



UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE

Faculté de génie
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

DÉGRADATION CHIMIQUE DE L'INTERFACE CATHODIQUE CARBONE-FONTE DE CELLULES DE PRODUCTION D'ALUMINIUM

Thèse de doctorat
Spécialité : Génie chimique

Martin BRASSARD

Jury : Gervais SOUCY (directeur)
Martin DÉSILETS (co-directeur)
Duygu KOCAEFE
Pascal GAUTHIER
Michèle HEITZ

À mon épouse Nataly

*Et à tous ceux qui ont à cœur
La protection, la promotion et l'avancement des connaissances*



RÉSUMÉ

Les producteurs d'aluminium sont des acteurs majeurs dans l'économie du Québec. Le métal gris est apprécié pour sa légèreté et sa résistance à la corrosion. Bien qu'il possède des qualités indéniables, sa production consomme une quantité considérable d'électricité. L'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé est donc primordiale d'un point de vue économique et environnemental.

L'étude du contact électrique entre le carbone et la fonte à l'intérieur de l'ensemble cathodique fait partie de la liste des paramètres pour optimiser la consommation énergétique de la cellule Hall-Héroult. Ce contact doit offrir une résistance minimale au passage du courant nécessaire pour la réaction d'électrolyse. Au cours du temps, la qualité du contact se dégrade en raison de la transformation physique et chimique des matériaux.

Cette thèse se concentre sur l'étude de la dégradation chimique de la surface de la fonte. La première partie étudie la pénétration des composés chimiques provenant du bain d'électrolyse à l'intérieur du bloc de carbone. Le gonflement sodique suit généralement la diffusion du sodium, un sous-produit de la réaction cathodique, et du bain. Le gonflement causé par le sodium a été mesuré directement à l'aide de LVDT alors que la diffusion du bain électrolytique a été déterminée par microtomographie à rayons X. La seconde partie évalue le mécanisme de la dégradation du contact électrique entre le carbone et la fonte. Des travaux en laboratoire ont été réalisés pour quantifier l'impact des paramètres d'opération. Les résultats obtenus ont été comparés par la suite à des échantillons industriels provenant de deux technologies pour évaluer leur degré de dégradation. Un modèle numérique a été calibré à partir de ces résultats pour estimer l'effet de la dégradation de la fonte sur la chute de voltage cathodique.

Les résultats démontrent que les paramètres d'opération de la cellule d'électrolyse ont des effets sur la vitesse de pénétration des espèces chimiques dans le bloc de carbone. Un bain plus riche en sodium ou une densité de courant cathodique plus élevée augmente la vitesse de pénétration. La présence d'une nappe d'aluminium au démarrage de l'électrolyse au contraire divise le gonflement et la pénétration du bain de moitié. La vitesse de dégradation de la fonte suit la même tendance. De plus, une augmentation de température de 50 °C provoque une fusion partielle de la surface de la fonte. Ces résultats intégrés au modèle numérique montre que la dégradation du contact entre le carbone et la fonte augmente la chute de voltage cathodique mais aussi change la distribution du courant à la surface du bloc de carbone.

La détermination du mécanisme de dégradation de la fonte par des essais en laboratoire combinée avec la pénétration des espèces chimiques constitue l'apport original de cette thèse et ceci permet d'éclaircir le processus d'évolution de ce contact électrique sous condition d'opération.

Mots-clés : Hall-Héroult, aluminium, carbone, fonte, Rapoport, cryolite, dégradation, résistance de contact.

REMERCIEMENTS

Réaliser un projet de doctorat, c'est un peu comme escalader une montagne. Bien qu'une seule personne atteigne le sommet, il y a toute une équipe derrière qui lui permet d'atteindre son objectif. Je désire souligner le soutien de ces personnes qui ont contribué au succès de ce doctorat.

Je me permets de faire un accroc aux conventions pour remercier en tout premier lieu celle qui m'accompagne qui m'a soutenu pendant ces longues années ; mon épouse Nataly. Tu es celle qui m'épaulé dans les meilleurs et les plus durs moments. Tout ceci n'aurait jamais vu le jour sans ton énergie et ta présence à mes côtés. Merci pour tout ma chérie.

J'ai eu l'opportunité de parfaire mes connaissances en compagnie de grands professeurs. Je désire poursuivre en soulignant la contribution essentielle de mon directeur de thèse, le professeur Gervais Soucy, et mon co-directeur, le professeur Martin Désilets. Même avec l'horaire surchargé qui incombe aux chercheurs de votre statut, vous avez toujours su trouver un moment pour me prodiguer vos précieux conseils. Je vous en serai éternellement reconnaissant.

Le banc d'essai que j'ai utilisé lors de mes expériences a vu le jour grâce à la contribution immense d'André Bilodeau. Il fut au cœur de la conception et de l'assemblage du montage expérimental. Je salue également l'apport essentiel de Serge Gagnon pour la programmation Labview. Carl St-louis fut aussi d'un grand secours du côté de la quantification Rietveld et du support analytique. Merci aussi à Benoit Couture qui fut d'une aide précieuse au début du projet.

Merci aux membres du groupe TechAlu, particulièrement Martin Lebeuf pour le développement de la microtomographie à rayons X et le Dr. Alireza Hekmat pour sa contribution au scellement des barres collectrices. Je désire aussi souligner l'aide apportée par Jean-René Landry et François Quesnel pour la révision des articles rédigées en anglais. Mes remerciements seraient incomplets sans souligner l'apport des autres membres du groupe TechAlu ; Marc-André Coulombe et François Allard. Je tiens aussi à remercier Jean-François Carrier et Pascal Lamontagne. Nos discussions de bureau étaient une bonne façon de se changer les idées. À tous, merci pour votre amitié et votre aide pendant toutes ces années.

Pour le soutien technique des gens du CRDA, je tiens à remercier Alexandre Blais, Loig Rivoaland, Lynne Davies, Patrick Pelletier, Claude Gilbert, Denis Laroche, Didier Lombard, Nicolas Gros, Frank Ferret et Jean-François Bilodeau. Je désire souligner également l'aide apportée par les techniciens lors des nombreuses autopsies en milieu industriel.

