

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES AU CONTACT  
ENTRE LE BLOC CATHODIQUE ET LA BARRE  
COLLECTRICE D'UNE CELLULE D'ÉLECTROLYSE  
D'ALUMINIUM

Mémoire de maîtrise  
Spécialité : génie chimique

Martin LEBEUF

Jury : Gervais SOUCY (directeur)  
Martin DÉSILETS  
Peter J. JONES

Sherbrooke (Québec) Canada

IV-2271

Décembre 2012



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-93289-6*

*Our file Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-93289-6*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

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

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

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

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

**À tous ceux qui s'efforcent réellement d'améliorer notre sort**

# RÉSUMÉ

La production d'aluminium est une industrie importante au Québec. Les propriétés de ce métal le vouent à de multiples usages présents et futurs dans le cadre d'une économie moderne durable. Toutefois, le procédé Hall-Héroult est très énergivore et des progrès demeurent donc nécessaires pour en diminuer les coûts financiers et environnementaux.

Parmi les améliorations envisageables de la cellule d'électrolyse se trouve le contact entre la cathode et la barre collectrice, qui doit offrir une faible résistivité au passage du courant électrique. En cours d'opération de la cellule, ce contact a tendance à se dégrader, générant des pertes énergétiques significatives. Les causes de cette dégradation, pouvant provenir de phénomènes chimiques, thermiques, mécaniques et/ou électriques, demeurent mal comprises. Le but du présent projet était donc d'étudier les phénomènes chimiques se produisant au contact bloc-barre de la cellule d'électrolyse Hall-Héroult.

En premier lieu, un aspect crucial à considérer est la pénétration du bain électrolytique dans la cathode, car des composés de bain atteignent éventuellement la barre collectrice et peuvent y réagir. À cet effet, une méthode novatrice a été développée afin d'étudier les cathodes et la pénétration du bain dans celles-ci à l'aide de la microtomographie à rayons X. Cette méthode rapide et efficace s'est avérée fort utile dans le projet et a un potentiel important pour l'étude future des cathodes et des phénomènes qui s'y produisent.

Ensuite, une cellule d'électrolyse rectangulaire à petite échelle a été développée. Plusieurs phénomènes observés en industrie sur des autopsies de cellules post-opération et rapportés dans la littérature ont été reproduits avec succès à l'aide de cette cellule expérimentale. Puis, des tests sans électrolyse, ciblant l'effet du bain électrolytique sur l'acier, ont aussi été conçus et complétés afin de ségréger l'influence des différents paramètres en jeu.

L'analyse des résultats de l'ensemble de ces tests a permis de constater différents phénomènes au contact bloc-barre, dont la présence systématique de NaF et, surtout, de  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Outre la carburation inévitable de la barre collectrice, la formation d'une couche Fe-Al a aussi été observée, favorisée par une pénétration rapide du bain électrolytique dans la cathode ainsi que par une composition de bain acide en surface de la barre. Cette couche comportait par ailleurs des cristaux de  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pouvant nuire à sa conductivité électrique. Ensuite, à des ratios de bain entre 2.5 et 4.9, une mince couche contenant les éléments Al et N peut se former en surface de la barre. Pour un bain très basique ( $> 6.0$ ), c'est plutôt une couche  $\text{Na}_2\text{O}$  qui a été observée. En conditions d'électrolyse mais sans une pénétration rapide du bain dans la cathode, du Na a pu carrément pénétrer dans la barre collectrice, préférentiellement avec le carbone. De plus, de la corrosion ainsi que des couches de fer et d'oxyde de fer peuvent se former sur la barre et potentiellement dégrader la qualité du contact électrique.

Pour la suite des travaux, des mesures de résistivité ainsi que l'analyse des échantillons industriels permettraient d'évaluer l'impact de ces phénomènes sur la qualité du contact.

**Mots-clés :** Électrolyse, aluminium, Hall-Héroult, interface barre-cathode, bain électrolytique



# REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'offre mes remerciements et ma reconnaissance à Gervais Soucy, mon directeur de maîtrise, qui a su m'épauler tout au long de ma maîtrise avec la bonne dose d'autonomie et de rigueur. C'est grâce à sa générosité, sa confiance et sa patience que j'ai pu mener à terme ce projet.

Je remercie chaleureusement Martin Désilets, dont la sagesse, l'expérience et la compétence m'ont judicieusement guidé lors des différentes étapes du projet.

J'ai aussi pu profiter du savoir et des conseils de plusieurs autres professeurs envers lesquels je suis extrêmement reconnaissant, parmi les lesquels Gaétan Lantagne, Pierre Proulx, Michèle Heitz, Nathalie Fauchoux et Benoît Côté.

Je tiens aussi à remercier très sincèrement les collègues de travail qui m'ont permis d'accomplir ce projet de maîtrise par le biais de leur temps, leur compétence, leur dévouement et leur bonté. Je pense en particulier à Serge Gagnon, Carl Saint-Louis, Irène Kelsey-Lévesque, Stéphane Gutierrez, Guillaume Veux et André Bilodeau.

Pour tout le bon temps, les échanges fructueux ainsi que les nombreux cafés, je suis fier d'avoir travaillé en compagnie de collègues de grande qualité, en l'occurrence Martin Brassard, Marc-André Coulombe et Jean-François Carrier.

Un grand merci à ma famille et mes amis, avec qui j'ai partagé les hauts et les bas de cette épopée et qui m'ont permis de garder un certain recul face à un projet sommes toutes très spécifique.

Pour le soutien technique, merci à Jean-François Bilodeau, Alexandre Blais, Claude Gilbert et Loig Rivoaland. Je suis très conscient de l'immense défi que représentent de tels projets pour des scientifiques déjà fortement occupés par les exigences de la production industrielle.

Pour le nécessaire et très apprécié soutien financier, merci à Rio Tinto Alcan, au Fonds de recherche Nature et technologies du gouvernement du Québec (FQRNT), au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et, bien sûr, à l'Université de Sherbrooke.



# TABLE DES MATIÈRES

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
1.1	Mise en contexte et problématique	1
1.1.1	Cellule d'électrolyse Hall-Hérault	2
1.1.2	Hausse de la résistance cathodique pendant la vie de la cellule	4
1.1.3	Interfaces de la cathode	6
1.2	Définition du projet de recherche	7
1.3	Objectifs du projet de recherche	8
1.3.1	Objectif principal	8
1.3.2	Objectifs spécifiques	8
1.4	Contributions originales	9
<b>2</b>	<b>ÉTAT DE L'ART</b>	<b>11</b>
2.1	Dégradation au contact bloc-barre	11
2.1.1	Autopsies industrielles	11
2.1.2	Contact bloc-barre : intégrité mécanique, pression et température	16
2.1.3	Modélisation des stress mécaniques, de la température et du courant	17
2.2	Méthodes de scellement bloc-barre	18
2.3	Matériaux de cathodes et graphitisation	20
2.4	Pénétration du bain et réactions dans la cathode	22
2.5	Chimie du bain électrolytique	24
<b>3</b>	<b>MICROTOMOGRAPHIE À RAYONS X</b>	<b>29</b>
3.1	Introduction	29
3.2	Méthodologie	30
3.3	Résultats et discussion	32
3.3.1	Porosité	32
3.3.2	Bain	33
3.3.3	Cristaux de bain	34
3.3.4	Métal lourd	36
3.3.5	Phénomènes de surface	36
<b>4</b>	<b>CONCEPTION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL</b>	<b>37</b>
4.1	Conception des tests d'électrolyse	37
4.1.1	Matériaux et substances	37
4.1.2	Dimensions de la barre collectrice et de la rainure	39
4.1.3	Montage	39
4.1.4	Tests préliminaires d'électrolyse et ajustements	40
4.2	Conception des tests de l'effet du bain sur l'acier	41
	Matériaux et substances	42

<b>5</b>	<b>PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES</b>	<b>43</b>
5.1	Tests d'électrolyse	43
5.1.1	Paramètres	43
5.1.2	Méthodologie	43
5.2	Tests de l'effet du bain sur l'acier	45
5.2.1	Paramètres	45
5.2.2	Méthodologie	45
<b>6</b>	<b>CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX</b>	<b>47</b>
6.1	Prélèvement des échantillons	47
6.2	EDS-MEB	47
6.3	Diffraction des rayons X (DRX)	48
6.4	Microtomographie à rayons X	50
6.5	Métallographies	50
<b>7</b>	<b>ANALYSE ET INTERPRÉTATION</b>	<b>51</b>
7.1	Tests d'électrolyse	51
7.1.1	Composition du bain	51
7.1.2	Pénétration du bain dans la cathode	56
7.1.3	Interface bloc-barre	62
7.1.4	Barre collectrice	67
7.2	Tests de l'effet du bain sur l'acier	71
7.2.1	Composition du bain	71
7.2.2	Interface bain – acier	74
7.2.3	Blocs d'acier	75
<b>8</b>	<b>DISCUSSION</b>	<b>79</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>85</b>
<b>A</b>	<b>MICROTOMOGRAPHIE</b>	<b>87</b>
A.1	Publication au COM2011	87
A.2	Segmentation des phases	98
A.3	Masse volumique des composés	99
<b>B</b>	<b>DIMENSIONS DÉTAILLÉES DES MONTAGES</b>	<b>101</b>
B.1	Cellule d'électrolyse	101
B.2	Creusets pour tests de l'effet du bain sur l'acier	104
<b>C</b>	<b>PROTOCOLE DE SCELLEMENT BLOC-BARRE</b>	<b>105</b>
<b>D</b>	<b>NaF À LA BARRE COLLECTRICE</b>	<b>107</b>
	<b>LISTE DES RÉFÉRENCES</b>	<b>109</b>

# LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse d'aluminium de type Hall-Héroult ....	3
Figure 1.2 : Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse d'aluminium de type Hall-Héroult mettant en évidence la partie cathodique .....	3
Figure 1.3 : Exemples d'évolution de résistance cathodique pour des cathodes semi- graphitiques et graphitisées .....	4
Figure 1.4 : Exemples d'évolution de résistance cathodique pour des cathodes anthracitiques et semi-graphitiques.....	5
Figure 1.5 : Variation de la perte de voltage des différentes composantes de la cathode au cours de la durée de vie de la cellule.. .....	7
Figure 2.1 : Perte de voltage moyen à la cathode pour 3 cellules avec barres divisées et scellées à la colle de carbone, 4 cellules avec barres non divisées et collées avec de la colle de carbone et 15 barres non divisées et scellées avec de la pâte de carbone .....	19
Figure 2.2 : Résistivité d'un bloc cathodique à 800°C .....	21
Figure 2.3 : Évolution au fil du temps de la perte de voltage de la cathode pour différents matériaux cathodiques .....	22
Figure 2.4 : Solubilité des métaux Na, Al et Li dans du bain cryolitique à 995°C.....	27
Figure 3.1 : a) image simplifiée de la cellule Hall Héroult format laboratoire, b) localisation de l'échantillon de type carotte et c) exemple d'un échantillon .....	31
Figure 3.2 : Exemple typique d'une image (seulement une partie est montrée) de l'échantillon 1 obtenue par microtomographie à rayons X .....	32
Figure 3.3 : Identification de la phase associée à chaque niveau de gris de la figure 3.2 .....	32
Figure 3.4 : Concentration volumique verticale des phases .....	33
Figure 3.5 : Sections d'images par microtomographie à rayons X de l'échantillon 1 .....	34
Figure 3.6 : Atténuation du rayonnement X ( $I/I_0$ ) estimé pour différents composés susceptibles d'être présents dans la cathode .....	36
Figure 4.1 : Schéma en coupe de la cellule d'électrolyse d'aluminium expérimentale.....	38
Figure 4.2 : Montage expérimental.....	40
Figure 4.3 : Image de microtomographie à rayons X montrant la zone imprégnée de bain ....	41
Figure 4.4 : Schéma en coupe des tests de l'effet du bain sur l'acier .....	41
Figure 5.1: Scellement bloc barre a) avant l'ajout de colle, b) avant la cuisson; c) après la cuisson avec le matériau graphitique et d) après la cuisson avec le matériau graphitisé .....	44
Figure 6.1 : Échantillons utilisés pour l'analyse par microtomographie à rayons X.....	50
Figure 7.1 : Aperçu des couches présentes dans le bain solidifié du test E1.....	52
Figure 7.2 : Position dans la cathode des échantillons pour images à rayons X.....	56
Figure 7.3 : Image à rayons X (angle unique) de tranches de cathode des tests E1 à E4 .....	57
Figure 7.4 : Composé présent dans le matériau cathodique graphitisé des tests E2 et E4 .....	58
Figure 7.5 : Profil vertical de la phase 'bain' pour les quatre tests d'électrolyse.....	59
Figure 7.6 : Profil vertical de la phase 'porosité' pour les quatre tests d'électrolyse .....	60

Figure 7.7 : Exemple d'image de microtomographie à rayons X située directement sous la surface cathodique des tests a) E1 et b) E2 .....	60
Figure 7.8 : Exemple de bain retrouvé à l'interface bloc-barre du test E2 .....	61
Figure 7.9 : Image de microtomographie à rayons X du bain en surface de la cathode E2. ....	62
Figure 7.10 : Exemple d'images de microtomographie à rayons X dans le bain solidifié.....	62
Figure 7.11 : Surface de la barre collectrice (MEB) du test.....	64
Figure 7.12 : Image EDS-MEB provenant du test E4 et montrant un exemple de composés de bain visibles en surface de la barre collectrice .....	65
Figure 7.13 : Image EDS-MEB provenant du test E3 et montrant la couche riche en Na et O en surface de la barre collectrice ainsi que la présence de Na dans la barre collectrice .....	66
Figure 7.14 : Exemple de couche de fer décollée en surface de la barre du test E1.....	67
Figure 7.15 : Métallographie de la surface supérieure des barres collectrices des tests.....	68
Figure 7.16 : Métallographie de la surface supérieure de la barre collectrice du test E4 montrant la couche Fe-Al .....	69
Figure 7.17 : Image (EDS-MEB) de la surface de la barre collectrice du test E4 illustrant la couche Fe-Al et des inclusions Al-O-Na.....	70
Figure 7.18 : Métallographie de l'acier original et du centre de la barre collectrice .....	71
Figure 7.19 : Cristaux retrouvés autour du montage des tests de l'effet du bain sur l'acier ...	73
Figure 7.20 : Image, en électrons rétrodiffusés, montrant des minces feuilles d'oxyde de fer (zones pâles) sur la surface du bain du test B1 .....	74
Figure 7.21 : Image MEB en transversal de la surface du bloc d'acier du test B3 .....	75
Figure 7.22 : Images (MEB) de la surface du bloc d'acier des tests a) B1 et b) B2 .....	76
Figure 7.23 : Métallographie de l'acier initial a) vierge et b) carburé des tests B1 à B4 .....	77
Figure 7.24 : Surface des blocs d'acier initialement vierges des tests B1 à B4.....	77
Figure 7.25 : Surface des blocs d'acier initialement carburés des tests B1 à B4 .....	77
Figure 7.26 : Métallographie et image MEB mettant en évidence la couche Fe-Al en surface (coin) du bloc d'acier du test B3.....	77
Figure 7.27 : Image MEB montrant la frontière entre la couche Fe-Al et l'acier du test B3.....	78

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Diffusion de C et Al dans les barres collectrices de cellules d'électrolyse d'aluminium industrielles .....	14
Tableau 2.2 : Matériaux de bain électrolytique retrouvés à l'interface bloc-barre de cellules d'électrolyse d'aluminium industrielles.....	15
Tableau 2.3 : Types de blocs cathodiques.....	20
Tableau 2.4: Composition de bain industriel typique .....	25
Tableau 3.1 : Paramètres des analyses par microtomographie à rayons X .....	31
Tableau 5.1: Paramètres lors des tests d'électrolyse.....	43
Tableau 5.2: Paramètres lors des tests de l'effet du bain sur l'acier .....	45
Tableau 6.1 : Composés considérés dans la quantification Rietveld .....	49
Tableau 7.1 : Composition des couches de bain des tests E1 et E2.....	53
Tableau 7.2 : Composition chimique du bain des tests d'électrolyse.....	54
Tableau 7.3 : Composition chimique du bain des tests de l'effet du bain sur l'acier .....	72
Tableau 8.1 : Résumé des composés observés à la surface de l'acier .....	80



## LEXIQUE

<b>Terme technique</b>	<b>Définition</b>
Bain	Voir 'Électrolyte'
Bain électrolytique	Voir 'Électrolyte'
Électrolyte	Dans la cellule d'électrolyse, c'est le liquide à base de sels fluorés où l'alumine est dissoute.
Surface cathodique	Surface de la cathode
Cathode	Bloc de carbone sur lequel repose l'électrolyte et l'aluminium liquide et par lequel le courant électrique sort de la cellule. D'un point de vue électrochimique, la cathode est en réalité l'aluminium métallique liquide qui se trouve sur ce bloc de carbone
Ratio de cryolite	Voir section 2.5



## LISTE DES ACRONYMES

<b>Acronyme</b>	<b>Définition</b>
UdeS	Université de Sherbrooke
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	Analyse dispersive en énergie



# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

L'Université de Sherbrooke et un partenaire industriel ont mis en œuvre, à l'automne 2009, un projet de Recherche et Développement Coopératif (RDC). Celui-ci s'intitule *Étude du comportement d'une cathode et de ses interfaces dans le procédé d'électrolyse de l'aluminium*. Le présent projet de maîtrise s'inscrit dans le cadre de cette étude.

### 1.1 Mise en contexte et problématique

De nos jours plus que jamais, l'efficacité énergétique est un aspect critique de tous les procédés industriels. En effet, hormis les périodes d'instabilité dans l'économie mondiale, les coûts reliés à l'énergie suivent une tendance fortement haussière. Cette tendance risque d'ailleurs de peu varier dans un avenir plus ou moins rapproché, considérant l'augmentation de la demande (notamment dans les pays émergents), l'épuisement possible de certaines ressources de haute valeur (surtout le pétrole) et les considérations environnementales.

Les industries chimiques et métallurgiques, voraces consommatrices d'énergie, sont donc pleinement concernées par cette situation. Les producteurs d'aluminium ne font certainement pas exception. En effet, la réduction d'alumine dans une cellule d'électrolyse de type Hall-Héroult demeure, malgré les avancées importantes des dernières décennies, un procédé extrêmement énergivore. Il sollicite, dans les usines modernes les plus performantes, une quantité d'énergie avoisinant les 13 kWh/kg d'aluminium [Green, 2007]. Des améliorations à ce niveau sont envisageables, considérant que le minimum théorique est d'environ 6.4 kWh/kg [Sanders, 2002]. Bien qu'il soit impossible, avec le procédé Hall-Héroult, d'atteindre ce minimum, il n'est pas exclus d'obtenir un jour une consommation de l'ordre de 11 kWh/kg. C'est en effet l'objectif fixé par l'industrie pour l'an 2020, selon la *Aluminium Association* aux États-Unis [Anonyme 2007].

Dans ce contexte, il n'est pas étonnant de voir de nombreux groupes de recherche universitaires et industriels, au Québec et ailleurs, s'attaquer continuellement à ce défi d'amélioration d'efficacité énergétique. Les différents projets qui en découlent sont aussi motivés par l'augmentation de la capacité de production des cellules d'électrolyse ainsi que leur durée de vie, d'une importance considérable en raison de leur coût élevé.

### 1.1.1 Cellule d'électrolyse Hall-Héroult

Industriellement, la réduction d'alumine en aluminium s'effectue dans une cellule d'électrolyse Hall-Héroult schématisée à la figure 1.1. L'électrolyte (ou «bain électrolytique»), sous forme liquide et à près de 1000°C, est composé de cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), d'additifs divers et bien sûr d'alumine (plus de détails sur la composition du bain électrolytique sont fournis à la section 2.5). Cet électrolyte repose sur une couche d'aluminium métallique liquide s'étant formée suite à la réaction de réduction de l'alumine. C'est d'ailleurs la surface de cet aluminium qui est, d'un point de vue électrochimique, la cathode, puisqu'elle est le siège de la réduction  $\text{Al}^{3+} + 3\text{é} \longrightarrow \text{Al}_{\text{métal}}$ .

Ces deux liquides (aluminium et électrolyte) reposent sur le bloc cathodique, qui sert donc, en plus de permettre le passage du courant électrique, à contenir l'ensemble du bain électrolytique. Au-dessus de celui-ci et sur les parois internes de la cellule, une couche d'électrolyte solidifié (gelé) est volontairement formée et maintenue. Cette couche permet de protéger les parois de la cellule contre les attaques de ces liquides très corrosifs et retient les vapeurs dans la cellule.

L'anode de carbone est plongée dans le bain électrolytique et se consomme graduellement selon la réaction  $2\text{O}^{2-} + \text{C} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{é}$ . Autant à l'anode qu'au bloc cathodique, des barres métalliques permettent le passage du courant entre la cellule et l'extérieur. Enfin, le tout est recouvert de matériaux réfractaires afin de minimiser le transfert de chaleur vers l'extérieur.

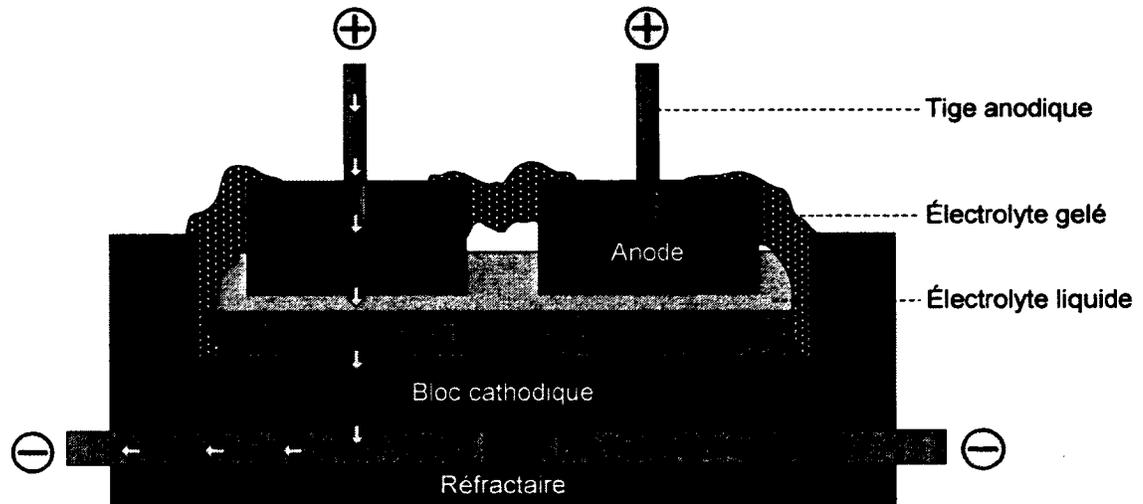


Figure 1.1 : Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse d'aluminium de type Hall-Héroult

Les pertes énergétiques dans une cellule d'électrolyse d'aluminium s'y présentent à différents endroits, sous différentes formes et peuvent varier dans le temps. Tel que mentionné précédemment, le projet faisant l'objet du présent document se situe au niveau de la partie cathodique de la cellule. Celle-ci inclut la couche d'aluminium métallique, le bloc cathodique de carbone et la barre collectrice d'acier, tel que spécifié à la figure 1.2. En termes de voltage (ou résistance électrique), cette partie cathodique représente une partie non négligeable de la consommation de la cellule, soit approximativement 10% ou 350 à 550 mV [Sanders, 2002].

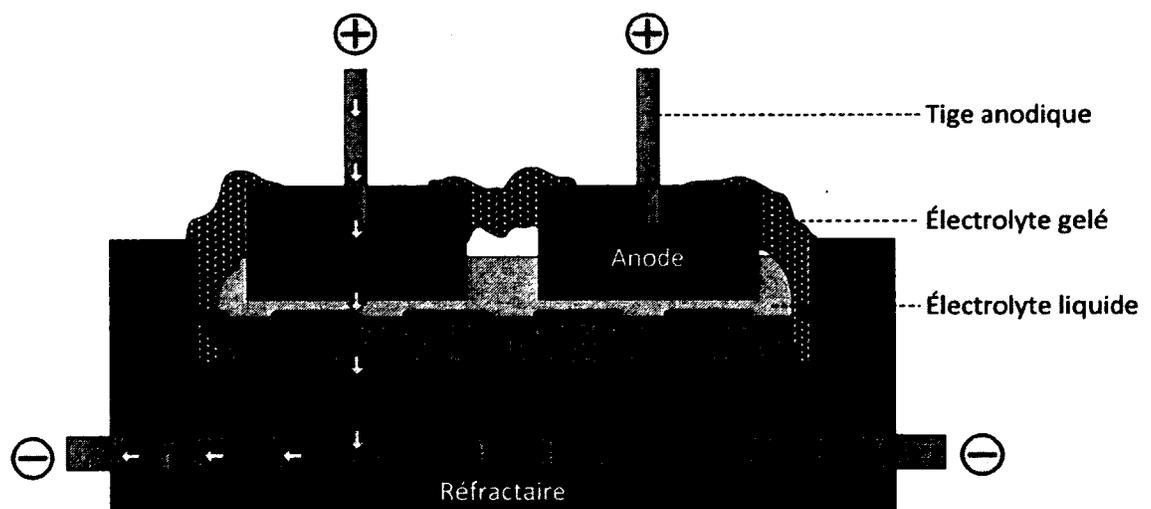


Figure 1.2 : Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse d'aluminium de type Hall-Héroult mettant en évidence la partie cathodique

### 1.1.2 Hausse de la résistance cathodique pendant la vie de la cellule

L'évolution de la résistance cathodique au cours de la vie de la cellule est difficile à étudier industriellement, en raison des nombreux facteurs en jeu. Il en résulte des résultats peu reproductibles pour des cellules pourtant identiques en principe. De plus, peu de données industrielles et à jour sont disponibles sur le sujet, pour des raisons de confidentialité et de compétitivité entre les entreprises privées. Tout de même, quelques études pertinentes ont publié des résultats [Etzel *et al.*, 1983; Labrecque *et al.*, 2003; Lombard *et al.*, 1998; McSurley et Vadla, 1980; Mittag *et al.*, 1991; Reverdy *et al.*, 1995; Schulz *et al.*, 1982; Sorlie et Oye, 2010; Vadla, 1992], et un résumé est aussi proposé par Sørli et Øye [ Sorlie et Oye, 2010]. Ces derniers mentionnent d'ailleurs que la résistance cathodique augmente généralement moins pour les cathodes graphitiques et graphitisées (de plus en plus utilisées de nos jours) que pour les cathodes amorphes (voir la section 2.3 pour le détail des différents matériaux cathodiques). Bien que les résultats qu'ils reproduisent dans leur ouvrage confirment cette tendance, les cathodes graphitiques ou graphitisées ne sont pas à l'abri de hausses de résistances cathodiques, tel que montré aux figures 1.4 et 1.3.

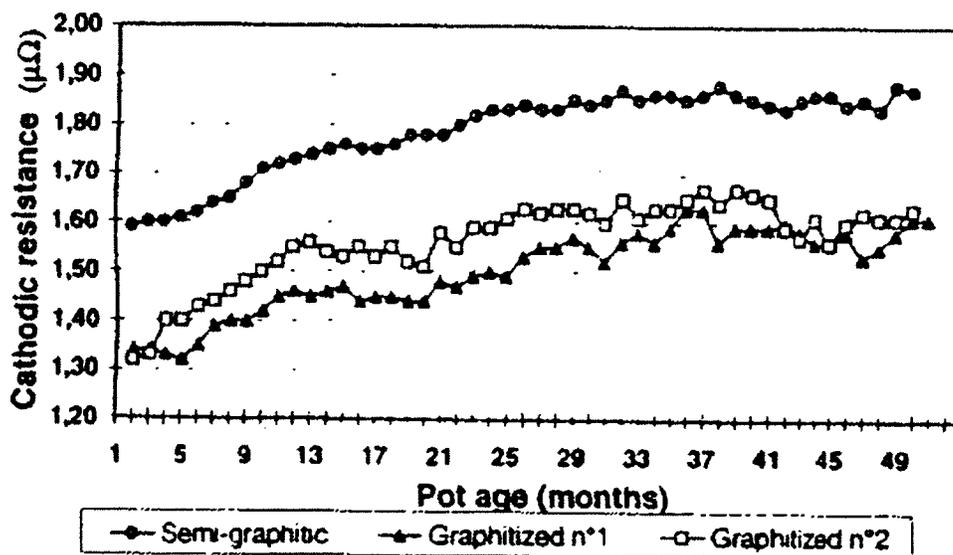


Figure 1.3 : Exemples d'évolution de résistance cathodique pour des cathodes semi-graphitiques et graphitisées [Lombard *et al.*, 1998]

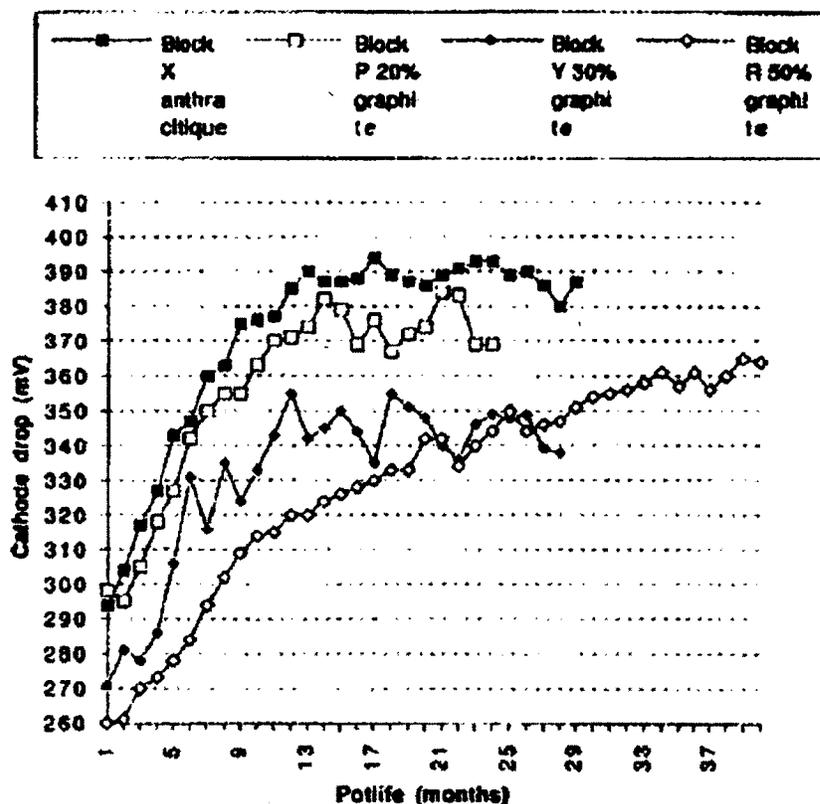


Figure 1.4 : Exemples d'évolution de résistance cathodique pour des cathodes anthracitiques et semi-graphitiques [Jolas et Bos, 1994]

Bref, le problème d'augmentation de résistance cathodique durant la vie de la cellule demeure présent aujourd'hui, et ses causes restent mal comprises. Certaines cellules d'électrolyse subissent une hausse plus sévère que d'autres, souvent sans que la cause ne soit déterminée. De plus, le type de cathode n'explique pas à lui seul l'évolution de la résistance cathodique au fil du temps et ne peut garantir une opération optimale à ce niveau.

En fait, si chacune des trois composantes de la partie cathodique (aluminium liquide, bloc cathodique et barre collectrice) était considérée séparément, il serait attendu que la résistance cathodique soit stable ou légèrement décroissante au cours de la durée de vie de la cellule. En premier lieu, l'aluminium métallique liquide offre au courant électrique une résistance négligeable et stable au cours du temps, de par sa nature même. Dans le cas du bloc cathodique de carbone, sa résistivité a tendance à décroître, surtout dans les premiers mois et les premières années d'opération. Cette diminution est due à des phénomènes de graphitisation (voir section 2.3), causés entre autres par la pénétration du sodium (provenant

du bain) dans le bloc cathodique. Il est à noter que cette tendance varie en fonction des types de blocs et que par le fait même elle est beaucoup moins prononcée dans les cellules d'électrolyse modernes (voir section 2.3), en plus de ne pas tenir compte de la dégradation mécanique (fissures) qui peut se produire dans le bloc cathodique. Enfin, la résistivité de la barre collectrice tend à très légèrement augmenter au fil du temps [Haupin, 1975]. L'ensemble de ces constatations suggère ainsi, pour l'ensemble cathodique, une résistivité stable ou même légèrement décroissante au fil du temps. Mais en réalité, cette valeur tend plutôt à augmenter au cours de la durée de vie de la cellule. Il est donc probable que cette hausse ne provienne pas des trois composantes de la cathode mais plutôt de l'interface entre chacune d'elles, tel que discuté ci-dessous.

### 1.1.3 Interfaces de la cathode

Les phénomènes se produisant aux interfaces entre les différentes composantes mentionnées dans la section précédente, c'est-à-dire l'interface aluminium / bloc cathodique et l'interface bloc cathodique / barre collectrice, pourraient expliquer les hausses de voltage discutées. Des études suggèrent que l'une de ces interfaces jouerait un rôle important dans l'augmentation de la résistivité de l'ensemble cathodique au fil du temps [Haupin, 1975; Michel, 1985; Stagg, 1981; Xue *et al.*, 2002].

Dans le cas du contact entre l'aluminium métallique et le bloc cathodique, des variations de résistivité pourraient apparaître au cours du temps en raison de la formation de boues et/ou d'une couche de carbure d'aluminium  $Al_4C_3$ . Par exemple, si des boues, constituées en bonne partie d'alumine, s'accumulent sur la surface du bloc cathodique, la distribution de courant et de température en seront affectés et influenceront la résistivité. Toutefois, certains auteurs ignorent cette interface [Michel, 1985] ou considèrent qu'elle offre une résistance négligeable au passage du courant [Haupin, 1975; Xue *et al.*, 2002]. En conditions d'opération normale, c'est-à-dire sans formation de boues sur la surface cathodique, Haupin suggère en effet que cette résistance est faible et qu'elle n'évolue pas beaucoup au cours du temps [Haupin, 1975].

Le contact entre le bloc cathodique et la barre collectrice devient donc le principal suspect, tel que montré à la figure 1.5. Ce contact se dégraderait au fil du temps.

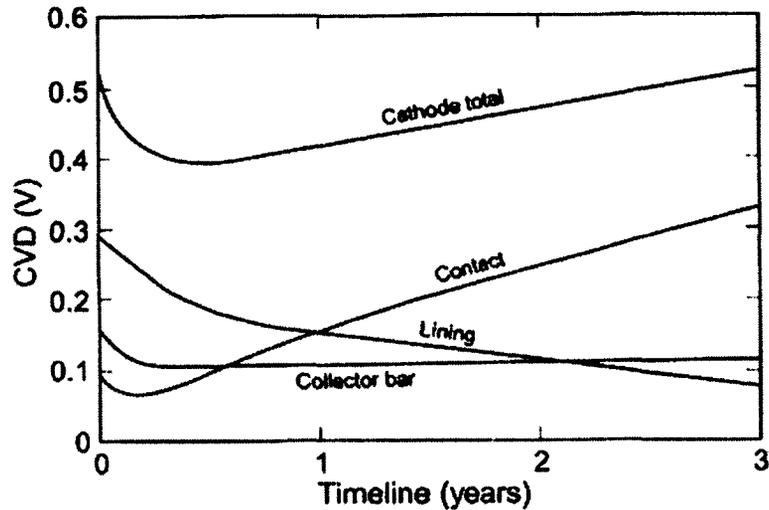


Figure 1.5 : Variation de la perte de voltage des différentes composantes de la cathode au cours de la durée de vie de la cellule [Sorlie et Oye, 2012] (reproduit de [Haupin, 1975]). Le contact est celui entre le bloc cathodique et la barre collectrice, l'autre contact (ainsi que l'aluminium métallique) ayant été considéré négligeable par l'étude.

La dégradation du contact entre le bloc cathodique et la barre collectrice (ci-après dénommé «**contact bloc-barre**») a fait l'objet de relativement peu d'études jusqu'à maintenant et demeure mal comprise. Les stress thermiques et mécaniques (pouvant causer des fissures), le préchauffage de la cellule, la pression de contact, la diffusion d'espèces chimiques, les réactions et les précipitations possibles, la distribution de courant et de température et les méthodes de scellement de la barre collectrice dans le bloc cathodique sont tous des phénomènes inter-reliés pouvant avoir une influence sur la qualité du contact bloc-barre.

## 1.2 Définition du projet de recherche

L'énumération des nombreux phénomènes en jeu illustre bien la complexité du problème. La question de recherche était donc la suivante : quels phénomènes chimiques peuvent se produire à l'interface entre le bloc cathodique et la barre collectrice d'une cellule d'électrolyse d'aluminium et ainsi causer sa dégradation?

## **1.3 Objectifs du projet de recherche**

### **1.3.1 Objectif principal**

Le présent projet ciblait donc le contact bloc-barre et visait à étudier les phénomènes chimiques qui peuvent s'y produire. L'objectif principal était de mieux comprendre ces phénomènes. Pour y parvenir, les objectifs spécifiques suivants avaient été établis.

### **1.3.2 Objectifs spécifiques**

En premier lieu, il s'agissait de reproduire les phénomènes de dégradation du contact bloc-barre en bancs d'essais. Le laboratoire de recherche où se sont déroulées ces expérimentations dispose de fours d'électrolyse permettant de simuler une cellule d'électrolyse d'aluminium à petite échelle, à des températures et des densités de courant électrique similaires aux conditions industrielles. Bien qu'une telle cellule expérimentale ne puisse reproduire exactement une cellule industrielle, elle a tout de même permis d'observer les phénomènes sous conditions contrôlées et d'ainsi pouvoir faire varier certains paramètres d'opération et les matériaux.

Outre la reproduction de ces phénomènes sous conditions contrôlées, il était aussi prévu de les observer sur des échantillons industriels. Malheureusement, il n'a pas d'en obtenir de la part du partenaire industriel. De tels échantillons seraient très pertinents, voire nécessaire, pour un projet futur puisque la dégradation du contact s'échelonne sur plusieurs années, une condition impossible à réaliser en laboratoire.

Troisièmement, suite aux expérimentations en banc d'essai et à l'obtention d'échantillons industriels, l'objectif était de caractériser le contact bloc-barre. Plus précisément, il s'agissait d'identifier et possiblement de quantifier les différents éléments et composés chimiques.

Un autre objectif était d'évaluer l'impact des paramètres d'opération et des matériaux sur la dégradation du contact bloc-barre.

De plus, il était prévu d'étudier la pénétration du bain électrolytique dans la cathode, fortement lié aux réactions chimiques à l'interface bloc-barre.

Enfin, en lien avec tous ces objectifs et l'objectif principal, le but était de mieux comprendre les mécanismes pouvant mener à la dégradation du contact bloc-barre.

