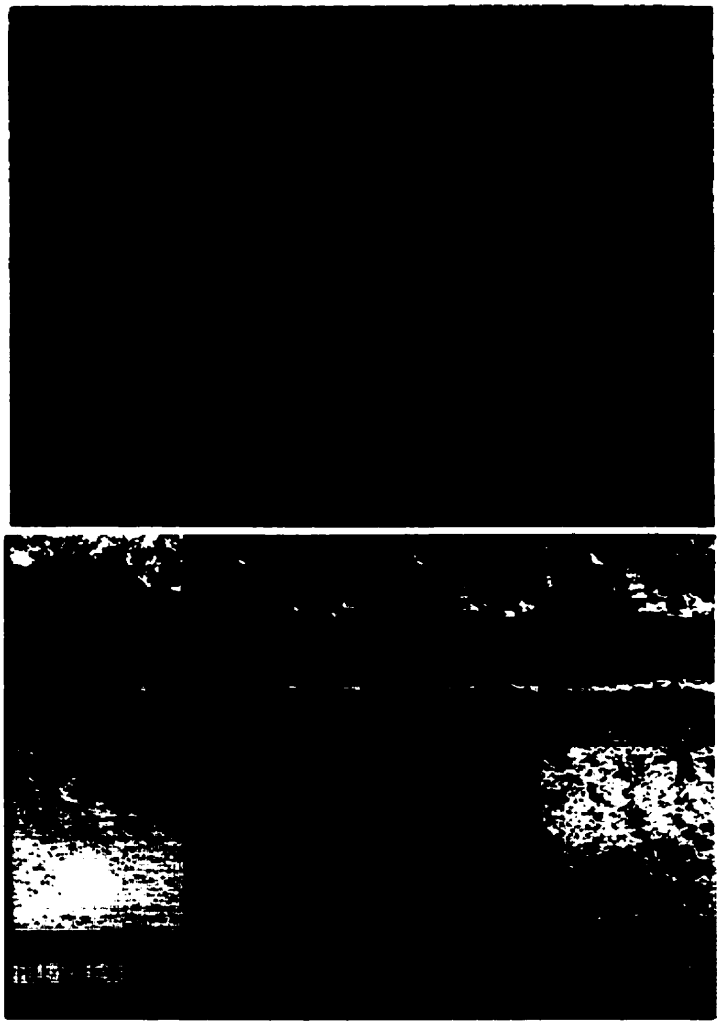


Figure 10 : Micrographie en électrons rétrodiffusés et la cartographie des rayons x correspondante montrant le TCC après 48 heures d'électrolyse.

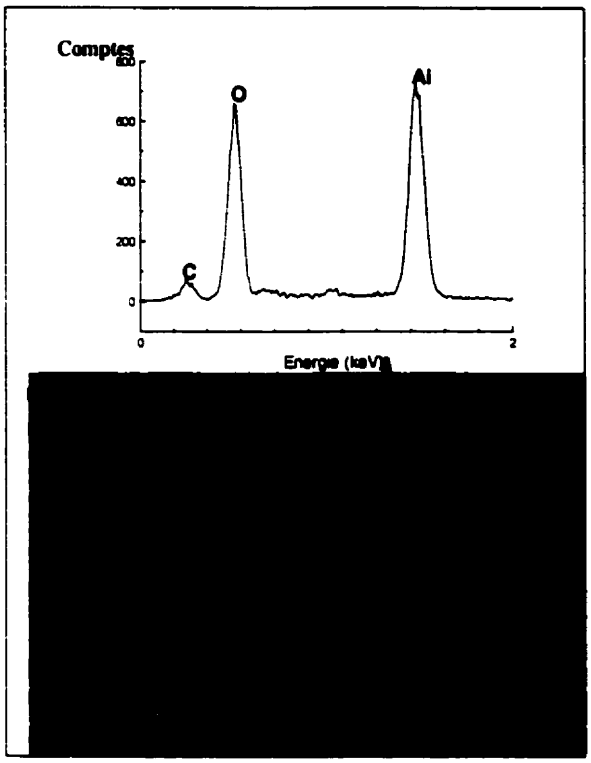


Figure 11 : Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant la formation d'Al_2O_3 après réaction du Al_4C_3 dans l'eau. Notez la zone pénétrée d'environ 350µm.

4. Conclusions

La caractérisation du TCC après immersion dans l'aluminium liquide, pour des périodes de temps variables, a révélé les faits suivants :

- le mouillage du TCC par l'Al liquide survient après un temps d'immersion de 6 heures;
- de l'Al_2O_3 se forme à la surface du TCC (dans les premiers 100µm). Cet alumine est formé par la réaction entre l'aluminium pénétrant, l'air présent dans le TCC et l'oxygène présent comme impureté dans la poudre de TiB_2;
- l'Al_4C_3 précipite, durant le refroidissement, dans le film d'aluminium recouvrant la surface du TCC.