Je désire également mettre en valeur le support logistique du secrétariat du département France Auclair, Sylvie Lebrun, Louise Chapdelaine et Louise Carbonneau. Les membres du centre de caractérisation des matériaux, Irène Kelsey, Charles Bertrand, Stéphane Gutierrez et Sonia Blais fut aussi d'un grand secours pour toutes les analyses en microscopie, en microtomographie à rayons X et toutes les autres.

Un projet de recherche expérimental de cette ampleur doit avoir un support matériel et financier important. Merci à Rio Tinto pour avoir fourni les matériaux industriels pour la fabrication des cellules d'électrolyse. Merci à ceux-ci et au CRSNG pour leur contribution financière par le biais d'un projet de recherche et développement coopératif. Le FRQNT a également fourni un support majeur par une bourse de recherche au troisième cycle.

En terminant, Je désire remercier les membres de ma famille ; mes parents Rémi et Rose-Hélène, mes beaux-parents Bernard et Marguerite et ma sœur Julie. J'en profite également pour remercier mes amis Marc-André, Nathalie et Myriam. Merci pour votre soutien et votre amitié.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Un peu d'histoire	1
1.2 L'aluminium aujourd'hui	1
1.3 La problématique	2
1.4 Les objectifs	2
1.5 Contribution originale	3
1.6 Plan de la thèse	4
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART	5
2.1 La production d'aluminium	5
2.1.1 La cellule d'électrolyse	5
2.1.2 La réaction d'électrolyse	6
2.2 L'ensemble cathodique	7
2.2.1 Le bloc de carbone	7
2.2.2 La barre collectrice	8
2.2.3 Le scellement	8
2.3 L'évolution des matériaux cathodiques	9
2.3.1 Le gonflement sodique	9
2.3.2 La pénétration du bain	9
2.3.3 La transformation de la fonte et de l'acier	10
2.3.4 Réactions à l'interface carbone-fonte	10
2.3.5 Changements de la résistivité électrique des matériaux cathodiques	13
2.4 En résumé	13
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE	15
3.1 Montage expérimental	15
3.1.1 Conception et mise à l'épreuve	15
3.2 Matériaux étudiés	20
3.3 Conditions d'opération	20
3.4 Préparation des échantillons	20
3.4.1 Extraction des carottes de carbone pour la microtomographie	21
3.4.2 Extraction des barres collectrices	21
3.5 Analyses	21
3.5.1 Métallographie	21
3.5.2 Cartographie élémentaire par fluorescence X	21
3.5.3 Diffraction des rayons X	22
3.5.4 Microtomographie aux rayons X	22

CHAPITRE 4	MICROTOMOGRAPHIE	23
4.1	Avant-propos	23
4.2	Abstract	25
4.3	Introduction	25
4.4	Methodology	26
4.4.1	Electrolysis parameters	26
4.4.2	Sample preparation	27
4.4.3	Acquisition parameters	28
4.4.4	Images reconstruction	28
4.4.5	Phases segmentation	29
4.5	Results	29
4.5.1	Quick determination of bath penetration front	29
4.5.2	Phase quantification of virgin cathode materials	30
4.5.3	Phase quantification of used cathode materials	31
4.6	Conclusion	34
4.7	Acknowledgment	34
CHAPITRE 5	EXPANSION ET DIFFUSION	35
5.1	Avant-propos	35
5.2	Abstract	37
5.3	Introduction	37
5.4	Experimental details	39
5.4.1	Experimental cell preparation	39
5.4.2	Experimental setup operation	41
5.4.3	Electrolysis conditions	42
5.4.4	Precision and accuracy assessment of the vertical expansion measurement	43
5.4.5	Bath penetration measurements by micro-CT	45
5.5	Results and discussions	47
5.5.1	Vertical expansion	47
5.5.2	Bath penetration	52
5.6	Conclusion	55
5.7	Acknowledgements	55
CHAPITRE 6	DÉGRADATION CHIMIQUE	57
6.1	Avant-propos	57
6.2	Abstract	59
6.3	Introduction	59
6.4	Experimental setup, procedures and characterization	61
6.4.1	Electrolysis experiment setup	61
6.4.2	Experiment conditions	62
6.4.3	Setup operation	63
6.4.4	Sample extraction and preparation	64
6.4.5	Sample characterization	67
6.4.6	FactSage thermodynamic calculations	68
6.4.7	Ansys thermoelectric simulation	68
6.5	Results and discussion	71

6.5.1	Cast iron surface properties.....	71
6.5.2	Evolution of the cast iron surface after electrolysis.....	74
6.5.3	Effect of the operational parameters.....	78
6.5.4	Cast iron degradation reaction mechanism.....	81
6.5.5	Industrial samples analysis and relationship with laboratory results.....	82
6.5.6	Estimation of the degradation effect on CVD by numerical modeling.....	85
6.6	Conclusions.....	89
6.7	Acknowledgments.....	90
CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....		91
7.1	Retour sur les objectifs.....	91
7.2	Nouveaux résultats générés.....	92
7.3	Recommandations.....	93
ANNEXE A OPÉRATION DU BANC D’ESSAI.....		95
A.1	Sécurité.....	95
A.2	Préparation de la cellule.....	95
A.3	Instruction pour l’électrolyse.....	96
A.3.1	La veille de l’expérience.....	96
A.3.2	Le jour de l’expérience.....	103
A.3.3	Le lendemain de l’expérience.....	106
RÉFÉRENCES.....		107