## 1.4 Contributions originales

La première contribution originale est l'étude de l'interface bloc-barre sous conditions contrôlées. En effet, des études rapportant des autopsies de cellules industrielles avaient été publiées, mais aucune étude n'avait spécifiquement reproduit cet aspect de la cellule d'électrolyse d'aluminium, ce qui a été le cœur du présent projet.

De plus, il a été possible de reproduire les phénomènes observés industriellement, démontrant que la méthode utilisée est suffisamment fidèle aux conditions d'opérations industrielles. Ainsi, il sera plus aisé de tester des paramètres pouvant améliorer la qualité du contact bloc-barre au cours de la durée de vie de la cellule.

Parmi les phénomènes observés, la présente étude a permis de constater l'influence importante de la composition du bain et du type de matériau cathodique sur la formation de couches Fe-Al en surface de la barre collectrice. Bien que la présence d'une couche Fe-Al ait été documentée par le passé, les paramètres favorisant sa formation n'étaient pas connus. Aussi, la présence de cristaux d'alumine dans cette couche Fe-Al a été observée pour une première fois.

De plus, d'autres composés ont été observés en surface de la barre cathodique. Dépendamment des conditions d'opérations, des couches postulées comme étant du AlN ou encore du Na<sub>2</sub>O ont par exemple été formés.

La présence de Na dans la barre collectrice elle-même, plus précisément dans les grains de perlite, a aussi été détectée lors de certains tests. Les observations effectuées semblent indiquer un lien entre le sodium et la carburation de l'acier.

Une autre contribution originale très pertinente est le développement d'une nouvelle méthode de caractérisation de cathodes vierges et utilisées. En effet, l'utilisation de microtomographie à rayons X pour l'étude de cathodes de cellules d'électrolyse d'aluminium et de la pénétration du bain dans celles-ci n'avait jamais été rapporté dans la littérature. La technique d'analyse employée et le traitement d'image développé fournit des informations très intéressantes sur la cathode ainsi que la pénétration du bain. Plusieurs données et phénomènes ont pu être tirés de ces analyses, laissant présager que cette méthode continuera d'être utilisée dans le futur.

## **CHAPITRE 2**

### **ÉTAT DE L'ART**

Les publications pertinentes à l'étude de la dégradation du contact bloc-barre et des phénomènes chimiques s'y produisant sont présentées dans la présente section. Tout d'abord, les travaux ayant touché directement au sujet sont discutés. Ces travaux sont séparés en trois catégories, en l'occurrence les études basées sur des autopsies industrielles, puis celles traitant de l'intégrité mécanique du contact en fonction de la température et de la pression de contact et enfin les travaux de modélisation en lien avec le contact bloc-barre. Deuxièmement, les méthodes de scellement de la barre collectrice dans le bloc cathodique sont nécessairement abordées. Ensuite, les matériaux de cathodes, ayant une influence directe sur le contact bloc-barre, sont détaillés. Puis, plusieurs éléments concernant la pénétration du bain dans la cathode ainsi que la chimie du bain sont présentés, car ils sont essentiels pour la compréhension du projet dans son ensemble et des résultats obtenus lors des tests.

#### **2.1 Dégradation au contact bloc-barre**

##### **2.1.1 Autopsies industrielles**

Les informations les plus pertinentes disponibles dans la littérature proviennent d'études sur des cellules d'électrolyse industrielles post-opération. Ces études permettent de relever certains phénomènes de dégradation affectant le contact bloc-barre au fil des mois et des années d'opération. Situé à une distance de l'ordre de 25 cm [Hiltmann *et al.*, 2010] du bain électrolytique, le contact bloc-barre subit les effets de cet environnement extrêmement corrosif et aux forts gradients de température.

### *Diffusion de carbone dans la barre collectrice (carburation)*

Le premier phénomène observable se produisant à la barre collectrice est la carburation de celle-ci, qui a été rapportée dans de nombreuses études effectuées sur des autopsies de cellules industrielles [Bacchiega et Letizia, 1974; Haupin, 1975; Labrecque *et al.*, 2003; Stagg, 1981; Trowbridge, 1970; Xue *et al.*, 2002]. Sur une cellule ayant opéré seulement 25 jours, Trowbridge a observé une concentration en carbone de 0.8% en surface de la barre, comparativement à une concentration initiale de 0.2% [Trowbridge, 1970]. Des concentrations atteignant 1.1% [Stagg, 1981] et 1.18% [Bacchiega et Letizia, 1974] de carbone ont aussi été observées. Puisque la barre collectrice est à une température de plus de 900°C [Sorlie et Oye, 2010] et est ceinturée de carbone, la diffusion de ce petit atome dans le réseau cristallin de l'acier est attendue. Elle ne se limite d'ailleurs pas à la surface : elle peut atteindre le centre de la barre [Sorlie et Oye, 2010; Trowbridge, 1970].

Ce phénomène s'apparente au traitement thermiques des aciers, où une carburation de la surface de l'acier est effectuée selon diverses techniques et à des températures variant généralement de 850°C à 950°C [Lampman, 1991], afin d'en augmenter la dureté. Il est à noter que les réactions en jeu impliquent une phase gazeuse en équilibre avec la surface de l'acier austénite ( $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}^{\gamma}$ ) [Brooks *et al.*, 2005].

La plupart des auteurs [Haupin, 1975; Labrecque *et al.*, 2003; Trowbridge, 1970] considèrent que cette carburation ne génère qu'une faible augmentation de la résistivité de la barre collectrice, de l'ordre de 10% après quelques années. Seul Xue constate une augmentation plus importante à ce niveau [Xue *et al.*, 2002], mais la présence de pores pourrait expliquer le phénomène dans son cas. Stagg [Stagg, 1981] suggère que l'interface bloc-barre pourrait se dégrader par la formation d'un espace vide, car les atomes de carbone quittent la périphérie externe de la barre pour y pénétrer, perte qui n'est pas compensée par une augmentation de volume de la barre collectrice. Les résultats publiés par Trowbridge montrent aussi l'influence de la température sur les coefficients de diffusion du carbone et de l'aluminium. En effet, la portion de la barre collectrice située au milieu du bloc cathodique, plus chaude, s'est carburée plus rapidement (cellule de 25 jours) et s'est ensuite décarburée plus rapidement par l'arrivée de l'aluminium (cellule de 300 jours) [Trowbridge, 1970].

### *Diffusion d'aluminium dans la barre collectrice et décarburation*

Le carbone diffuse donc dans la barre collectrice, jusqu'à ce qu'un atome compétiteur apparaisse en surface de la barre collectrice : l'aluminium. En effet, plusieurs auteurs [Haupin, 1975; Sorlie et Oye, 2012; Stagg, 1981; Trowbridge, 1970; Xue *et al.*, 2002] ont remarqué qu'après un certain temps d'opération, de l'aluminium est observable dans les premiers millimètres de la surface de la barre collectrice, à des concentrations pouvant atteindre 50%. Cette couche riche en aluminium est habituellement exempte de carbone, puisque, tel que le mentionne Stagg, l'apparition de l'aluminium favorise la structure ferrite de l'acier. De la phase austénite, où le carbone est soluble à 2 %m, il passe donc à la phase ferrite, où le carbone n'est soluble qu'à 0.02 %m, bloquant ainsi la diffusion de carbone.

Cette couche Fe-Al aurait une bonne conductivité électrique mais pourrait engendrer des stress mécaniques et ainsi une dégradation du contact [Xue *et al.*, 2002]. De plus, cette couche apparaît souvent séparée mécaniquement de la barre collectrice, mais ce décollement se produit vraisemblablement pendant le refroidissement de la cellule, en raison de la différence du coefficient d'expansion thermique entre l'acier Fe et l'alliage Fe-Al [Sorlie et Oye, 2012; Stagg, 1981; 1970; Xue *et al.*, 2002].

Certains auteurs [Hiltmann *et al.*, 1996; Sorlie et Oye, 2012] font mention de carbure d'aluminium  $Al_4C_3$  mais aucune analyse publiée n'a confirmée sa présence. Une telle couche augmenterait la résistivité électrique du contact.

La présence d'aluminium à la barre collectrice dans les cas discutés ci-haut n'est pas due à une fuite majeure d'aluminium liquide jusqu'à la barre collectrice. De telles fuites, causées par des fissures importantes ou une mauvaise construction de la cathode, sont dévastatrices. L'acier est alors attaqué par l'aluminium et se dégrade très rapidement [Hayashi et Mochizuki, 1980], causant l'arrêt de la cellule. La réelle provenance de l'aluminium, tel que l'a initialement suggéré Stagg, serait plutôt par le biais de l'équilibre  $Al + 3NaF = 3Na + AlF_3$  [Stagg, 1981]. Des composés de bain ayant pénétré dans la cathode et atteint la barre collectrice engendreraient donc cet aluminium.

Le tableau 2.1 présente le détail des résultats publiés sur la diffusion de carbone et d'aluminium dans les barres collectrices.

Tableau 2.1: Diffusion de C et Al dans les barres collectrices de cellules d'électrolyse d'aluminium industrielles

Référence	Type de scellement	Temps d'opération de la cellule	Acier des barres collectrices : Concentration mass. en C, concentration mass. en Al	
			Pré-op.	Post-opération
[Trowbridge, 1970]	Pâte	25 jours	0.2 %C	Surface (couche 1.6mm) : jusqu'à 0.8 %C Centre : 0.2 %C
		300 jours	0.2 %C	Surface : jusqu'à 0.6 %C (mais début de décarburation, causé par Al selon l'auteur) Centre : 0.35%C
[Bacchiega et Letizia, 1974]	ND	1340 jours	0.064 %C	0.21-1.18%C
[Haupin, 1975]	Fonte	465, 577, 992 et 1263 jours	ND*	Accumulation de C dans toute la section transversale Accumulation de Al à la surface
[Stagg, 1981]	Pâte	1000 jours	ND*	Près de la surface : jusqu'à 1.1 %C Centre : augmentation de C par rapport à la concentration initiale
		ND	ND*	Deux couches en surface (~7mm au total). Couche externe : 0 %C, 27.9 %Al Couche interne : 0.16 %C, 1.20 %Al
	Fonte	ND	ND*	Accumulation de C ne provenant pas seulement de la fonte Couche de Al en surface, surtout sous la barre collectrice
[Xue et al., 2002]	Côtés : pâte	650 jours	0.03-0.04 %C	0.03-0.045 %C Pas de couche contenant Al
	Dessus : poudre de graphite	1200 jours		0.08-0.09 %C Mince couche en surface contenant Al
		3800 jours		0.10-0.12 %C Couche en surface contenant 21%Al
[Labrecque et al., 2003]	Fonte	«Typique»	0.06 %C	> 0.8 %C Note : dans la fonte, 6.28 %Al (0 % initial)
[Sorlie et Oye, 2002]	Pâte	1534 jours	ND*	Surface (couche 2.5 mm) : jusqu'à 50% Al
[Brisson, 2005]	Colle**	< 1 jour**	ND*	Accumulation C en surface de la barre Décarburation lorsque le bain atteint la barre, mais pas de Al détecté

\* Habituellement, les aciers utilisés sont à faible carbone et ne contiennent pas d'aluminium.

\*\* Expériences en laboratoire

### *Apparition de matériaux de bain électrolytique à la barre collectrice*

L'autre principal phénomène souvent observé à l'interface bloc-barre est la présence de matériaux de bain, en particulier d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Haupin, 1975; Hiltmann *et al.*, 1996; Xue *et al.*, 2002] et de fluorure de sodium NaF [Haupin, 1975; Michel, 1985; Stagg, 1981; Xue *et al.*, 2002], tel que détaillé au tableau 2.2. L'alumine y est habituellement sous sa forme  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en raison de l'alcalinité du bain (voir section 2.5 sur la chimie du bain) avec qui elle diffuse, riche en NaF.

Haupin indique constater des dépôts plus importants à l'extrémité de la barre collectrice, où elle est plus froide, ce qui engendrerait une solidification de ces composés [Haupin, 1975]. De plus, Hiltmann mentionne avec justesse que les dépôts se retrouvent surtout sur le dessus de la barre collectrice, où elle est moins pressée contre le carbone [Hiltmann *et al.*, 1996]. L'étude de Xue montre que ces couches de matériel s'accumulent graduellement au fil du temps d'opération [Xue *et al.*, 2002].

Tableau 2.2 : Matériaux de bain électrolytique retrouvés à l'interface bloc-barre de cellules d'électrolyse d'aluminium industrielles

Référence	Type de scellement	Temps d'opération de la cellule	Composés du bain électrolytique à l'interface bloc-barre : NaF, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , autres
[Haupin, 1975]	ND	ND	Bain très alcalin, contenant plus de 30% $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$
[Stagg, 1981]	Pâte	ND	Mince couche de matériel non métallique incluant du NaF
	Fonte	ND	Entre la fonte et l'acier : parfois des minces couches de NaF
[Michel, 1985]	ND	ND	Mince couche de bain avec du NaF cristallisé sur le dessus de la barre, où elle n'est pas pressée contre le carbone
[Hiltmann <i>et al.</i> , 1996]	ND	ND	Mentionne que des dépôts de couches isolantes de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de AlN peuvent apparaître
[Xue <i>et al.</i> , 2002]	Côtés : pâte Dessus : poudre de graphite	650 jours	Pas de matériel
		1200 jours	Couche blanche de moindre épaisseur que pour la cellule de 3800 jours d'opération
		3800 jours	Couche blanche, d'une épaisseur jusqu'à 2mm, collée à la pâte. Contient environ 85% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un peu de NaF et d'autres composés fluorés. Présence de Fe.

Un brevet récent indique que la pénétration de composés du bain dans la cathode mène à la formation de dépôts entre la cathode et la fonte de scellement, générant une dégradation du contact électrique et une distribution non-uniforme du courant. Pour contrer le phénomène, les inventeurs appliquent une couche de graphite expansé entre la cathode et la fonte de scellement (ou directement entre la cathode et la barre collectrice) afin de bloquer la pénétration du bain (en particulier sur le dessus de la barre collectrice) ainsi que de remplir l'espace libre qui sera laissé par le fluage de la barre collectrice au fil des mois d'opération [Hiltmann *et al.*, 2010].

### **2.1.2 Contact bloc-barre : intégrité mécanique, pression et température**

De façon générale, une bonne conductivité électrique sera maintenue au contact bloc-barre si l'intégrité mécanique du contact est préservée. Toutefois, si un espace libre est présent entre les deux surfaces, la résistance au passage du courant sera accrue, en plus de permettre à certaines espèces chimiques de s'y déposer. Également, si le contact semble de bonne qualité mais qu'à l'échelle microscopique les points de contact réels ne représentent qu'une fraction de la surface de contact globale, la conductivité électrique en sera affectée.

À cet effet, certaines études [Gran et Sorlie, 1991; Hiltmann *et al.*, 1996; Rhedey et Castonguay, 1985; Sorlie et Gran, 1992; St-Georges *et al.*, 2011] ont porté sur l'influence de la température et de la pression sur la résistance de contact acier-carbone. À l'aide de montages expérimentaux, ces études ont démontré que l'augmentation de la température et de la pression induisent une diminution de la résistance de contact. Il en découle aussi que puisque la température est déjà élevée dans la cellule d'électrolyse, il suffit en principe d'une pression modérée, par exemple 2MPa, pour maintenir un bon contact [Sorlie et Oye, 2012]. C'est ainsi que prend l'importance d'un bon dimensionnement de la barre collectrice et de l'espace dans laquelle elle est insérée. Par contre, le fluage (*creep*), mentionné par plusieurs auteurs [Haupin, 1975; Hiltmann *et al.*, 1996; St-Georges *et al.*, 2011; Waddington, 1963], pourrait être une cause de la diminution de la pression de contact au cours de la durée de vie de la cellule. Haupin suggère que ce fluage pourrait être plus important là où la barre

collectrice est la plus chaude, engendrant un déséquilibre dans la distribution du courant électrique. Sorlie et Oye considèrent même très possible que la pression de contact diminue à 0 MPa après un certain temps d'opération, en raison du fluage, de la graphitisation de la cathode et de la perte de carbone de l'interface bloc-barre vers la barre [Sorlie et Oye, 2012].

La qualité du contact bloc-barre peut aussi être sévèrement altérée par le phénomène de soulèvement par le gel («frost heave»), c'est-à-dire la cristallisation de composés du bain dans la cathode. Cette cristallisation peut engendrer des stress mécaniques et partiellement déformer la cathode [Sorlie et Oye, 1982; Sorlie et Oye, 1985].

Plus récemment, des groupes de recherche au Québec [Richard *et al.*, 2000; Richard *et al.*, 2003; St-Georges *et al.*, 2009; St-Georges *et al.*, 2011] ont travaillé à modéliser cette résistance de contact à l'aide de tests expérimentaux et de modèles. Certains de ces modèles semblent pouvoir bien reproduire les effets de la pression, de la température et de la rugosité des surfaces en jeu. Des tests expérimentaux [St-Georges *et al.*, 2011] ont suggéré la décarburation et l'oxydation de la fonte à l'interface carbone/fonte. De plus, un espace libre de l'ordre de 75µm à cette interface pourrait subsister malgré une pression de 1 MPa. Un tel espace serait sans doute une résistance de plus au passage du courant.

Un autre phénomène pertinent relevé par Labrecque est la présence de points de fusion locaux entre la cathode et la fonte de scellement ainsi qu'entre la fonte de scellement et la barre collectrice. En effet, aux points de contact entre ces interfaces, la chaleur générée par le passage du courant avait fait fondre le métal, sur des zones de 0.1mm à 10mm environ [Labrecque *et al.*, 2003]. Ceci signifierait qu'une fraction seulement de l'interface sert au passage des électrons, diminuant par le fait même la conductivité électrique. Les zones de métal fondues (en opération) pourraient être plus propices à la diffusion d'espèces chimiques pouvant aussi nuire à la qualité du contact électrique.

### **2.1.3 Modélisation des stress mécaniques, de la température et du courant**

Puisqu'il est difficile et coûteux de faire des mesures et de prélever des échantillons autant sur des cellules expérimentales qu'industrielles, plusieurs groupes de recherche travaillent à

modéliser différents aspects des cellules d'électrolyse d'aluminium. Par exemple, un modèle indique que les pertes énergétiques associées au passage du courant dans la barre collectrice sont plus élevées près de l'extrémité du bloc cathodique, où le courant et la température sont plus élevés [Beeler, 2003]. Plusieurs études ont détaillé le profil non constant du courant dans la barre collectrice [Boivin *et al.*, 1985; Lie *et al.*, 2007; Kacprzak *et al.*, 2006]. L'une de ces études de modélisation a permis de constater que des barres collectrices divisées en deux (dans le sens de la longueur) permettraient de réduire la perte de voltage à la cathode de 40 mV. Les résultats obtenus par le biais de telles études sont intéressants mais ne seront pas détaillés davantage ici.

## 2.2 Méthodes de scellement bloc-barre

La préparation et la mise en marche de la cellule d'électrolyse sont des étapes cruciales pour la durée de vie de la cellule. En effet, lors du scellement (en particulier avec de la fonte) de la barre collectrice et du préchauffage de la cathode, les stress thermiques et mécaniques peuvent générer des fissures dans le bloc cathodique. Trois types de matériau de scellement peuvent être utilisés : de la fonte, de la colle de carbone ou encore de la pâte de carbone. Non seulement le matériau est important, mais aussi les dimensions de la rainure dans laquelle la barre est insérée, la quantité de scellant et le préchauffage de tous ces éléments. À cet effet, il existe plusieurs études découlant d'observations industrielles, de modèles et d'expérimentations [Allaire, 1993; Caruso *et al.*, 2007; Dumas et Vallon, 1973; Larsen et Sorlie, 1989; Letizia *et al.*, 1985; Michard, 1986]. À l'aide de la distribution de température et des stress mécaniques, les auteurs proposent souvent des configurations optimales pour le scellement bloc-barre et son préchauffage afin de minimiser la génération de fissures. De telles fissures sont à éviter, car la pénétration rapide d'aluminium métallique et/ou de bain électrolytique est très dommageable pour la cellule.

D'autres études concernant le scellement bloc-barre offrent des informations intéressantes. L'étude de [McSurley et Vadla, 1981] montre qu'un nouveau (pour l'époque) type de colle au carbone, à base de graphite, combiné à une nouvelle configuration des barres, diminuait la

perte de voltage à la cathode. La tendance de cette perte de voltage à augmenter au fil du temps demeurait toutefois similaire (voir figure 2.1). Vadla indiquera plus tard que puisque les forces de compression en jeu sont surtout concentrées sur les côtés des barres collectrices, les seules surfaces de contact qui transportent une partie non-négligeable du courant sont la partie supérieure des côtés des barres collectrices [Vadla 1984]. Il suggère donc de diviser les barres collectrices en deux, dans le sens de la longueur, afin de doubler l'aire latérale et ainsi améliorer la qualité globale du contact (tel que revalidé par un autre modèle [Boivin *et al.*, 1985]) pour la durée de vie de la cellule. En 1991, Mittag *et al.* présentent des résultats indiquant que l'utilisation de colle de carbone comme scellant, plutôt que de la fonte, augmente légèrement la résistance de contact mais que celle-ci reste plutôt stable pendant les années suivantes. Le facteur majeur favorisant le scellement par la colle de carbone est toutefois son coût, que les auteurs estiment à 50% de celui du scellement par la fonte [Mittag *et al.*, 1991]. Enfin, Vadla, en 1992, montre la baisse de la perte de voltage qui peut être obtenue en modifiant le type de colle de carbone utilisé et la configuration des barres [Vadla, 1992].

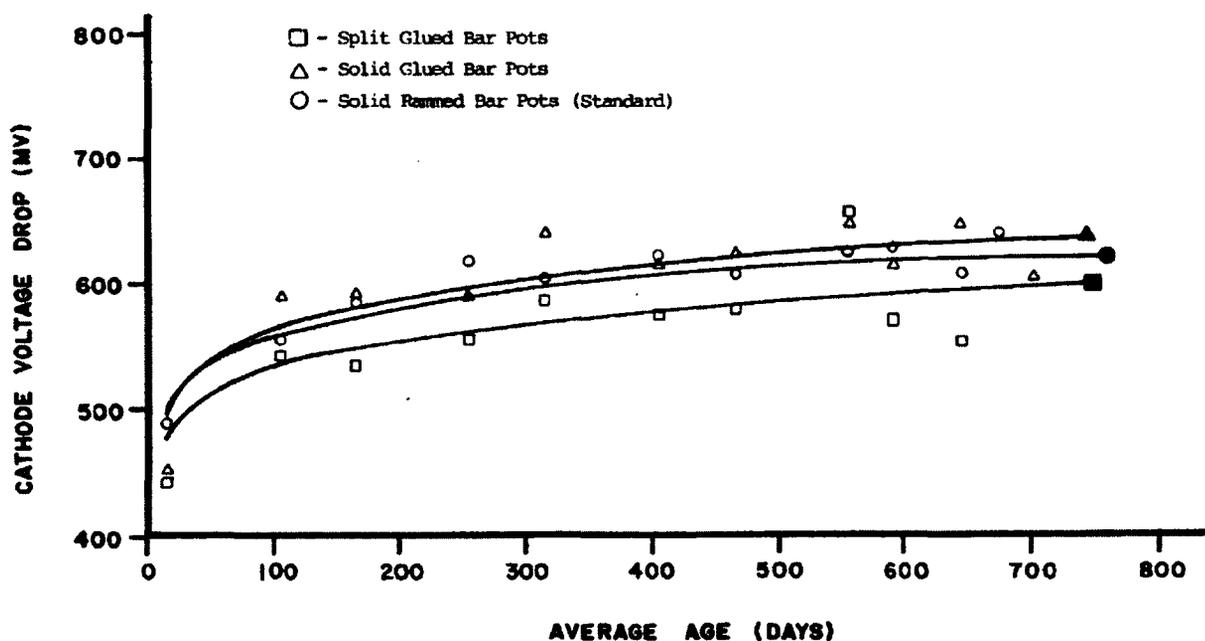


Figure 2.1 : Perte de voltage à la cathode pour 3 cellules avec barres divisées et scellées à la colle de carbone ( $\square$ ), 4 cellules avec barres non divisées et collées à la colle de carbone ( $\triangle$ ) et 15 barres non divisées et scellées à la pâte de carbone ( $\circ$ ) [McSurley et Vadla, 1980]

## 2.3 Matériaux de cathodes et graphitisation

Les types de blocs cathodiques (amorphe, semi-graphitique, semi-graphitisé et graphitisé) et les phénomènes de graphitisation qu'ils subissent dans la cellule d'électrolyse ont fait l'objet de nombreuses études par le passé. Ces études ont mené à une évolution importante des types de blocs cathodiques utilisés dans l'industrie, qui tendent de plus en plus vers des matériaux graphitisés. Ce sujet à lui seul est donc relativement important et un résumé sommaire de quelques articles sera présenté ici dans un ordre chronologique.

Tout d'abord, il est important de définir les différents types de blocs cathodiques, dont la nomenclature varie d'une région à l'autre. Le tableau 2.3, compilé à partir de différentes sources [Gilbert, 2011; Sorlie et Oye, 2010], est présenté à cet effet.

Tableau 2.3 : Types de blocs cathodiques [Gilbert, 2011; Sorlie et Oye, 2010]

Famille	Type de bloc	Matériaux de base		Étapes de fabrication	
		Agrégat	Liant	Communes	Spécifiques
Anthracite	Anthracite (ou amorphe)	100% Anthracite 0% Graphite	Brai	1. Sélection de la taille des particules (agrégat)	NA
	Semi-graphitique	50-90% Anthracite 10-50% Graphite			
Graphitique	Graphitique (ou graphite)	0-20% Anthracite 80-100% Graphite			
Graphitisé	Semi-graphitisé	100% Coke calciné		- Graphitisation* à T < 2300°C	
	Graphitisé			- Graphitisation* à T > 2500°C T < 3000°C	
	Surgraphitisé			- Graphitisation* à T ≥ 3000°C	
	Imprégné		- Graphitisation* - Imprégnation**		

\*Cette étape s'effectue après la cuisson

\*\*Cette étape s'effectue avant ou après la graphitisation

En 1963, dans le livre *Extractive Metallurgy of Aluminium vol 2*, Waddington et Dell discutent chacun, dans leur chapitre respectif, des phénomènes se produisant dans le bloc cathodique

[Dell, 1963; Waddington, 1963]. La diffusion des espèces chimiques (entre autres du sodium) et les réactions sont le cœur du sujet, et par le fait même la graphitisation du bloc cathodique. Ils indiquent qu'au cours de l'opération de la cellule, le bloc cathodique se graphitise graduellement, le mécanisme n'étant pas très bien compris mais pouvant mettre en jeu le sodium. Cette graphitisation est habituellement confirmée par analyse de diffraction des rayons X. À l'époque, les blocs cathodiques étaient en carbone amorphe (dont le ECA, pour *Electrically Calcined Anthracite*, l'une des sous-catégories du carbone amorphe). Haupin, en 1975, indique aussi que la graphitisation du bloc cathodique se produit et présente l'évolution de la résistivité du bloc cathodique au fil du temps, à 800°C, tel que présenté à la figure 2.2.

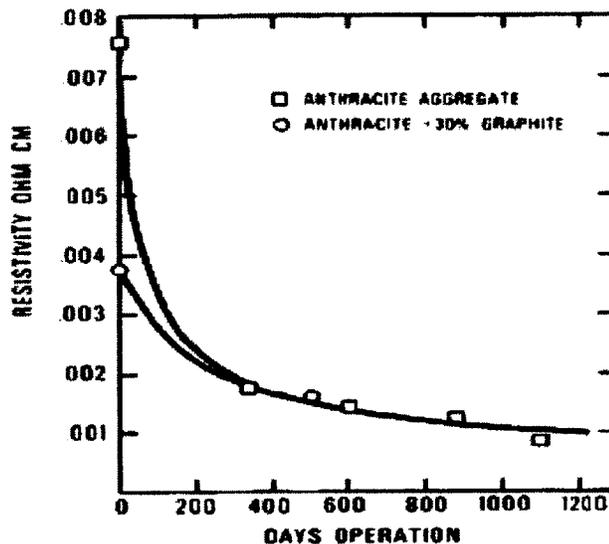


Figure 2.2 : Résistivité d'un bloc cathodique à 800°C [Haupin, 1975]

Bacchiega, en 1974, indique à son tour que la résistivité électrique des blocs cathodiques diminue suite à l'électrolyse et attribue ce changement à la graphitisation des composés carbonés et à la formation de composés lamellaires [Bacchiega et Letizia, 1974]. Sans en faire l'inventaire complet, plusieurs autres articles sur ce sujet sont publiés dans les années suivantes [Hale, 1989; Michel, 1985; Mittag *et al.*, 1990; Sorlie et Oye, 1984; Wilkening et Buse, 1981]. Une tendance vers l'utilisation de blocs cathodiques plus graphitisés (contenant plus de graphite) s'installe alors, en raison de la diminution de la résistivité électrique qu'elle engendre [Bernhauser et Mittag, 1994]. En effet, le matériel est alors déjà (au moins en

partie) graphitisé. En 1994, Jolas et Bos, appuyés par de nombreuses données industrielles, montrent que l'utilisation de cathodes de type semi-graphitiques permet une baisse générale de la perte de voltage à la cathode et une meilleure stabilité de celle-ci [Jolas et Bos, 1994].

Bien que les phénomènes de graphitisation des blocs amorphes dans la cellule d'électrolyse aient continué à être étudiés [Sorlie *et al.*, 1995], la tendance à aller vers des matériaux plus graphitisés s'est maintenue. En 1998, une étude dont deux graphiques sont présentés à la figure 2.3 montre que l'utilisation de blocs cathodiques graphitisés, par rapport à des blocs semi-graphitiques, réduit la résistance cathodique [Lombard *et al.*, 1998]. Par contre, il est aussi possible d'y constater que le phénomène de hausse de résistance cathodique au fil du temps d'opération n'est pas résolu par cette amélioration.

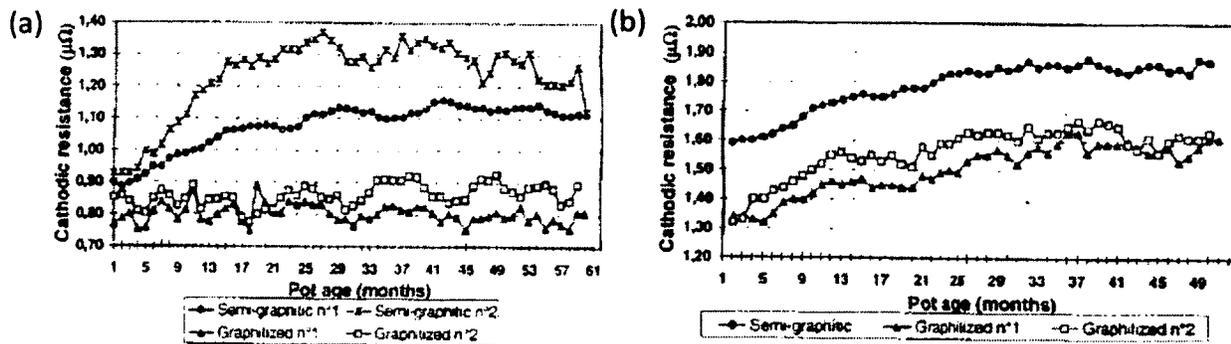


Figure 2.3 : Évolution au fil du temps de la perte de voltage de la cathode pour différents matériaux cathodiques [Lombard *et al.*, 1998]

## 2.4 Pénétration du bain et réactions dans la cathode

Puisque les espèces chimiques atteignant la barre collectrice ont d'abord dû traverser une partie du bloc cathodique, il est inévitable de considérer les phénomènes se produisant dans ce bloc cathodique. De nombreuses études se sont penchées sur la pénétration des espèces chimiques et les réactions dans la cathode. Ces phénomènes sont relativement complexes, étant donné le nombre de composés et de réactions possibles et la difficulté de les analyser aux températures d'opération. L'objectif de la présente section n'est donc pas de résumer toute la littérature à ce sujet, trop vaste pour le cadre de ce projet, mais de résumer les éléments les plus pertinents.

Lorsqu'il est question de diffusion des espèces chimiques dans le bloc cathodique d'une cellule d'électrolyse, le premier composé à mentionner est le sodium. Il est connu que le sodium diffuse dans le bloc cathodique en tout premier lieu, devant toutes les autres espèces du bain qui y pénètrent ensuite. Les forces électrochimiques présentes dans le bain électrolytique font en sorte que la couche de bain à la surface cathodique est plus riche en sodium que le reste du bain [Thonstad *et al.*, 2001]. De plus, le sodium ne diffuse pas seulement dans les pores du bloc cathodique mais dans l'ensemble de la masse de carbone. Il engendre un certain gonflement de la cathode et serait lié à la graphitisation de celle-ci. Mais bien que Waddington, Dell ainsi que Dewing [Dell, 1963; Dewing, 1963; Waddington, 1963] en discutaient il y a déjà 50 ans, les mécanismes de diffusion du sodium dans la cathode ne sont toujours pas parfaitement compris. Le mécanisme le plus probable serait la diffusion du sodium par intercalation à travers le réseau cristallin du carbone, avec une préférence pour les zones moins graphitisées [Dell, 1971; Mittag *et al.*, 1992; Sorlie et Oye, 2010]. L'autre mécanisme étudié et possiblement partiellement présent est le transport gazeux, qui se limiterait par contre aux macropores de la matrice de carbone [Naixiang *et al.*, 1997]. Le sodium, qui pénètre avant le reste du bain dans la cathode, serait donc un agent mouillant important pour la pénétration subséquente des autres composés du bain [Lossius et Oye, 1993].

En résumé, les raisons pour lesquelles le sodium pénètre avant le bain sont donc : 1) la concentration en Na près de l'interface de la cathode est élevée; 2) le sodium, contrairement au bain, ne diffuse pas que par les pores de la cathode mais carrément dans la matrice de graphite et 3) le bain à lui seul ne mouille pas la graphite, donc la pénétration initiale du sodium dans la cathode est nécessaire pour que le bain puisse ensuite y pénétrer.

À la suite du sodium, le bain électrolytique percole à travers le bloc cathodique, engendrant des réactions avec la cathode, le sodium, l'air présent dans les pores et, éventuellement, la barre collectrice et les matériaux réfractaires sous la cathode. De plus, en atteignant des isothermes plus froides, une portion du bain peut se cristalliser. Ces différents phénomènes sont néfastes pour la cathode car ils peuvent causer des stress mécaniques, des fissures, la dégradation de la cathode et ainsi affecter sa résistivité électrique et sa durée de vie.

Plusieurs méthodes plus ou moins efficaces ont été testées pour prévenir la pénétration du bain, comme de placer des plaques métalliques pour faire office de barrières [Sorlie et Oye, 2010]. L'effet du bain sur l'acier ne semble pas avoir été étudié.

Les substances provenant du bain qui se retrouvent dans les porosités de la cathode sont de composition plus basique (contiennent plus de NaF) que le bain lui-même, qui se trouve au-dessus de la surface cathodique. La pénétration initiale du sodium explique en partie ce phénomène. C'est ainsi que les substances détectées dans la cathode sont majoritairement du NaF, de l'alumine et de la cryolite, pour un ratio de bain (voir section suivante) de 4 à 6. D'autres composés peuvent aussi être présents, dont  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (habituellement limité à la surface),  $\text{NaCN}$ , et  $\text{AlN}$  [Brilloit *et al.*, 1993; Lossius et Oye, 1993; Lossius et Oye, 2000; Shamsili et Oye, 1994; Sorlie et Oye, 1982].

## 2.5 Chimie du bain électrolytique

La composition chimique du bain électrolytique de cellules d'électrolyse d'aluminium industrielles varie d'une cellule à l'autre et d'une usine à l'autre. Son composé principal demeure toutefois la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), qui équivaut à 3 moles de fluorure de sodium (NaF) et 1 mole de fluorure aluminium ( $\text{AlF}_3$ ) :  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 3\text{NaF} + \text{AlF}_3$ . Le ratio de cryolite, définit ci-dessous, est donc de 3 pour de la cryolite pure.

$$\text{Ratio de cryolite (CR)} : \frac{\text{mol NaF}}{\text{mol AlF}_3}$$

Ce ratio est largement utilisé dans l'industrie pour caractériser les bains électrolytiques. Il donne son «acidité»: un bain avec un ratio de cryolite  $< 3$  est considéré acide, un ratio de 3 est neutre tandis qu'un ratio de  $> 3$  est considéré comme basique ou alcalin. Une autre façon de présenter l'acidité du bain est l'excès de  $\text{AlF}_3$ , qui indique le  $\text{AlF}_3$  en surplus par rapport au  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Autrement dit, si tout le NaF présent dans le bain est lié à du  $\text{AlF}_3$  sous forme de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , le  $\text{AlF}_3$  restant est l'excès de  $\text{AlF}_3$ . La cryolite pure a donc un excès  $\text{AlF}_3$  de 0%, les bains basiques ont des excès  $\text{AlF}_3 < 0\%$  et les bains acides ont des excès  $\text{AlF}_3 > 0\%$ . La formule utilisée dans le cadre de ce projet est présentée ci-dessous.

$$\text{Excès } \text{AlF}_3 \text{ (\%mass.)} = \frac{\text{masse } \text{AlF}_3 - \text{masse } \text{AlF}_3 \text{ requise (théorique) pour transformer tout le NaF en } \text{Na}_3\text{AlF}_6}{\text{masse } \text{AlF}_3 + \text{masse NaF}}$$

Les bains électrolytiques industriels ont habituellement un ratio de cryolite se situant entre 2.0 et 2.6 (c'est-à-dire entre 16.7 et 5.8 %mass excès  $\text{AlF}_3$ ). Le principal additif à la cryolite est en effet le fluorure d'aluminium ( $\text{AlF}_3$ ). S'ajoutent aussi d'autres additifs servant à abaisser la température de fusion du bain (et ainsi diminuer les coûts énergétiques en opérant à une température aussi basse que possible), à abaisser la pression de vapeur des composés du bain et à augmenter le rendement Faraday, tout en procurant une solubilité d'alumine et une conductivité électrique aussi optimales que possible. Une composition typique de bain industriel est présentée au tableau 2.4.

Tableau 2.4: Composition de bain industriel typique

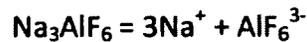
Composé		Concentration [Sanders, 2002]
Nom	Formule chimique	
Cryolite	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	> 60%
Fluorure d'aluminium	$\text{AlF}_3$	5-13%
Alumine	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.5-6%
Fluorure de calcium	$\text{CaF}_2$	4-8%
Fluorure de magnésium	$\text{MgF}_2$	0-5%
Fluorure de lithium	$\text{LiF}$	0-7%

Lors de la solidification d'un échantillon de bain électrolytique, plusieurs espèces se formeront, tel que dicté par l'équilibre chimique du système en jeu, principalement  $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . C'est pourquoi un échantillon de bain industriel solidifié contiendra par exemple un mélange des espèces suivantes:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ ,  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ ,  $\text{NaCaAlF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en fonction surtout de l'acidité du bain.