La caractérisation du TCC après immersion dans le bain, pour des périodes de temps variables, a révélé les faits suivants :

- les particules de TiB_2 sont partiellement dissoutes par le bain;
- la dissolution se produit selon des plans cristallographiques spécifiques;
- la dissolution semble favorisée par la présence d'alumine dans le bain.

La caractérisation du TCC après les essais d'électrolyses, pour des périodes de temps variables, a révélé les faits suivants :

- le TCC est complètement pénétré par le bain électrolytique après 10 minutes d'immersion;
- l'Al liquide pénètre dans le TCC, via les pores ouverts le long des particules de TiB_2 qui sont mouillées, pendant les 12 premières heures d'électrolyse pour ensuite s'arrêter. Pour le cas présenté, la zone pénétrée s'étendait sur environ 350μm;
- de l'Al_4C_3 se forme dans le TCC entre le carbone dissout dans le bain et l'aluminium pénétrant.

Remerciements

Par la présente, nous voudrions remercier Alcan International Limitée pour leur support financier ainsi que pour leur approvisionnement en échantillons. De plus, nous profitons de l'occasion pour remercier le CQRDA pour leur contribution financière fort appréciée.

Références

1. M. Sorlie and H. A. Oye, "Cathodes in Aluminum Electrolysis", Aluminum Verlag, 1989.

2. J. P. Huni, "Future Orientations in Potlining", (Paper presented at the Potlining Symposium), Jonquière, Québec, 1995.

3. C. Mroz, "Titanium Diboride", American Ceramic Society Bulletin, vol. 72, No. 6, june 1993.

4. M. Rahman & al., "Electrical Resistivity of Titanium Diboride and Zirconium Diboride", J. Am. Ceram. Soc., vol 78, [5], 1995, pp.1380-82.

5. P. V. Ananthapadmanabhan & al., "Electrical Resistivity of Plasma-Sprayed Titanium Diboride Coatings", Chapman & Hall, 1993.

6. Xian-An Liao and Ye-Xiang Liu, "Some Important Performances of TiB2 Coated Cathode Carbon Block", Light Metals, 1990, 409-412.

7. Qui Zhuxian & al., "TiB2-coating on Cathode Carbon Blocks in Aluminum Cells", Light Metals, 1992, 431-437.

8. J. Xue and H. A. Oye, "Investigating Carbon/TiB2 Material for Aluminum Reduction Cathodes", JOM, november 1993. 28-34.

9. S. K. Rhee, "Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum", Journal of American Ceramic Society, 53, (7), 1970, 386-389.

10. J. Xue and H. A. Oye, "Wetting of Graphite and Carbon/TiB2 Composite by Liquid Aluminum", Light Metals, 1993.

11. Liu Yexiang & al., "Observations on the Operating of TiB2-Coated Cathode Reduction Cells", Light Metals, 1992.

12. K. W. Tucker & al. "Stable TiB2 Graphite Cathodes for Aluminum Production", Light Metals, 1987.

13. L. G. Boxall & al., "TiB2 Cathode Materials: Application in Conventionnal VSS Cells", JOM, november 1984, 35-39.

14. A. D. Pelton and C. W. Bale, "Facilities for the Analysis of Chemical Thermodynamics", Software, available at CRCT, École Polytechnique de Montréal.

15. M. Dionne, "Étude de l'interaction du composite TiB2-carbone avec l'aluminium liquide et le bain électrolytique des cuves d'électrolyse de l'aluminium" (Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal) 1998.

16. P. A. Foster and W. B. Frank, "The Structure of Cryolite-Alumina Melts", J. Electrochem. Soc., 107, (12), 1960.

17. E. W. Dewing, "Models Of Halo-Aluminate Melts, CALPHAD, 262, 1986.

18. G. Kaptay & S. V. Devyatkin, "On Possibility of Preparation of Titanium Diboride Cathode in situ in the Aluminum Electrolysis Cell by Electrochemical Synthesis", Proc. of the 12th International Symposium on Molten Salts, Germany, 1998.

19. E. W. Dewing, "The Chemistry of the Alumina Reduction Cell", Canadian Metallurgical Quaterly, 13, (4) 1974.

20. R. Odegar, "On the Solubility of Aluminum Carbide in Cryolite Melts", Met. Trans. B, 19, 441-448, 1988.

21. R. Odegar & al., "On the Solubility of Aluminum in Cryolite Melts", Met. Trans. B, 19, 449, 1988.