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Schéma simplifié d'une cuve de production d'aluminium.....	6
Figure 2.2	Image d'une barre collectrice entourée d'un alliage fer-aluminium	12
Figure 2.3	Chute de voltage cathodique selon la source de résistance en fonction du temps .	13
Figure 3.1	Schéma détaillé de la cellule	16
Figure 3.2	Assemblage de la barre collectrice avant le scellement a) vue de côté b) vue du dessus	17
Figure 3.3	L'évolution des palpeurs pour la mesure de l'expansion verticale	19
Figure 4.1	Electrolysis experimental setup with (1) oven and fume hood, (2) data acquisition and (3) power supply.....	27
Figure 4.2	Lower part of cathode with (1) slice for quick measurement of bath penetration front and (2) sample for complete acquisition	27
Figure 4.3	Sample from carbon cathode.....	28
Figure 4.4	Bath penetration front.....	30
Figure 4.5	Binary images of cathode B in (a) virgin and (b) bath impregnated conditions. White areas are related to bath according to determined thresholds from table 4.5	31
Figure 4.6	Phases quantification of (a) experiment 1, (b) experiment 2, (c) experiment 3 and (d) experiment 4. Left scale refers to porosity and bath. Right scale refers to bath crystals and heavy metals	33
Figure 4.7	Example of a heavy metal inclusion (bright spot) in cathode material A	33
Figure 5.1	Schematic of the experimental setup.....	40
Figure 5.2	Cut of cathode floor.....	46
Figure 5.3	Micro-CT image before and after thresholding.....	47
Figure 5.4	Triplicate of the same condition.....	48
Figure 5.5	Expansion of different cathode grades	49
Figure 5.6	Effect of the operation parameters on cathode expansion.....	49
Figure 5.7	Expansion rates and levels as a function of electrolysis condition	51
Figure 5.8	Effect of aluminium pad on sodium expansion.....	52
Figure 5.9	Cathode grade comparison according to bath penetration	53
Figure 5.10	Operation parameter effect on bath penetration	54
Figure 6.1	Schematic of the experiment setup.....	62
Figure 6.2	Laboratory cell from experiment C to G: a) Top and bottom of the cell after the first cut and b) bottom after the second cut	65
Figure 6.3	Schematic of the laboratory and industrial sample epoxy mounts.....	66
Figure 6.4	Schematic of the a) cathode block assembly and b) the cast iron layer with the steel bar	69
Figure 6.5	a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of the cast iron cross section just after casting.....	71
Figure 6.6	XRD of cast iron surface after casting	72
Figure 6.7	a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of cast iron cross-section after heat treatment	73
Figure 6.8	XRD of cast iron surface after heat treatment.....	73

Figure 6.9 a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of cast iron cross section after the diffusion of sodium	74
Figure 6.10 XRD of cast iron surface after sodium diffusion	75
Figure 6.11 a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of cast iron cross section after bath arrival	76
Figure 6.12 XRD of cast iron surface when bath begins to accumulate	76
Figure 6.13 a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of cast iron cross section after Fe-Al alloy formation	78
Figure 6.14 XRD of cast iron surface after aluminum plating	78
Figure 6.15 OM Metallography of the cast iron cross section after electrolysis at 1293 K (1020 °C)	79
Figure 6.16 Calculated phase diagram of Al concentration in cast iron. Experiment C to G temperatures are reported with the dashed lines (1243 K (970 °C) and 1293 K (1020 °C))	80
Figure 6.17 OM metallography of cast iron cross section after electrolysis using sodium enriched bath	80
Figure 6.18 OM metallography of cast iron cross section after electrolysis with aluminum pad	81
Figure 6.19 Calculated phase diagram of Al-Fe	82
Figure 6.20 OM metallography and EDS mapping of the technology I surface layer	83
Figure 6.21 Current density distribution change caused by the cast iron resistivity increase a) at the surface of the cast iron and b) at the surface of the carbon block	86
Figure 6.22 Current density distribution change caused by the contact resistivity increase a) at the surface of the cast iron and b) at the surface of the carbon block	88
Figure 6.23 Current density distribution change caused by the degradation of the technology II collector bar a) at the surface of the cast iron and b) at the surface of the carbon block	89
Figure A.1 Schéma de la cellule vue par le haut	96
Figure A.2 Cellule complétée pour une expérience	96
Figure A.3 Position des rondelles d'alumine dans le porte-creuset	97
Figure A.4 Plaque de carbure de silicium déposée	97
Figure A.5 Alumine déposée autour de la plaque de carbure de silicium	98
Figure A.6 Différence entre les types de tiges de contact électrique	98
Figure A.7 Disposition des ouvertures sur la barre de soutien	98
Figure A.8 Positionnement du porte-creuset	99
Figure A.9 Positionnement de la cellule à l'aide des tiges de contact électrique	99
Figure A.10 Blocs d'appui et isolation des ouvertures	100
Figure A.11 Tuyau de gaz inerte fixé avec la mise à la terre connectée	101
Figure A.12 Fixation des tuyaux de refroidissement	101
Figure A.13 Assemblage avant de mettre la poutre	102
Figure A.14 Assemblage complété	103
Figure A.15 Interface Labview	103
Figure A.16 Installation des LVDT	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Caractéristiques de différents blocs cathodiques	8
Tableau 3.1	Valeurs maximales pour la conception de la cellule.....	15
Tableau 3.2	Caractéristiques des différentes nuances de blocs	20
Table 4.1	Electrolysis experiments variables	26
Table 4.2	Electrolysis general settings	26
Table 4.3	X-ray microtomography acquisition parameters	28
Table 4.4	Parameters for image reconstruction	29
Table 4.5	Grayscale thresholds for phase segmentation.....	29
Table 4.6	Characteristics of virgin cathode material	30
Table 5.1	Cathode block selected properties	41
Table 5.2	Electrolysis conditions.....	42
Table 5.3	Stability of LVDT measurement	43
Table 5.4	Correction factors for heat expansion.....	44
Table 5.5	Stability of measurement without electrolytic bath	44
Table 5.6	Micro-CT parameters	46
Table 5.7	Expansion rate and selected data points	50
Table 5.8	Saturation and penetration fronts.....	54
Table 6.1	Laboratory experiment conditions.....	63
Table 6.2	Industrial sample technologies selected properties	65
Table 6.3	Boundary conditions of the model.....	70
Table 6.4	Thickness, metal content and observations of the technology II collector bar surface layer	84
Table 6.5	Effect of the cast iron resistivity increase on the CVD as calculated from the Ansys model	86
Table 6.6	Effect of the contact resistivity increase on the CVD	87

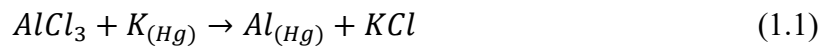
CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'aluminium est un métal incontournable. Sa malléabilité, sa légèreté et sa résistance à la corrosion le rend très attrayant pour des applications aussi variées que l'emballage alimentaire, le transport terrestre et aérien et les structures de bâtiment. Bien que son utilisation soit très répandue, sa production représente encore aujourd'hui un défi technique important. Contrairement à d'autres métaux communs comme le fer et le cuivre, l'aluminium ne se retrouve pas sous sa forme native dans la nature. Il est retrouvé le plus souvent lié à l'oxygène. Un procédé coûteux en énergie est nécessaire pour l'isoler.