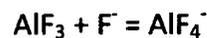
La forme beta de l'alumine, c'est-à-dire  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , n'est jamais présente dans les bains industriels, mais elle est souvent mentionnée dans les espèces retrouvées dans la cathode suite à la pénétration du bain. Ceci est causé par le fait que  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  est stable seulement dans des bains basiques, plus précisément à des ratios de cryolite > 3.7 [Zhang *et al.*, 2003]. La réaction suivante en serait la voie [Xiangwen *et al.*, 1991]:



En conditions d'opération, il est généralement accepté que les composés du bain sont majoritairement dissociés en espèces ioniques [Thonstad *et al.*, 2001; Haupin, 1987]. Pour la cryolite, les études indiquent que les ions suivants seraient formés :



L'excès de fluorure d'aluminium (par rapport à la cryolite pure) dans les bains industriels se matérialiserait par la réaction de dissociation suivante [Sum et Skyllas-Kazacos, 1988] :



D'autres ions ont été proposés pour cette famille mais ne seront pas détaillés ici.

Les entités ioniques de l'alumine seraient les suivantes [Thonstad *et al.*, 2001; Sanders, 2002] :



Enfin, concernant l'aluminium métallique dissout dans le bain, sa forme n'a pas été clairement déterminée [Danielik *et al.*, 2010; Gagnon *et al.*, 2011], mais la littérature semble favoriser l'espèce  $\text{AlF}_2^-$  [Thonstad *et al.*, 2001; Sum et Skyllas-Kazacos, 1988]. Des études concernant la solubilité de l'aluminium dans le bain électrolytique ont été effectuées [Danielik *et al.*, 2010; Sum et Skyllas-Kazacos, 1988; Zhang *et al.*, 2003], et différents mécanismes de dissolution sont possibles. Cette solubilité serait évidemment affectée par le ratio de cryolite, tel que montré à la figure 2.4 provenant de [Xiangwen *et al.*, 1991] et reproduit dans [Thonstad *et al.*, 2001]. La réaction d'équilibre  $\text{Al} + 3\text{NaF} = 3\text{Na} + \text{AlF}_3$  explique certainement en bonne partie ces résultats. Autrement dit, un bain plus acide favorise l'espèce Al alors qu'un bain plus basique favorise l'espèce Na.

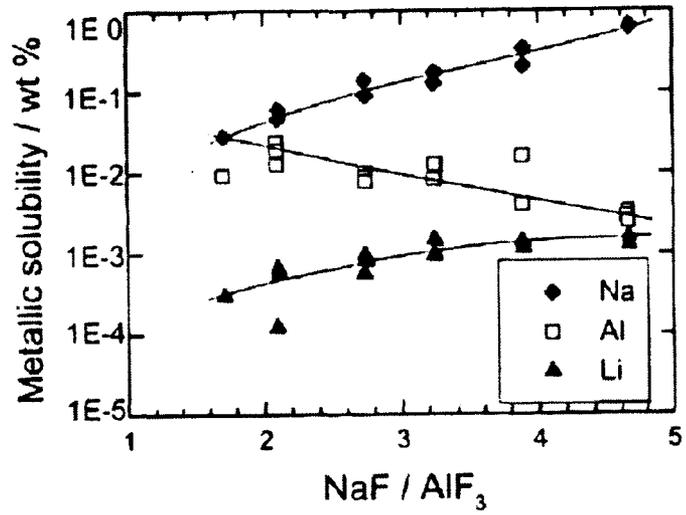


Figure 2.4 Solubilité des métaux Na, Al et Li dans du bain cryolitique à 995°C [Thonstad *et al.*, 2001]



## CHAPITRE 3

# MICROTOMOGRAPHIE À RAYONS X

À l'aide de la microtomographie à rayons X, une nouvelle méthode pour étudier les cathodes de cellules d'électrolyse d'aluminium et la pénétration du bain électrolytique dans celles-ci a été développée [Lebeuf *et al.*, 2011]. Elle met à profit les différences de densité atomique des diverses phases d'un échantillon de cathode pour l'analyser simultanément dans ses détails et de façon globale. Un résumé de la méthode et les principaux résultats obtenus seront présentés ci-dessous, tandis que l'intégralité des travaux et des références sont disponibles à l'annexe A1. La section 0 présente des détails absents de la publication.

### 3.1 Introduction

Les cathodes de cellules Hall-Héroult sont des matériaux avancés ayant profité de décennies de recherche et développement. Leurs deux propriétés critiques, la conductivité électrique et la résistance à la dégradation, dictent la consommation énergétique et la durée de vie de la cellule, respectivement. Ces deux propriétés sont influencées par de nombreuses autres : la qualité des matières premières, le type et la proportion de l'agrégat et du liant, le degré de graphitisation, la porosité et la distribution de celle-ci, la résistance à la pénétration du bain, la qualité de l'assemblage et les paramètres d'opération.

Dans la littérature, de façon générale, les cathodes et la pénétration du bain dans celles-ci sont étudiées par microscopie, DRX et EDS-MEB. Afin d'obtenir plus d'informations, en particulier au niveau de la quantification volumique, une méthode d'analyse par microtomographie à rayons X a été développée. La microtomographie à rayons X tire avantage de la différence entre le coefficient d'atténuation des rayons X des différentes phases présentes dans une matrice pour en tirer des contrastes et ainsi former des images en 2 et en 3 dimensions. Ce coefficient dépend de trois paramètres [Perfetti *et al.*, 2010]:

- l'énergie du rayonnement X incident;
- le numéro atomique du matériau absorbant;
- la densité atomique du matériau absorbant.

Dans le cas de la microtomographie par rayons X, l'énergie du rayonnement X incident, provenant de l'appareil d'analyse, est volontairement maintenue constante. Le coefficient d'absorption de chaque phase est donc dicté par sa masse volumique et son numéro atomique. Dans le cas d'une cathode vierge ou usée, les phases suivantes sont généralement présentes :

- air (porosité);
- carbone (graphite et anthracite);
- sels fluorés (matériaux de bain);
- métaux lourds (surtout du fer, en tant qu'impureté ou d'additif).

Puisque chacune de ces phases ont des numéros et densités atomiques très différents, les contrastes obtenus par microtomographie à rayons X sont suffisamment importants pour en tirer des images claires. C'est ainsi que la porosité, la pénétration du bain, les phénomènes à la surface de la cathode et les impuretés peuvent être analysés en termes de concentration et de distribution volumétrique dans des échantillons de cathode.

Il est à noter que la phase «métal lourd» a été nommée ainsi afin de ne pas confondre ces métaux de masse volumique  $> 5.0 \text{ g/cm}^3$  avec l'aluminium métallique.

## 3.2 Méthodologie

Les matériaux, substances, méthodologie et équipements analytiques utilisés seront brièvement décrits ci-dessous mais le lecteur est référé à l'annexe A1 pour tous les détails.

Une cellule Hall-Héroult de format laboratoire a été utilisée pour effectuer une électrolyse avec les paramètres suivants : ratio de cryolite de 2.5, température de  $980^\circ\text{C}$ , temps d'électrolyse de 8h et densité de courant cathodique de  $0.8 \text{ A/cm}^2$ . Suite à l'électrolyse et au refroidissement de la cellule, une carotte a été prélevée dans la cathode à partir de la surface

cathodique, tel que schématisé à la figure 3.1 Cette carotte est l'échantillon 1, et ses dimensions x, y et z sont de 14 mm, 7 mm et 35 mm, respectivement. L'échantillon 2, aux dimensions similaires, provenait d'une partie vierge (non utilisée pour une électrolyse) du même matériau de cathode graphitique.

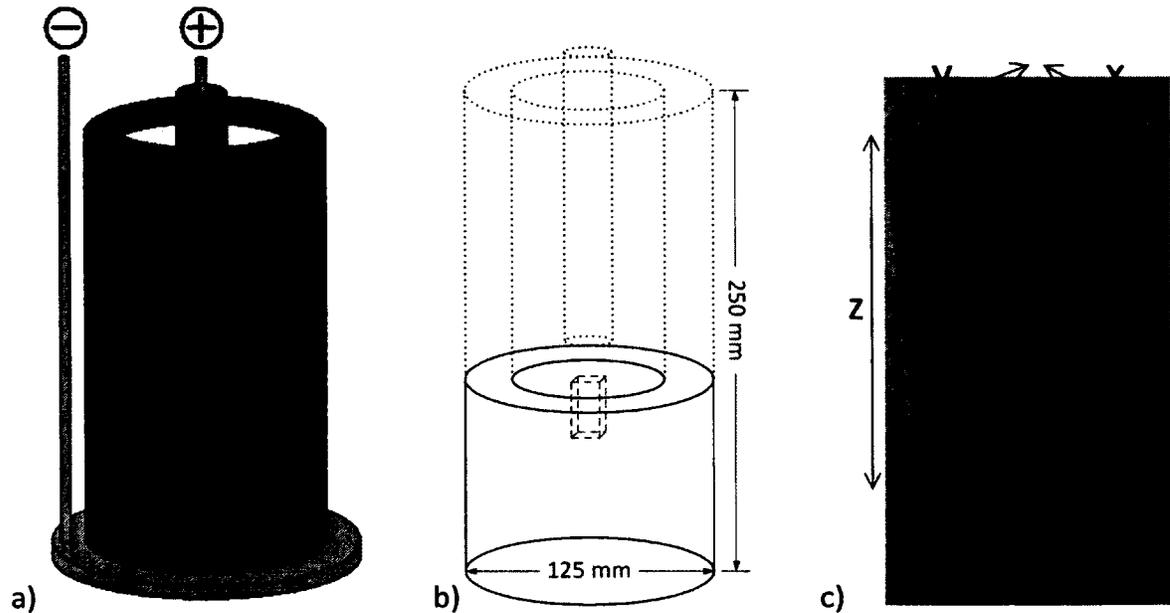


Figure 3.1 : a) image simplifiée de la cellule Hall Héroult format laboratoire, b) localisation de l'échantillon de type carotte et c) exemple d'un échantillon

Les paramètres d'analyse et d'acquisition d'image, effectués sur un appareil Skyscan 1172, sont présentés au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Paramètres des analyses par microtomographie à rayons X

Description	Valeur choisie	Effet de la valeur choisie sur les résultats
Source de rayons X	50 kV, 200 $\mu$ A Filtre Al 0.5mm	Contrastes d'image
Résolution de caméra	2000 x 1048 pixels	Dimension des pixels Qualité de l'image
Temps d'exposition	590 ms	Qualité de l'image Temps d'analyse
Pas de rotation	0.4°	
Analyses / pas	10	

Le traitement d'image et la segmentation des phases sont détaillées aux annexes A1 et A2. En bref, une méthode simple et efficace a permis de séparer les différentes phases présentes en cinq niveaux de gris, tel que montré aux figures 3.2 et 3.3. Un traitement d'image visant à réduire le bruit et l'effet de volume partiel, c'est-à-dire chaque pixel situé à l'interface de deux phases différentes et ainsi attribué à une mauvaise phase, a ensuite été effectué.

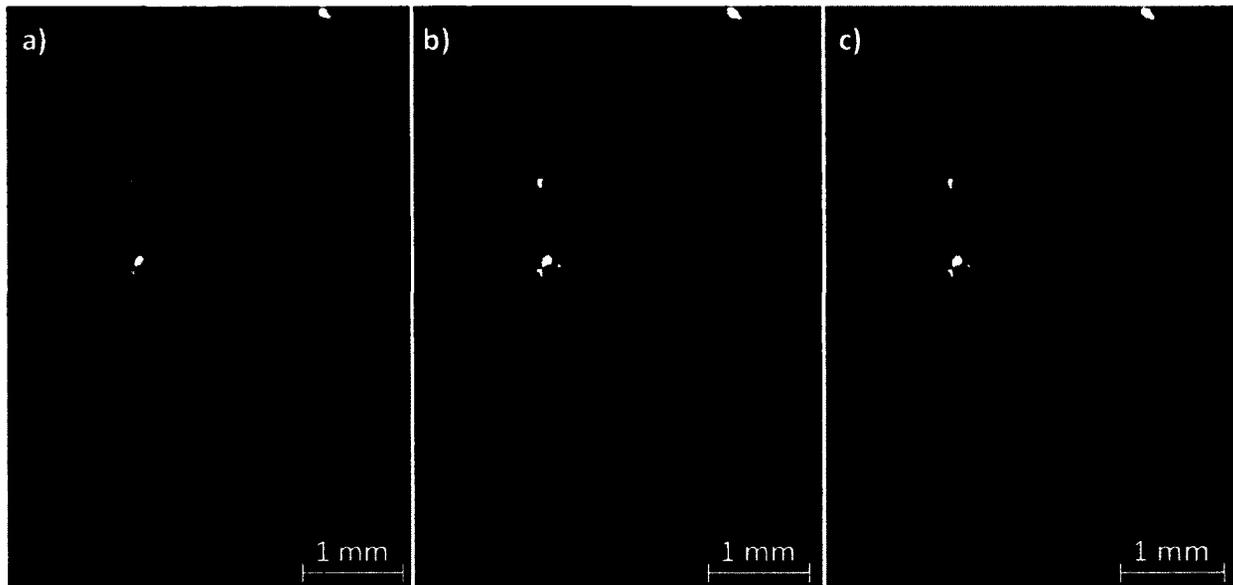


Figure 3.2 : Exemple d'une portion d'image de l'échantillon 1 obtenue par microtomographie à rayons X. En a), l'image initiale en 256 niveau de gris, en b), l'image segmentée 5 niveaux de gris correspondants aux 5 phases présentes et en c), l'image segmentée et traitée. Les zones rouges de l'image en c) sont éliminées des calculs volumétriques (voir annexe A1)



Figure 3.3 : Identification de la phase associée à chaque niveau de gris de la figure 3.2b) et c)

### 3.3 Résultats et discussion

Le profil volumétrique vertical de chacune des phases est présenté à la figure 3.4.

#### 3.3.1 Porosité

La porosité calculée dans l'échantillon 2 (vierge) et dans la zone non imprégnée de bain de l'échantillon 1 étaient de 24.8 %vol. et 22.5 %vol., respectivement. Ces résultats concordent

avec les spécifications du fabricant qui indiquaient une porosité totale de 25 %vol. et une porosité perméable à l'eau de 20.9 %vol. En visualisant les images de la zone imprégnée de bain de l'échantillon 1, il était possible de constater que le 8-10 %vol. de porosité était en partie dû à des pores fermés (intra-granulaires) exempts de bains et en partie à des pores ouverts (extra-granulaires) occupés partiellement par du bain.

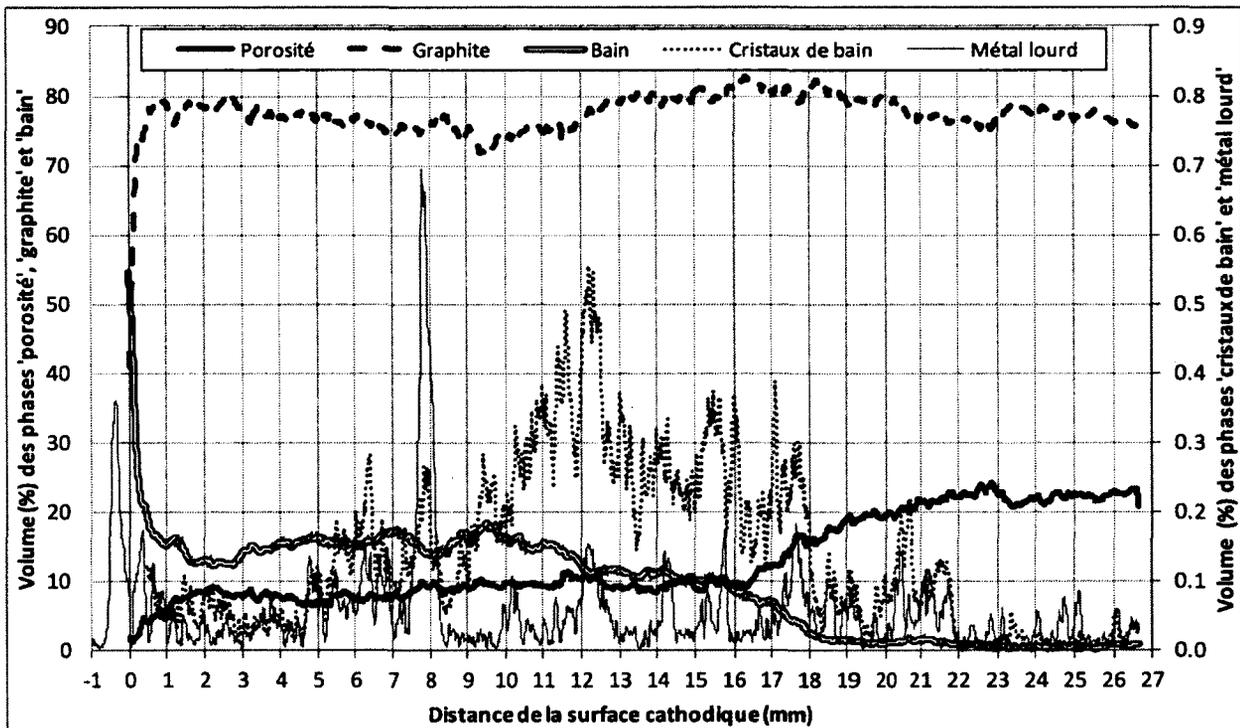


Figure 3.4 : Concentration volumique verticale des phases

### 3.3.2 Bain

Deux différentes phases de bain solidifié étaient présentes dans la cathode. La première, appelée «bain» et traitée dans cette section, était moins dense, n'avait pas de forme particulière et constituait la forte majorité de tout le bain détecté. La seconde avait un coefficient d'absorption massique plus élevé (niveau de gris plus pâle) et était sous forme de plaquettes. Cette seconde phase, appelée «cristaux de bain», sera détaillée à la section 3.3.3.

La zone imprégnée de bain de l'échantillon 1 contenait en moyenne 15 %vol. de bain, ce qui correspond à environ 20% mass. (en supposant une masse volumique du bain de  $2.5 \text{ g/cm}^3$ ). Le front de bain principal, où la concentration de bain diminuait à 2 %vol., se situait à 18 mm

de la surface cathodique. Des cristaux de bain (voir figure 3.5a) et b) et section 0) pouvaient être observés jusqu'à 20 mm de profondeur, tandis que de 20 mm à 24 mm de profondeur, seules de rares traces de bain pouvaient encore être vues et se limitaient strictement aux parois de certains pores. Plus profondément que 24 mm, la concentration mesurée pour la phase de bain, malgré son absence dans cette zone, était de 0.5 %vol., tout comme pour l'ensemble de l'échantillon 2. En effet, bien qu'en réalité il n'y avait pas de bain dans ces zones, il y avait tout de même des impuretés ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ...) dont les coefficients d'absorption sont similaires aux composés du bain. Le bruit engendré par leur présence n'influence toutefois pas les résultats de façon significative dans les échantillons analysés.

Concernant la zone à 20-24 mm de profondeur, le composé visible sur les parois de quelques rares pores pourrait être du cyanure de sodium NaCN, susceptible de se former en présence des composés  $\text{C}_{(s)}$ ,  $\text{N}_{2(g)}$  et  $\text{Na}_{(\text{dans C})}$  [Sorlie et Oye, 2010]. [Brisson *et al.*, 2006] suggère que le NaCN pourrait agir comme agent mouillant entre le graphite et le bain cryolitique.

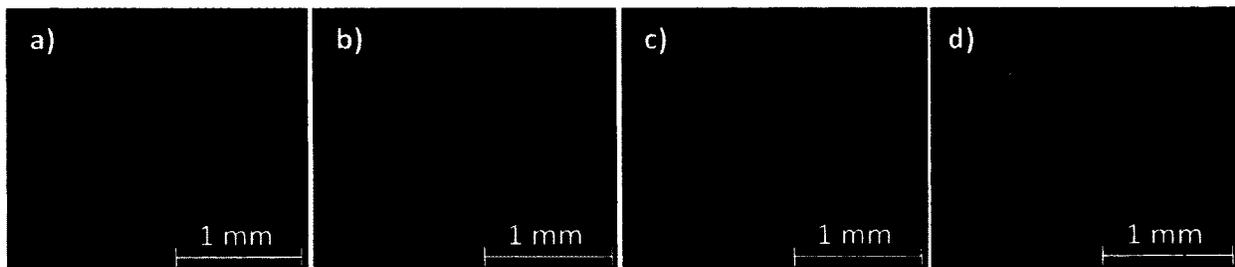


Figure 3.5 : Sections d'images par microtomographie à rayons X de l'échantillon 1 montrant a) des cristaux de bain dans des pores exempts de bain, b) des cristaux de bain dans des pores remplis de bain, c) et d) des composés de bain aux parois de certains pores.

### 3.3.3 Cristaux de bain

La phase appelée 'cristaux de bain' se démarque de la phase de bain de plusieurs façons. D'abord, son niveau de gris est plus clair, en raison d'un coefficient d'absorption des rayons X plus élevé que le bain. Ensuite, ces cristaux, contrairement au reste du bain, se retrouvaient sous forme de minces plaquettes, ressemblant donc, sur les images en deux dimensions, à des aiguilles (voir figure 3.5a) et b)). Enfin, le profil de concentration de cette phase, variant de 0 %vol. à 0.5 %vol., était différent de celui du bain, tel que montré à la figure 3.4. En effet,

les cristaux étaient particulièrement présents au front du bain à 10-18 mm de profondeur, mais pas à proximité de la surface cathodique à 0-5 mm de profondeur. De plus, les cristaux étaient présents dans des pores contenant du bain (figure 3.5b)) mais aussi dans des pores exempts de bain (figure 3.5a)), indiquant qu'ils ne sont pas formés à partir du bain ayant percolé dans les pores. L'ensemble de ces observations suggère que les cristaux se seraient formés avant l'arrivée du bain et qu'ils seraient ensuite graduellement consommés (dissous) par le bain, expliquant leur absence dans les premiers millimètres sous la surface cathodique.

#### *Nature des cristaux de bain*

Bien que ces cristaux n'aient pas été formellement identifiés, plusieurs indices laissent croire qu'il s'agit de  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tout d'abord, cette espèce est thermodynamiquement favorisée dans les conditions basiques du bain dans la cathode. Deuxièmement, la forme des plaquettes est très similaire à d'autres plaquettes hexagonales retrouvées ailleurs dans le montage expérimental et identifiées par diffraction des rayons X comme étant du  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme dans le cas des cristaux présents dans des pores exempts de bain, les plaquettes hexagonales mentionnées n'avaient nullement été en contact avec du bain.

De plus, les valeurs d'atténuation du rayonnement X pour les composés susceptibles d'être présents dans la cathode [Lossius et Oye, 1993] ont été estimées. Bien que l'estimation soit peu précise, elle permet de mieux cibler les candidats potentiels pour ces cristaux. La loi permettant de calculer l'intensité d'un rayonnement mono-énergétique  $I$  (eV) ayant traversé un matériel d'épaisseur  $t$  (cm), de masse volumique  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) et au coefficient d'atténuation  $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) par rapport au rayonnement initial  $I_0$  (eV) est [Hubbell et Seltzer, 2004]:

$$I/I_0 = \exp[-(\mu/\rho)\rho t]$$

Pour la présente estimation, un rayonnement incident mono-énergétique de la raie  $K_{\alpha 1}$  de l'élément W (l'anode du tube à rayons X de l'appareil était en tungsten) de 8 398 eV [Kortright et Thomson, 2012] a été supposé. À partir de cette valeur,  $\mu/\rho$  a pu être obtenu pour chaque atome à partir de tables [Hubbell et Seltzer, 2004]. Ensuite, pour chaque composé, la moyenne pondérée de la valeur obtenue pour chaque atome a été utilisée, tel que stipulé par la formule suivante [Hubbell et Seltzer, 2004] :

$$\mu/\rho = \sum_i w_i(\mu/\rho)_i$$

La masse volumique pour chacun des composés a été obtenue de différentes sources (voir détails en annexe A3). Le résultat est présenté à la figure 3.6. Les espèces en gris pâle,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  et/ou  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , demeurent des candidats potentiels au niveau de leur coefficient d'absorption massique, tandis que  $\text{NaCN}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont éliminés.

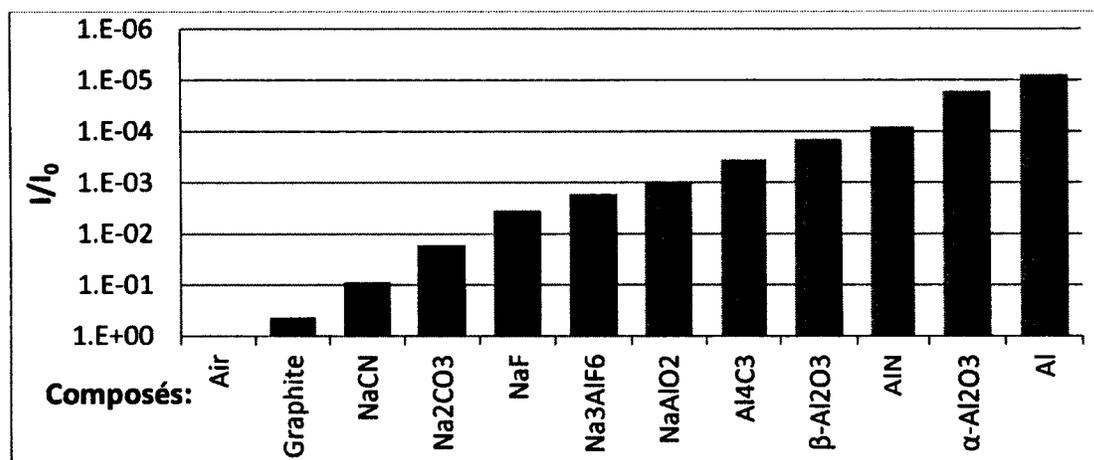


Figure 3.6 : Atténuation du rayonnement X ( $I/I_0$ ) estimée pour différents composés susceptibles d'être présents dans la cathode selon les hypothèses mentionnées.

### 3.3.4 Métal lourd

Les particules de métal, surtout du fer, visibles par des points brillants sur les images obtenues, étaient dispersées dans la cathode et représentaient 0.03-0.05 %vol. de celle-ci.

### 3.3.5 Phénomènes de surface

Il a été possible de quantifier et mesurer les billes d'aluminium présent dans la couche de bain sur la cathode ainsi que leur distance par rapport à la surface cathodique. De plus, certaines billes d'aluminium, plus près de la surface cathodique, contenaient visiblement du fer. De nombreuses petites particules de fer étaient aussi déposées sur la surface cathodique. Enfin, des subtiles différences de coefficient d'absorption étaient visible dans la couche de bain, suggérant que certaines espèces étaient concentrées très près de la surface.

# CHAPITRE 4

## CONCEPTION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Deux types de tests en laboratoire ont été effectués. Dans un premier temps, les tests simulant l'électrolyse de l'alumine à l'aide d'une reproduction d'une cellule Hall-Héroult seront détaillés. Ensuite, des tests permettant de voir l'effet du bain électrolytique sur l'acier (sans courant électrique) seront présentés.

### 4.1 Conception des tests d'électrolyse

Une nouvelle cellule d'électrolyse d'aluminium expérimentale a été conçue afin d'étudier les phénomènes au contact bloc-barre sous conditions contrôlées. Contrairement aux cellules expérimentales qui sont habituellement cylindriques [Brilloit *et al.*, 1993; Brisson, 2005; Patel *et al.*, 2006; Rafiei *et al.*, 2001; Vasshaug *et al.*, 2009], cette nouvelle cellule est rectangulaire et ainsi plus fidèle aux cellules industrielles. Cette configuration a été choisie afin que la distribution des lignes de courant électrique soit similaire à celle des cellules industrielles. Un schéma en coupe de cette cellule est présenté à la figure 4.1. Le détail des dimensions est disponible à l'annexe B1.

#### 4.1.1 Matériaux et substances

##### *Matériaux de la cellule d'électrolyse*

La plupart des matériaux de la cellule d'électrolyse expérimentale ont été fournis par un partenaire industriel. Pour chacun des tests d'électrolyse, une nouvelle cellule devait être bâtie. L'anode était machinée à partir d'un bloc de matériau anodique industriel. Quant à la cathode, elle était machinée à partir de l'un ou l'autre des deux matériaux cathodiques suivants : 100% graphitique et graphitisé (voir tableau 2.3). La barre collectrice était machinée à partir d'un morceau de barre collectrice industrielle dont l'acier est à très faible

carbone, assez près d'un acier de type AISI 1005, contenant donc environ 0.05% de carbone [Paxton, 1997]. Le scellement entre la cathode et la barre collectrice était effectué à l'aide d'une colle de carbone provenant aussi d'un partenaire industriel. Les parois d'alumine, servant à empêcher le courant de passer par les parois du creuset de carbone et à fournir de l'alumine au bain électrolytique, étaient machinées à partir de plaques provenant de la compagnie *AdValue Technology*. Les tiges cathodiques et anodiques étaient usinées à partir d'acier inoxydable disponible à l'Université de Sherbrooke.

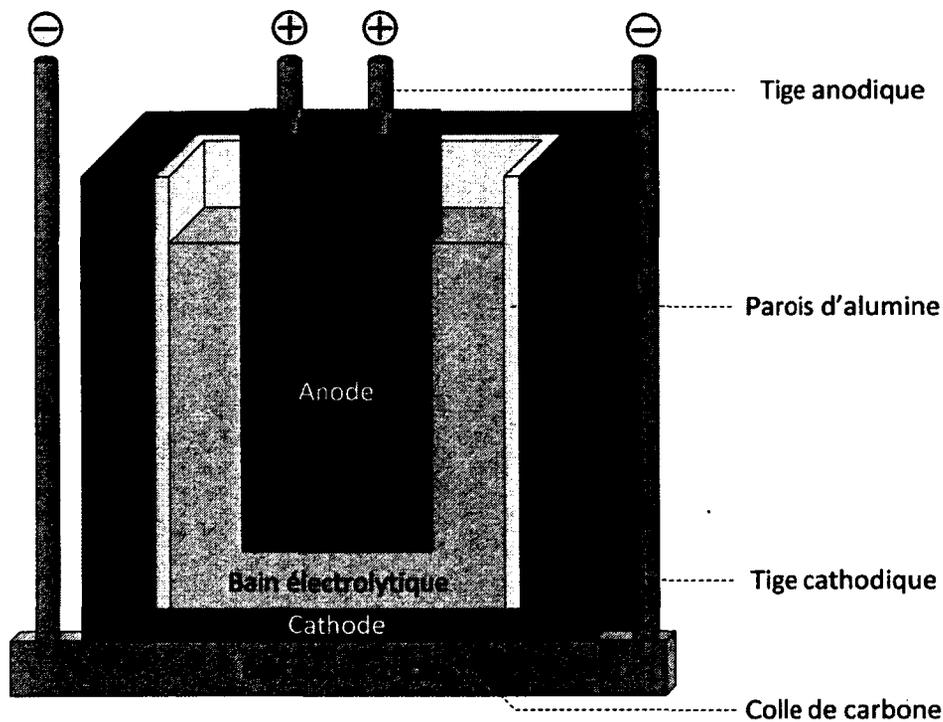


Figure 4.1 : Schéma en coupe de la cellule d'électrolyse d'aluminium expérimentale

#### *Substances du bain électrolytique*

Le bain électrolytique est un mélange de différentes substances, tel que discuté à la section 2.5. Pour les tests d'électrolyse effectués dans le cadre du projet, du bain électrolytique provenant d'un partenaire industriel a été utilisé. Celui-ci était de composition typique par rapport à l'opération industrielle (voir composition détaillée au tableau 7.2). Pour certaines expériences, la composition de ce bain a été modifiée en y ajoutant certaines quantités de fluorure de sodium (NaF), de fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>) et d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le

---

NaF provenait de *Alfa Aesar* et était de grade ACS, >99%. Le  $\text{CaF}_2$  provenait de *Aldrich Chemical Company*, était anhydre et de pureté >99.9%. Le  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provenait d'un partenaire industriel et de qualité métallurgique.

#### **4.1.2 Dimensions de la barre collectrice et de la rainure**

Les dimensions de la barre collectrice et de la rainure dans laquelle s'insère la barre ont été choisies afin d'être proportionnellement similaires à celles des cellules. Selon différentes sources [Castonguay, 1992; McSurley et Vadla, 1980; Mittag *et al.*, 1991], les dimensions transversales typiques de la rainure sont de l'ordre de 170 mm par côté, alors que l'espace libre entre la barre collectrice et la rainure est de 5 à 15 mm. Dans la cellule expérimentale, des dimensions environ 10 fois plus petites ont été utilisées, avec une rainure dont la section transversale est de 20 mm de côté et une barre collectrice dont la section transversale est de 18 mm par 19 mm de côté. L'espace libre entre la rainure et la barre était donc de 1 mm. Ces dimensions étaient aussi appropriées pour le scellement bloc-barre avec de la colle. Il est à noter que l'expansion thermique de 25 °C à 700 °C engendrerait une diminution de 0.14 mm de cet espace [Caruso *et al.*, 2007].

#### **4.1.3 Montage**

Le montage utilisé lors des tests est présenté à la figure 4.2. Il consistait en un creuset cylindrique en Inconel contenant un lit de poudre d'alumine sur lequel était déposée la cellule d'électrolyse expérimentale décrite précédemment. Quatre tiges d'acier, deux vissées à l'anode et deux autres vissées aux extrémités de la barre collectrice, permettaient le passage du courant électrique. Ces tiges passaient à travers le couvercle d'Inconel et étaient isolés électriquement par des cylindres d'alumine. Une petite conduite reliée au bas du creuset d'Inconel permettait l'ajout continu de gaz inerte. Le creuset, centré dans un four *Pyradia* permettant l'atteinte des températures désirées, était recouvert de plaques

réfractaires et de laine isolante. Le courant d'électrolyse était fourni par un *System Power Supply 6031A* de *Agilent*.

#### 4.1.4 Tests préliminaires d'électrolyse et ajustements

Afin de valider le bon fonctionnement de la cellule d'électrolyse, deux tests préliminaires d'électrolyse ont été effectués. Suite à ces tests, la cellule a été légèrement modifiée : la distance entre la surface cathodique et la barre collectrice a été diminuée de 30 mm à 10 mm. Cette modification était nécessaire pour permettre au bain électrolytique d'atteindre la barre collectrice pendant l'expérience, ce qui n'avait pas été le cas lors des tests préliminaires. En effet, avec le matériau de cathode 100% graphitique, le front de bain atteignait 15 mm au maximum, tel que montré à la figure 4.3. En analysant trois différentes tranches de la cellule, dont seulement une est montrée à la figure 4.3, il a aussi été constaté que la pénétration du bain était relativement uniforme sur toute la surface cathodique.

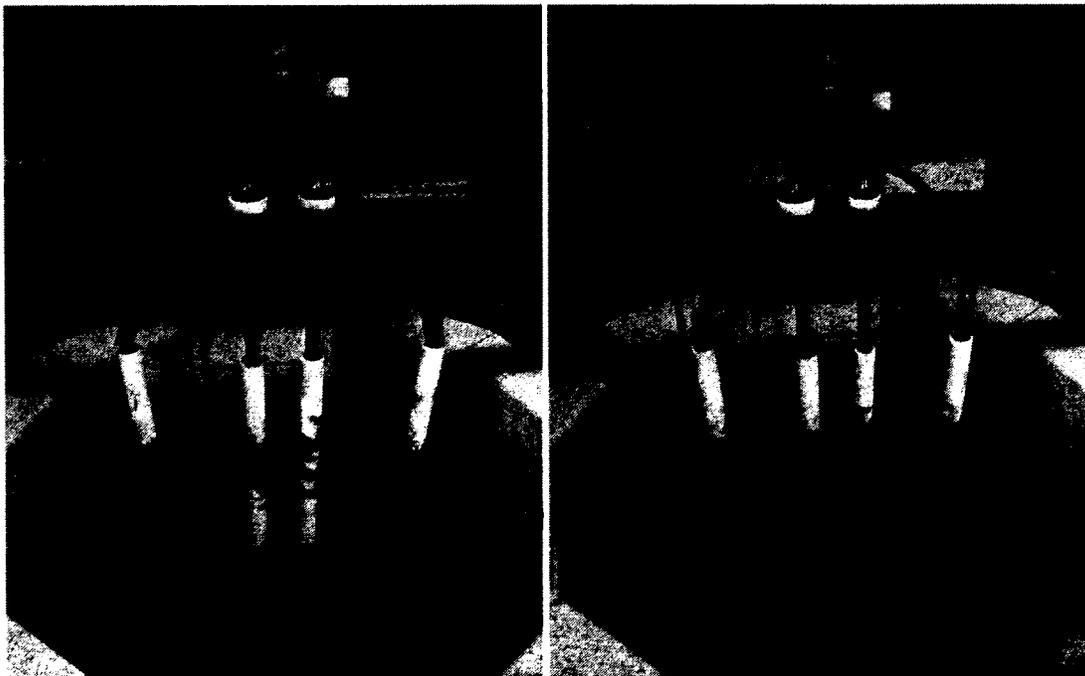


Figure 4.2 : Montage expérimental

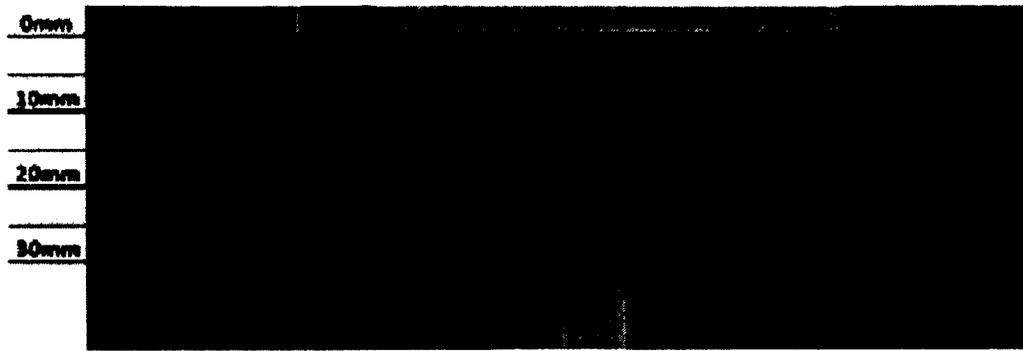


Figure 4.3 : Image de microtomographie à rayons X montrant la zone imprégnée de bain (en gris plus foncé) de la cathode 100% graphitique lors d'un test préliminaire

## 4.2 Conception des tests de l'effet du bain sur l'acier

Ces tests ont été développés afin d'observer l'effet de la composition du bain sur l'acier. En résumé, ils ont consisté à faire baigner des blocs d'acier pendant plusieurs heures dans du bain électrolytique fondu en variant certains paramètres. Un schéma en coupe des deux types de creusets utilisés est présenté à la figure 4.4. Le détail des dimensions est disponible à l'annexe B2.