1.1 Un peu d'histoire

En comparaison aux autres métaux usuels qui sont utilisés depuis plus de 2000 ans, l'aluminium fut isolé il y a moins de 200 ans. Au milieu du XIX^e siècle, il était même plus précieux que l'or. C'est en 1825 que le chimiste danois Hans Christian Oersted a réussi à extraire le métal gris à partir du chlorure d'aluminium et d'un mélange de potassium et de mercure tel qu'illustré par l'équation 1.1.



Ce procédé a par la suite été amélioré mais il restait tout de même très coûteux et complexe. Les choses ont radicalement changé en 1885 lorsque l'américain Charles Martin Hall et le français Paul Héroult ont chacun de leur côté produit de l'aluminium par l'électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolite fondue. Ce procédé est encore celui utilisé aujourd'hui dans l'industrie.

1.2 L'aluminium aujourd'hui

La production d'aluminium s'étend sur les cinq continents. Depuis le tournant du millénaire, le portrait a profondément changé. Pratiquement absente du marché il y a 15 ans, la Chine est actuellement le plus grand producteur mondial de métal gris avec environ 55 % de toute la

production mondiale en 2015 [International Aluminium Institute, 2016]. Le Moyen-Orient est aussi devenu un acteur important avec des alumineries produisant plus de 1 Mt/an.

1.3 La problématique

Au cours de la vie normale d'une cuve de production d'aluminium, la consommation d'énergie électrique augmente de façon lente mais constante. Ceci est principalement causé par la hausse de la résistance cathodique. Pour des cuves semblables, cette hausse peut-être très différente. Les causes possibles sont diverses et vont de la diffusion du carbone dans la barre collectrice, la dégradation du contact entre le carbone et la fonte et la formation de dépôts à la surface du bloc cathodique. Actuellement, l'impact quantitatif de ces deux derniers facteurs est mal connu.

1.4 Les objectifs

Ce projet a comme but de répondre aux questions suivantes :

- De quelle façon l'interface entre le bloc cathodique de carbone et la fonte évoluent avec le temps ?
- Quelles sont les différentes étapes de cette évolution ?
- Quel est l'impact des paramètres d'opération sur l'évolution de cette interface ?
- Quel est l'effet de la dégradation du contact sur le passage du courant et sur la chute de voltage cathodique ?

L'objectif général du projet est donc de mieux comprendre l'évolution de l'interface entre le bloc cathodique en carbone et la barre collectrice scellée à la fonte. Cet objectif peut être divisé en trois objectifs spécifiques.

- Le premier est d'étudier la dégradation de l'interface carbone-fonte pendant la vie de la cuve industrielle.
 - Le second est de reproduire ces mêmes phénomènes en laboratoire pour mieux comprendre leur mécanisme.
 - Parallèlement au second objectif, le troisième est d'étudier la diffusion des espèces chimiques dans la cathode.
-

- Le dernier est de quantifier l'impact de cette dégradation sur l'augmentation de la chute de voltage cathodique par simulation numérique.

1.5 Contribution originale

Voici une liste des contributions originales de cette thèse :

- Une cellule de forme rectangulaire avec une barre collectrice scellée à la fonte a été développée pour étudier les phénomènes de dégradation de l'interface carbone-fonte. La forme rectangulaire permet de se rapprocher des conditions de distribution de courant d'une cuve industrielle. C'est la première fois qu'une cellule de cette taille (les caractéristiques sont disponibles au chapitre 3) avec une barre collectrice scellée à la fonte est utilisée dans un banc d'essai en laboratoire. Cette cellule a été utilisée dans d'autres travaux associés à ce projet de recherche.
 - La cellule décrite au point précédent a été intégrée dans un banc d'essai permettant de mesurer l'expansion sodique. Contrairement au test Rapoport qui utilise un cylindre de carbone immergé verticalement dans le bain électrolytique, la mesure est faite directement sur le fond de la cellule de carbone. Cette méthode permet de mesurer l'impact de la présence d'une nappe d'aluminium sur l'expansion sodique; ce que le test Rapoport ne permet pas de faire. Ce type de mesure fait directement sur une cellule en laboratoire n'a jamais été rapporté auparavant.
 - L'étude de la pénétration du bain par microtomographie à rayons X a permis de déceler une corrélation entre la perméabilité à l'air et la profondeur de pénétration du bain pour un temps donné. Selon les résultats obtenus, la perméabilité semble être un meilleur indicateur que la porosité pour prédire la pénétration du bain au travers du carbone. Ce lien n'a jamais été rapporté dans la littérature.
 - Cette cellule permet également de faire l'étude de la dégradation de la surface de la fonte en laboratoire. Seulement des autopsies provenant de cuves industrielles sont disponibles dans la littérature. Cette thèse présente les premiers résultats obtenus en laboratoire sur la dégradation chimique de la surface de la fonte.
-

1.6 Plan de la thèse

Cet ouvrage va se développer en trois parties. Premièrement, une revue de la littérature pertinente sera exposée pour faire ressortir l'originalité du projet. Deuxièmement, la méthodologie utilisée sera expliquée en détail. Troisièmement, les résultats seront présentés dans une série de trois articles scientifiques.