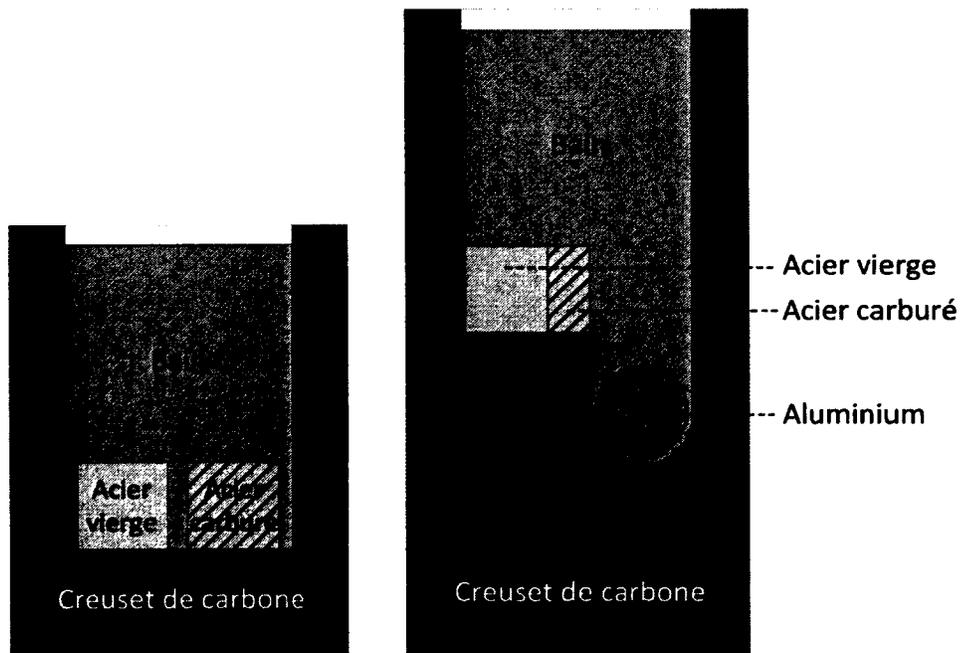


Figure 4.4 : Schéma en coupe des tests de l'effet du bain sur l'acier

## **Matériaux et substances**

### *Matériaux de la cellule d'électrolyse*

Les tests ont été effectués à l'aide de creusets en graphite. L'acier vierge utilisé était le même que celui décrit à la section 4.1.1. Dans le cas de l'acier carburé, il s'agissait du même acier mais provenant d'une petite barre collectrice fabriquée et utilisée lors d'un des tests préliminaires décrits à la section 4.1.4. Une analyse métallographique avait montré la carburation en surface de l'acier.

### *Substances du bain électrolytique*

Les matériaux de bain utilisés lors de ces tests sont les mêmes que ceux décrits à la section 4.1.1.

### *Matériaux du montage*

Le même four, creuset en Inconel, lit d'alumine et matériaux réfractaires que ceux décrits à la section 4.1.3 ont été utilisés.

# CHAPITRE 5

## PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

### 5.1 Tests d'électrolyse

#### 5.1.1 Paramètres

Quatre tests d'électrolyse ont été effectués, pour lesquels deux paramètres ont été variés : la composition du bain électrolytique et le type de matériau de cathode. Les tests sont numérotés E1 à E4 afin de les différencier des tests B1 à B4 présentés à la section 5.2. Le tableau ci-dessous résume tous les paramètres pour chacun des tests.

Tableau 5.1: Paramètres lors des tests d'électrolyse

Test #	E1	E2	E3	E4
Matériau de cathode	100% graphitique	graphitisé	100% graphitique	graphitisé
Ratio de cryolite initial*	2.3	2.3	5.0	5.0
Temps d'électrolyse**	12 h	9 h	12 h	9 h
Température	960 °C			
Densité de courant cathodique	0.91 A/cm <sup>2</sup>			
Distance anode-cathode	2 cm			
Quantité de bain électrolytique	1400 g			
Atmosphère	N <sub>2</sub>			

\*La composition complète du bain initial est présentée à la section 7.1.1.

\*\*Le temps d'électrolyse désiré était de 12h pour tous les tests, mais les tests #2 et #4 ont dû être écourtés en raison de manque de bain électrolytique dans la cellule (voir section 7.1.1).

#### 5.1.2 Méthodologie

Tout d'abord, le scellement bloc-barre était effectué selon le protocole présenté en annexe C. Il a été possible de constater qu'après la cuisson de la colle, le matériau graphitisé semblait avoir absorbé une plus grande partie de la colle que dans le cas du matériau

graphitique, suggérant une plus grande porosité ouverte. Deux exemples de ce phénomène sont présentés à la figure 5.1.

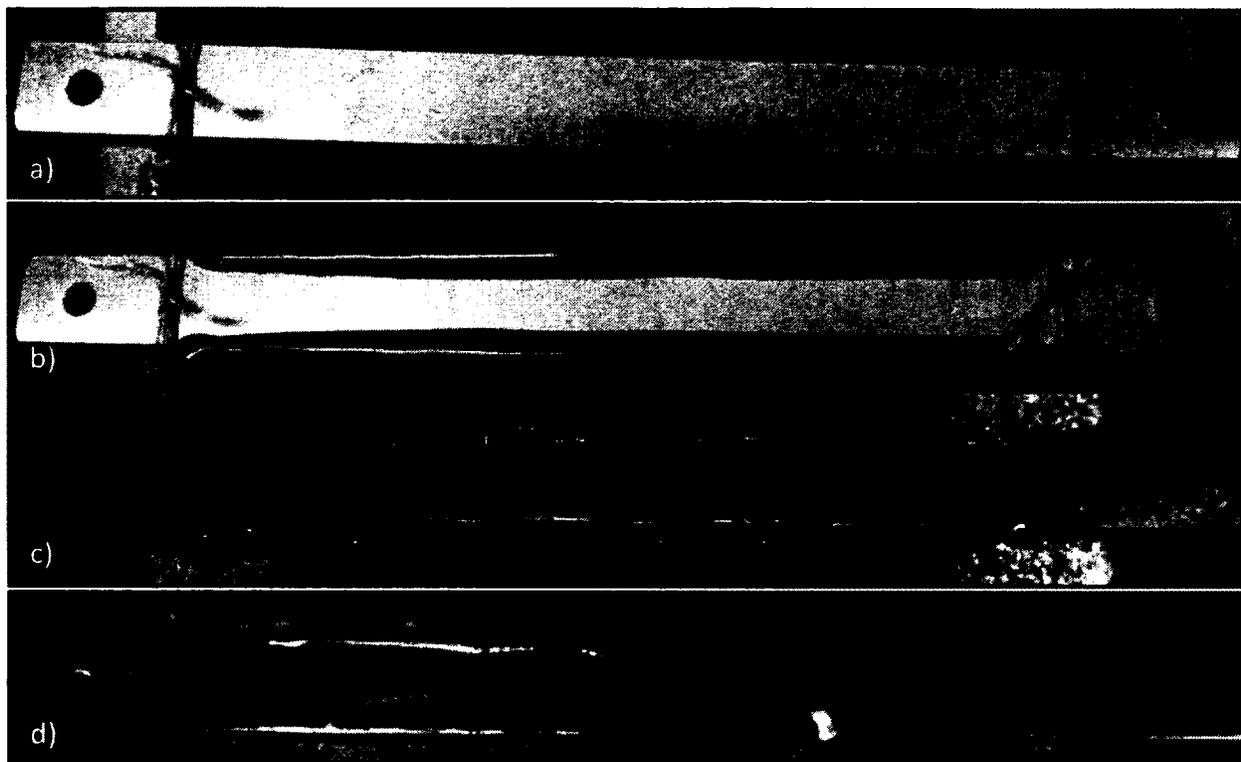


Figure 5.1: Scellement bloc barre a) avant l'ajout de colle, b) avant la cuisson; c) après la cuisson avec le matériau graphitique et d) après la cuisson avec le matériau graphitisé

Préalablement au test, la cellule était préparée et purgée à l'azote pendant 12h afin de laisser l'air diffuser à l'extérieur de la cathode (un débit d'azote était aussi maintenu pendant toute la durée du test). Puis, la cellule était chauffée à un taux de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température désirée ( $960^{\circ}\text{C}$ ). Lorsque cette température était atteinte, une période de stabilisation de 30 minutes était allouée afin de s'assurer de la fusion complète du bain électrolytique. L'électrolyse était ensuite démarrée pour la durée du test. Pendant le test, la distance anode-cathode était ajustée manuellement à partir de l'extérieur du creuset en abaissant l'anode jusqu'à ce qu'elle touche la surface cathodique puis en l'élevant de 2 cm. À la fin du test, l'électrolyse était arrêtée et la cellule refroidie pendant environ 20 heures, toujours sous atmosphère d'azote. Lorsque la cellule était suffisamment refroidie, elle était ensuite entreposée sous atmosphère inerte d'argon.

## 5.2 Tests de l'effet du bain sur l'acier

### 5.2.1 Paramètres

Quatre tests ont été effectués, pour lesquels deux paramètres ont été variés : la composition du bain et la présence ou non d'aluminium métallique dans le bain. Les tests sont numérotés B1 à B4 afin de les différencier des tests E1 à E4 présentés à la section 5.1. De plus, pour chaque test, deux blocs d'acier étaient placés dans le creuset, l'un vierge et l'autre carburé en surface. Le tableau ci-dessous résume tous les paramètres pour chacun des tests.

Tableau 5.2: Paramètres lors des tests de l'effet du bain sur l'acier

Test #	B1	B2	B3	B4
Aluminium métallique initial (g)	0	0	14.66	14.36
Ratio de cryolite initial*	2.3	7.7	2.3	7.7
Temps	24 h			
Température	1000 °C			
Quantité de bain	160 g			
Atmosphère	N <sub>2</sub>			

\*La composition complète du bain initial est présentée à la section 7.1.1.

### 5.2.2 Méthodologie

Préalablement au test, le creuset était préparé et purgé à l'azote pendant 1h afin de laisser l'air diffuser à l'extérieur des pores du creuset (un débit d'azote était aussi maintenu pendant toute la durée du test). Ce temps de purge de 1h, en comparaison du 12h préconisé pour les tests E1 à E4, a été jugé suffisant en raison des dimensions plus petites des creusets des tests B1 à B4. Puis, la cellule était chauffée à un taux de 10°C/min jusqu'à la température désirée (1000°C). Cette température était maintenue pour toute la durée du test.

Lorsque la durée du test était écoulée, le creuset était ensuite refroidit pendant plusieurs heures, toujours sous atmosphère d'azote. Lorsque le creuset était suffisamment refroidit, il était entreposé sous atmosphère inerte d'argon.



## CHAPITRE 6

# CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

### 6.1 Prélèvement des échantillons

Suite aux différents tests, toutes les cellules (tests E1 à E4) et tous les creusets (test B1 à B4) étaient maintenus dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, où s'effectuait une partie de la préparation d'échantillons. Toutefois, pour prélever les échantillons au contact bloc-barre et ailleurs dans la cellule ou le creuset, il était nécessaire d'effectuer des coupes à l'aide d'une scie à ruban. Pour effectuer ces coupes, la cellule ou le creuset était exposé à l'air ambiant pendant 30 à 120 minutes. Tous les morceaux ainsi obtenus étaient ensuite replacés sous atmosphère inerte d'argon en attente de manipulations et/ou d'analyses.

### 6.2 MEB-EDS

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec analyse dispersive en énergie (EDS) a été utilisée à de nombreuses reprises, notamment pour analyser les espèces chimiques à l'interface bloc-barre des cellules des tests d'électrolyse et l'interface bain-acier des tests de l'effet du bain sur l'acier.

#### *Préparation d'échantillons*

L'échantillon à analyser était extrait de l'atmosphère inerte quelques minutes avant l'analyse. Il était ensuite recouvert d'une mince couche d'or et de palladium puis introduit dans l'appareil d'analyse.

#### *Équipement*

Le microscope électronique *Hitachi S4700* utilisé était habituellement opéré avec un voltage de 20 kV et une distance de 12 mm, tel qu'indiqué sur les images. Les données obtenues par l'analyseur EDS de *Oxford Instruments* étaient traitées par le logiciel *INCA Energy*.

### 6.3 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée pour détecter et quantifier les espèces cristallines dans le bain refroidit des différents tests ainsi qu'à la surface de l'acier des barres collectrices. Pour la quantification, un modèle Rietveld développé par le partenaire industriel du projet a été utilisé.

#### *Préparation d'échantillons*

Sous atmosphère inerte, les échantillons de bain refroidis étaient d'abord extraits manuellement de la cellule ou du creuset. Puis, à l'air ambiant, ils étaient broyés à l'aide d'un broyeur à bille *Retsch MM20000*. Le temps de broyage était de 3 minutes à une amplitude de 50%. La poudre obtenue était maintenue sous atmosphère inerte jusqu'à l'analyse.

Les échantillons d'acier étaient d'abord taillés pour pouvoir être correctement installés dans le porte-échantillon, sans altérer la surface à analyser, car elle était souvent recouverte d'une mince couche de bain. Après cette première analyse, la surface en question était sablée puis analysée à nouveau pour identifier l'état cristallin du métal. Ces manipulations étaient nécessairement effectuées à l'air ambiant.

#### *Équipement*

Le diffractomètre utilisé était un *Phillip Xpert Pro* équipé d'une anode  $\text{Cu}_{K\alpha}$ . Le porte-échantillon utilisé était circulaire et en rotation constante pendant l'analyse. Pour les analyses qualitatives, la plage  $2\theta$  était de  $5^\circ$  à  $100^\circ$ , avec un temps d'analyse par point de 2 secondes et un pas de  $0.032^\circ$ . Pour les analyses quantitatives, la plage  $2\theta$  était de  $10^\circ$  à  $74^\circ$ , avec un temps d'analyse par point de 2 secondes et un pas de  $0.032^\circ$ .

#### *Analyses qualitatives*

À partir des diffractogrammes obtenus, les analyses qualitatives étaient effectuées par la méthode traditionnelle, c'est-à-dire en comparant les pics d'intensité du diagramme de diffraction mesuré avec les pics de banques de donnée.

### Analyses quantitatives

À partir des diffractogrammes obtenus, un modèle basé sur la méthode Rietveld a permis de quantifier les composés cristallins présents dans le bain. En bref, cette méthode consiste à reproduire un diffractogramme obtenu expérimentalement à l'aide d'une combinaison de diffractogrammes de références et de différents paramètres d'ajustement. Le modèle utilisé appartenant à un partenaire industriel, ses détails ne seront pas fournis.

Chaque de analyse était traitée de la manière suivante. Le modèle était d'abord démarré en tenant compte des 11 mêmes composés, choisis pour les raisons expliquées au tableau 6.1. En fonction des résultats obtenus, certains composés étaient éliminés, car ils n'étaient pas présents : le modèle leur attribuait une très faible concentration et leurs pics caractéristiques n'étaient pas présents. Le modèle était alors exécuté à nouveau, avec un nombre restreint de composés. Cette façon de faire était nécessaire pour éviter que des concentrations soient attribuées à des composés absents, ce qui peut se produire avec un tel modèle.

Dans le cas de l'alumine, il n'a pas été possible de quantifier les quatre différentes phases ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe) avec précision. En effet, bien que la phase  $\alpha$  soit quantifiable, la phase  $\gamma$  est difficile à détecter et à identifier, et la phase  $\beta$  n'était pas bien modélisée, étant donné que les bains industriels, acide, ne contiennent pas cette phase. Quant à la phase amorphe, elle est très difficilement détectable et quantifiable, particulièrement aux concentrations en jeu, relativement faibles.

Tableau 6.1 : Composés considérés dans la quantification Rietveld

#	Composé	Raison de l'inclusion du composé dans le modèle
1	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Présent dans les bains électrolytiques [Feret 2008]
2	Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	Présent dans les bains électrolytiques [Feret 2008]
3	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	Présent dans les bains électrolytiques [Feret 2008]
4	Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Al <sub>7</sub> F <sub>33</sub>	Détecté lors des présents tests (bains très acides)
5	NaCaAlF <sub>6</sub>	Présent dans les bains électrolytiques [Feret 2008]
6	AlF <sub>3</sub>	Composé de base utilisé pour les présents tests
7	NaF	Composé de base utilisé pour les présents tests
8	CaF <sub>2</sub>	Présent dans les bains électrolytiques [Feret 2008]
9	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Présent dans les bains électrolytiques [Feret 2008]
10	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Détecté lors des présents tests (bains très acides)
11	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Na <sub>2</sub> O*11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Présent dans les bains électrolytiques [Feret 2008]

## 6.4 Microtomographie à rayons X

L'appareil et la méthodologie utilisés sont présentés à l'annexe A1. Les échantillons prélevés pour chacun des quatre tests d'électrolyse sont présentés à la figure 6.1.

### *Images à angle unique*

Les images dites «à angle unique» sont des captures instantanées, telles des photographies, prises avec l'appareil à rayons X, avec les mêmes paramètres, sans aucun traitement d'image.

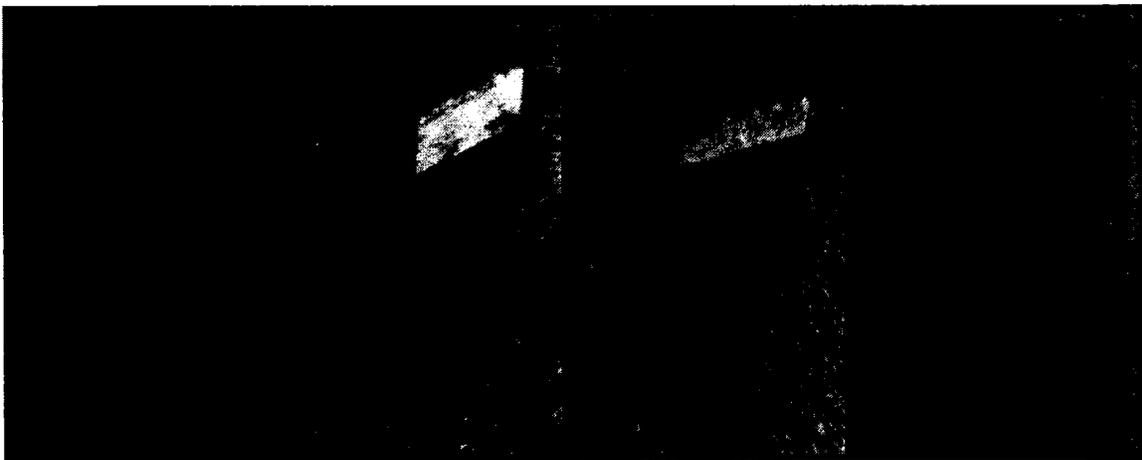


Figure 6.1 : Échantillons pour l'analyse par microtomographie à rayons X des tests E1 à E4

## 6.5 Métallographies

### *Préparation d'échantillons*

Les échantillons d'acier pour analyses métallographiques étaient d'abord moulés dans une résine. Ensuite, ils étaient polis selon les directives générales proposées par le guide ASM [Benscoter et Bramfitt, 2004]. Six étapes de polissage étaient effectuées ; les quatre premières sur des papiers grain 240, 320, 400 et 600. Les deux dernières étapes de polissage étaient effectuées à l'aide d'une polisseuse Buehler Ecomet 3, à 160 rpm et avec une solution de particules de diamant 3  $\mu\text{m}$  puis à 120 rpm et avec une solution de particules de diamant 1  $\mu\text{m}$ . Les deux solutions de particules de diamant provenaient de *Precision Surfaces International*. Enfin, les échantillons subissaient une attaque au nital 5% pendant 5 secondes puis étaient rincés à l'eau et séchés. L'analyse par microscopie était ensuite effectuée.

# CHAPITRE 7

## ANALYSE ET INTERPRÉTATION

### 7.1 Tests d'électrolyse

Toutes les observations et analyses découlant des tests d'électrolyse E1 à E4 sont présentées dans les sections suivantes. Tout d'abord, la composition du bain électrolytique et son évolution selon chacun des tests seront détaillées. Ensuite, la pénétration du bain dans la cathode, étudiée et quantifiée par microtomographie à rayons X, sera exposée. Puis, les composés retrouvés à l'interface bloc-barre seront décrits. Enfin, les changements subis par la barre collectrice elle-même seront présentés.

#### 7.1.1 Composition du bain

##### *Perméabilité des matériaux cathodiques au bain*

Lors des tests E2 et E4, c'est-à-dire avec la cathode graphitisée, une grande quantité de bain a percolé à travers la cathode, forçant l'arrêt du test après une durée de 9h plutôt que 12h. En effet, la quantité de bain dans la cellule était alors devenue insuffisante pour permettre l'électrolyse de l'aluminium. Le bain s'était répandu dans le lit d'alumine sous la cellule, tel que confirmé par analyse DRX. Ce type de cathode graphitisé était donc beaucoup plus perméable au bain que la cathode 100% graphitique. De plus, même lors du scellement bloc-barre, ce matériau graphitisé avait absorbé une bonne partie de la colle de carbone utilisée, suggérant une porosité ouverte plus importante.

##### *Homogénéité du bain après refroidissement*

Dans les tests E1 et E2, le ratio de cryolite initial était de 2.3. Suite au test et au refroidissement de la cellule, le bain solidifié était constitué de trois couches horizontales physiquement différentes. La première couche, s'étendant de la surface cathodique à

environ 70% de la hauteur totale du bain, était blanche, homogène et compacte. La seconde couche, s'étendant de 70% à 90% de la hauteur du bain, était de couleur grisâtre, dure et légèrement poreuse. Enfin, le dernier 10% du bain était noir foncé et très friable. Ce matériel en surface du bain est appelé, en industrie, de la poussière d'anode. La figure 7.1 donne un aperçu visuel de ces différentes phases, alors que le tableau 7.1 en donne les compositions.

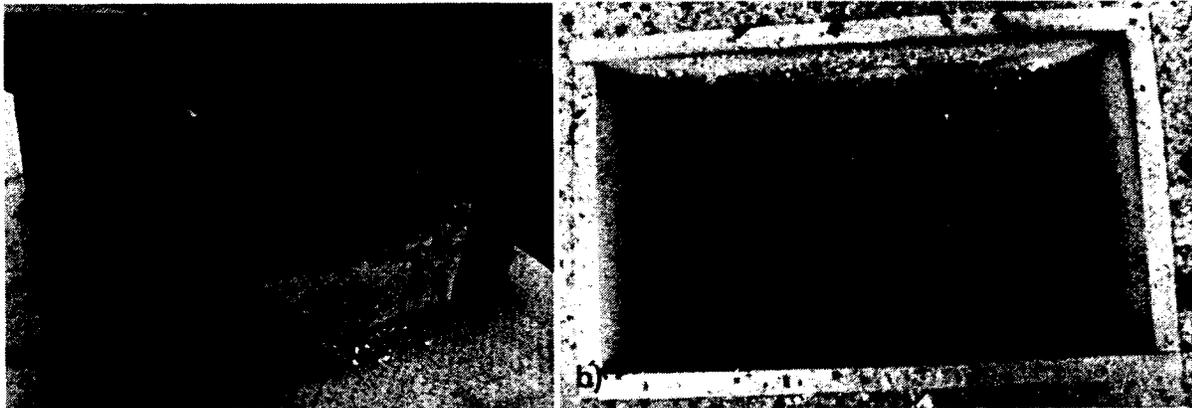


Figure 7.1 : Aperçu des couches présentes dans le bain solidifié du test E1, vu a) de profil et b) du dessus

Le bain «gris» était légèrement plus acide que le bain «blanc», et le bain «noir» était très acide, constitué presque exclusivement de chiolite. Il est à noter que malgré sa couleur très foncée de ce dernier, des analyses LECO ont indiqué une concentration en carbone inférieure à 5%mass.

Un gradient chimique vertical était donc présent dans le bain solidifié, le niveau d'acidité augmentant avec la hauteur. Il est possible que ce gradient se soit formé lors de la solidification du bain, certains composés se précipitant avant d'autres et se déposant sur la surface cathodique par gravité. La cryolite pure ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) a un point de fusion de  $1012^\circ\text{C}$  [Sanders, 2002], alors que celui de la chiolite pure ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) est de  $734^\circ\text{C}$  [Grams *et al.*, 2004].

Ces différentes couches n'étaient pas présentes dans le cas des tests E3 et E4, où le ratio de cryolite initial était de 5.0.

Tableau 7.1 : Composition des couches de bain des tests E1 et E2

	Bain blanc	
Test #	E1	
<b>Composition, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exclut (%mass)</b>		
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	51.8	
Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	36.6	
Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	11.6	
Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Al <sub>7</sub> F <sub>33</sub>	0.0	
NaCaAlF <sub>6</sub>	0.0	
AlF <sub>3</sub>	0.0	
NaF	0.0	
CaF <sub>2</sub>	0.0	
Total (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> exclut)	100.0	
<b>Ratio de cryolite</b>	<b>2.2</b>	
<b>Excès AlF<sub>3</sub> (%mass.)</b>	<b>12.2</b>	
<b>Types de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> détectés</b>		
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	++	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	

#### *Compositions de bain obtenues par analyses DRX*

Les compositions initiales et finales du bain électrolytique, obtenues par la méthode décrite à la section 6.3, sont présentées au tableau 7.2. Pour chaque bain quantifiés, la moyenne de 2 analyses est présentée (les valeurs étaient similaires, différant de 0.65 %mass. en moyenne). Puisque le modèle utilisé ne permettait pas de quantifier convenablement les différentes formes de l'alumine, celle-ci a été considérée séparément, et le tableau indique, pour chaque forme (α, γ ou β), si elle était absente (-), détectée (+) ou fortement présente (++) . Ce système a aussi été utilisé pour certaines analyses dont la quantité de matériel était insuffisante pour permettre la quantification. Les composés recueillis à l'interface bloc-barre, ainsi le dessus de la barre elle-même, recouverte d'une très mince couche de matériel, ont aussi été analysés.

Tableau 7.2 : Composition chimique du bain des tests d'électrolyse

	Test E1		Test E2		Test E3		Test E4	
	Bain initial	Bain final à la surface cathodique*	Bain initial	Bain final à la surface cathodique*	Bain initial	Bain final à la surface cathodique*	Bain initial	Bain final à la surface cathodique*
<b>Composition, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exclut (%mass.)</b>								
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	85.3	63.1	85.3	19.6	53.0	93.1	53.0	90.7
Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	1.1	25.2	1.1	70.7	0.7	0.0	0.7	0.0
Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	0.0	11.8	0.0	9.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Al <sub>7</sub> F <sub>33</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NaCaAlF <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
AlF <sub>3</sub>	9.6	0.0	9.6	0.0	6.0	0.0	6.0	0.0
NaF	0.0	0.0	0.0	0.0	36.3	1.9	36.3	4.5
CaF <sub>2</sub>	4.0	0.0	4.0	0.0	4.0	5.0	4.0	4.9
Total (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> exclut)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ratio de cryolite	2.3	2.4	2.3	1.8	5.0	3.1	5.0	3.2
Excès AlF <sub>3</sub> (%mass.)	10.3	9.3	10.3	20.3	-18.8	-1.3	-18.8	-3.1
<b>Composition en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%mass.)</b>								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	6.5	3-6	6.5	3-6	6.9	3-6	6.9	3-6
<b>Types de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> détectés</b>								
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	++	+	+	+	+	+	+
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	++	-	++
<b>Autres composés détectés</b>								
Graphite**	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe-Al	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Bain échantillonné à 0-5mm au-dessus de la surface cathodique

\*\* Contamination de l'échantillon par des poussières de cathode

\*\*\* Pic non identifié à 30.35° (2θ)

\*\*\*\* Pic non identifié à 15° (2θ)

De façon générale, le bain électrolytique s'est acidifié lors des tests, en particulier pour les bains initialement plus basiques, phénomène normal en présence d'aluminium métallique, tel qu'il sera discuté à la section 7.2.1. Mais pour un même bain acide initial (excès  $\text{AlF}_3$  de 10.3 %mass.), le bain final à la surface cathodique était beaucoup plus acide dans le test E2 (excès  $\text{AlF}_3$  de 20.3 %mass.) que dans le test E1 (excès  $\text{AlF}_3$  de 9.3 %mass.). Cet écart ne s'est pas produit pour les expériences E3 et E4, où pour le même bain initial basique (excès  $\text{AlF}_3$  de -18.8 %mass.), le bain final des deux expériences était très similaire (excès  $\text{AlF}_3$  de -1.3 et -3.1 %mass., respectivement). Ces résultats peuvent s'expliquer par la combinaison de deux phénomènes. Tout d'abord, les bains acides solidifiés des tests E1 et E2 n'étaient pas homogènes, tel qu'il a été discuté précédemment. Les composés plus acides se trouvaient en concentration plus importantes dans la partie supérieure du bain, alors que les composés moins acides étaient davantage présents près de la surface cathodique. Deuxièmement, lors du test E2, une grande partie du bain s'est infiltrée dans la cathode, diminuant le volume de bain dans la cellule. C'est ainsi que l'échantillon de bain prélevé à la surface cathodique (à 0-5 mm au-dessus de la surface) était plus basique dans le test E1 que dans le test E2.

Il n'est pas nécessaire de détailler l'évolution de chacun des composés quantifiés, car leur concentration respecte l'équilibre attendu pour les ratios de bains finaux obtenus. Par exemple, le calcium se retrouve sous forme  $\text{CaF}_2$  dans les bains basiques, alors qu'il se joint aux autres composés du bain (surtout  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  dans le cas présent) dans les bains acides.

En ce qui concerne l'alumine, sa forme a évolué dans les tests E3 et E4, la chimie du bain basique favorisant la forme  $\beta$ , effectivement détectée.

#### *Bain autour de la cellule*

Lors des tests E3 et E4, du bain s'est retrouvé sur le dessus des parois de la cellule. Ce bain, analysé par DRX, était fortement basique et contenait beaucoup de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

De plus, après les tests, des cristaux jaunes étaient fréquemment présents aux orifices du creuset d'Inconel. Analysés par EDS-MEB et par DRX, ces cristaux se sont avérés être majoritairement du  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 7.1.2 Pénétration du bain dans la cathode

#### *Images à rayons X (angle unique)*

Afin de visualiser de façon globale la pénétration du bain dans la cathode, des images de rayons X à angle unique ont été saisies à l'aide de l'appareil de microtomographie à rayons X. Pour chaque test, deux tranches de 1.2 cm d'épaisseur ont été extraites de la cathode, à l'endroit spécifié à la figure 7.2. Les images obtenues sont présentées à la figure 7.3.

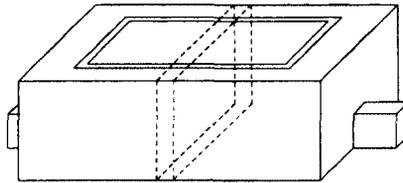
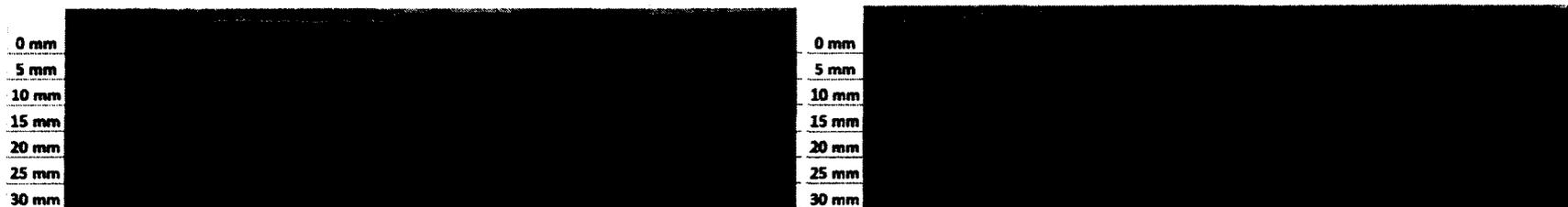


Figure 7.2 : Position dans la cathode des échantillons pour images à rayons X

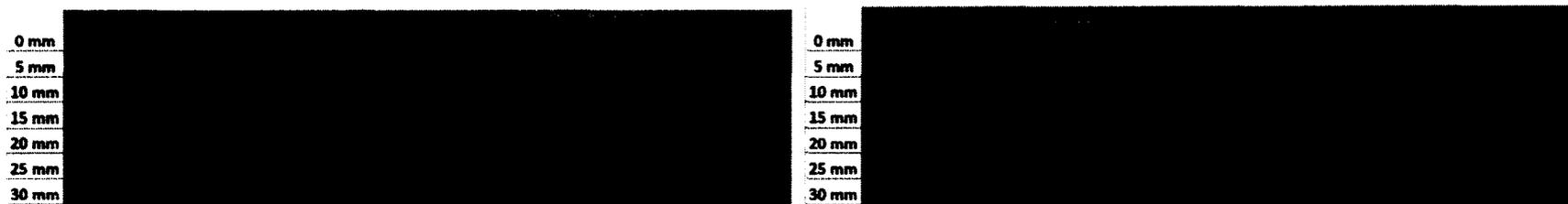
Tout d'abord, il est possible de constater que le bain a atteint le dessus de la barre collectrice lors de tous les tests. Toutefois, seul le front de pénétration du bain du test E1 est constant en fonction de la position dans les tranches analysées.

Pour le même matériau de cathode 100% graphitique, le bain a pénétré plus profondément avec la chimie basique du test E3 qu'avec la chimie acide du test E1. Le bain pénétrant dans les côtés de la cellule (à travers les parois verticales), confirme d'ailleurs cette tendance. Toutefois, le front de pénétration du bain du test E3 est très inégal, le bain semblant absent à proximité de la barre. En effet, alors que le front de bain visible atteint plus de 20 mm de profondeur près des côtés, il ne dépasse pas 3 mm au centre (au-dessus de la barre).

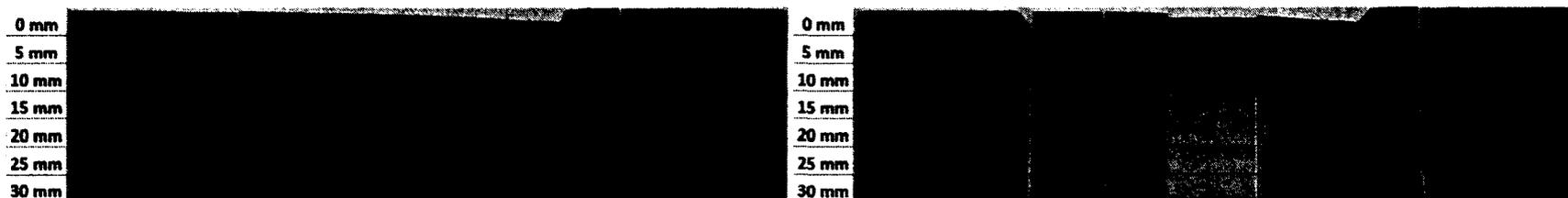
La pénétration du bain est visiblement plus importante pour le matériau graphitisé des tests E2 et E4 que pour le matériau 100% graphitique des tests E1 et E3. Pour les tests E2 et E4, l'effet de la composition du bain est moins clair, bien que le bain basique semble aussi pénétrer davantage la cathode, tel que visible plus particulièrement aux parois. Il est à noter que la percolation du bain dans l'interface bloc-barre fausse en quelque sorte le profil de pénétration. En effet, l'interface bloc-barre était suffisamment vide pour permettre l'écoulement de quantités importantes de bain, en particulier pour les tests E2 et E4, où la colle de l'interface bloc-barre avait plus largement été absorbée par la cathode.



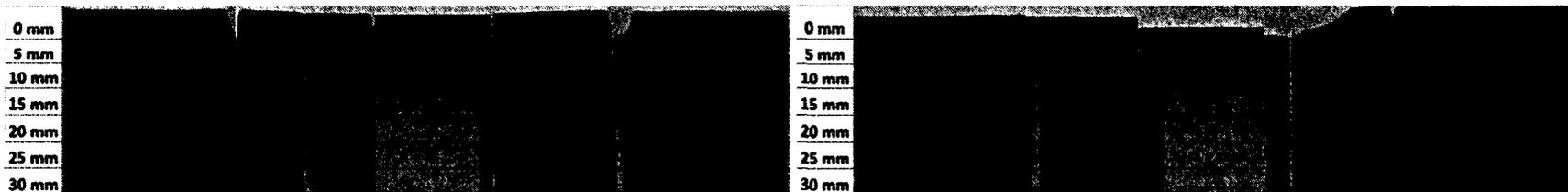
Tranches de cathode du test d'électrolyse E1 (cathode 100% graphitique, bain acide)



Tranches de cathode du test d'électrolyse E2 (cathode graphitisée, bain acide)



Tranches de cathode du test d'électrolyse E3 (cathode 100% graphitique, bain basique)



Tranches de cathode du test d'électrolyse E4 (cathode graphitisée, bain basique)

Figure 7.3 : Image à rayons X (angle unique) de tranches de cathode des tests E1 à E4

### *Microtomographies à rayons X*

La méthode de microtomographie à rayons X dont le développement a été présenté à la section CHAPITRE 3 a été utilisée pour caractériser la pénétration du bain dans les cathodes des tests d'électrolyse et a permis plusieurs autres observations.

En premier lieu, il a été possible de constater que les matériaux vierges différaient, au niveau entre autres des impuretés métalliques. Le matériau graphitisé utilisé pour les tests E2 et E4 ne contenait pratiquement pas de particules aussi denses que celles présentes dans le matériau 100% graphitique utilisé pour les tests E1 et E3. La différence est d'ailleurs visible à la figure 7.3, des points noirs étant présents pour les tranches des tests E1 et E3, alors que la couleur est beaucoup plus homogène pour les tests E2 et E4.

Toutefois, le matériau cathodique des tests E2 et E4 contenait un composé additionnel en concentration volumique relativement importante (2-5 %vol.). Ce composé, dont le coefficient d'absorption des rayons X se situait entre ceux du graphite et du bain, était surtout présent sur le pourtour de grains de graphite. Bien que des analyses EDS-MEB et XRF de la cathode aient confirmée la présence de fer, de nickel, de vanadium, d'oxygène et de soufre, la nature de ce composé n'a pu être confirmée. Il pourrait s'agir de l'un ou plusieurs des éléments mentionnés, incorporés parmi des atomes de carbone. Ce composé a subi une transformation pendant le test d'électrolyse, son coefficient d'absorption des rayons X étant beaucoup plus faible suite aux tests, tel que montré à la figure 7.4, et ce partout dans l'échantillon, c'est-à-dire même au-delà du front de pénétration du bain.

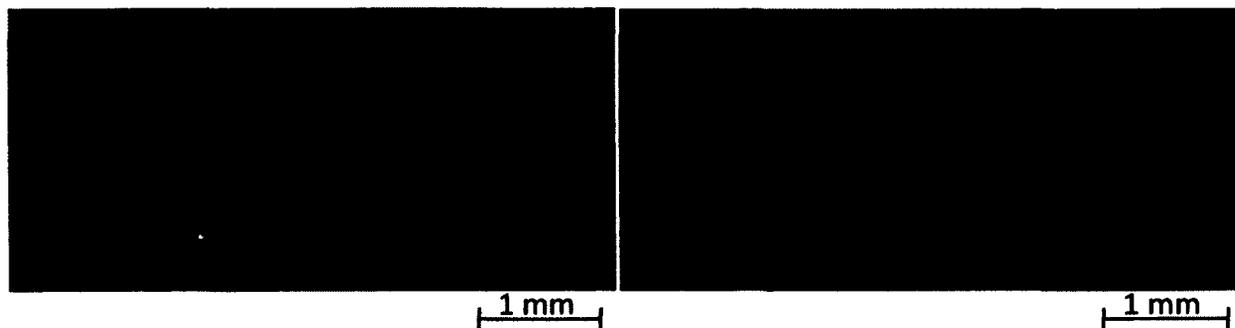


Figure 7.4 : Composé présent dans le matériau cathodique graphitisé des tests E2 et E4, visible au pourtour des grains de graphite, a) avant et b) après le test d'électrolyse

La méthode a ensuite confirmé que le matériau cathodique graphitisé des tests E2 et E4 était beaucoup plus perméable au bain électrolytique que le matériau cathodique 100% graphitique des tests E1 et E3, tel que montré à la figure 7.5. Près de la surface cathodique, contrairement au matériau de cathode 100% graphitique des tests E1 et E3, le bain occupait pratiquement tous les pores, réduisant la concentration volumique de la porosité à moins de 2 %vol (voir la figure 7.6). La figure 7.7 donne un exemple de l'imprégnation du bain pour les tests E1 et E2; moins de pores exempts de bains sont présents pour le test E2 et des pores de plus grande taille sont présents. Alors que le front de bain se situait à environ 13 mm de profondeur dans le cas des tests E1 et E3, il atteignait plus de 22 mm pour les tests E2 et E4. Il est à noter que pour les tests E2, E3 et E4, l'échantillon analysé n'était pas nécessairement représentatif de l'ensemble de la cathode, puisque le front de bain n'était pas constant partout dans la cathode, tel que visible à la figure 7.3.

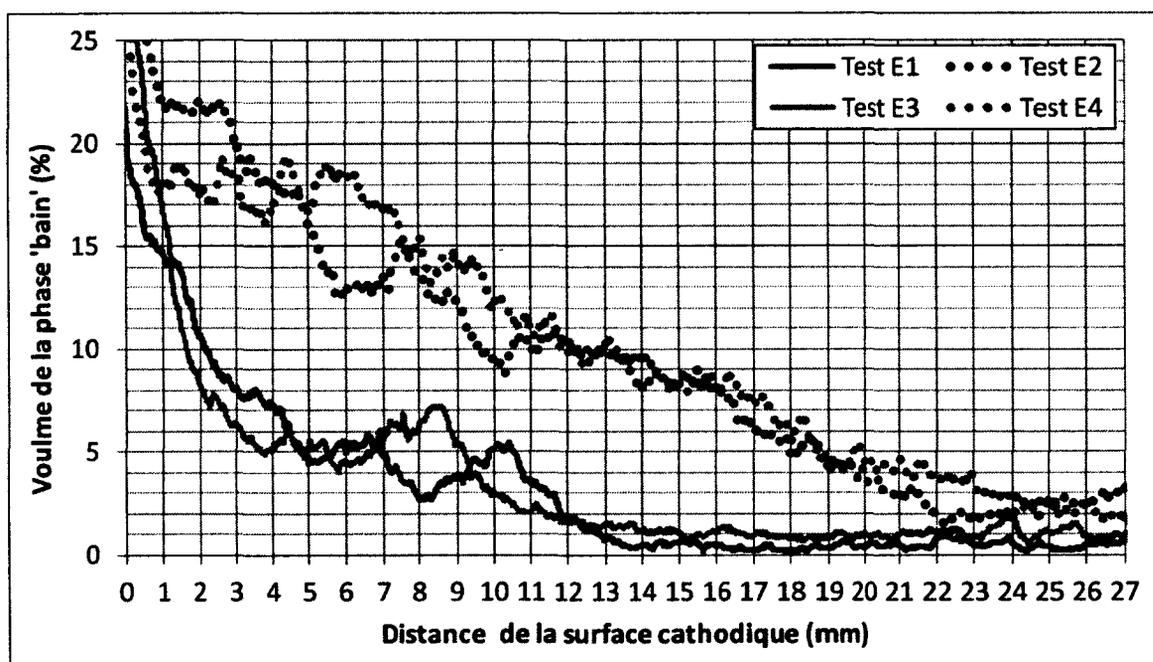


Figure 7.5 : Profil vertical de la phase 'bain' pour les quatre tests d'électrolyse

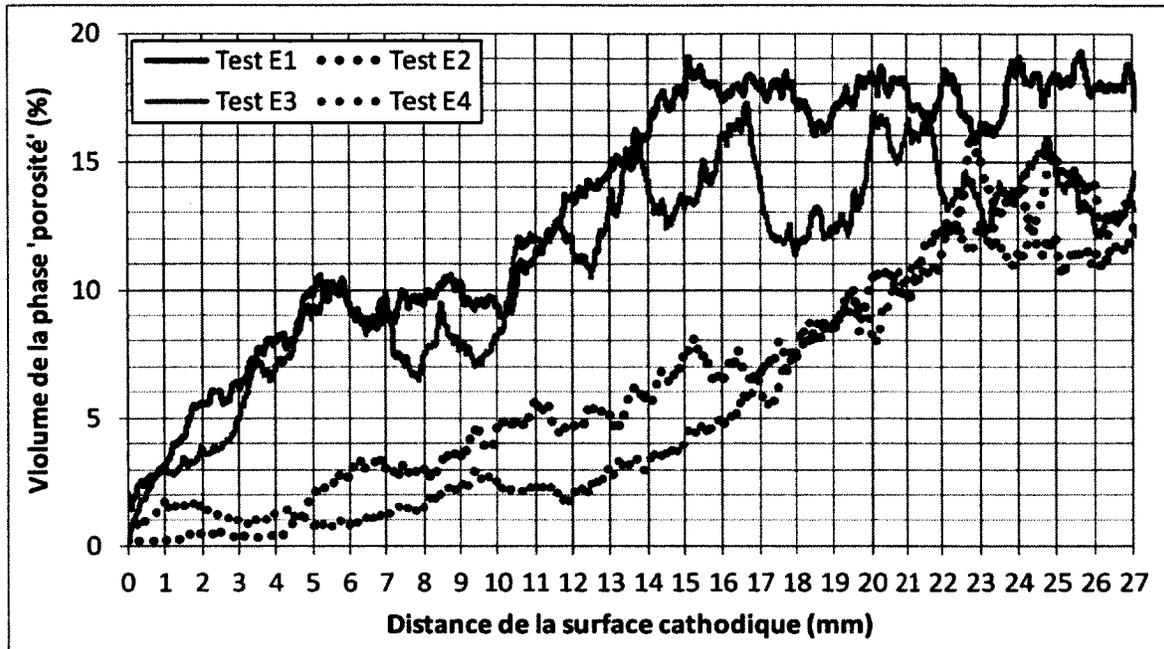


Figure 7.6 : Profil vertical de la phase 'porosité' pour les quatre tests d'électrolyse

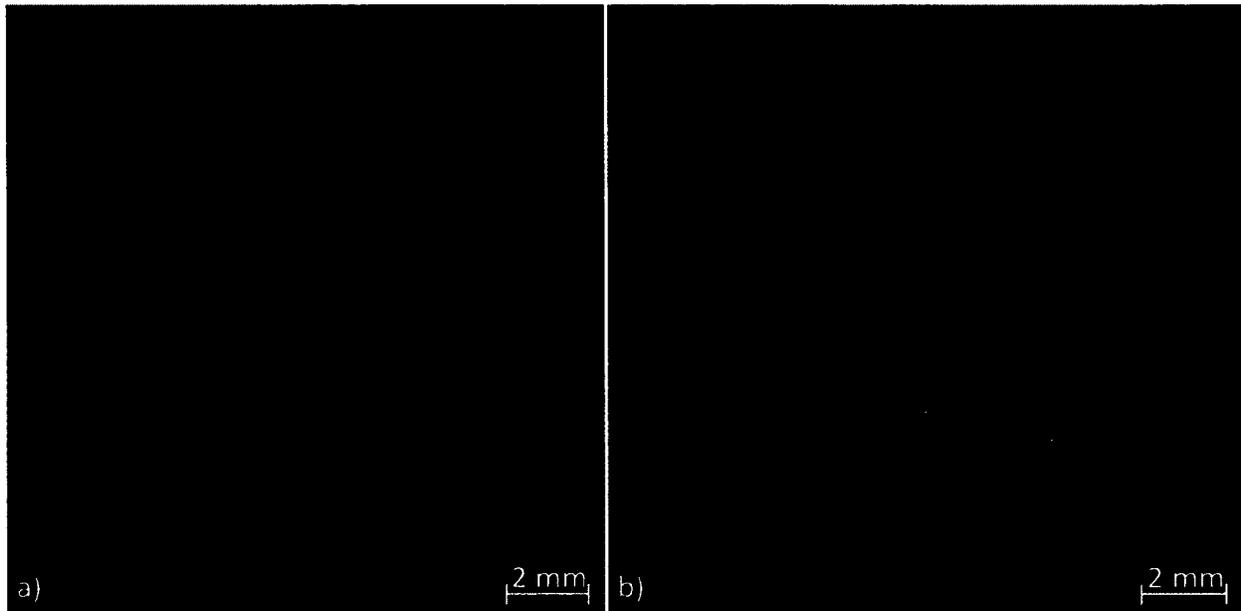


Figure 7.7 : Exemple d'image de microtomographie à rayons X située directement sous la surface cathodique des tests a) E1 et b) E2

Un autre phénomène plus subtil a été observé pour les deux types de matériau cathodique. Au-delà du front de bain, la porosité mesurée était plus faible que celle des matériaux vierges. Selon le fournisseur, la porosité des matériaux 100% graphitique et graphitisé

étaient similaires, à 24.2% et 24.4%, respectivement. Bien que l'analyse des matériaux vierges confirme des valeurs similaires (22.8% pour la cathode graphitisée), les résultats pour les tests E1 à E4, au-delà de la zone imprégnée de bain, ne dépassaient pas 15 %vol. Pourtant, les phases «bain», «cristaux de bain» et «métal lourd» n'étaient pas en plus importante concentration; c'est plutôt la phase 'graphite' qui grimpeait jusqu'à 82-86 %vol., dépendamment des tests. Visuellement, ce sont principalement les pores de petite dimension qui semblaient avoir «disparus». Évidemment, du graphite n'a pas pu être créé pendant les tests; ce phénomène reste donc inexplicable car les images de microtomographie ne permettent pas d'en savoir davantage.

Pour les tests E2 et E4, les images obtenues par microtomographie à rayons X révélèrent la présence de bain à l'interface bloc-barre, parfois seul et parfois entre la colle de carbone la cathode, tel que montré à la figure 7.8.



Figure 7.8 : Exemple de bain retrouvé à l'interface bloc-barre du test E2, entre la cathode et la colle de carbone

### *Phénomènes de surface*

À l'instar des tests effectués dans le cadre du développement de la méthode de caractérisation de la cathode par microtomographie à rayons X, présentés à la section CHAPITRE 3, des particules de métal lourd ont été observées sur la surface cathodique. Près de la surface, des billes d'aluminium étaient aussi présentes. Souvent, ces billes contenaient aussi un métal lourd, vraisemblablement du fer, tel que visible à la figure 7.9.



Figure 7.9 : Image de microtomographie à rayons X du bain en surface de la cathode du test E2. Une bille d'aluminium comportant des impuretés métalliques est présente au centre.

Pour les tests E3 et E4, c'est-à-dire avec la chimie de bain basique, le bain directement en surface de la cathode se différenciait du reste du bain. En effet, une couche de 200 à 500  $\mu\text{m}$  était parfaitement homogène au niveau de son coefficient d'absorption des rayons X, contrairement au reste du bain. La figure 7.10 illustre cette différence, qui n'était pas présente pour les tests E1 et E2 avec la chimie de bain acide. Pour ceux-ci, la composition du bain solidifié ne semblait pas varier en fonction de la distance avec la surface cathodique, mais présentait partout de subtiles inhomogénéités. Difficilement visible, ce phénomène est d'ailleurs dans l'ensemble du bain présent autour de la bille d'aluminium de la figure 7.9.

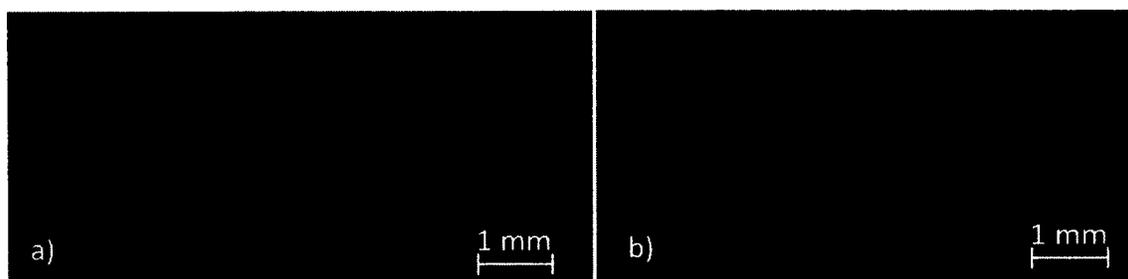


Figure 7.10 : Exemple d'images de microtomographie à rayons X dans le bain solidifié du test E3 à a) moins de 500  $\mu\text{m}$  et b) plus de 500  $\mu\text{m}$  de la surface cathodique

### 7.1.3 Interface bloc-barre

#### *Composés présents et acidité du bain*

Pour tous les tests, le bain recueilli à la barre collectrice était nettement plus basique que celui qui était présent à la surface cathodique (voir tableau 7.2). Ce phénomène était particulièrement prononcé pour les tests E1 et E3 : le bain à la barre collectrice y comportait un excès de  $\text{AlF}_3$  de 20 %mass. et 24 %mass. plus faible que le bain à la surface cathodique,

respectivement. Dans le cas des tests E2 et E4, l'écart était moindre avec 13 %mass. et 4 %mass., respectivement, mais la quantité de bain était plus importante. Cette différence entre les tests effectués avec la cathode 100 % graphitique et la cathode graphitisée s'explique probablement par la différence de vitesse de pénétration du bain dans la cathode. Puisque, dans le cas de la cathode graphitisée, du bain a été rapidement amené à travers la cathode jusqu'à la barre collectrice et au delà, il n'a pas autant subi de transformations chimiques (basification du bain en raison de la réaction avec le sodium, voir section 2.4) que dans le cas de la cathode 100% graphitique et «ressemblait» donc davantage au bain présent à la surface cathodique. De plus, pour tous les tests, le bain recueilli à l'interface bloc-barre contenait du  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la forme attendue de l'alumine pour ces acidités de bain, c'est-à-dire à un ratio de cryolite  $> 3.7$  (voir section 2.5).

La composition du bain d'électrolyse au-dessus de la surface de la cathode a influencé les composés de bain retrouvés au contact bloc-barre, mais n'a pas eu d'influence sur la quantité retrouvée ni sur la composition de la barre collectrice elle-même. C'est plutôt la pénétration rapide du bain dans le cas de la cathode graphitisée (test E2 et E4) qui a généré une plus grande quantité de composés de bain à l'interface bloc-barre en plus de générer de l'aluminium en surface de la barre. Dans ces cas, la présence d'une mince couche de colle de carbone n'a pas empêché les réactions entre les composés de bain et la barre collectrice.

Des analyses EDS-MEB ont aussi été effectuées directement en surface de la barre collectrice. Ces analyses ont confirmé l'importante présence de cristaux hexagonaux contenant les éléments Al et O ainsi qu'un peu de Na, suggérant qu'il s'agisse de cristaux de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Des exemples provenant du test #1 sont présentés à la figure 7.11.

Des zones contenant les éléments Na et F ont aussi été identifiées, confirmant la présence de NaF. Sur le dessus de la barre collectrice, ce NaF se présentait sous forme de dendrites (voir image à l'annexe D). Dans certains cas, en particulier pour les tests E2 et E4, de l'aluminium était aussi présent parmi les éléments Na et F, suggérant qu'il s'agisse de cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), qui avait été détecté en forte majorité par DRX pour ces tests.



Figure 7.11 : Surface de la barre collectrice (MEB) du test E1 a) en transversal et b) du dessus

Dans les tests E2 et E4, c'est-à-dire avec la cathode graphitisée, du calcium a aussi été détecté à l'interface bloc barre, ségrégué dans certaines zones plutôt que dans l'ensemble des composés de bain. Il est à noter que pour des bains basiques, le calcium se retrouvera sous la forme  $\text{CaF}_2$  plutôt que de se lier aux molécules de cryolite ou chiolite comme c'est le cas pour les bains acides.

Un exemple provenant du test E4 et montrant trois de ces types de composés souvent détectés (plaquettes hexagonales riches en Al, O et un peu de Na semblant être du  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; zones riches en Na et F semblant être du NaF; zones riches en Ca) est montré à la figure 7.12.

Après avoir recueilli le bain se trouvant à l'interface bloc-barre, le dessus de la barre collectrice demeurait recouvert d'une très mince couche de matériel. Les analyses DRX de cette couche ont montré sensiblement les mêmes composés que l'interface bloc-barre, à l'exception de l'alumine  $\alpha$ , qui n'a pas été détectée sur cette couche, laissant davantage la place à l'alumine  $\beta$ .

En résumé, les composés retrouvés à l'interface bloc-barre sont en forte majorité des cristaux  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et du NaF. Dans le cas des tests E2 et E4 seulement, les composés  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  et  $\text{CaF}_2$  étaient aussi présents, en raison de la pénétration rapide du bain à travers la cathode.



Figure 7.12 : Image EDS-MEB provenant du test E4 et montrant un exemple de composés de bain visibles en surface de la barre collectrice

#### *Minces couches en surface de la barre collectrice*

En plus de la présence importante de NaF et surtout de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  observés près de la surface de la barre collectrice de tous les tests, d'autres composés ont été détectés. En effet, dans le cas des tests E1 et E2, une mince couche d'environ 10  $\mu\text{m}$  de matériel était présente à certains endroits sur la surface de la barre collectrice. Cette couche ne semblait pas composée de cristaux et n'était pas répartie de façon homogène, étant parfois complètement absente. Elle comportait principalement l'élément Al, ainsi que, en concentration moins importante, l'élément N et, enfin, en faible concentration, les éléments

O et Na. Un exemple de cette couche est visible à la figure 7.11, entre l'acier et les cristaux hexagonaux de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Bien que la nature de cette couche n'ait pas été formellement confirmée, il pourrait s'agir de AlN ou encore d'aluminium métallique. À titre de rappel, la cellule d'électrolyse était purgée en continu avec de l'azote.

Dans le cas du test E3, une couche aux dimensions similaires était souvent présente, mais elle était plutôt constituée des éléments Na et O, tel que montré à la figure 7.13. Il s'agissait donc probablement de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Pour ce test, la composition du bain était basique et le sodium avait vraisemblablement pu migrer jusqu'à la barre puisque le bain l'avait atteint aussi. La réaction avec l'oxygène peut s'être produite lors du contact de l'échantillon avec l'air ambiant.

Pour les tests E1 et E3, les minces couches parfois présentes en surface de la barre étaient donc de nature différente, composées surtout d'aluminium dans le premier cas et de d'oxyde de sodium dans le second cas. Toutefois, dans la barre collectrice elle-même, les tests E1 et E3 comportaient tout deux des zones contenant les éléments Na et O, tel que l'on peut constater à la figure 7.13 pour le test E3. Ce point sera traité à la section suivante.

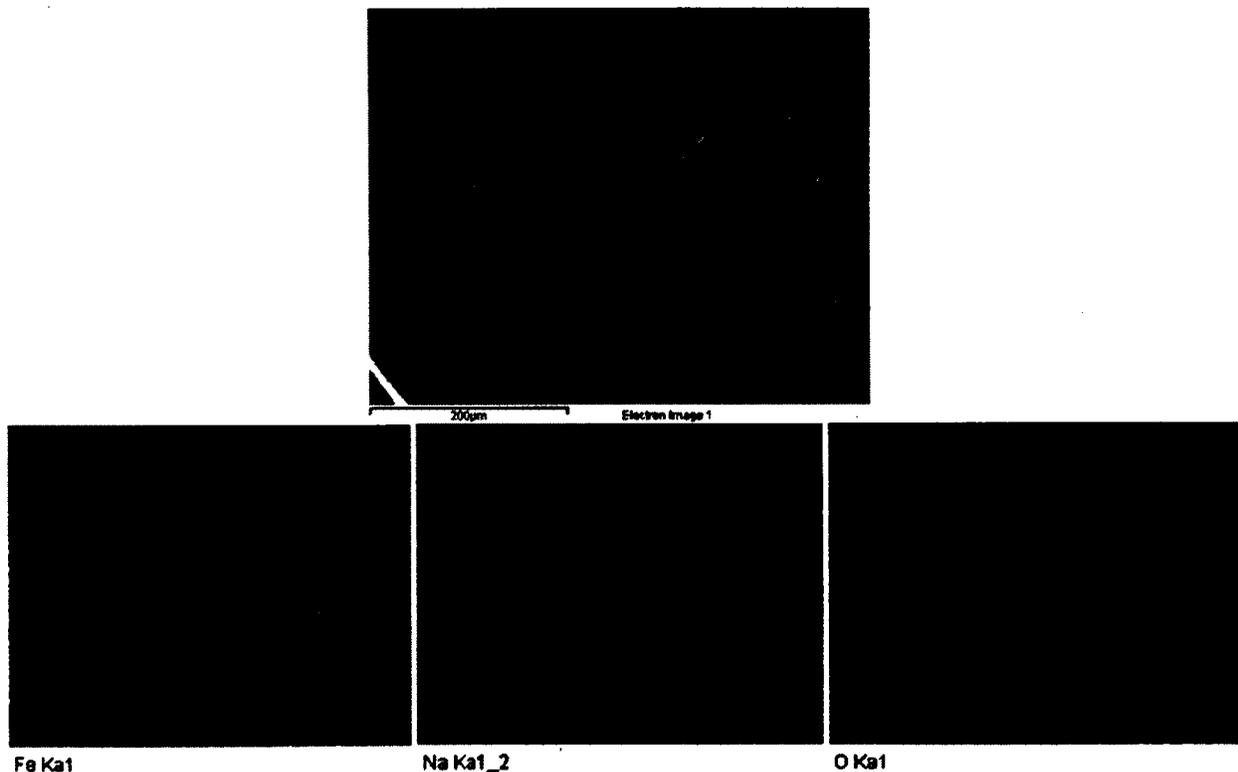


Figure 7.13 : Image EDS-MEB provenant du test E3 et montrant la couche riche en Na et O en surface de la barre collectrice ainsi que la présence de Na dans la barre collectrice

Enfin, dans le cas des tests E2 et E4, tel qu'il sera discuté dans la section suivante, une épaisse couche de Fe-Al était présente en surface de la barre.

#### 7.1.4 Barre collectrice

##### *Dégradation physique de l'acier*

La barre collectrice elle-même a subi des transformations lors des tests, en particulier à proximité de sa surface supérieure. Dans le cas du test E1, une couche d'acier de 20-50  $\mu\text{m}$  était souvent décollée de la barre collectrice; un exemple est montré à la figure 7.14. Un certain décollement similaire était parfois visible pour le test E3 mais dans une moindre mesure. Dans le cas des tests E2 et E4, la surface n'était pas nécessairement décollée mais était poreuse et fragmentée, en raison de sa nature : il s'agissait d'une couche Fe-Al.

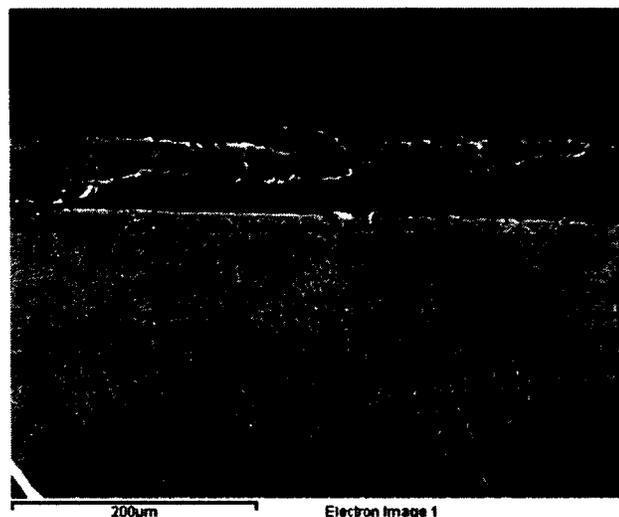


Figure 7.14 : Exemple de couche de fer décollée en surface de la barre collectrice du test E1

##### *Couche Fe-Al*

L'analyse du dessus de la barre par DRX a révélée la simple présence de fer pour les tests E1 et E3, tandis qu'une solution solide Fe-Al a été détectée dans le cas des tests E2 et E4. Cela suggère donc que pour les tests E2 et E4, de l'aluminium métallique se soit déposé en surface de la barre collectrice et se soit incorporé avec le fer.

Les métallographies de la figure 7.15 illustrent bien la couche Fe-Al des tests E2 et E4. Dans les deux cas, l'épaisseur de cette couche était de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  sur la surface supérieure de la barre. Elle était aussi présente sur les côtés de la barre collectrice, mais son épaisseur diminuait graduellement jusqu'à disparaître complètement près du bas de la barre.

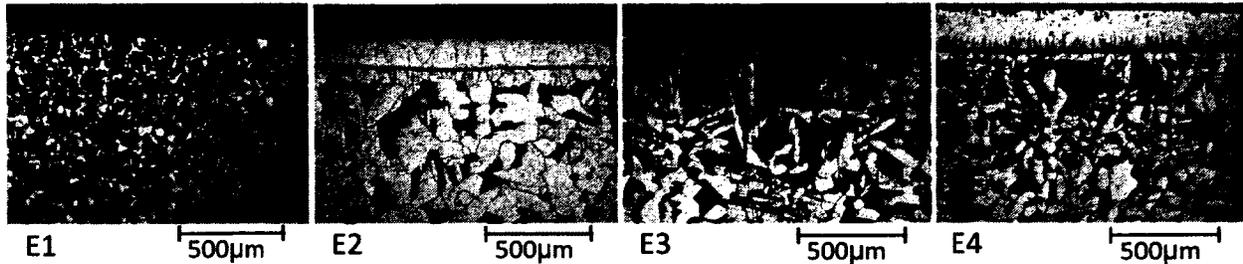


Figure 7.15 : Métallographie de la surface supérieure des barres collectrices des tests E1 à E4 illustrant la couche Fe-Al en surface de la barre des tests E2 et E4

Cette couche Fe-Al, visible plus en détails à la figure 7.16, comportait plusieurs caractéristiques. Tout d'abord, l'analyse EDS-MEB a révélé que l'aluminium n'y était pas distribué de façon homogène mais s'y présentait plutôt sous la forme d'un gradient. En effet, à partir de la surface riche en aluminium, la concentration diminuait graduellement de l'extérieur vers l'intérieur de la barre collectrice. La ligne d'apparence noire se trouvant à environ 200  $\mu\text{m}$  de la surface déterminait exactement le point à partir duquel l'aluminium disparaissait complètement. Aucun carbone n'était détectable dans la couche Fe-Al.

Des formes horizontales s'apparentant à des cristaux étaient présentes dans la couche Fe-Al, près de l'acier. Elles semblaient être en continuité avec les joints de grains de l'acier. La nature de ces formes n'a pu être déterminée et leur composition, analysée par EDS-MEB, n'était pas différente du reste de la couche Fe-Al.



Figure 7.16 : Métallographie de la surface supérieure de la barre collectrice du test E4 montrant la couche Fe-Al

La fin de cette couche Fe-Al était caractérisée par un regroupement de petites particules alignées sur la frontière entre la couche Fe-Al et le reste de l'acier. Ces particules ne présentaient pas de composition particulière; leur nature n'a donc pas pu être confirmée. Ils ne semblaient toutefois pas contenir d'éléments autres que Fe et C en concentration détectable.

De plus, la partie supérieure de cette couche Fe-Al, c'est-à-dire dans les premiers 50 μm près de la surface, semblait contenir des pores. L'analyse EDS-MEB présentée à la figure 7.17. montre qu'il semble s'agir de cristaux de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , puisque les éléments Al, O et Na s'y retrouvent. Étant donné que de tels cristaux étaient présents en surface de la barre, il est possible qu'ils aient pénétré dans la barre par gravité si la surface de celle-ci était liquide.

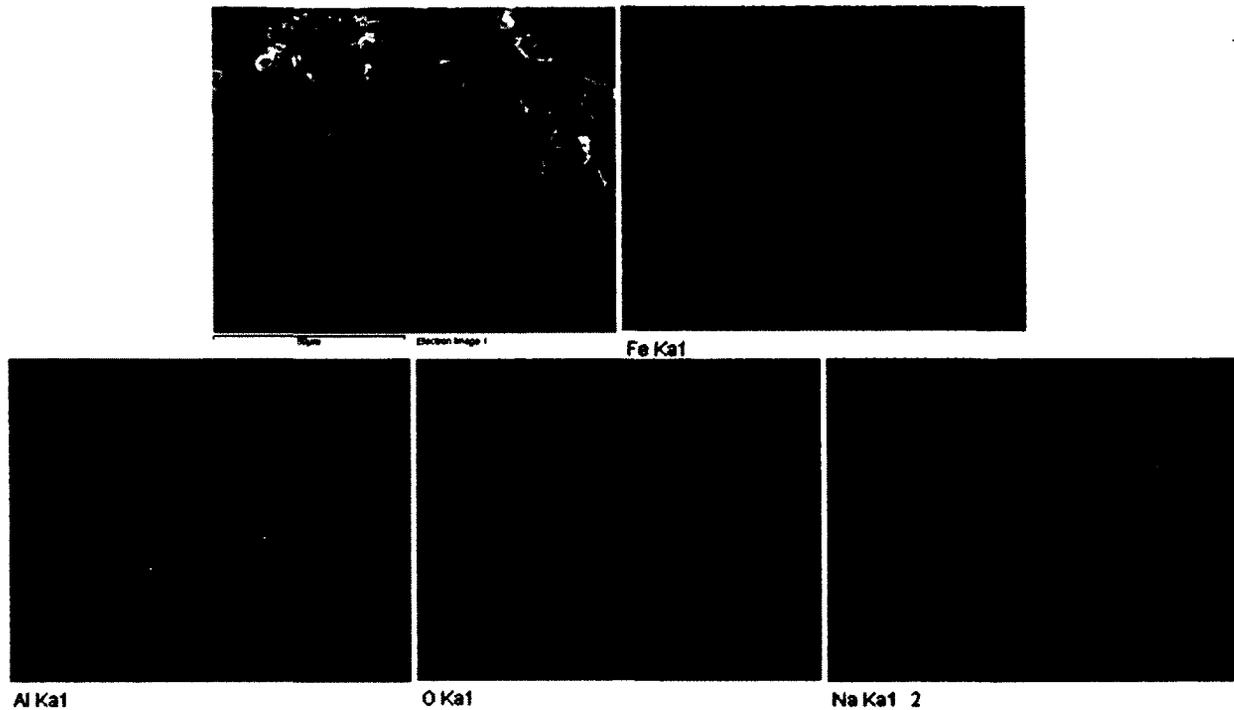


Figure 7.17 : Image (EDS-MEB) de la surface de la barre collectrice du test E4 illustrant la couche Fe-Al et des inclusions Al-O-Na

Pour les tests E1 et E3, aucun aluminium n'a été détecté dans l'acier. Le seul matériel détecté a été mentionné à la section 7.1.3 et il s'agissait d'une très mince couche présente seulement pour le test E1 et contenant principalement les éléments Al et N.

### *Carburation*

En plus des phénomènes déjà discutés, la carburation de la barre collectrice a aussi eu lieu pour chacun des tests. En effet, suite au test, l'acier était beaucoup plus riche en perlite, et donc en carbone, en surface de la barre collectrice. Un exemple de l'acier original ainsi que du centre de la barre du test E4 sont présentés à la figure 7.18 à titre de comparaison avec la figure 7.15. Sur ces métallographies, les grains de perlite apparaissent en gris foncé ou noir, alors que les grains de ferrite sont en gris pâle ou blanc. Il est possible de visualiser l'augmentation et le gradient de carbone formé en surface de la barre suite aux tests. La couche de Fe-Al est exempte de carbone.

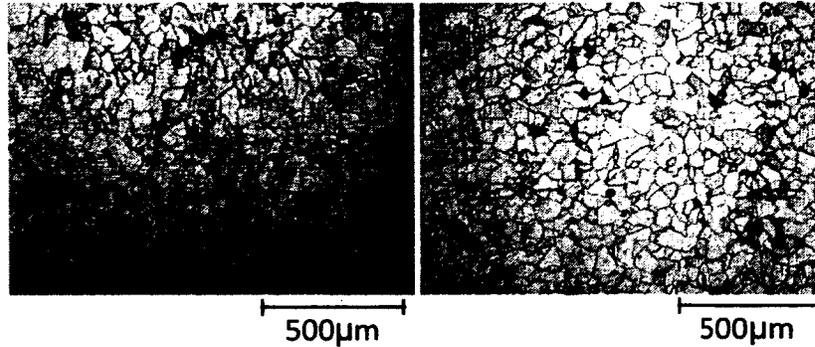


Figure 7.18 : Métallographie de l'acier a) original et b) du centre de la barre collectrice

### *Sodium*

Un phénomène intéressant et observé seulement pour les tests E1 et E3 est la présence de zones contenant du sodium et de l'oxygène au sein même de la barre collectrice, tel que visible à la figure 7.13. En effet, les éléments Na et O y sont détectés ensemble, dans des zones spécifiques. De plus, ce  $\text{Na}_x\text{O}_y$  était présent seulement dans les zones de perlite de l'acier, suggérant que le sodium avait une affinité pour le carbone lors de sa diffusion dans la barre ou lors des changements de phase ayant mené à la configuration observé.

## **7.2 Tests de l'effet du bain sur l'acier**

### **7.2.1 Composition du bain**

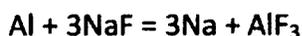
Les compositions initiales et finales du bain, obtenues et présentées selon les mêmes critères que ceux détaillés à la section 7.1.1, sont présentées au tableau 7.3.

Pour les tests B1 et B2, le ratio de cryolite du bain n'a pratiquement pas changé pendant le test, démontrant que les composés sont simplement passés de l'état solide à l'état liquide avant de revenir à l'état solide, sans qu'il n'y ait d'évaporation importante pendant cette période. Des réactions ont tout de même eu lieu; les espèces se sont réorganisées selon l'équilibre chimique prescrit. Par exemple, lors du test B2, le fluorure d'aluminium ( $\text{AlF}_3$ ) initialement présent a entièrement réagit avec le fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ) pour former la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). De plus, de l'alumine  $\beta$  est apparue, en raison des conditions basiques du bain.

Tableau 7.3 : Composition chimique du bain des tests de l'effet du bain sur l'acier

Test #	Bain initial		Bain final			
	B1 et B3	B2 et B4	B1	B2	B3	B4
<b>Composition, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exclut (%mass)</b>						
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	85.3	38.8	52.4	52.2	4.1	70.8
Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	1.1	0.5	37.9	0.0	86.2	0.0
Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	0.0	0.0	9.7	0.0	4.4	0.0
Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Al <sub>7</sub> F <sub>33</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0
NaCaAlF <sub>6</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0
AlF <sub>3</sub>	9.6	4.4	0.0	0.0	1.3	0.0
NaF	0.0	54.5	0.0	45.3	0.0	26.8
CaF <sub>2</sub>	4.0	1.8	0.0	2.5	0.0	2.5
Total (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> exclut)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ratio de cryolite	2.3	7.7	2.2	7.3	1.6	4.9
Excès AlF <sub>3</sub> (%mass.)	10.3	-32.4	12.0	-31.0	25.6	-18.3
<b>Composition en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%mass)</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	6.5	5.2	N/A			
<b>Types de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> détectés</b>						
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+	++	+	+	+
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	+	-	++

Dans le cas des tests B3 et B4, c'est-à-dire en présence d'aluminium métallique, la composition du bain et son ratio de cryolite a beaucoup changé. Dans les deux cas, le bain s'est acidifié, passant d'un excès de AlF<sub>3</sub> de 10.3 à 25.6 %mass. lors du test B3 et de -32.4 à -18.3 %mass. lors du test B4. Ceci peut s'expliquer par la réaction de l'aluminium métallique avec le fluorure de sodium selon l'équilibre suivant :



La perte de poids de la bille d'aluminium mesurée avant et après les tests B3 et B4 est de 6.9 g et 4.6 g, respectivement. La solubilité de l'aluminium varie avec le ratio de cryolite; selon le graphique présenté à la section 2.5, elle aurait été, pour le ratio de cryolite final (et à 995 °C), de l'ordre de 5 g Al / g bain pour le test B3 et de 0.5 g Al / g bain pour le test B4. Il

est donc probable qu'une partie de la perte d'aluminium de la bille se trouvait répartie dans le bain, en particulier pour le test B3. De plus, pour ce même test B3, une certaine quantité d'aluminium, estimée à 1 g Al, se trouvait en surface des blocs d'acier. La perte d'aluminium de la bille ne reflète donc pas nécessairement l'avancement de la réaction présentée ci-haut.

Enfin, la perte de poids totale, c'est-à-dire pour l'ensemble du creuset et de son contenu, a été plus particulièrement prononcée pour le test B4 (20 g) que pour les autres tests (10 g en moyenne). Ceci confirmerait une consommation plus élevée d'aluminium métallique, dont le sodium généré se serait en bonne partie échappé sous forme gazeuse.

#### *Autres observations*

Une autre observation pertinente est que suite aux tests B1 et B2, le bain n'était pas lié au creuset et s'en détachait très facilement. Par contre, dans les tests B3 et B4, le bain était collé aux parois du creuset. La présence d'aluminium et de sodium ont donc un effet important sur le lien bain-graphite.

De plus, suite au test d'une durée de 24h, des cristaux jaunes étaient visibles à certains endroits autour du montage, dans les zones où les vapeurs du test pouvaient s'échapper et entrer en contact avec l'air. L'analyse de ces cristaux, dont un exemple est visible à la figure 7.19 par EDS-MEB et DRX ont révélé la présence, en majorité, de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . L'origine de ces cristaux est discutée à la section 8.