CHAPITRE 2

ÉTAT DE L'ART

Ce chapitre porte sur les connaissances actuelles en lien avec cette thèse. Il y a déjà plusieurs ouvrages qui se sont concentrés sur les différents aspects de la production d'aluminium. Le but ici n'est pas de répéter un travail déjà bien accompli par ces auteurs mais de faire une synthèse de la littérature pour en retirer l'essentiel.

2.1 La production d'aluminium

2.1.1 La cellule d'électrolyse

La cellule ou cuve d'électrolyse sert à contenir l'électrolyte en fusion à 960 °C et l'aluminium liquide tout en laissant circuler le courant électrique. Ce dernier assure la réaction d'électrolyse et maintient la température élevée par effet Joule. La figure 2.1 montre les principales parties de la cellule.

Deux technologies de cuve sont présentement utilisées en industrie. La première est celle utilisant des anodes précuites (cuves précuites). Une revue détaillée des différentes technologies de cuves précuites a été publiée par Tabereaux [Tabereaux, 2000]. Plusieurs nouvelles technologies ont émergé depuis ce temps. Cependant, la conception de la cuve elle-même n'a pas beaucoup évolué. Les matériaux et le contrôle du procédé ont été améliorés. Cela a permis d'augmenter l'ampérage au-delà de 500 kA dans les technologies les plus récentes [Allais, 2013, Liang et al., 2014]. La seconde est la technologie Søderberg utilisant des anodes qui cuisent par l'action de la chaleur produite à l'intérieur de la cellule. Bien que plus rapide et moins coûteuse à implanter, cette technologie est plus gourmande en énergie et plus polluante. Plus aucune usine n'utilise cette technologie au Canada depuis la fermeture de l'usine Shawinigan au Québec [Barber et Tabereaux, 2014].

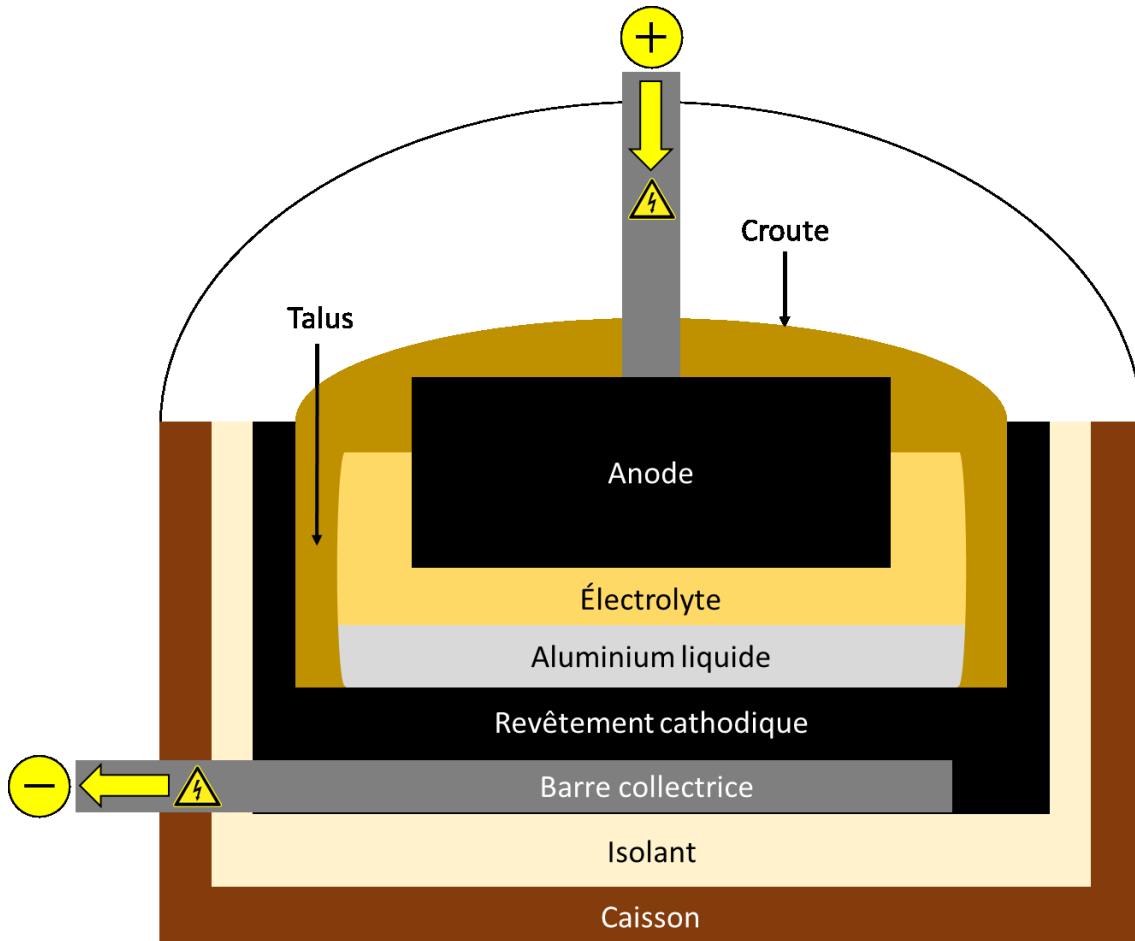
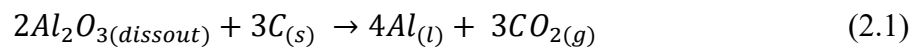


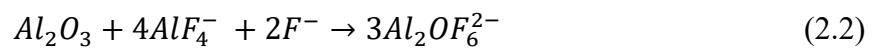
Figure 2.1 Schéma simplifié d'une cuve de production d'aluminium

2.1.2 La réaction d'électrolyse

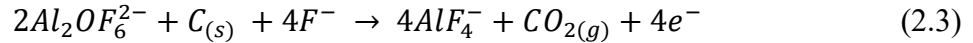
Le procédé Hall-Héroult est basé sur la réaction 2.1 qui fait réagir l'alumine avec le carbone pour produire l'aluminium métallique et du gaz carbonique.