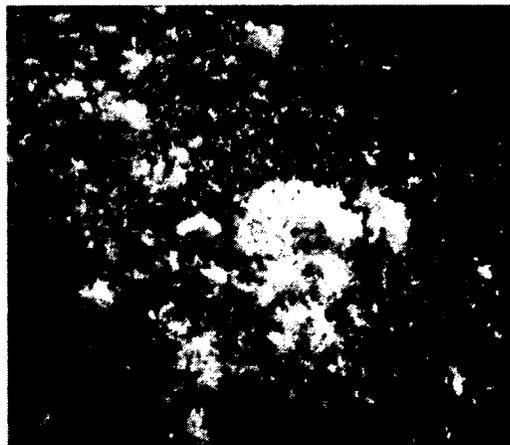


Figure 7.19 : Cristaux trouvés autour du montage suite aux tests de l'effet du bain sur l'acier

### 7.2.2 Interface bain – acier

#### *Couleur du bain en surface*

Suite aux tests et à la solidification des composés, la couche de bain directement en contact avec le bloc d'acier était d'apparence différente selon chacun des tests. Pour le test B1, le bain avait une teinte brun orangé, suggérant la présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dans le cas du test B2, le bain était beaucoup plus blanc, comportant à peine une légère teinte brunâtre. Enfin, les bains en surface des blocs d'acier des tests B3 et B4 étaient similaires, tous deux étant constitués de picots gris et blanc.

#### *Composés du bain en surface*

Les analyses EDS-MEB de cette surface de bain qui était en contact avec les blocs d'acier ont révélé différentes structures. Dans le cas du test B1, la présence de minces feuilles contenant les éléments Fe et O a confirmé que des couches de fer oxydé s'étaient probablement décollées de la surface du bloc d'acier. Un exemple est montré à la figure 7.20.



Figure 7.20 : Image, en électrons rétrodiffusés, montrant des minces feuilles d'oxyde de fer (zones pâles) sur la surface du bain du test B1

Pour le test B2, l'analyse n'a pas permis de détecter de particules de Fe-O, mais l'élément Fe était bel et bien détecté dans l'ensemble de la surface de bain. La surface de bain des tests B3 et B4 ne comportait pas de fer.

À la figure 7.21, une vue en transversal de la surface du bloc d'acier du test B3 permet d'observer la présence de cristaux d'alumine directement sur le bloc. Il est possible d'y distinguer la couche Fe-Al, dont il sera question à la section suivante, qui contient des pores dans sa partie supérieure.



Figure 7.21 : Image MEB en transversal de la surface du bloc d'acier du test B3

### 7.2.3 Blocs d'acier

#### *Couches en surface des blocs d'acier*

Les blocs d'acier ont subi certaines transformations, en particulier à leur surface. La surface du bloc d'acier du test B1, visible à la figure 7.22 a), était différente des autres par sa forme en courbes et vallons, possiblement créés par une corrosion par le bain. Elle comportait aussi une très mince couche oxydée d'environ 2  $\mu\text{m}$ , vraisemblablement de la rouille. Dans le cas du test B2, présentée à la figure 7.22 b), la surface était plus plane mais comportait une couche de fer oxydé d'environ 10  $\mu\text{m}$ .

Au niveau de la surface des blocs d'acier, les tests B3 et B4, c'est-à-dire en présence d'aluminium métallique, différaient beaucoup des tests B1 et B2. En effet, le bloc d'acier du test B3 comportait une couche Fe-Al d'environ 400  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne le bloc d'acier du test B4, il avait en sa surface une mince couche d'environ 10  $\mu\text{m}$  contenant les éléments Al et

N. Cet aluminium contenait aussi, en plus faible concentration, les éléments O et Na, mais était exempt de fer. Cette couche était donc pratiquement identique à celle retrouvée à certains endroits sur la barre collectrice des tests d'électrolyse E1 et E2.

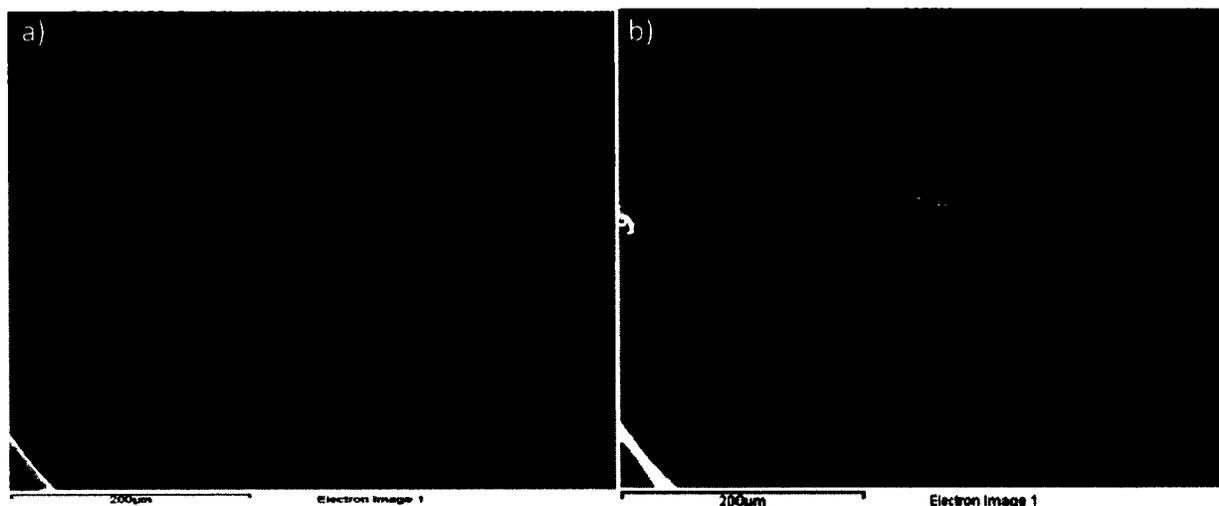


Figure 7.22 : Images (MEB) de la surface du bloc d'acier des tests a) B1 et b) B2

Les métallographies prises pour chacun des tests sont présentées aux figures 7.23 et 7.24. Il est à noter que les minces couches en surface des blocs d'acier des tests B1, B2 et B4 ne sont malheureusement pas visibles sur ces figures. En effet, la surface étant arrondie par le polissage, le focus ne pouvait être effectué correctement sur ces petites zones.

La figure 7.26 permet de mieux visualiser la couche Fe-Al du bloc d'acier test B3. Cette couche, très similaire à celles obtenues lors des tests d'électrolyse avec cathode graphitisée, comportait les mêmes caractéristiques. Elle contenait des pores dans sa partie extérieure (près de la surface) et ces pores semblaient contenir des cristaux d'alumine. Des structures cristallines non identifiées étaient présentes dans la couche, représentant probablement différentes phases Fe-Al présentes.

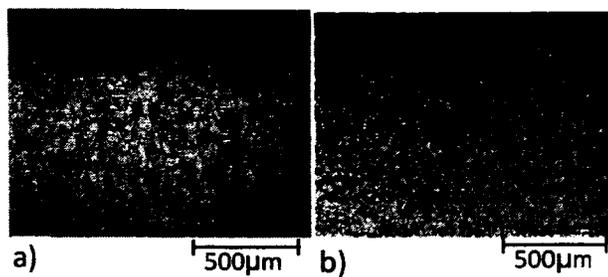


Figure 7.23 : Métallographie de l'acier initial a) vierge et b) carburé des tests B1 à B4

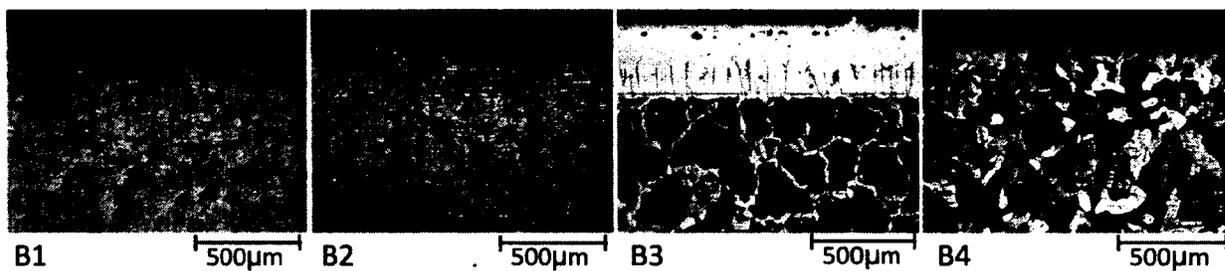


Figure 7.24 : Surface des blocs d'acier initialement vierges des tests B1 à B4

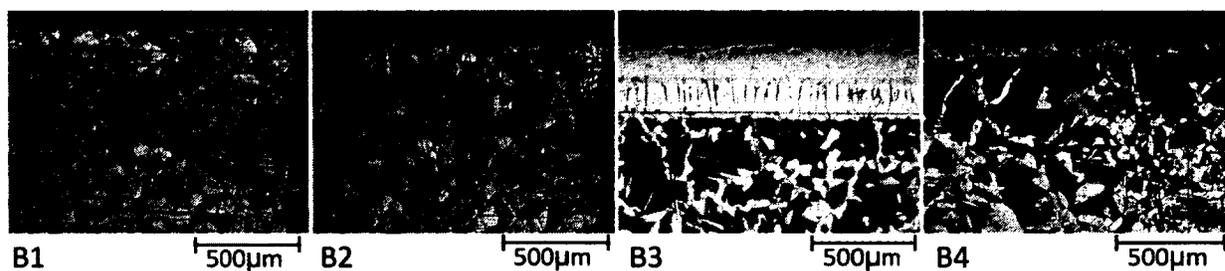


Figure 7.25 : Surface des blocs d'acier initialement carburés des tests B1 à B4

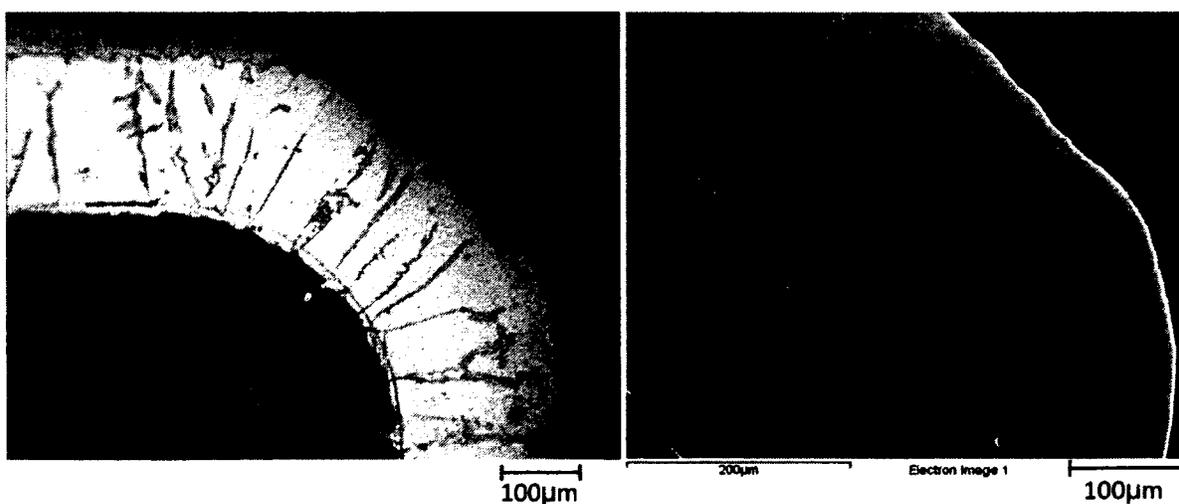


Figure 7.26 : Métallographie et image MEB mettant en évidence la couche Fe-Al en surface (coin) du bloc d'acier du test B3

À la frontière entre la couche Fe-Al et l'acier se trouvaient toujours de petites particules, tel que montré à la figure 7.27. Leur nature n'a pas pu être déterminée; aucun élément autre que Fe, Al et C n'a été détecté dans cette zone.

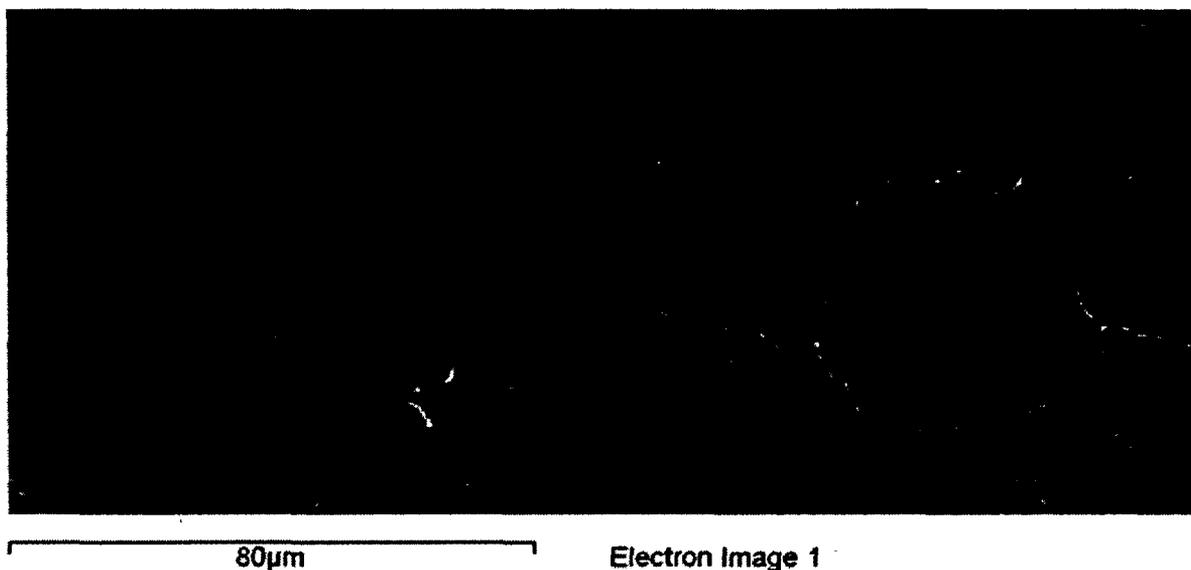


Figure 7.27 : Image MEB montrant la frontière entre la couche Fe-Al et l'acier du test B3

### *Carburation*

Une carburation semble avoir eu lieu en surface des blocs d'acier des tests B3 et B4, tel que visible par les grains foncés de perlite à la figure 7.24 c) et d). Cette carburation était présente sur tous les côtés du bloc d'acier, bien que la plupart d'entre eux n'était pas directement en contact avec du carbone. De plus, le bain initial ne contenait pas de carbone. Il semble donc que la présence d'aluminium métallique (et donc de sodium) dans le bain ait engendré le transport de carbone du creuset dans le bain et du bain dans l'acier.

## CHAPITRE 8

### DISCUSSION

Il est très intéressant de constater que les phénomènes observés sur des autopsies de cellules industrielles ont pu être aussi observés sur les bancs d'essais. En effet, la diffusion de carbone dans la barre, le développement d'une couche Fe-Al en surface de la barre et l'apparition de matériaux de bain comportant majoritairement du NaF et du  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface bloc-barre ont tous été constatés, dans certains cas simultanément, dans les tests présentés. Le montage utilisé permet donc de reproduire et d'étudier ces phénomènes, et éventuellement de tester des solutions à la dégradation qu'ils engendrent.

Tout d'abord, les tests effectués révèlent que l'interface bloc-barre peut se transformer selon différents phénomènes physico-chimiques en fonction des conditions qui l'entourent. Ce n'est donc pas seulement l'intensité de la transformation qui peut varier, mais aussi sa nature. En effet, autant pour les tests d'électrolyse que pour les tests de l'effet du bain sur l'acier, plusieurs phénomènes ont été observés, et certains se sont produits sur plus d'un test. Un résumé des couches et composés retrouvés en surface de la barre collectrice est présenté au tableau 8.1.

Ainsi, même sans la présence d'aluminium métallique (et par le fait même de sodium métallique, généré par la réaction de l'aluminium avec le fluorure de sodium), une certaine dégradation de la barre a lieu. En effet, pour les deux compositions de bain testées, une couche de fer oxydée était présente en surface de l'acier, parfois partiellement décollée. Bien que cette couche fût plus épaisse dans le cas du test B2, la rugosité de la surface de l'acier du test B1 ainsi que la quantité de fer oxydé trouvé du côté bain de l'interface acier-bain indiquent une dégradation plus importante de la surface de l'acier pour cette composition de bain acide.

En présence d'activité métallique Al et Na, d'autres types de couches sont apparues. Pour le ratio de bain le plus basique en surface de l'acier (> 6.0, test E3), une couche de Na<sub>2</sub>O a été

observée, suggérant que du Na était présent en concentration importante en surface de la barre. De plus, aux deux ratios de bain les plus basiques (> 6.0, test E3; > 4.0, test E1), du  $\text{Na}_2\text{O}$  a été observé dans la barre collectrice, plus particulièrement dans les zones de perlite. Cela suggère que du sodium aurait diffusé dans la barre, et que pendant cette diffusion ou au refroidissement de l'acier, le sodium soit rattaché aux zones contenant du carbone.

Tableau 8.1 : Résumé des composés observés à la surface de l'acier

Test	Durée du test (h)	Ratio de cryolite du bain solidifié en surface de l'acier	Présence de Al et/ou Na dans le bain liquide en surface de l'acier	Mince couche sur la surface de l'acier (surface supérieure pour les tests E1 à E4)			Couche Fe-Al en surface de l'acier (surface supérieure pour les tests E1 à E4)		Autres éléments dans l'acier
				Présence d'une couche	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Principaux éléments (et autres)	Présence de la couche	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	
E1	12	> 4.0	✓ (électrolyse)	✓ (parfois)	10	Al, N (O, Na)	x	x	C, Na
E2	9	2.5	✓ (électrolyse)	✓ (parfois)	10	Al, N (O, Na)	✓ (partout)	200	C
E3	12	> 6.0	✓ (électrolyse)	✓ (souvent)	10	Na, O	x	x	C, Na
E4	9	3.6	✓ (électrolyse)	x	x	x	✓ (partout)	200	C
B1	24	2.2	x	✓ (partout)	2	Fe, O	x	x	x
B2	24	7.3	x	✓ (partout)	10	Fe, O	x	x	x
B3	24	1.6	✓ (bille Al)	x	x	x	✓ (partout)	400	C
B4	24	4.9	✓ (bille Al)	✓ (partout)	10	Al, N (O, Na)	x	x	C

D'ailleurs, il est intéressant de constater que malgré l'absence de carbone dans le bain, du carbone a diffusé dans l'acier des tests B3 et B4, alors que ce ne fût pas le cas pour les tests B1 et B2. Il semble donc que l'aluminium et/ou le sodium métallique ait joué un rôle dans le transport du carbone du creuset vers l'acier, par le biais de la dissolution de carbone dans le bain. Ceci serait sans doute lié au fait que le bain solidifié des tests B3 et B4 était solidement collé au creuset de carbone alors que le bain solidifié des tests B1 et B2 ne mouillait

carrément pas le creuset de carbone, en étant même très bien séparé par une interface lisse et bien définie.

Pour différents ratios de bain ni extrêmement acide et ni extrêmement basique en surface de la barre (4.9, test B4 ; > 4.0, test E1; 2.5, test E2), une couche contenant surtout les éléments Al et N, mais aussi les éléments O et Na, a été observée. Elle était plus présente pour le test B4, probablement en raison du fait que l'ensemble du morceau d'acier était en contact avec le bain et ce pour toute la durée du test. La raison pour laquelle une telle couche n'a pas été observée sur l'acier du test E4 n'est pas déterminée; peut-être qu'elle était présente à certains endroits mais qu'elle n'a tout simplement pas été aperçue. Cette couche pourrait en réalité être du AlN, qui a, dans la littérature, été mentionné seulement une fois au niveau des composés pouvant être retrouvés à l'interface bloc-barre [Hiltmann *et al.*, 1996].

Enfin, pour les trois ratios de bain les plus acides (3.6, test E4; 2.5, test E2; 1.6; test B3), une importante couche Fe-Al a été observée, démontrant la diffusion d'aluminium métallique dans l'acier pour ces tests. Un gradient de concentration en aluminium était présent dans tous les cas. L'apparition de cette couche pour des bains plus acides peut s'expliquer par l'équilibre entre l'espèce Al et Na, favorisant Al à des ratios de bain plus faibles. Puisqu'une telle couche n'a pas été observée pour le test B4, le ratio de cryolite à partir duquel elle peut se former se situe probablement entre 3.6 et 4.9. Toutefois, il est clair que la quantité de bain électrolytique ayant percolé jusqu'à l'interface bloc-barre a aussi joué un rôle important dans l'apparition de cette couche pour les tests E1 à E4. La faible quantité de bain à cette interface pour les tests E1 et E3 a pu inhiber la formation de la couche. Aussi, bien qu'elle fût plus épaisse au test B3 qu'aux tests E2 et E4, la couche Fe-Al était d'apparence très similaire au niveau des différentes structures cristallines qu'elle semblait comporter. Pour le test B3, la présence de la couche d'aluminium sur toute la surface du cube d'acier démontre que l'aluminium et/ou sodium métallique étaient bien distribués dans le bain liquide.

Les principaux composés de bain retrouvés à l'interface bloc-barre sont  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NaF; ceci confirme les données disponibles dans la littérature. Un seul auteur avait mentionné la possibilité de retrouver le composé AlN, ce qui semble avoir été le cas dans certains des tests présentés ici. La couche Na<sub>2</sub>O et la présence de Na dans la barre dans les zones de perlite

n'avait pas été mentionnée auparavant. Seul un auteur avait détecté du Na près de la barre [Brisson, 2005].

En ce qui concerne le  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sa présence en quantité importante au contact bloc-barre est intrigante, car elle semble être en concentration plus élevée que ce que suggère la solubilité de l'alumine dans la cryolite, qui est de l'ordre de 10 %m., même pour des bains très basiques (riches en NaF) [Zhang, 2003]. Les plaquettes hexagonales montrées à la figure 7.11 semblent aussi indiquer que cet alumine n'était pas qu'une simple fraction dissoute du bain infiltré dans la cathode, mais bien un composé majeur ayant diffusé jusqu'à cet endroit. De plus, ces plaquettes hexagonales de  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été observées à maintes reprises lors des différents tests : au contact bloc-barre de tous les tests d'électrolyse, sur le creuset d'Inconel de pratiquement tous les tests (un exemple est montré à la figure 7.19) et dans les pores de la cathode du test de la section 3. Dans le test décrit à la section 3, les cristaux observés et supposés comme étant du  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  étaient carrément seuls dans certains pores, en absence de bain à proximité. Ces différentes observations suggèrent donc un transport par gaz ou vapeur, mais le mécanisme exact reste indéterminé. En effet, la tension de vapeur de l'alumine demeure faible à ces températures, et la principale espèce gazeuse dégagée de mélanges NaF- $\text{AlF}_3$  et NaF- $\text{AlF}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est le  $\text{NaAlF}_4$  [Thonstad, 2001]. Une investigation plus approfondie de la phase vapeur au-dessus de mélanges NaF- $\text{AlF}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al serait nécessaire pour déterminer le mécanisme à l'origine de ces cristaux, qui pourrait avoir une influence sur les réactions chimiques à l'interface bloc-barre. Dans le cas des cristaux apparus sur le montage en Inconel, immédiatement à l'extérieur de la zone sous atmosphère inerte, une réaction avec l'oxygène ou l'eau de l'air est très probable.

Au niveau de la composition du bain et de sa vitesse de pénétration dans la cathode, les tests E1 et E3 semblent être plus près des conditions industrielles. La pénétration très rapide du bain dans la cathode des tests E2 et E4 semble anormale. Elle a tout de même permis de voir l'effet d'une plus grande quantité de bain à l'interface bloc-barre. Pour cette raison, il aurait été intéressant de prolonger la durée des tests E1 et E3 afin de déterminer si une couche Fe-Al aurait fini par se former.

Le fait que le bain emplisse la porosité déjà disponible n'est pas problématique en soi, étant donné que cela ne créera pas de résistance électrique supplémentaire. En effet, si le bain dans la cathode et à l'interface bloc barre n'occupe que l'espace déjà libre, la résistance électrique ne devrait pas être affectée. Toutefois, si ce bain dissout le carbone ou l'acier ou s'il engendre des réactions qui modifient leurs propriétés, le résultat sur la résistance électrique sera important. Par exemple, la colle de carbone a semblé peu résistante au bain, permettant l'atteinte de la barre par les composés de bain pour tous les tests. Le remplacement de la colle de carbone par du bain a donc pu, en soit, dégrader la qualité du contact. De plus, la génération d'une couche Fe-Al dont une partie serait liquide (aux conditions d'opération) et qui permettrait, selon les observations présentées, l'incrustation de cristaux d'alumine solide, aura aussi un effet négatif sur la conductivité électrique du contact bloc-barre.

C'est probablement la raison pour laquelle certains suggèrent de placer une interface de carbone qui serait résistante au bain, par exemple du graphite expansé [Hiltmann *et al.*, 2010].

La diffusion du carbone dans la barre collectrice n'affecte pas en principe la résistivité de la barre, mais elle pourrait diminuer la pression de contact par le simple fait qu'une portion des atomes présents à l'interface se retrouve dans la barre. Tel que Stagg l'indique [Stagg, 1981], la diffusion de carbone dans la barre collectrice n'augmente pas le volume de celle-ci. Donc, si des atomes de carbone quittent l'interface bloc-barre et s'insèrent dans le réseau cristallin du fer, la perte de ces atomes à l'interface bloc-barre n'est pas compensée par une augmentation du volume de la barre, engendrant une diminution de la pression de contact. Autrement dit, cela reviendrait à une augmentation de la masse volumique de la barre collectrice, au détriment de la masse présente à l'interface bloc-barre.

Physiquement, des couches de métal décollées de la barre collectrice nuisent probablement à la conductivité électrique du contact. Toutefois, aux conditions d'opération, la pression de contact peut permettre jusqu'à un certain point de limiter cette dégradation.

La forme du front de pénétration du bain du test E3 demeure une énigme. Il n'a pas été déterminé si le bain avait peu pénétré dans la zone autour de la barre ou s'il avait pénétré puis réagit et/ou été transformé.

La pénétration de bain plus importante avec la composition de bain basique pourrait s'expliquer par la génération plus importante de sodium. Tel que discuté à la section 2.4, ce sodium, au contact de la cathode, aura tendance à former du NaCN, permettant ensuite au bain d'y percoler.

## CHAPITRE 9

### CONCLUSION

Les difficultés que pose l'étude d'un système aussi complexe que celui de l'électrolyse de l'aluminium, régulé par d'inextricables phénomènes électro-physico-chimiques, sont nombreuses. De surcroît, les fortes températures d'opération et la nature ultra-corrosive des sels fondus utilisés gênent les observations et analyses qui doivent majoritairement se rabattre à des constats indirects. Les coûts et les délais de ce type de recherche s'en voient aussi augmentés. Toute cette complexité fait en sorte que même après plusieurs décennies, de nombreuses améliorations restent à faire pour optimiser le procédé Hall-Héroult moderne. C'est ainsi que des partenariats entre les universités et les industries, tel que celui ayant mené à ce projet, prennent leur sens.

La cellule d'électrolyse à petite échelle développée et utilisée dans le cadre de ce projet a d'abord permis de reproduire les phénomènes observés sur des cellules industrielles, en particulier la carburation de la barre, la formation d'une couche Fe-Al et la présence de composés de bain alcalin (surtout NaF et  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à l'interface bloc-barre. Cette transposition de ce qui se produit des cellules industrielles à des cellules beaucoup plus petites, dont les gradients de températures et de composition chimique, les effets hydro-électro-magnétique et les stress mécaniques sont différents, était cruciale pour espérer étudier l'effet des paramètres opératoires sur ces fameux phénomènes.

La cellule a donc permis non seulement de reproduire mais surtout de constater les conditions pouvant mener à ces différents phénomènes. Tout d'abord, la pénétration du bain dans la cathode a eu une influence directe sur les phénomènes au contact bloc-barre, y apportant les composés susceptibles de réagir avec l'acier. Ensuite, tel qu'observé par le biais des tests de l'effet du bain cryolitique sur l'acier, la composition du bain électrolytique en surface de l'acier a un effet certain sur les réactions et autres phénomènes qui s'y produisent ensuite. Une composition de bain acide en surface de l'acier était nécessaire pour former une

couche Fe-Al. D'autres couches de matériel, beaucoup plus minces, ont aussi été observées sur l'acier : des couches postulées comme étant du AlN pour un ratio de cryolite entre 2.5 et 4.9 et des couches de Na<sub>2</sub>O pour un bain très basique (ratio de cryolite > 6.0).

D'autres observations pertinentes ont été relevées, par exemple le décollement de couches d'acier en surface de la barre collectrice, qui pourrait avoir un effet sur la qualité du contact bloc-barre. La présence d'alumine dans la couche Fe-Al est aussi probablement néfaste pour le contact électrique, l'alumine ayant une très grande résistance au passage du courant. De plus, une interaction entre le sodium et le carbone par rapport à la carburation de la barre collectrice semble exister.

Ce projet a aussi permis le développement d'une nouvelle méthode pour l'étude des cathodes de cellules d'électrolyse Hall-Héroult ainsi que des phénomènes qui s'y produisent, en particulier la pénétration du bain. Cette méthode pourrait faciliter et accélérer la caractérisation de ces matériaux en plus de mener à des avancements dans leur développement. Par exemple, la présence, dans des pores de la cathode qui étaient autrement vides, de cristaux postulés comme étant du  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est une observation qui n'avait pas été relevée dans la littérature, à la connaissance de l'auteur.

En terminant, des tests qui combindraient le type d'observations présentées à des mesures de résistance du contact bloc-barre permettraient d'établir des liens directs entre ces phénomènes et la dégradation du contact bloc-barre. En effet, bien que les phénomènes présentés puissent mener à une dégradation du contact-bloc barre, leur effet réel en conditions d'électrolyse reste à déterminer. Des études s'échelonnant sur de plus longues périodes pourraient aussi devenir nécessaires, étant donné que les cellules industrielles opèrent pendant plusieurs années.

# ANNEXE A

## MICROTOMOGRAPHIE

### A.1 Publication au COM2011

#### X-RAY MICROTOMOGRAPHY ANALYSIS OF ALUMINUM ELECTROLYSIS CATHODES

\*Martin Lebeuf<sup>1</sup>, Marc-André Coulombe<sup>1</sup>, Bénédicte Allard<sup>2</sup>, Gervais Soucy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Département de génie chimique (REGAL)  
Université de Sherbrooke, 2500 boul. Université  
Sherbrooke, Qc, J1K2R1, Canada.*

*\*(Corresponding author: [martin.lebeuf@usherbrooke.ca](mailto:martin.lebeuf@usherbrooke.ca))*

<sup>2</sup>*Carbone Savoie  
30 rue Louis Jovet BP 16  
69631 Vénissieux Cedex, France*

#### ABSTRACT

The phenomena occurring in the cathode and at the cathode surface of aluminum electrolysis cells are very important in regards to cathode voltage drop and cathode wear. In the current study, laboratory-scale aluminum electrolysis cell cathodes were analyzed by X-ray microtomography. This technique allows an excellent visualization of the distribution of different substances, if their respective X-ray attenuation coefficients are different enough. In the current case, the important difference in the mean atomic number between cryolitic bath and graphitic carbon results in good contrasts. The volumetric bath penetration profile, porosity and impurities distribution in the cathode were thus obtained. Furthermore, metallic impurities and bath heterogeneities were observed at the cathode surface. Observations were also made with Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS).

#### INTRODUCTION

Carbon cathodes of aluminum electrolysis cells are advanced materials which have been the subject of research and development for decades. Their electrical properties, dependent on raw materials quality, binder and filler types and proportions, degree of graphitization, as well as transformations occurring during cell life, have an influence on the cathode voltage drop, usually desired to be maintained as low as possible for obvious economical reasons [1]. Their porosity structure and volume is also crucial, being related to bath penetration,  $Al_4C_3$  formation and wear rate [2-4]. The percolating bath, which eventually reaches and causes undesired chemical transformations to the collector bar and refractories, is in itself an important aspect of the cathode in operation [5,6]. Furthermore, phenomena at the carbon/bath and carbon/metal interfaces have an impact on cathode voltage drop and wear rate [7-9].

The current work aims at studying the above-mentioned aspects of aluminum electrolysis cathodes by X-ray microtomography analysis. This technique benefits from the difference in X-ray absorption coefficient of different substances, which depends, for a given X-ray photon energy, on the atomic number and the number of atoms per unit volume of the substance [10]. Used and virgin carbon cathode samples, which can contain carbonaceous materials, air (porosity), solidified cryolitic bath and metal are thus expected to result in images

with good contrasts. One can then obtain information, on a volumetric scale, on the bath penetration profile and density variations, the porosity distribution, the presence and concentration of metallic impurities and the phenomena in the solidified cryolitic bath itself.

The study of porous structures and flow through porous media by X-ray microtomography is still under development, as can be seen from numerous recent published works on the subject [11-14]. Furthermore, studies focusing on the methods to segregate phases for materials containing only two phases (mostly pores versus solid) are still being performed [12]. Considering that the material studied here contains several phases, it needs to be understood that the current investigation, especially in terms of image processing, is a preliminary work. To obtain detailed and precise morphological data on the different phases, more advanced image processing steps would be required. Still, interesting information was obtained in the current study, many of it without applying any treatment on the reconstructed cross-section images.

## EXPERIMENTAL

An electrolysis experiment was performed in a laboratory scale cell with dimensions and methodology described elsewhere [15]. The cathode material used was graphitic type, the cryolite ratio of the bath was 2.5, the cell was under  $N_2$  atmosphere, the cathodic current density was  $0.8 \text{ A/cm}^2$  and the electrolysis time was 8 h. Following the experiment, the cylindrical graphitic crucible was cooled and then cut to obtain a cathode sample in the middle of the cathodic surface, as shown in Figure 1a. The rectangular sample had  $100 \text{ mm}^2$  horizontal area (length 14 mm, width 7 mm) and height 35 mm, the latter including a 7 mm layer of solidified cryolitic bath (part of this solidified bath was involuntarily chipped off during sample preparation). This sample is referred to as Sample 1.

From a block of the same graphitic cathode material used to perform the electrolysis experiment, another sample was taken. This second sample of 'virgin' graphitic material had  $105 \text{ mm}^2$  horizontal area (length 15 mm, width 7 mm) and height 38 mm. This sample is referred to as Sample 2.

The X-ray microtomography scans were performed using a Skyscan 1172 scanner operating at 50 kV,  $200 \mu\text{A}$  with a 0.5 mm Al filter. Those parameters resulted in good contrasts between the graphitic cathode material and the solidified bath, as can be seen from Figure 1b. The camera resolution was 2000 by 1048 pixels, resulting in an image pixel size of  $9.10 \mu\text{m}$  and  $9.97 \mu\text{m}$  for Samples 1 and 2, respectively. Thus, voxel sizes were  $9.10 \mu\text{m} \times 9.10 \mu\text{m} \times 9.10 \mu\text{m}$  for Sample 1 and  $9.97 \mu\text{m} \times 9.97 \mu\text{m} \times 9.97 \mu\text{m}$  for Sample 2. The exposure time was 590 ms, the rotation step was 0.4 degree and each frame was scanned 10 times for averaging, resulting in a scanning time of about 50 min. Since 5 separate scans were necessary to analyze the samples over their entire height, the total scanning time for each sample was about 4 h.

A compromise had to be taken between sample size and image resolution. Although a nominal resolution (voxel size) of down to  $1 \mu\text{m}^3$  can be achieved with a small sample size (max diameter  $\leq 4 \text{ mm}$ ) and with the highest camera resolution, acquisition and reconstruction times become cumbersome. Furthermore, to obtain a more representative view of the cathode, a sample with larger size was desired. The acquisition parameters mentioned earlier were chosen for those reasons. The drawback is that some small features are missed out and/or cause partial volume effect, as discussed later.

Image reconstruction was performed using the Skyscan software NRecon. The minimum and maximum values of the dynamic range for converting real numbers into integers were set at 0.00 and 0.018. Built-in functions for noise reductions were used; more precisely, a ring artifact correction value of 6 and a beam-hardening correction value of 40%. Image processing was performed using the Skyscan software CTan; the details are provided below.

## RESULTS AND DISCUSSION

Prior to complete X-ray scan and reconstruction of Sample 1, preliminary observations could be made directly with the one angle X-ray image presented in Figure 1b (a height scale was added with the 0 set at the carbon/bath interface). The solidified bath can be distinguished by its dark shade present in the partly chipped-off

layer on the surface as well as in the graphitic matrix, where the bath penetration front can be estimated at about 18 mm from the surface. Some even denser phases are also distinguishable, among which a large impurity on the left part of the image between 5 and 10 mm from the surface.

With the 10-scan averaging performed at each 0.4 degree step, the reconstructed cross-section images obtained were of good quality (Figure 1c) with very few noticeable artifacts. Therefore, for visual analysis of the different phases (i.e. general observations and distance evaluations), no further treatment was performed on the images. On the other hand, in order to establish (or rather estimate) the phases volumetric concentration profiles in the vertical direction, some refining was necessary.

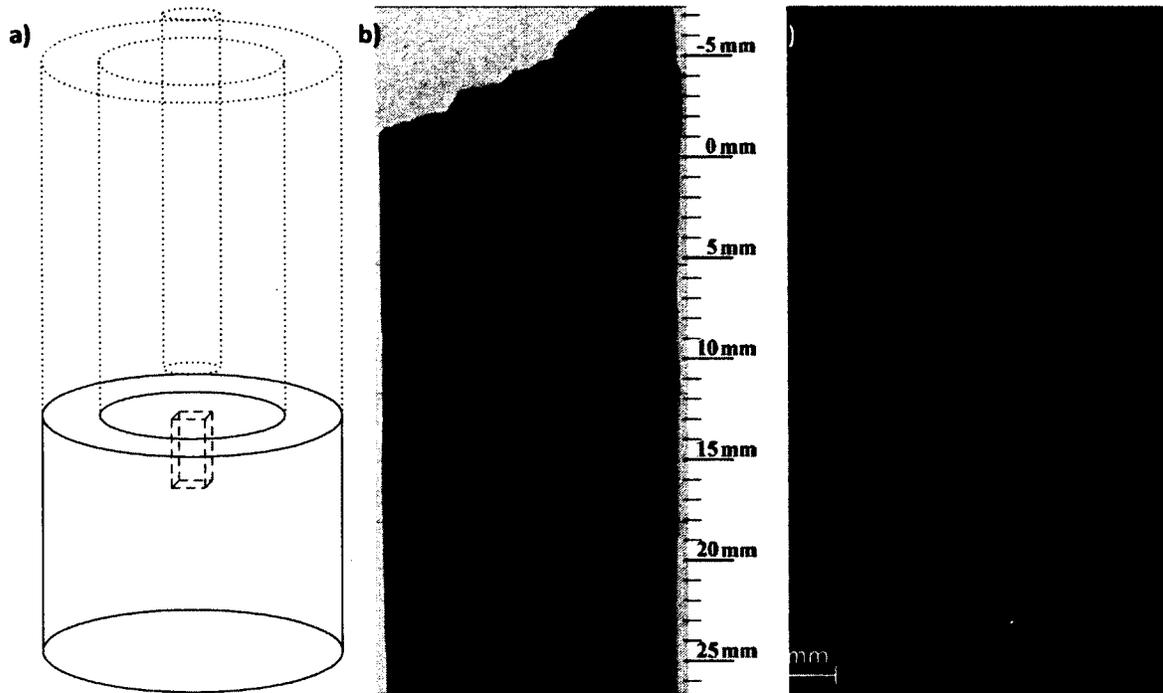


Figure 28 – Sample 1 a) position in the carbon cathode, b) one-angle X-ray view and c) part of a reconstructed cross-section image located in the bath-impregnated zone.