La réaction précédente présente la réaction globale. La réalité est plus élaborée. Premièrement, l'alumine est dissoute dans la cryolite selon le mécanisme détaillé à l'équation 2.2.



Par la suite, il y a deux demi-réactions qui ont lieu aux électrodes. La réaction à l'anode présentée par l'équation 2.3 montre que l'anode en carbone est consommée dans le processus. Elle doit donc être remplacée régulièrement.



La réaction d'électrodéposition de l'aluminium à la cathode est montrée à l'équation 2.4.



2.2 L'ensemble cathodique

Dans l'industrie de l'aluminium, l'ensemble cathodique ou cathode réfère à l'agencement des matériaux constituant le fond de la cuve. Cet ensemble inclut le bloc de carbone, la barre collectrice et le matériau utilisé pour assurer le contact entre les deux. Cet agencement de matériaux est nécessaire au bon fonctionnement de la cuve. Un bloc cathodique uniquement en acier serait un bien meilleur conducteur mais il serait vite dissout par l'aluminium liquide. Une barre collectrice en carbone aurait quant à elle une conductivité inférieure et serait trop rigide. Elle ne supporterait pas les déformations subies par les réfractaires.

2.2.1 Le bloc de carbone

Les matériaux carbonés formant le bloc cathodique ont deux fonctions importantes : la première est de former un réservoir pour le bain électrolytique et l'aluminium ; la deuxième est de servir de conducteur électrique. Le bloc cathodique parfait (conductivité électrique élevée et grande résistance à l'érosion) n'existe pas encore. L'amélioration d'une propriété est faite souvent au prix de la détérioration d'une autre. Les caractéristiques des grandes familles de blocs de carbone sont détaillées dans le tableau 2.1.

Avec leur résistivité électrique plus élevée, les blocs amorphes ont laissé leur place aux blocs graphitiques. Les blocs graphitisés sont maintenant la norme et sont indispensables pour les nouvelles cuves à haut ampérage [Mannweiler et al., 2009].

Tableau 2.1 Caractéristiques de différents blocs cathodiques [Sørli et Øye, 2010c]

Type	Amorphe	Graphitique	Graphitisé
Contenu	Agrégats d'anthracite, liant de coke, cuit à 1200°C	Agrégats de graphite, liant de coke, cuit à 1200°C	Agrégats et liant graphitisable, cuit entre 2200 et 3000°C
Gonflement sodique	Moyen	Faible	Très faible
Résistance à l'érosion	Excellente	Moyenne	Faible
Résistance électrique	Moyenne	Très faible	Très faible
Conductivité thermique	Moyenne	Élevée	Très élevée

2.2.2 La barre collectrice

La barre collectrice sert de conducteur électrique entre le bloc cathodique et l'extérieur de la cuve. Elle est constituée d'acier faible en carbone ($< 0,1$ % w/w) [Gauvin, 2011]. Au cours des dernières années, le cuivre a fait son apparition dans le domaine des barres collectrices pour augmenter la conductivité électrique et l'efficacité énergétique comme le démontre plusieurs publications récentes [Das et al., 2014, Bojarevics, 2016, Kaenel et al., 2016].

2.2.3 Le scellement

La fonction du scellement est d'assurer le meilleur contact possible entre le bloc de carbone et la barre collectrice. Il sert aussi à maintenir la barre en place lors du brasquage. La fonte est le matériau le plus courant mais d'autres matériaux sont aussi utilisés comme la pâte de brasquage et la colle de carbone [Xue et al., 2002, Caruso et al., 2007, Allard et al., 2009]. Les conditions de scellement doivent être contrôlées avec soin pour assurer une pression de contact suffisante tout en évitant la destruction du bloc par fissuration.

2.3 L'évolution des matériaux cathodiques

Au cours de la vie de la cuve, la nature des matériaux cathodiques change sous l'effet de la chaleur et de l'attaque chimique du bain d'électrolyse. La section suivante rapporte les phénomènes principaux qui agissent sur les matériaux.

2.3.1 Le gonflement sodique

La réaction d'électrolyse provoque la formation de sodium à l'interface cathodique. Ce dernier pénètre à l'intérieur du bloc de carbone. L'intercalation de celui-ci à l'intérieur de la matrice de carbone cause son augmentation de volume. Un montage a été développé dans les années 50 pour quantifier ce changement de volume [Rapoport et Samoilenko, 1957]. Le test Rapoport a été amélioré avec les années et est toujours en usage aujourd'hui [ISO, 2015a, ISO, 2015b]. L'expansion sodique relative de chaque famille de bloc est rapportée dans le tableau 2.1.

Les paramètres d'opération influencent la vitesse de pénétration du sodium dans le carbone ainsi que le gonflement sodique qui y est associé. L'augmentation de la densité de courant ainsi que l'augmentation du ratio de cryolite provoquent l'augmentation de la profondeur de pénétration du sodium [Brilloit et al., 1993]. L'augmentation de l'expansion sodique est aussi corrélée avec l'augmentation de ces deux paramètres [Liao et Øye, 1998, Zolochovsky et al., 2003]. La présence d'aluminium liquide à la surface du bloc cathodique diminue la vitesse de pénétration du sodium [Balaba et al., 2009]. Cependant, le lien entre la présence d'une nappe d'aluminium et la diminution de l'expansion sodique n'a pas été démontré à ce jour.

2.3.2 La pénétration du bain

Le bain électrolytique pénètre à l'intérieur des pores de la cathode. Selon les résultats publiés, le bain se comporte de façon semblable au sodium. L'augmentation de la densité de courant cathodique ainsi que l'augmentation du ratio de cryolite accélèrent la vitesse de pénétration comme le rapporte la littérature [Brilloit et al., 1993, Chauke et Garbers-Craig, 2013]. Il est aussi rapporté que le front de pénétration du bain a un ratio de cryolite très élevé en comparaison du bain contenu dans la cellule [Brilloit et al., 1993]. Cette tendance est aussi observée dans l'analyse d'échantillons industriels [Shamsili et Øye, 1994].

2.3.3 La transformation de la fonte et de l'acier

Une partie du carbone contenu dans la fonte diffuse dans l'acier. Le taux de carbone rapporté à l'intérieur des barres collectrices après débrasquage est d'environ 1,1 % (w/w). Une étude très détaillée a d'ailleurs été faite sur des barres usées dont voici les principaux éléments [Gauvin, 2011].

Des tests avec différents types de fontes ont été rapportés par Labrecque et al. en 2003. La fonte ductile a été comparée à la fonte grise enrichie en phosphore ; La première étant plus conductrice que la seconde [Labrecque et al., 2003]. Les résultats n'ont pas montré une différence significative de voltage entre les deux séries de cuves scellées avec les deux types de fonte. La quantité de carbone contenue dans la fonte passe de 3% (w/w) au moment du brasquage à 1,1 % (w/w) après autopsie. Ces nombres sont comparables à ceux que Gauvin a rapportés. Selon la littérature, le carbone contenu dans la fonte diffuse dans l'acier au cours de la vie de la cuve. Au moment de l'autopsie, les taux de carbone sont comparables dans les deux matériaux.

La quantité d'aluminium dans la fonte change également pendant l'opération de la cuve. Labrecque rapporte 6,8 % (w/w) d'aluminium dans la fonte après autopsie [Labrecque et al., 2003]. La section suivante fait un survol des résultats importants concernant la formation d'une couche d'aluminium à la surface de la fonte qui pourrait expliquer les quantités observées par Labrecque.

2.3.4 Réactions à l'interface carbone-fonte

Au début des années 70, Trowbridge [Trowbridge, 1970] a publié une étude sur une série d'autopsies de cellules relativement jeunes (30 à 300 jours) arrêtées pour causes économiques. L'ensemble cathodique était de nature monolithique et en blocs pré-cuits. Déjà des signes de dégradation étaient observés après 33 jours d'opération seulement. Des insertions d'aluminium sont rapportées jusqu'au fond de l'ensemble cathodique.

Des cellules d'environ 300 jours d'âge ont par la suite été étudiées. Les mêmes phénomènes que ceux observés chez les cellules plus jeunes sont rapportés mais à des degrés plus importants.

Il y a aussi une accumulation de bain solidifié en dessous du bloc cathodique qui a réagi avec les matériaux isolants. Cela a causé un soulèvement de 10 cm au centre du bloc.

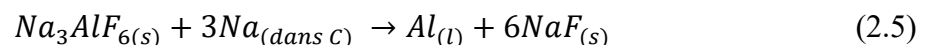
L'auteur a aussi regardé l'état des barres collectrices. Sur la cellule de 25 jours, une couche d'acier durci d'environ 1,5 mm a été observée à la surface de la barre. Le durcissement est causé par une insertion de carbone dans l'acier. Sur une barre extraite d'une cellule de 300 jours, un enrichissement en carbone a été encore observé mais plus en profondeur. Cependant, la couche de surface est appauvrie. Cela est expliqué par l'apparition d'un alliage d'aluminium à la surface de la barre qui bloquerait la pénétration de carbone et qui repousserait celui déjà en place vers le centre.

Environ 10 ans plus tard, Stagg [Stagg, 1981] a aussi fait une étude basée sur des autopsies de cellules. Deux types de montages ont été étudiés ainsi que deux courants différents. La première observation relate une augmentation de la concentration de carbone à l'intérieur des barres collectrices. Cela est présent aussi bien dans les barres d'ensembles préculés que dans les barres d'ensembles monolithiques. Ce phénomène s'apparente à une technique de durcissement au carbone utilisée dans l'industrie de l'acier.

Une double couche est observée à la surface des barres des blocs monolithiques. La couche externe est enrichie en aluminium et sans carbone alors que la couche interne est appauvrie en carbone par rapport au centre de la barre. Une image est montrée à la figure 2.2. Le contour pâle correspond à la double couche.

Une ligne de porosité sépare mécaniquement partiellement ou totalement les deux couches. Cette séparation pourrait nuire à la transmission du courant électrique.

Les doubles couches sont aussi présentes sur la surface de la fonte de barres scellées dans les blocs préculés mais dans une moindre mesure. Ces couches ne recouvrent pas totalement la fonte. La source d'aluminium ne serait pas le métal liquide provenant de la cellule car une insertion d'aluminium en fusion attaque la barre de façon beaucoup plus agressive en dissolvant carrément la barre [Sørli et Øye, 2010a]. Il y aurait une réaction entre la cryolite provenant du bain et le sodium pour former de l'aluminium et du fluorure de sodium selon l'équation 2.5 :



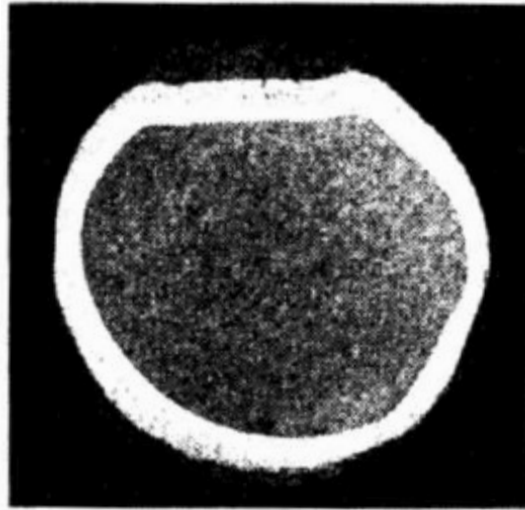


Figure 2.2 Image d'une barre collectrice entourée d'un alliage fer-aluminium [Stagg, 1981]

Des dépôts de fluorure de sodium ont aussi été détectés entre la fonte et l'acier. Le bain aurait profité d'un défaut dans le scellement de la barre collectrice pour s'infiltrer.