### Segmentation of phases

From the reconstructed data, which consisted of a few thousand cross-section images, a region from a cross-section image located in a bath-impregnated zone of Sample 1 is presented in Figure 2a. It contains all five identified phases of the sample, in the order of increasing grey-level intensity: 'porosity', 'graphite', 'bath', 'bath crystals' and 'heavy metal'. The first three phases, namely the 'porosity' phase (black), the 'graphite' phase (dark grey) as well as the 'bath' phase (grey), make up most of the image and are easily distinguishable. As for the 'bath crystals' phase (bright grey), it is present in smaller amounts but can be seen in the top right part of the image. Finally, a few spots near the center of the image are attributed to the 'heavy metal' phase (white). The colour legend is presented in Figure 3.

No grey-level intensity range was attributed to metallic aluminum, as it was not expected to be present in significant amounts within the graphitic cathode. Still, aluminum droplets above the cathode surface, which will be discussed later, had grey-level intensities similar to those of the 'bath crystals' phase.

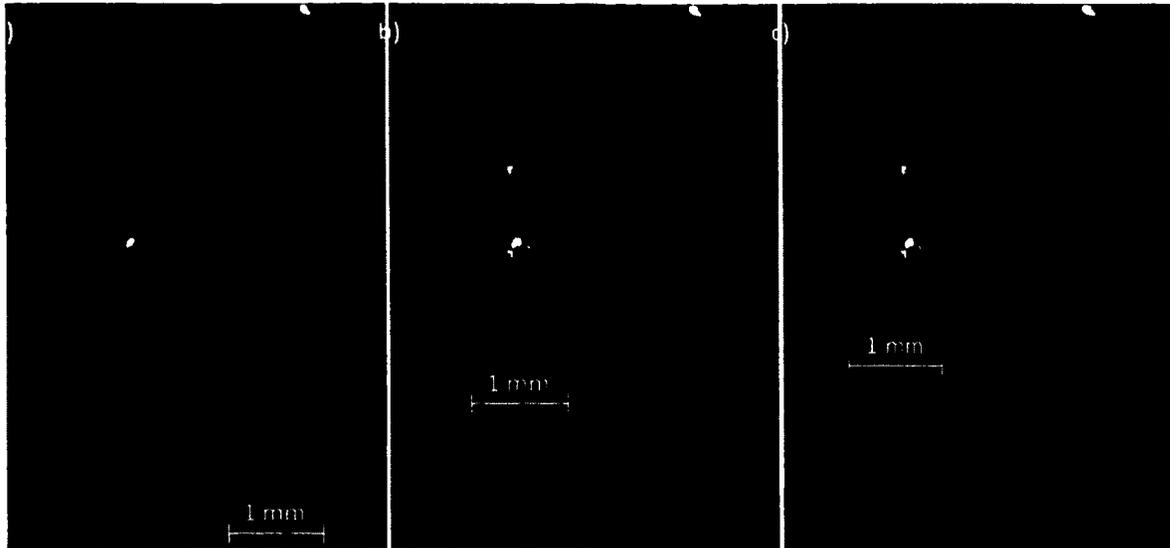


Figure 29 – Part of a cross-section image from a bath-impregnated zone of Sample 1; a) untreated image, b) thresholded image and c) treated image for the five phases vertical profile analysis.

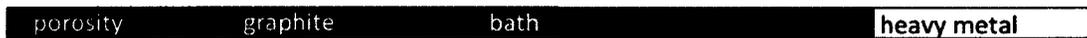


Figure 30 – Color legend for the five different phases reproduced in Figures 2b and 2c.

As discussed earlier, although more complex algorithms exist for phase segmentation of porous materials, a simple method was considered satisfactory to establish the volumetric vertical profiles of the different phases. No noise reduction filter was applied, as noise and corrections to be made varied depending on each phase. The first step was thus to establish global threshold values for the different phases. It was not possible to directly use the pixel intensity histograms to separate the different phases, as can be seen from a typical histogram of a cross-section from the bath-impregnated zone shown in Figure 4a. Furthermore, while approximate threshold values can be obtained manually by direct visual analysis, a more rigorous and reproducible method was desired.

The chosen method was relatively simple and straightforward, as will be shown with the example of the determination of the threshold value between the ‘graphite’ and ‘bath’ phases. First, at different heights (i.e. different cross-section images) in the sample, a region of the image comprising only ‘graphite’ was selected. A grey-level histogram for that particular region, excluding any edges with other phases, was obtained. Second, the same procedure was repeated for the ‘bath’ phase. Third, the histograms obtained were combined for comparison and determination of the threshold value (see Figure 4b). In that case the threshold value obtained was 43; the other threshold values obtained in the same way are listed in Table 1.

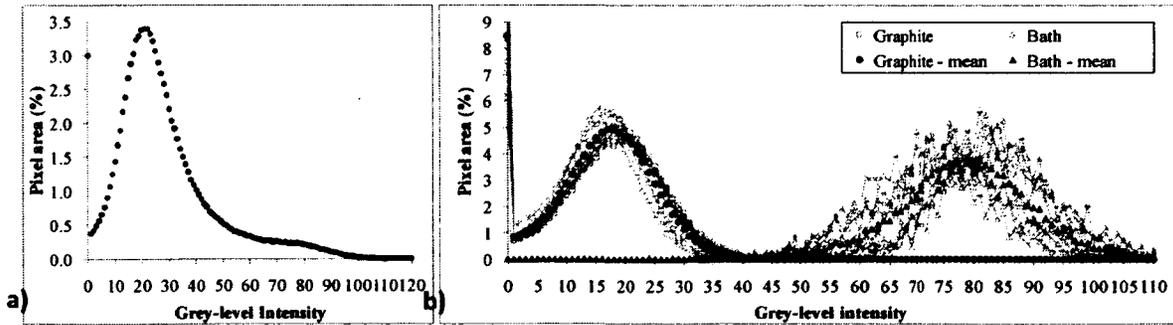


Figure 31 – Histograms of a) a typical and complete cross-section image from the bath-impregnated zone of Sample 1 and b) various ‘graphite’-only and ‘bath’-only regions from cross-section images of Sample 1.

This basic method also verifies that the grey-level intensity for each phase is relatively the same over the entire height of the sample. Also note that small porosities are intrinsically part of the graphite, which explains the high pixel area recorded at 0 grey-level intensity for the 'graphite' phase in Figure 4b.

Once the phases were thresholded, two main problems remained. First, the presence of noise, particularly in pores, was causing some slightly brighter pixels to be wrongly assigned to the 'graphite' phase while they should have belonged to the 'porosity' phase. Second, and most important, was the partial volume effect. This effect occurs when a single pixel (or voxel) covers more than one phase, resulting in a single pixel intensity value determined by the average of different intensities (i.e. substances) [12]. Partial volume effect is thus most pronounced when features with dimensions in the range of image resolution (pixel size) are present. This was the case for the studied samples, especially with the porosity. Furthermore, on the interface between two objects belonging to phases with very different grey-level intensities, pixels directly on the interface will have intermediate grey-level intensities and be assigned to the wrong phase (i.e. pixels on the edge between 'porosity' and 'bath' could be misassigned to 'graphite').

In order to alleviate those errors, some morphological operations were performed. For each thresholded phase, it consisted of removing objects (pixels or voxels; a voxel is simply a 3 dimensional pixel), either white or black, that were considered too small, as listed in Table 1. Although this resulted in some of the pixels to be simply unassigned, like the red pixels in Figure 2c, the total assigned pixel area over the entire height remained above 99 %. All of those steps were performed in an enclosed region of interest within the sample so as not to include the void space around the sample edges. The only significant difference (in terms of the vertical profiles of the phases) generated by this image treatment was a light reduction of the porosity phase vol% (about 1.7 vol% of total sample volume) and an equal increase of the 'graphite' phase vol%. (the trends remained exactly the same).

Table 2 – Threshold values and morphological operations performed on each phase

Phase name	Threshold min. value	Threshold max. value	Operations following the thresholding of the phase
Porosity	0	9	Remove white speckles < 100 voxels Remove black speckles < 100 pixels
Graphite	10	42	Remove white speckles < 100 pixels Remove black speckles < 100 voxels
Bath	43	105	Remove white speckles < 100 voxels
Bath crystals	106	150	Remove white speckles < 100 voxels
Heavy metal	151	255	Remove white speckles < 100 voxels

The volumetric vertical profiles are presented in Figure 5; more detailed analysis of each phase is presented in the following sections.

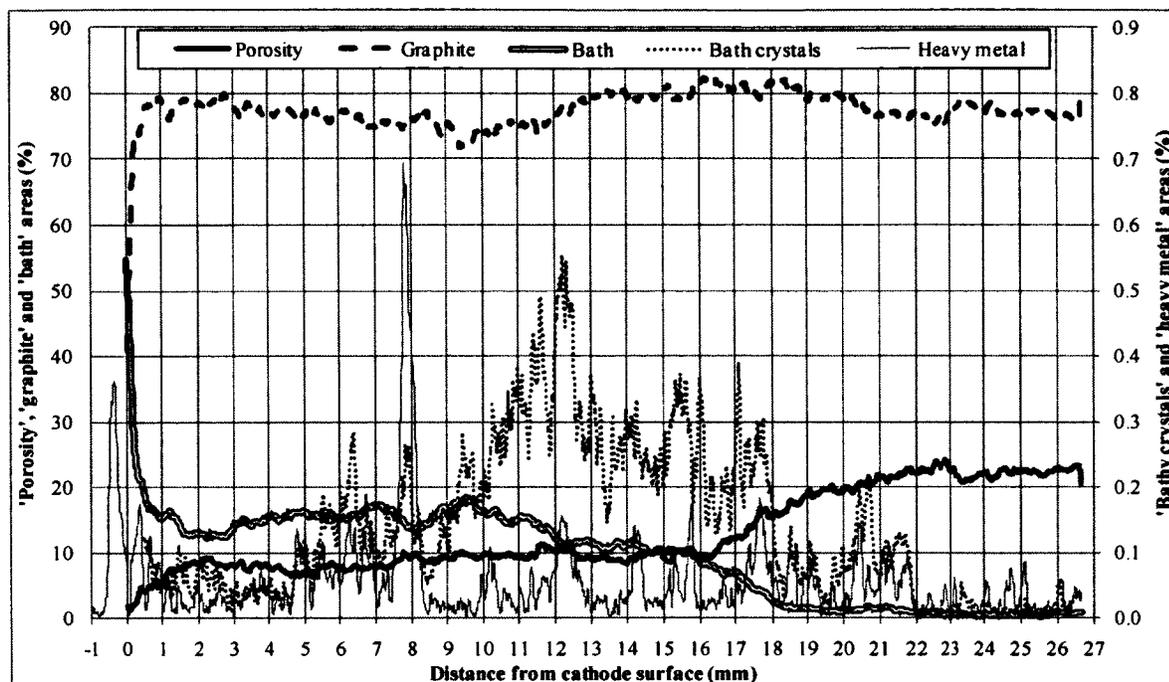


Figure 32 – Calculated volumetric vertical distributions of the different phases in Sample 1.

### Porosity

The porosity calculated in the present work does not take into account the smallest voids, , due to the image resolution and, consequently, to the removal of pores smaller than 100 voxels. In the reconstructed samples, a spherical pore with a size of 100 voxels would have a diameter of about 60  $\mu\text{m}$ . According to Khramenko et al. [16] and Hiltmann et al. [17], a great proportion of the pores of cathodic materials have diameters in the range of 10  $\mu\text{m}$  and smaller. One could thus presume that a good proportion of the porosity would have been missed out from the images and calculations. Still, the values obtained seem to indicate that the great majority of pores were included. A partial explanation could be that many pores are interconnected and/or have non-spherical shapes.

In Sample 1, past the bath penetration front, the measured porosity accounted for about 22.5 vol% of the sample. In Sample 2, over the entire height, the porosity occupied about 24.8 vol% of the sample. Even though those values are knowingly underestimated due to the omission of small pores, they are close to the measurements provided by the supplier for this graphitic material which indicated 25 vol% total porosity and 20.9 vol% porosity permeable to water. Furthermore, porosity can be expected to vary slightly for small samples like those studied in the present work.

As previously reported by Hiltmann et al. [17], cathode pores can be either inter- or intra-granular, the latter remaining generally free of bath, as they are closed. Indeed, in Sample 1 practically all the intra-granular porosities were free of any bath, and the presence of the graphite grains was often evidenced by the surrounding bath (Figures 1c and 7). Yet the remaining 8-10 vol% porosity in the bath-impregnated zone of Sample 1 (Figure 5, at 0-16 mm from cathode surface) included not only intra-granular pores but also inter-granular pores that were either unfilled, partially filled or with only a layer of bath on their walls. Some examples can be seen in Figures 1c, 2a, 6 and 7. Such pores were also found very close to the graphitic cathode surface.

### Graphite

The volumetric concentration of the graphite phase was relatively constant over the sample height, as expected. The values obtained were 77.6 vol% and 74.6 vol% for Samples 1 and 2, respectively. In Sample 2 and past the bath penetration front in Sample 1, porosity and graphite accounted for about 99 vol%, the rest being the

ash impurities. Although not high in concentration, the different impurities were present everywhere in the material.

### Bath

Cryolitic bath penetration in carbon cathodes is a subject of great interest for the Hall-Heroult process. The current study allowed to quantify the bath volumetric vertical penetration profile in Sample 1, as depicted in Figure 5. This 'bath' phase does not include brighter crystals of bath origin (Figure 6b), which were also present but which accounted for a much smaller volumetric fraction of the sample, as they will be discussed in the next section.

The average value for bath volumetric concentration in the first 12 mm below the carbon cathode surface was 15 vol% (considering a bath density of about 2.5 g/cm<sup>3</sup>, it would correspond to about 20 mass%). This concentration then gradually decreased to reach about 2 vol% at the bulk bath penetration front at about 18 mm from the cathode surface. Past this bulk bath penetration front, some bath-like material could still be observed: bright needle-like phases (i.e. the 'bath crystals' phase discussed in the next section) in the pores were detected down to 20 mm from the cathode surface, while bath-like material coated on pore walls were found down to 24 mm from the cathode surface. Past this the 'true' bath penetration front at 24 mm, where absolutely no more bath material was present, the 'bath' phase still represented about 0.5 vol%, the same as in Sample 2 (virgin sample), because of graphitic cathode impurities with x-ray absorption coefficients similar to solidified cryolitic bath.

The deepest (20-24 mm from the cathode surface) bath material found in Sample 1 was present only on pore walls (brighter pore edges in Figures 6c,d). Similar bath-coated pores could also be found closer to the cathode surface (an example can be seen in the bottom left part of Figure 7). Their presence past the bulk bath penetration front suggests that the compound lined on the pore walls could be NaCN. This compound, which forms when the only compounds present are C<sub>(s)</sub>, N<sub>2(g)</sub> and Na<sub>(in C)</sub> [18], was identified by XRD in similar experiments performed by Brisson et al. [6] and was presumed to be a wetting agent between graphite and cryolitic bath. No such coated pore walls were found in Sample 2.

### Bath crystals

The so-called 'bath crystals' phase was found in Sample 1 either in empty pores, such as in Figure 6a, or within the bath in pores, such as in Figure 6b. They were distinct from other bath material both by their density and by their needle-like shapes. Furthermore, the vertical profile of the 'bath crystals' phase vol% presented in Figure 5 was quite distinct from the other 'bath' phase. From about 0.05 vol% in the first few millimeters below the cathode surface, it gradually increased to about 0.50 vol% at 12 mm from cathode surface, before further decreasing to about 0.02 vol% at 22 mm from cathode surface. Those values are probably slightly underestimated, as the needle-like shape of the crystals is particularly subject to partial volume effect. Concentrations below 0.05 vol% are meaningless in this case, as they are mostly originated from noise. Indeed, the average 'bath crystals' phase concentration in Sample 2 was 0.03 vol%, caused by impurities already present in the graphitic cathode material and with X-ray absorption coefficients similar to the bath crystals. No needle-like crystals in pores were found in Sample 2.

The presence of such crystals in otherwise empty pores in Sample 2 suggests a reaction with solid carbon, sodium (intercalated in graphite or as a vapor), other cryolitic bath vapors and/or gaseous species. While nitrogen is the main gaseous specie expected to be present in the pores of the graphitic cathode during the electrolysis experiment, vapors generated from the cryolitic bath could also be present as well as a possible carbon monoxide originating from the remaining oxygen in the cathode pores (the graphitic cathode was stored in ambient air prior to N<sub>2</sub> purging and electrolysis experiment).

No chemical analysis was performed to confirm the composition of those crystals. The volumetric vertical profile of this phase suggests that it started to be formed prior to the arrival of percolating bath, by which it was eventually and gradually consumed as it reached it. The presented volumetric profile is also close in shape and amplitude to the mass vertical profile of NaCN obtained in similar experiments by Brilloit et al. [19]. Still, it is known that other species such as AlN, NaAlO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O·11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> could have formed [18] and they can't be ruled out at the moment.

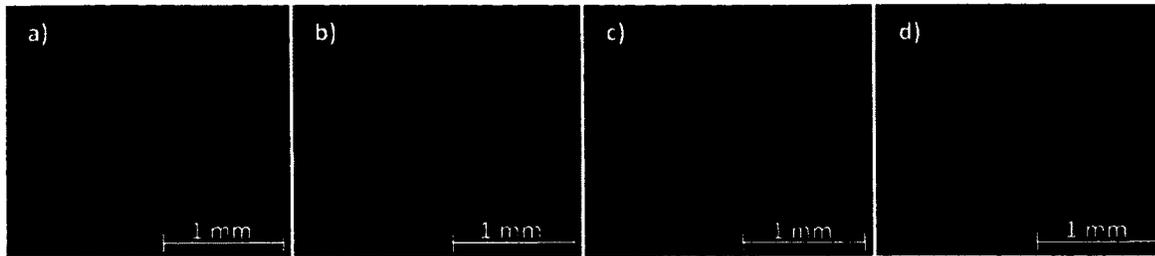


Figure 33 – Regions of cross-section images from Sample 1 showing bath crystals and bath-lined pore walls.

In the top left part of Figure 7 is shown a large impurity (also visible in Figure 1b, from about 5 to 11 mm from the surface) of unknown composition which was present in the sample. Since its grey level intensity was in the range of the 'bath crystals' phase, it was excluded from the calculations. This type of impurity stresses the importance of properly investigating the cross-section images before running segmentation calculations.

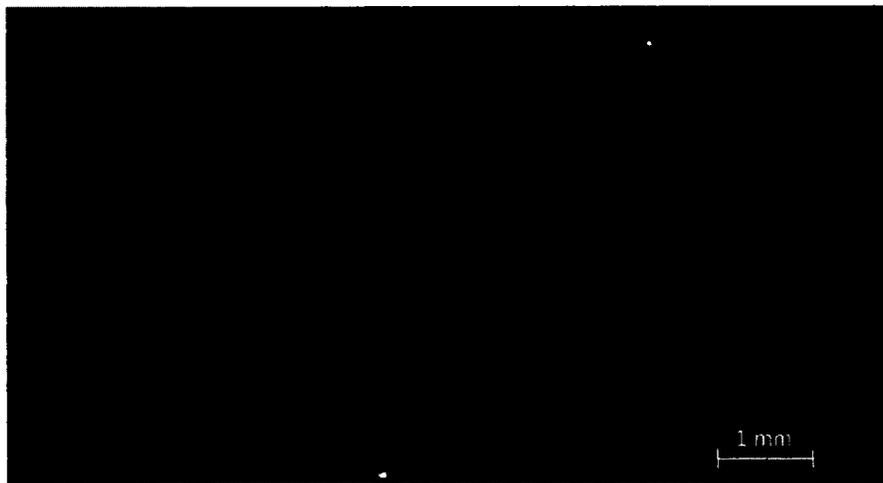


Figure 34 – Region of a cross-section image from Sample 1 including a large impurity in the top left part.

### Heavy metal

Ash content in graphitic cathodes is 0.5-1.3% [1]; for the material used in the current study, data from the supplier indicated 0.99%. Those impurities, such as iron oxide or silicon oxide, are inevitably present in carbon cathodes. The 'heavy metal' phase, present as numerous small bright spots everywhere in the samples, accounted for about 0.05 vol% in Sample 1 and 0.03 vol% in Sample 2. Most of this very bright (dense) material was most probably iron-containing compounds, as it is the only heavy metal present in significant concentration in the graphitic material. In fact, one of those dense objects in Sample 1, which was located at the sample surface, did contain iron, as shown in Figure 9. Although they are considered here as impurities,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  can also be added to paste in order to suppress puffing [1].

### Surface phenomena

In the solidified cryolitic bath layer above the carbon cathode surface, small spherical objects with an absorption coefficient higher than that of the cryolitic bath were present and are attributed to aluminum droplets. Indeed, the largest of those droplets could be seen on a side surface of the sample and clearly was metallic aluminum. A total of 11 droplets could be found in the bath layer over this cathodic surface area of about  $1 \text{ cm}^2$ . Their vertical and horizontal diameters, as well as the distance from their bottom to the carbon cathode surface, are presented in Table 2, in order of vertical apparition in the sample (from top to bottom). The largest droplet, incomplete since the saw passed through it during sample preparation, is not included.

Table 3 – Characteristics of aluminum droplets found in the solidified cryolitic bath layer from Sample 1.

Aluminum droplet #	Vertical diameter (mm)	Horizontal diameter (mm)	Distance from cathode surface (mm)	Presence of 'heavy metal'
1	1.7	2.0	0.4	No
2	0.8	0.7	1.4	No
3	0.5	0.5	0.9	No
4	0.6	0.4	0.7	No
5	0.2	0.2	1.0	No
6	0.2	0.2	0.7	No
7	0.2	0.2	0.5	No
8	0.6	0.6	0.2	Yes
9	0.4	0.4	< 0.1	Yes
10	0.3	0.2	< 0.1	Yes

Aluminum is denser than cryolitic bath but it does not wet carbon [20]. In Hall-Heroult cells, this is suspected to result in the presence of a bath film between the aluminum and the carbon cathode [21]. In the studied sample, as expected, the aluminum droplets were always separated from the cathode surface, but the distance varied significantly, from less than a tenth of a millimeter to more than 1 millimeter. While this variation might in part be caused by thermally and electrically induced mixing, it is interesting to note that the three aluminum droplets closest to the carbon cathode surface also happened to be contaminated by a much denser material which appeared intensely white. SEM-EDS analysis showed in Figure 9 indicated that the very dense particle shown in Figure 8c contained both aluminum and iron. Numerous other similar, presumably Fe containing Al particles could be seen on the cathode surface, as shown in Figure 8b. This can also be seen from the 'heavy metal' phase vol% peak in Figure 5 slightly above cathode surface.

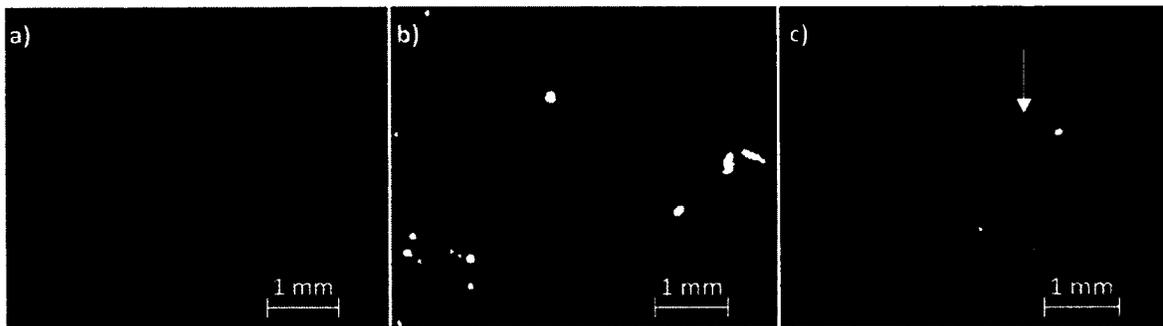


Figure 35 – Regions of cross-section images from Sample 1 showing a) aluminum droplets #1 (biggest) and #6, b) aluminum droplet #8 (far right) and Fe-Al particles (white) and c) a bright (dense) particle further analyzed by SEM-EDS.

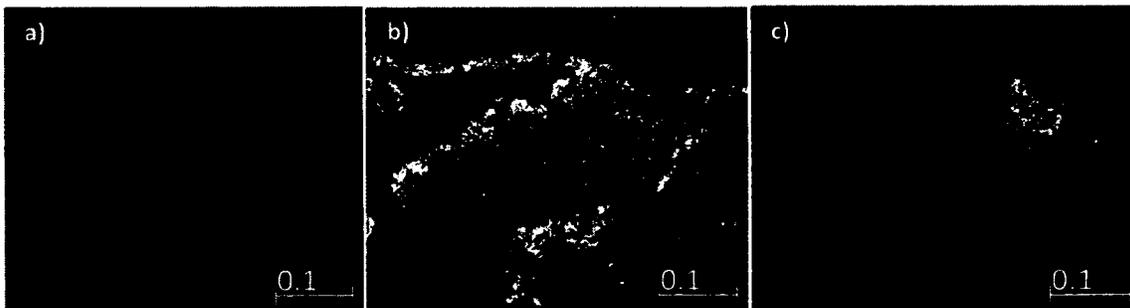


Figure 36 – White particle from Figure 8c analyzed by SEM-EDS; a) backscattered electrons image, b) Al signal and c) Fe signal

Within the solidified bath above the carbon cathode surface, two distinct phases seemed to be present, although their close proximity in X-ray absorption coefficients made it improper to show here. The slightly brighter, denser phase fully occupied the first 0.4 mm above the cathode surface, while further above 0.4 mm, the two phases shared the space with no particular trend. Dense layers of bath material on the cathode surface are of particular interest in the Hall-Heroult industry, as they play a role bottom muck formation [22] and thus cathode wear, and could act as electrical insulators.

## CONCLUSIONS

Following a laboratory aluminum electrolysis cell experiment, a bath-impregnated graphitic cathode sample was analyzed by X-ray microtomography. A similar analysis of a virgin graphitic cathode sample was performed. The reconstructed images allowed the visualization of different phenomena on the cathode surface and in the cathode material. Furthermore, after a few simple image processing steps, the vertical profiles of the different phases, namely porosity, graphite, bath, bath crystals and heavy metal were detailed.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the Fonds Québécois de la Recherche en Nature et Technologie (FQRNT) is gratefully acknowledged.

We are grateful to Irène Kelsey-Lévesque and Stéphane Gutierrez from the Centre of Characterization Materials (CCM) of the Université de Sherbrooke for the tomography and SEM-EDS.

A special appreciation is given to Phil Salmon, from Skyscan for his support with the image processing with the Skyscan CTan software.

## REFERENCES

- 1.M. Sørli and H.A. Øye, Cathodes in Aluminium Electrolysis, 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 2010, p. 1-47.
- 2.P. Patel, M. Hyland and F. Hiltmann, "Influence of Internal Cathode Structure on Behavior During Electrolysis Part II: Porosity and Wear Mechanisms in Graphitized Cathode Material", Light Metals, H. Kvande, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2005, 757-762.
- 3.P. Patel, M. Hyland and F. Hiltmann, "Influence of Internal Cathode Structure on Behavior During Electrolysis Part III: Wear Behavior in Graphitic Materials", Light Metals, T.J. Galloway, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 2006, 633-638.
- 4.K. Grjotheim, R. Næumann and H.A. Øye, "Formation of Aluminium Carbide in the Presence of Cryolite Melts", Light Metals, The Metallurgical Society of AIME, New York, USA, 1977, 233-242.
- 5.J.A. Stagg, "Reduction Cell Collector Bars – Interaction with Operating Environment and Influence on Cell Operation", Light Metals, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, USA, 1980, 397-406.
- 6.P.-Y. Brisson, M. Fafard and G. Soucy, "Investigation of Electrolyte Penetration in Three Carbon Cathode Materials for Aluminum Electrolysis Cells", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 25, No. 4, 2006, 417-426.
- 7.G. Herstad, C. Krohn, M. Sørli and H.A. Øye, "Precipitation of Alumina and Aluminium Carbide During Electrolysis of Cryolite-Alumina Melts", Light Metals, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1983, 347-356.
- 8.X.-A. Liao and H.A. Øye, "Physical and Chemical Wear of Carbon Cathode Materials", Light Metals, B.J. Welch, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 1998, 667-674.
- 9.S. Rolseth, E. Skybakmoen, H. Gudbrandsen and J. Thonstad, "Studies on the Possible Presence of an Aluminum Carbide Layer or Bath Film at the Bottom of Aluminum Electrolysis Cells", Light Metals, G. Bearne, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 2009, 423-428.
10. G. Perfetti, E.A. de Castele, B. Rieger, W.J. Wildeboer, G.M.H. Meesters, "X-ray Micro Tomography and Image Analysis as Complementary Methods for Morphological Characterization and Coating Thickness Measurements of Coated Particles", Advanced Powder Technology, Vol. 21, No. 6, 2010, 663-675.

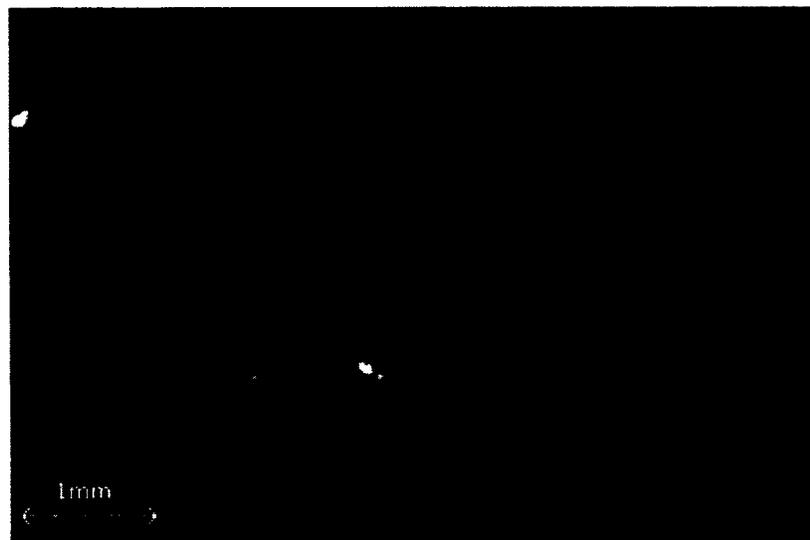
- 
11. M.L. Porter and D. Wildenschild, "Image Analysis Algorithms for Estimating Porous Media Multiphase Flow Variables from Computed Microtomography Data: A Validation Study", *Computational Geosciences*, Vol. 14, No. 1, 2010, 15-30.
  12. S. Schlüter, U. Weller and H.-J. Vogel, "Segmentation of X-ray Microtomography Images of Soil Using Gradient Masks", *Computers & Geosciences*, Vol. 36, No. 10, 2010, 1246-1251.
  13. P. Iassonov, T. Gebrenegus and M. Tuller, "Segmentation of X-ray Computed Tomography Images of Porous Materials: A Crucial Step for Characterization and Quantitative Analysis of Pore Structures", *Water Resources Research*, Vol. 45, No. 9, 2009, W09415.
  14. A. Kaestner, E. Lehmann and M. Stampanoni, "Imaging and Image Processing in Porous Media Research", *Advances in Water Resources*, Vol. 31, No. 9, 2008, 1174-1187.
  15. M.-A. Coulombe, M. Lebeuf, P. Chartrand, B. Allard and G. Soucy. "Carburization Phenomenons at the Cathode Block / Metal Interface", *Light Metals*, J.A. Johnson, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 2010, 811-816.
  16. S. Khramenko, P.V. Polyakov, A.V. Rozin and A.P. Skibin. "Effect of Porosity Structure on Penetration and Performance of Lining Materials", *Light Metals*, H. Kvande, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 2005, 795-799.
  17. F. Hiltmann, P. Patel and M. Hyland, "Influence of Internal Cathode Structure on Behavior During Electrolysis Part I: Properties of Graphitic and Graphitized Material", *Light Metals*, H. Kvande, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 2005, 751-756.
  18. M. Sørli and H.A. Øye, *Cathodes in Aluminium Electrolysis*, 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 2010, p. 222.
  19. P. Brilloit, L.P. Lossius and H.A. Øye, "Melt Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminium Electrolysis. I. Laboratory Experiments", *Light Metals 1993*, S.K. Das, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 1992, 321-330.
  20. M. Sørli and H.A. Øye, *Cathodes in Aluminium Electrolysis*, 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 2010, p. 96.
  21. M. Sørli and H.A. Øye, *Cathodes in Aluminium Electrolysis*, 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 2010, p. 205-211.
  22. M. Sørli and H.A. Øye, *Cathodes in Aluminium Electrolysis*, 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 2010, p. 193-204.

## A.2 Segmentation des phases

Schématisation de la méthode utilisée pour ségréger les différentes phases, c'est-à-dire déterminer le seuil de niveau de gris entre chaque phase. L'exemple est effectué avec les phases «graphite» et «bain».

A) Une zone comprenant seulement la phase «graphite» est sélectionné (exemple, zone délimitée par les pointillés verts sur l'image ci-dessous). La distribution des niveaux de gris pour cette zone est obtenue et placée sur un graphique. Ce processus est répété à de multiples reprises sur différentes images afin d'avoir un portrait global. L'ensemble des courbes obtenues sont présentées au graphique de la page suivante (courbes grises avec triangles gris).

B) Le même principe est appliqué pour la phase «bain». L'ensemble des courbes obtenues sont présentées au graphique de la page suivante (courbes grises avec cercles gris).

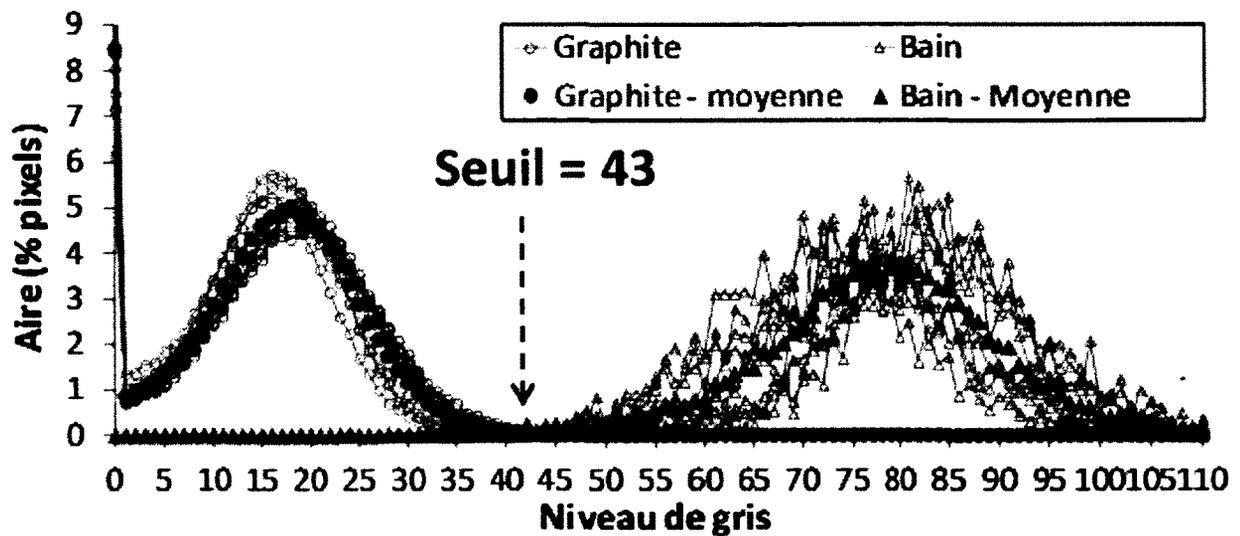


Métal lourd

Porosité

C) Une courbe moyenne des courbes de la phase «graphite» est calculée (courbe et cercles verts sur le graphique de la page suivante). Le même processus est effectué pour la phase «bain» (courbe et triangles orange sur le graphique de la page suivante).

D) La valeur seuil entre les deux phases est déterminée selon le graphique.



### A.3 Masse volumique des composés

Masse volumiques utilisés pour le calcul du coefficient d'absorption des rayons X des différents composés. Les références sont aussi fournies.

Composé	Masse vol. (g/cm <sup>3</sup> )	Référence
NaCN	1.62	[Pesce, 2010]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.54	[Lide, 2009]
NaF	2.78	[Lide, 2009]
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	2.97	[Conley <i>et al.</i> , 2002]
NaAlO <sub>2</sub>	2.69	[MacZura, 2003]
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	2.36	[Lide, 2009].
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.24	[MacZura, 2003]
AlN	3.05	[Roberts et Covington, 2005]
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.98	[MacZura, 2003]
Al	2.70	[Sanders, 2002]

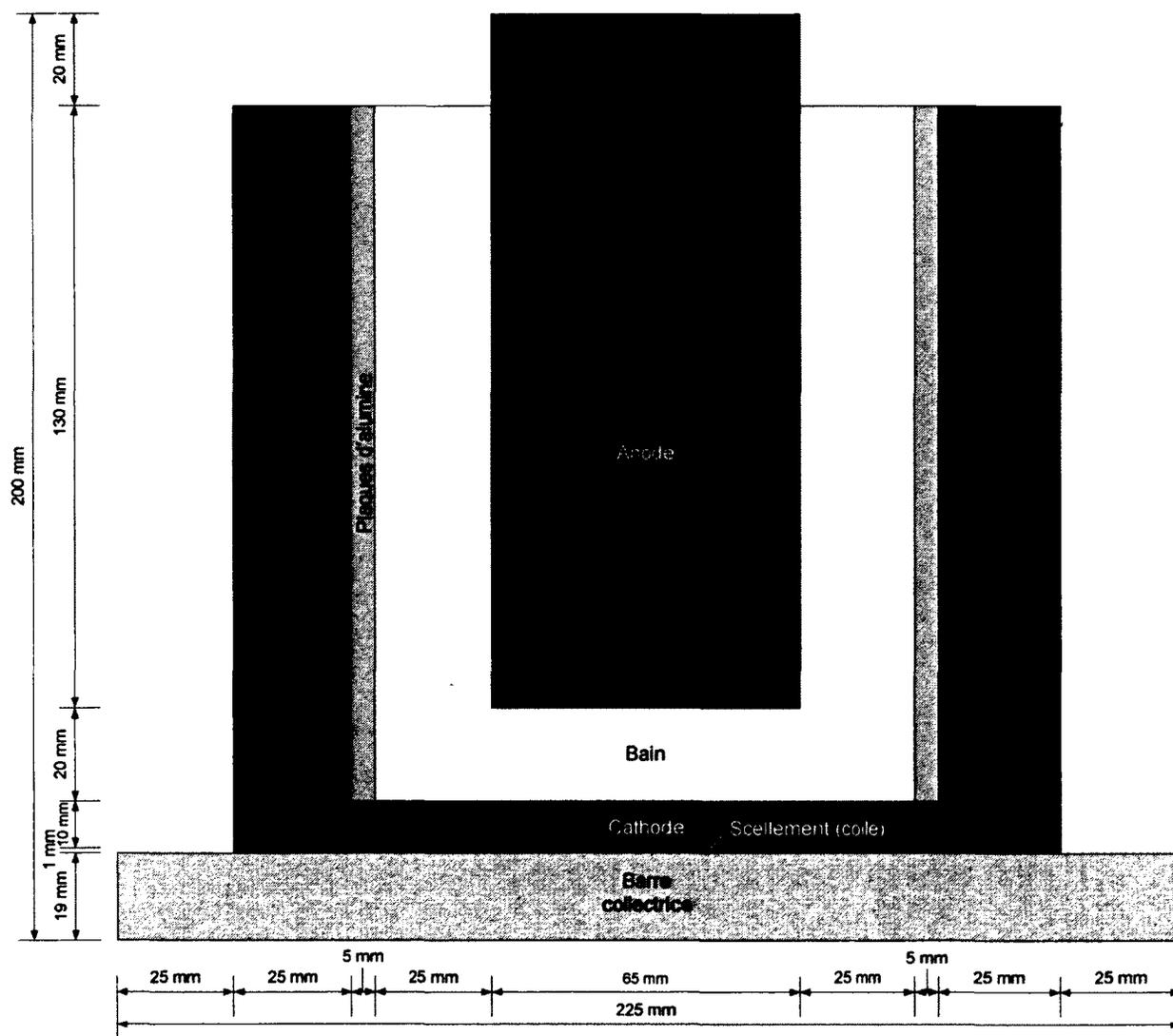


# ANNEXE B

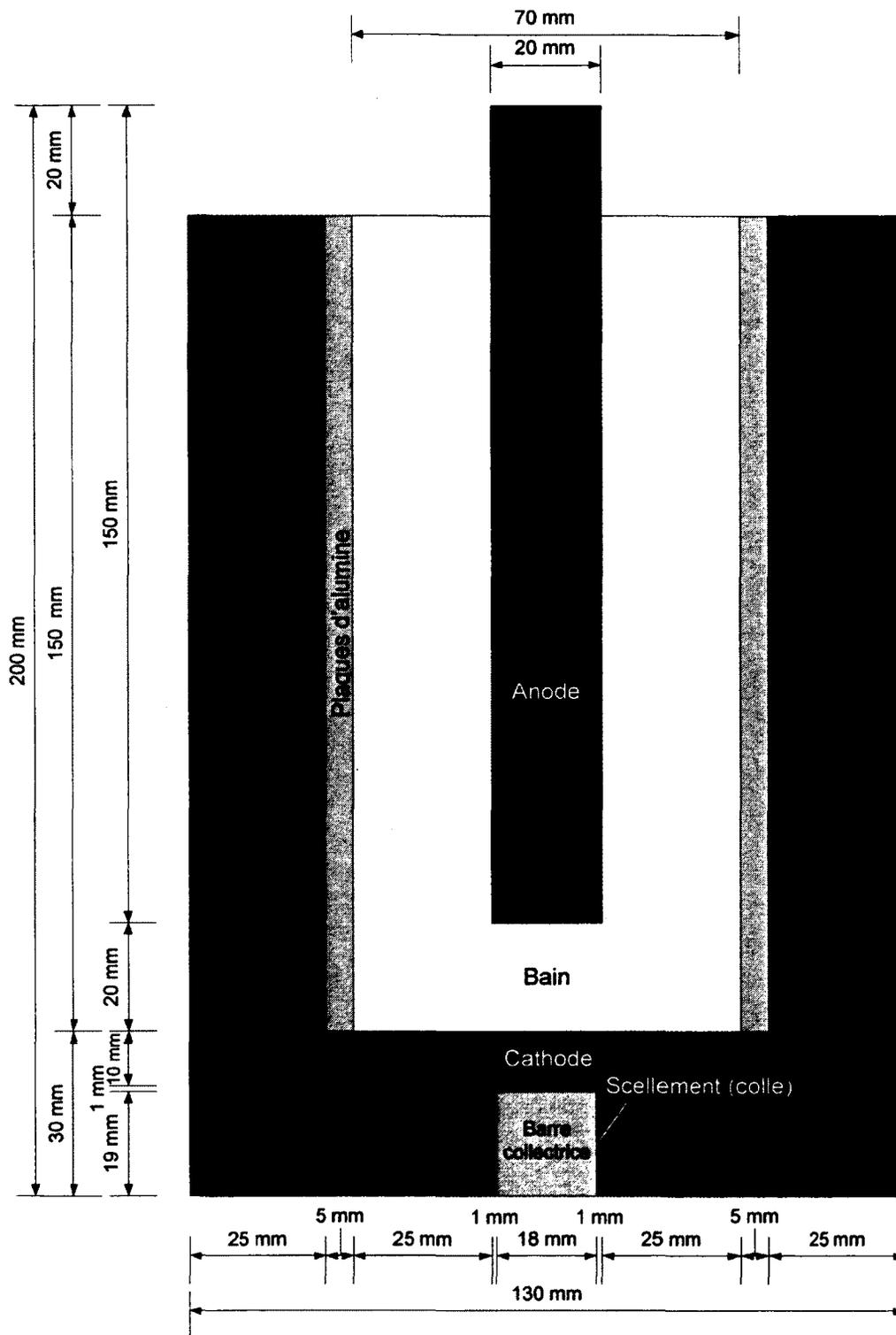
## DIMENSIONS DÉTAILLÉES DES MONTAGES

### B.1 Cellule d'électrolyse

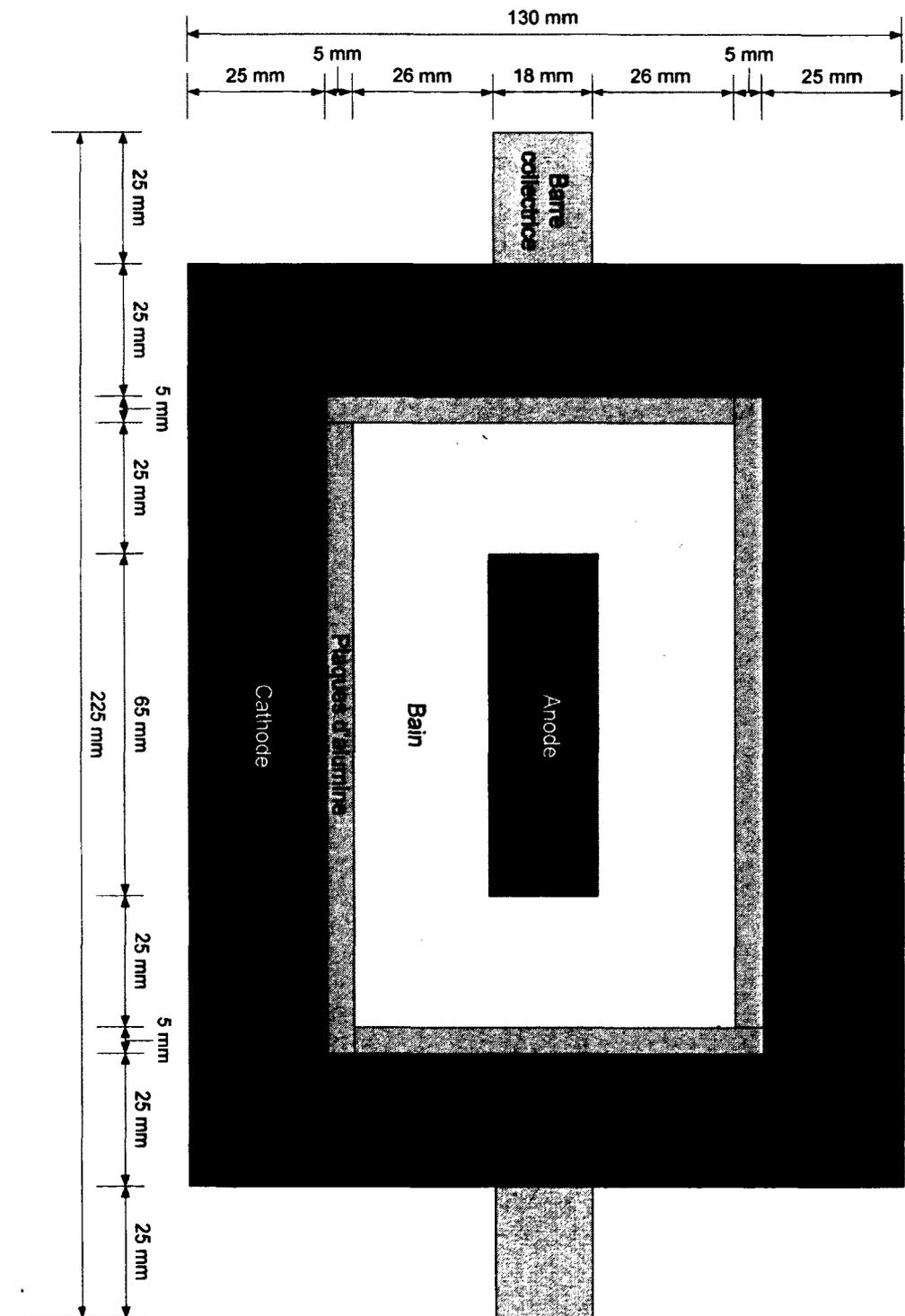
#### A) Vue de côté 1



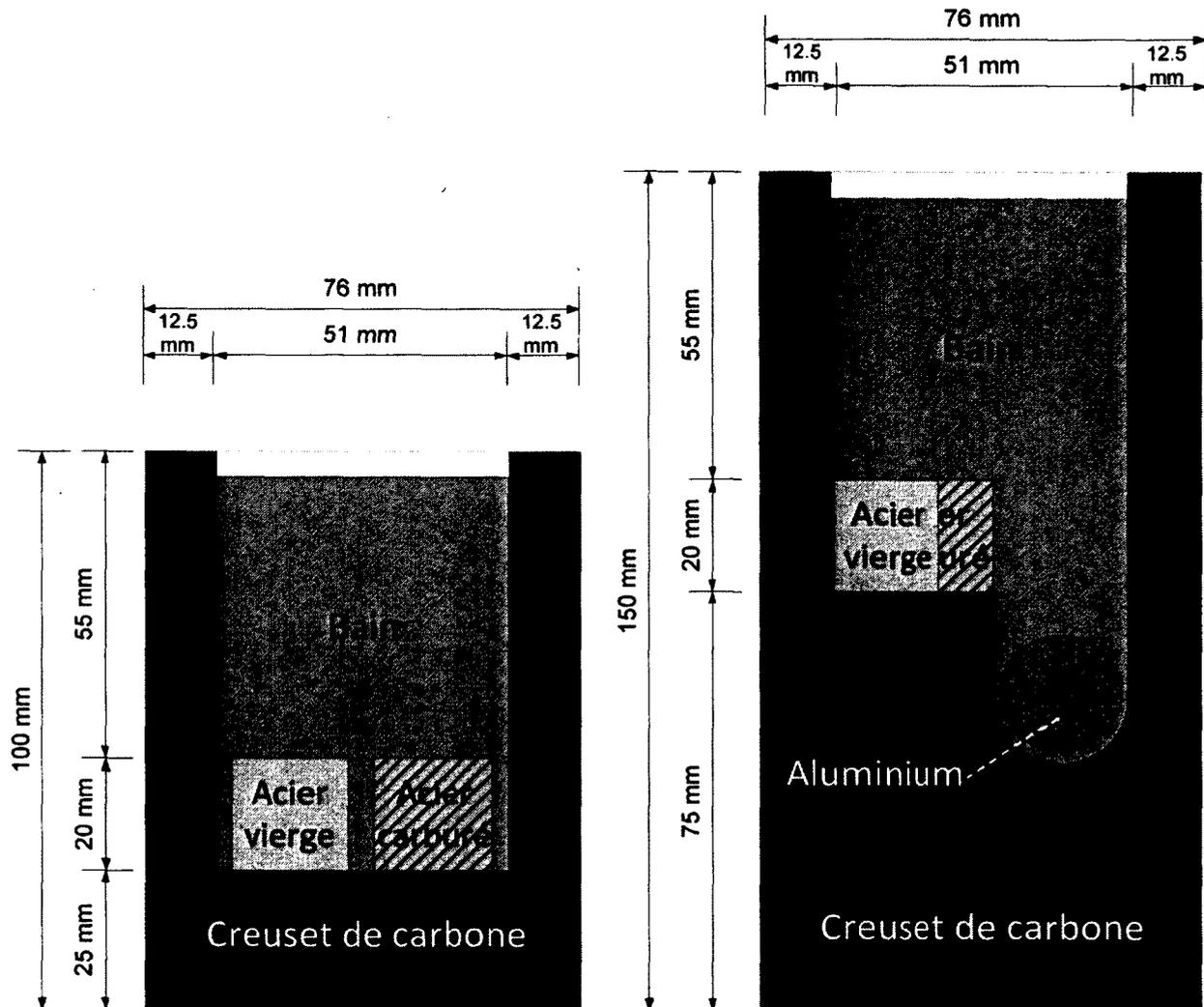
## B) Vue de côté 2



## C) Vue du dessus



## B.2 Creusets pour tests de l'effet du bain sur l'acier



# ANNEXE C

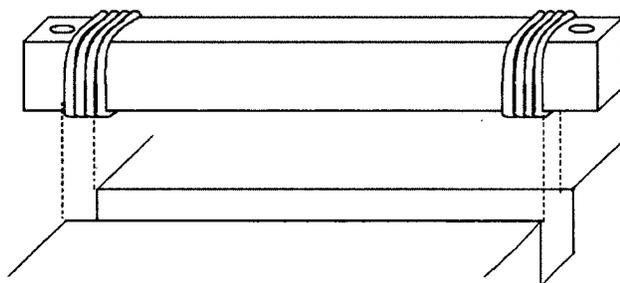
## PROTOCOLE DE SCELLEMENT BLOC-BARRE

### A) Aspects de sécurité

1. Porter des GANTS, lunettes et sarrau avant de manipuler le colle de carbone. Elle contient du formaldéhyde, qui est toxique et inflammable.
2. Toujours manipuler la colle sous une HOTTE VENTILÉE. Faire le scellement sous la hotte ventilée.
3. La colle de carbone doit être conservée dans un endroit frais et est donc gardée dans un réfrigérateur. En transférer la quantité désirée dans un contenant à cet effet.

### B) Préparation du scellement

1. Autour de la barre collectrice, à l'endroit où se trouveront les extrémités de la rainure de la cathode de carbone (voir image ci-dessous), placer une corde d'une épaisseur équivalente à l'espace machiné entre la barre collectrice et la rainure.



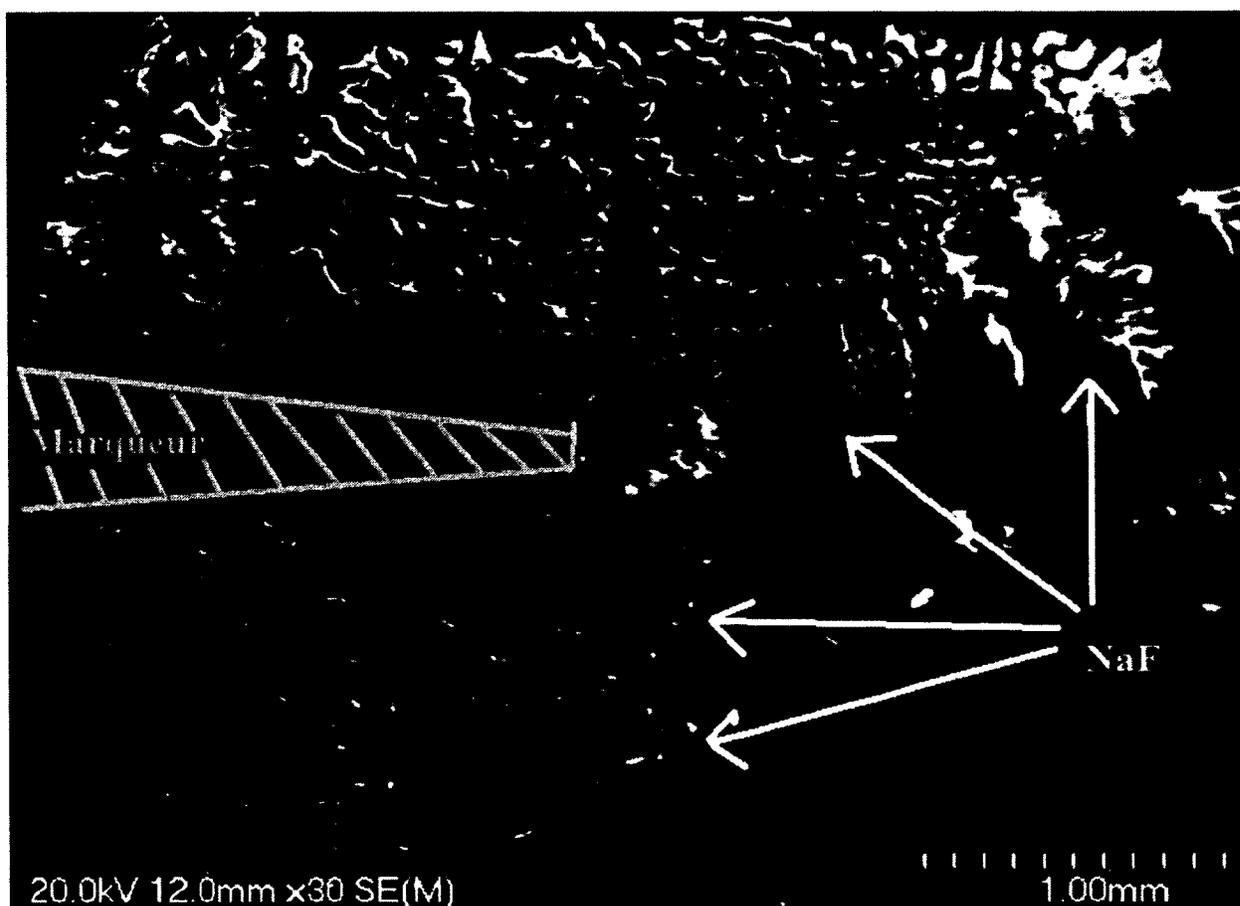
2. Sous la hotte ventilée, étendre la quantité désirée de colle dans la rainure du creuset (sauf aux extrémités).
3. Lentement, placer la barre collectrice dans la rainure, en laissant un espace égal de chaque côté de la barre (la corde devrait faciliter ceci). La colle devrait légèrement ressortir de la rainure.
4. Démarrer la ventilation du four.
5. Placer l'ensemble bloc-barre dans le four.
6. Placer le réfractaire.
7. Chauffer et maintenir à 100°C pour la nuit
8. Chauffer et maintenir à 265°C pour 2h.
9. Laisser refroidir.



## ANNEXE D

### NaF À LA BARRE COLLECTRICE

Image de MEB (électrons secondaires) montrant la forme dendritique du NaF retrouvé sur le dessus de la barre collectrice du test E3.





## LISTE DES RÉFÉRENCES

- Allaire, C. (1993). Effect of Collector Bars and Monolithic Mix on Thermomechanical Stresses Induced in the Cathode Blocks of Aluminum Reduction Cells. Dans *Light Metals 1993*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, United States, p. 341-348.
- Anonyme. (2007). *U.S. Energy Requirements for Aluminum Production - Historical Perspective, Theoretical Limits and Current Practices* (Rapport). U.S. Department of Energy, États-Unis, 135 p.
- Bacchiega, R. et Letizia, I. (1974). Structural Changes of Carbon Cathode Blocks During the Alumina Electrolysis. Dans *TMS Paper Selection, Paper No A74-35*. Metallurgical Society of AIME, p. 97-102.
- Beeler, R. (2003). An Analytical Model for Cathode Voltage Drop in Aluminum Reduction Cells. Dans *Light Metals 2003*. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 241-245.
- Benscoter, A. O. et Bramfitt, B. L. (2004). Metallography and Microstructures of Low-Carbon and Coated Steels. Dans *ASM Handbook*. ASM International, p. 588-607.
- Bernhauser, E. et Mittag, J. (1994). Comparative Examination on Ageing of Cathodes: Amorphous versus Graphitic Type. Dans *Light Metals 1994*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 725-729.
- Boivin, R. F., Desclaux, P. et Huni, J. P. R. (1985). Cathode Collector Bar Temperature and Current Pickup. Dans *Light Metals 1985*. Metallurgical Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 625-635.
- Brilloit, P., Lossius, L. P. et Oye, H. A. (1993). Melt Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes during Aluminium Electrolysis. I. Laboratory Experiments. Dans *Light Metals 1993*. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 321-330.
- Brisson, P.-Y. (2005). *Étude des phénomènes de dégradation des espèces chimiques dans les revêtements cathodiques des cuves d'électrolyse d'aluminium*. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 217p.
- Brisson, P.-Y., Fafard, M. et Soucy, G. (2006). Investigation of Electrolyte Penetration in Three Carbon Cathode Materials for Aluminium Electrolysis Cells. *Canadian Metallurgical Quarterly*, volume 25, numéro 4, p. 417-426.
- Brooks, C. R., Hacias, K., Murphy, D. P., Hart, R. et Petschel, M. (2005). Metal Surface Treatments. Dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons.

- Caruso, L., Rye, K. A. et Sorlie, M. (2007). Experimental Comparison of Cathode Rodding Practices. Dans *Light Metals 2007*. Minerals, Metals & Materials Society, USA, p.827-831.
- Castonguay, L. (1992). *Cement for Collector Bar-Carbon Block Joints of Electrolytic Cells*. Brevet 5120478, États-Unis.
- Danielik, V., Fellner, P., Sykorova, A. et Thonstad, J. (2010). Solubility of Aluminium in Cryolite-Based Melts. *Metallurgical and Materials Transactions*, volume 41B, p. 430-436.
- Conley, B., Shaikh, T. et Atwood, D.A. (2002). Fluorine Compounds, Inorganic, Aluminum. Dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons.
- Coulombe, M.-A., Lebeuf, M., Chatrand, P., Allard, B. et Soucy, G. (2010). Carburation Phenomenons at the Cathode Block / Metal Interface. Dans *Light Metals 2010*. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 811-816.
- Dell, M. (1963). Reaction Between Carbon Lining and Hall Bath. Dans *Extractive Metallurgy of Aluminium vol. 2*. Interscience, New York, p. 403-416.
- Dell, M. B. (1971). Percolation of Hall Bath through Carbon Potlining and Insulation. *Journal of Metals*, p. 18-20.
- Dewing, E. W. (1963). The Reaction of Sodium with Nongraphitic Carbon: Reactions Occuring in the Linings of Aluminum Reduction Cells. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, volume 227, p. 1328-1334.
- Dumas, D. et Vallon, J. (1973). Improvement of the Casting with Cast-Iron of Collector Bars in Large Length Cathodic Carbon Blocks. Dans *Light Metals 1973*. Metall Soc of AIME, New York, p. 793-803.
- Etzel, K., Brandmair, F., Aeschbach, P. et Friedli, H. (1983). Gluing of Cathodes and Anodes - A Proven Technology. Dans *Light Metals 1983*. Metallurgical Soc of AIME, USA, p. 885-894.
- Feret, F. R. (2008). Breakthrough in Analysis of Electrolytic Bath Using Rietveld-XRD Method. Dans *Light Metals 2008*. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 343-346.
- Gagnon, G., Ziegler, D. et Fafard, D. (2011). A Preliminary Finite Element Method for Modelling Ionic Species Transport in the Cathode Block of a Hall-Heroult Cell. Dans *Light Metals 2011*. The Minerals, Metals and Materials Society, p. 537-542.
- Gilbert, C. (2011). Communication interne. Rio Tinto Alcan.
- Grams, G. W., Conley, B., Shaikh, T. et Atwood, T. A. (2004). Aluminum Halides and Aluminum Nitrate. Dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology*. John Wiley & Sons, p. 360-391.

- Gran, H. et Sorlie, M. (1991). High Temperature Steel to Carbon Contact Resistance. Dans *20th Biennial Conference on Carbon*. Electrochemical Soc Inc, Manchester, NH, USA, p. 574-575.
- Green, J. A. S. (2007). *Aluminium Recycling and Processing for Energy Conservation and Stability*. ASM International, Materials Park, OH, USA, 220 p.
- Grothoheim, K., Naeumann, R. et Oye, H.A. (1977). Formation of Aluminium Carbide in the Presence of Cryolite Melts. Dans *Light Metals 1977*. Metall Soc of AIME, New York, USA, p. 233-242.
- Hale, W. R. (1989). Improving the Useful Life of Aluminum Industry Cathodes. *Journal of Metals*, volume 41, numéro 11, p. 20-25.
- Hauptin, W. E. (1975). Cathode Voltage Loss in Aluminum Smelting Cells. Dans *Light Metals 1975*. Metall Soc of AIME, New York, NY, USA, p. 339-349.
- Hauptin, W. E. (1987). Chemical and physical properties of the electrolyte. Dans Burkin, A. R., *Production of Aluminium and Alumina*. Wiley, Chichester, Grande-Bretagne, p. 112-117.
- Hayashi, T. et Mochizuki, F. (1980). Cathode Carbon Cracking Due to Al-Alloying of Collector Bars. Dans *Light Metals 1980*. Metall Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 637-652.
- Herstad, G., Krohn, C., Sorlie, M. et Oye, H.A. (1983). Precipitation of Alumina and Aluminium Carbide During Electrolysis of Cryolite-Alumina Melts. Dans *Light Metals 1983*. Metall Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 347-356.
- Hiltmann, F., Christ, M., Langer, W. et Ottinger, O. (2010). *Cathodes for Aluminum Electrolysis Cell with Expanded Graphite Lining*, Brevet 7776190 B2, États-Unis.
- Hiltmann, F., Mittag, J., Store, A. et Oye, H. A. (1996). Influence of Temperature and Contact Pressure Between Cast Iron and Cathode Carbon on Contact Resistance. Dans *Light Metals 1996*. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 277-283.
- Hiltmann, F., Patel, P., et Hyland, M. (2005). Influence of Internal Cathode Structure on Behavior during Electrolysis Part I: Properties of Graphitic and Graphitized Material. Dans *Light Metals 2005*. Minerals, Metals and Materials Soc., Warrendale, USA, p.751-6.
- Hubbell, J. H. et Seltzer, S. M. (juillet 2004). Tables of X-Ray Mass Absorption Coefficients and Mass-Energy Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest. Dans *NIST - Physical Measurement Laboratory*. <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm> (consultée 01/25 2012).

- Iassonov, P., Gebrenegus, T. et Tuller, M. (2009). Segmentation of X-ray Computed Tomography Images of Porous Materials: A Crucial Step for Characterization and Quantitative Analysis of Pore Structures. *Water Resources Research*, volume 45, numéro 9, W09415.
- Jie, L., Wei, L., Yanqing, L., Zhigang, W. et Yexiang, L. (2007). Analysis of Cathode Voltage Drop in Aluminum Electrolysis Cells with an Electric Contact Model. Dans *Light Metals 2007*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 465-70.
- Jolas, J. M. et Bos, J. (1994). Cathode Drop Comparisons on Aluminium Pechiney Modern Cells. Dans *Light Metals 1994*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 403-411.
- Kacprzak, D., Gustafsson, M., Li, L. et Taylor, M. (2006). Numerical Analysis of the Collector Bar Current Distribution of a Reduction Cell. Dans *Light Metals 2006*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 367-369.
- Kaestner, A., Lehmann, E. et Stampanoni, M. (2008). Imaging and Image Processing in Porous Media Research. *Advances in Water Resources*, vol. 31, numéro 9, p. 1174-1187.
- Khramenko, S., Polyakov, P.V., Rozin, A.V. et Skibin, A.P. (2005). Effect of Porosity Structure on Penetration and Performance of Lining Materials. Dans *Light Metals 2005*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 795-799.
- Kortright, J. B. et Thompson, C. (X-Ray Data Booklet - Section 1.2 X-Ray Emission Energies. Dans *Berkely Lab - Lawrence Berkeley National Laboratory (U.S. Department of Energy)*. [http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec\\_1-2.html](http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html) (page consultée le 01/25 2012).
- Labrecque, C., Gagné, M., Lavoie, D., Lévesque, A. et Murphy, B. (2003). A New Technology for Cathode Rodding Cells Used in Aluminium Electrolytic Cells. Dans *Light Metals 2003*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 661-667.
- Lampman, S. (1991). Introduction to Surface Hardening of Steels. Dans *ASM Handbook - Heat Treating*. ASM International, p. 259-267.
- Larsen, B. et Sorlie, M. (1989). Stress Analysis of Cathode Bottom Blocks. Dans *Light Metals 1989*. Metallurgical Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 641-646.
- Lebeuf, M., Coulombe, M.-A., Soucy, G. et Allard, B. (2011). X-Ray Microtomography Analysis of Aluminum Electrolysis Cathodes. Dans *Conference of Metallurgists 2011 - Light Metals Symposium*. The Metallurgy and Materials Society of CIM.

- Letizia, I., Bizzarri, C. et Lezzerini, M. (1985). How to Improve the Pig Iron Sealing of Metallic Bars in Cathode Blocks. Dans *Light Metals 1985*. Metallurgical Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 1025-1036.
- Lide, D.R. (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90e édition. Taylor & Francis, Bosa Roca, USA, 2804 p.
- Lombard, D., Beheregaray, T., Feve, B. et Jolas, J. M. (1998). Aluminum Pechiney Experience with Graphitized Cathode Blocks. Dans *Light Metals 1998*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 653-658.
- Lossius, L. P. et Oye, H. A. (1993). Melt Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminium Electrolysis. II. Industrial Cathodes. Dans *Light Metals 1993*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 331-340.
- Lossius, L. P. et Oye, H. A. (2000). Melt Penetration and Chemical Reactions in 16 Industrial Aluminum Carbon Cathodes. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, volume 31, numéro 6, p. 1213-1224.
- MacZura, G. (2003). Aluminum Oxide (Alumina), Calcined, Tabular, and Aluminate Cements Dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons.
- McSurley, J. et Vadla, J. (1980). Cathode Construction Utilizing Cemented Collector Bars. Dans *Light Metals 1981*. Metall Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 675-681.
- Michard, L. (1986). Modelling of the Sealing of Cathode Bars into Carbon Blocks. Dans *Light Metals 1986*, volume 2. Metallurgical Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 699-704.
- Michel, C. J. (1985). Evolution of the Cathodic Ohmic Drop During the Electrolysis in the Aluminium Cell. Dans *Light Metals 1985*. Metallurgical Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 989-1003.
- Mittag, J., Bernhauser, E. et Friedli, H. (1990). Properties of Cathode Carbon Blocks After 10 Years of Operation. Dans *Light Metals 1990*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 533-537.
- Mittag, J., Bernhauser, E. et Friedli, H. (1992). Sodium, its Influence on Cathode Life in Theory and Practice. *Light Metals 1992*, p. 789-793.
- Mittag, J., Friedli, H., Bernhauser, E. et Krenn, H. (1991). Successful Experiences with Glued Collector Bars in Hall-Heroult Cells. Dans *Light Metals 1991*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 759-762.

- Naixiang, F., Kvande, S. H. et Oye, H. A. (1997). Penetration of Sodium and Molten Bath into High Pressure Baked Cathode Blocks. *Aluminium*, volume 73, numéro 4, p. 265-270.
- Patel, P., Hyland, M. et Hiltmann, F. (2005). Influence of Internal Cathode Structure on Behavior during Electrolysis Part II: Porosity and Wear Mechanisms in Graphitized Cathode Material. Dans *Light Metals 2005*. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 757-762.
- Patel, P., Hyland, M. et Hiltmann, F. (2006). Influence of Internal Cathode Structure on Behavior during Electrolysis Part III: Wear Behavior in Graphitic Materials. Dans *Light Metals 2006*. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 633-638.
- Paxton, H. (1997). Steel. Dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 22. John Wiley & Sons, New York, p. 1-78.
- Perfetti, G., de Castele, E. A., Rieger, B., Wildeboer, W. J. et Meesters, G. M. H. (2010). X-Ray Microtomography and Image Analysis as Complementary Methods for Morphological Characterization and Coating Thickness Measurements of Coated Particles. *Advanced Powder Technology*, volume 21, numéro 6, p. 663-675.
- Pesce, D. L. (2010). Cyanides. Dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons.
- Porter, M.L. et Wildenschild, D. (2010). Image Analysis Algorithms for Estimating Porous Media Multiphase Flow Variables from Computed Microtomography Data: A Validation Study. *Computational Geosciences*, volume 14, numéro 1, p. 15-30.
- Rafiei, P., Hiltmann, F., Hyland, M., James, B. et Welch, B. (2001). Electrolytic Degradation within Cathode Materials. Dans *Light Metals 2001*. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 747-752.
- Reverdy, M., Homsy, P. et Jolas, J. M. (1995). AP 30 Pot Technology and Experience Gained from the Recently Started Potlines. Dans *Light Metals 1996*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, United States, p. 405-411.
- Rhedey, P. J. et Castonguay, L. (1985). Effects of Carbonaceous Rodding Mix Formulation on Steel-Carbon Contact Resistance. Dans *Light Metals 1985*. Metallurgical Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 1089-1105.
- Richard, D., Fafard, M., Lacroix, R., Clery, P. et Maltais, Y. (2000). Thermo-Electro-Mechanical Modelling of the Contact Between Steel and Carbon Cylinders Using the Finite Element Method. Dans *Light Metals 2000*. Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 523-528.

- Richard, D., Fafard, M., Lacroix, R., Clery, P. et Maltais, Y. (2003). Carbon to Cast Iron Electrical Contact Resistance Constitutive Model for Finite Element Analysis. *Journal of Materials Processing Technology*, volume 132, p. 119-131.
- Roberts, K.L. et Covington, L. (2005). Nitrides. Dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons.
- Rolseth, E., Skybakmoen, E., Gudbrandsen, H. et Thonstad, J. (2009). Studies on the Possible Presence of an Aluminum Carbide Layer or Bath Film at the Bottom of Aluminum Electrolysis Cells. Dans *Light Metals 2009*. Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 423-428.
- Sanders, R. E. (2002). Aluminum and Aluminum Alloys. Dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, volume 2, John Wiley & Sons, p. 291-293.
- Schlüter, S., Weller, U. et Voge, H.-J. (2010). Segmentation of X-Ray Microtomography Data of Soil Using Gradient Masks. *Computers & Geosciences*, volume 36, numéro 10, p. 1246-1251.
- Schulz, E., Eckel, W. D., Etzel, K., Aeschbach, P. R. et Friedli, H. (1982). Application of a New Carbonaceous Compound Technique for Steel to Carbon Connections in Aluminium Reduction Cells. Dans *Light Metals 1982*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, United States, p. 661-669.
- Shamsili, R. et Oye, H. A. (1994). Melt Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminium Electrolysis III. *Light Metals 1994*, p. 731-738.
- Sorlie, M. et Gran, H. (1992). Cathode Collector Bar-to-Carbon Contact Resistance. Dans *Light Metals 1992*. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 779-787.
- Sorlie, M., Gran, H. et Oye, H. A. (1995). Property Changes of Cathode Lining Materials During Cell Operation. Dans *Light Metals 1995*. Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 497-506.
- Sorlie, M. et Oye, H. A. (1982). Survey on Deterioration of Carbon Linings in Aluminium Reduction Cells. *Metall*, volume 36, numéro 6, p. 635-642.
- Sorlie, M. et Oye, H. A. (1984). Chemical Resistance of Cathode Carbon Materials During Electrolysis. *Light Metals 1984*, p. 1059-1070.
- Sorlie, M. et Oye, H. A. (2010). *Cathodes in Aluminium Electrolysis*, 3e édition. Aluminium-Verlag, Dusseldorf, Allemagne, 662 p.

- Stagg, J. A. (1981). Reduction Cell Collector Bars - Interaction with Operating Environment and Influence of Cell Operators. Dans *Light Metals 1981*. Metall Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 397-406.
- St-Georges, L., Kiss, L. I. et Rouleau, M. (2009). Evaluation of Contact Resistance in Electrodes of Hall-Heroult Process. Dans *Light Metals 2009*. Minerals, Metals and Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 1103-1108.
- St-Georges, L., Kiss, L. I., Rouleau, M., Bouchard, J. et Marceau, D. (2011). Effects of High Temperatures and Pressures on Cathode and Anode Interfaces in Hall-Heroult Electrolytic Cells. Dans Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, USA, p. 997-1001.
- Sum, E. et Skyllas-Kazacos, M. (1988). Aluminium dissolution in NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, volume 18, p. 731-738.
- Thonstad, J., Fellner, P., Haarberg, G.M., Hives, J., Kvande, H. et Sterten, A. (2001). *Aluminium Electrolysis - Fundamentals of the Hall-Héroult Process*. Aluminium-Verlag, 3e édition, Dusseldorf, Allemagne, 359 p.
- Trowbridge, R. (1970). Examination of Deliberately Dismantled Young Potlinings. Dans *TMS Paper Selection, Paper No A70-19*. The Metallurgical Society of AIME, New York, USA.
- Vadla, J. (1992). Simultaneous Gluing of Bar to Block and Block to Block on Relining. Dans *Light Metals 1992*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 795-799.
- Vadla, J. (1984). New Approach to Aluminum Cathode Design and Relining. Dans *Light Metals 1984*. Metallurgical Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 483-490.
- Vasshaug, K., Foosnaes, T., Haarberg, G. M., Ratvik, A. P. et Skybakmoen, E. (2009). Formation and Dissolution of Aluminium Carbide in Cathode Blocks. Dans *Light Metals 2009*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 1111-1116.
- Waddington, J. (1963). Processes Occurring in the Carbon Lining of an Aluminum Reduction Cell. Dans Gerard, G., *Extractive Metallurgy of Aluminium vol.2*, New York, p. 435-452.
- Wilkening, S. et Buse, G. (1981). Evaluation and Production of Carbon Cathode Blocks. Dans *Light Metals 1980*. Metall Soc of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 653-674.
- Xiangwen, W., Ray, P. et Nolan, R. (1991). Dissolved metals in cryolitic melts. Dans *Light Metals 1991*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA p. 323-330.

Xue, J., Oye, H. A., Sorlie, M. et Vidvei, T. (2002). Investigation of Carbon Block-Collector Bar Interfaces in Industrial H-H Cells. Dans *Carbon'02*. p. 2711-2716.

Zhang, Y., Wu, X. et Rapp, R. A. (2003). Solubility of Alumina in Cryolite Melts: Measurements and Modeling at 1300 K. *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 34B, p. 235-242.