En 2002, Xue et al. ont publié une autre étude basée sur des autopsies [Xue et al., 2002]. Trois cellules de différents âges (650, 1200 et 3800 jours) ayant un scellement à la pâte de carbone ont été étudiées. Des dépôts ont été observés au niveau de l'interface carbone / acier pour les cellules plus âgées. Une poudre blanche d'environ 2 mm d'épaisseur contenant un fort pourcentage d'alumine et du NaF a été rapportée pour la cellule de 3800 jours. Il y aussi un dépôt pour la cellule de 1200 jours mais de moindre épaisseur et il est absent de celle de 650 jours. L'auteur fait un lien entre la pénétration du bain et l'apparition de cette couche blanche.

Il y a aussi une couche à la surface de la barre contenant un bon pourcentage d'aluminium. Cette couche qui se détache de la barre d'acier est formée d'un mélange Fe-Al. Pour la cellule de 3800 jours, la face donnant sur l'acier est très brillante et pour celle de 1200 jours, elle l'est un peu moins. L'épaisseur est aussi plus importante pour la cellule plus ancienne. Cette couche d'alliage est absente de la cellule de 650 jours. L'hypothèse de la source d'aluminium est la même que dans l'article précédent ; soit l'équation 2.5.

Dans l'ensemble, l'auteur rapporte une légère augmentation de la résistance électrique de la barre collectrice causée par l'enrichissement en carbone ainsi que l'augmentation de la porosité

de l'acier. La couche d'alliage conduit très bien mais se sépare facilement de l'acier ; ce qui pourrait poser des problèmes de contact. La couche blanche à l'interface agit comme un isolant et le carbone du bloc cathodique imprégné de bain conduit aussi moins bien.

2.3.5 Changements de la résistivité électrique des matériaux cathodiques

Les sections précédentes ont rapportés les changements que les matériaux subissent au cours de l'opération d'une cuve d'électrolyse. Ces derniers ont un effet sur la résistivité des matériaux. Haupin avait déjà rapporté l'évolution de la chute de voltage cathodique (CVD) en séparant les différents facteurs [Haupin, 1975]. La figure 2.3 tirée de la littérature montre ce phénomène.

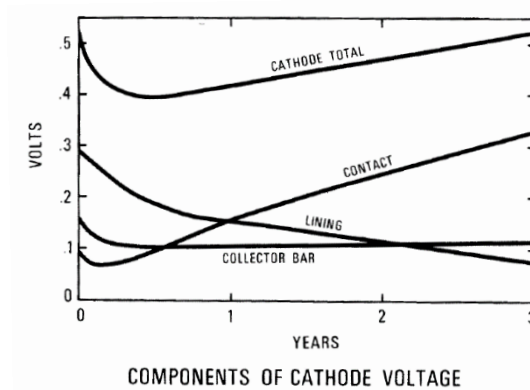


Figure 2.3 Chute de voltage cathodique selon la source de résistance en fonction du temps [Haupin, 1975]

La chute de voltage cathodique augmente progressivement au cours de la vie de la cellule. Selon les mesures expérimentales de Haupin, cette augmentation serait en grande partie due au contact entre la barre collectrice et le bloc cathodique. Ceci étant dit, cette vision des choses n'est pas partagée par tous. Les travaux de Lombard et coll. publiés en 1998 pointent plutôt vers la formation de dépôts à la surface du bloc de carbone [Lombard et al., 1998].

2.4 En résumé

Au cours de l'opération d'une cuve de production d'aluminium, les matériaux cathodiques changent au cours du temps. Ces changements ont un impact direct sur la chute voltage

cathodique. L'acier de la barre collectrice reçoit une partie du carbone contenu dans la fonte. Cela provoque une augmentation d'environ 5 % de la résistivité électrique. Les matériaux carbonés sont imprégnés par du sodium et par le bain d'électrolyse. La résistivité des matériaux amorphes utilisés dans le passé diminuait jusqu'à 40 % après avoir été soumis à l'électrolyse. Les matériaux graphitisés utilisés dans les nouvelles technologies de cuves ont une résistivité qui change peu car le carbone est déjà dans sa forme la plus conductrice. La cause restante pour expliquer l'augmentation du voltage cathodique est le contact électrique entre les matériaux ; aluminium-carbone en surface et carbone-fonte à l'intérieur de l'ensemble. Les travaux de cette thèse se concentrent sur la dégradation chimique du contact carbone-fonte.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

Le présent chapitre se concentre sur les principaux détails expérimentaux. Vu que les conditions d'opération du montage et les détails analytiques sont expliqués dans les articles, l'emphase sera mise sur le développement du montage expérimental.

3.1 Montage expérimental

3.1.1 Conception et mise à l'épreuve

La cellule

Le montage expérimental a été conçu avec le principe de versatilité en tête. Il doit permettre la récolte de données sur la majorité des phénomènes ayant cours au niveau de l'ensemble cathodique dont la formation des boues, l'expansion sodique, la diffusion du bain, la dégradation de l'interface carbone-fonte pour en nommer quelques-uns.

La grandeur maximale de la cellule d'électrolyse était déjà connue car le four était déjà installé. De plus, une enceinte en Inconel doit être insérée à l'intérieur du four pour conserver le réacteur sous atmosphère inerte. Cette enceinte doit aussi servir de réservoir en cas de fuite. Les sources de courant étaient aussi disponibles et leur puissance maximale était aussi à tenir en compte. Le tableau 3.1 donne la liste quantifiée des différentes valeurs à considérer.

Tableau 3.1 Valeurs maximales pour la conception de la cellule

Équipement	Mesure	Valeur maximale
Four	Diamètre	48 cm
Enceinte en Inconel	Diamètre	34 cm
Sources de courant connectées en parallèle	Puissance	2000 W ou 240 A à 8,3 V

Un autre point essentiel pour la conception de la cellule est sa forme. Elle doit être rectangulaire pour reproduire le plus fidèlement possible le comportement d'une cuve industrielle. De plus, ses dimensions doivent lui donner la capacité de contenir efficacement le bain et l'aluminium mais en même temps elle doit permettre au bain d'atteindre l'interface carbone-barre collectrice dans l'intervalle de l'expérience. La figure 3.1 montre les dimensions détaillées de la cellule.

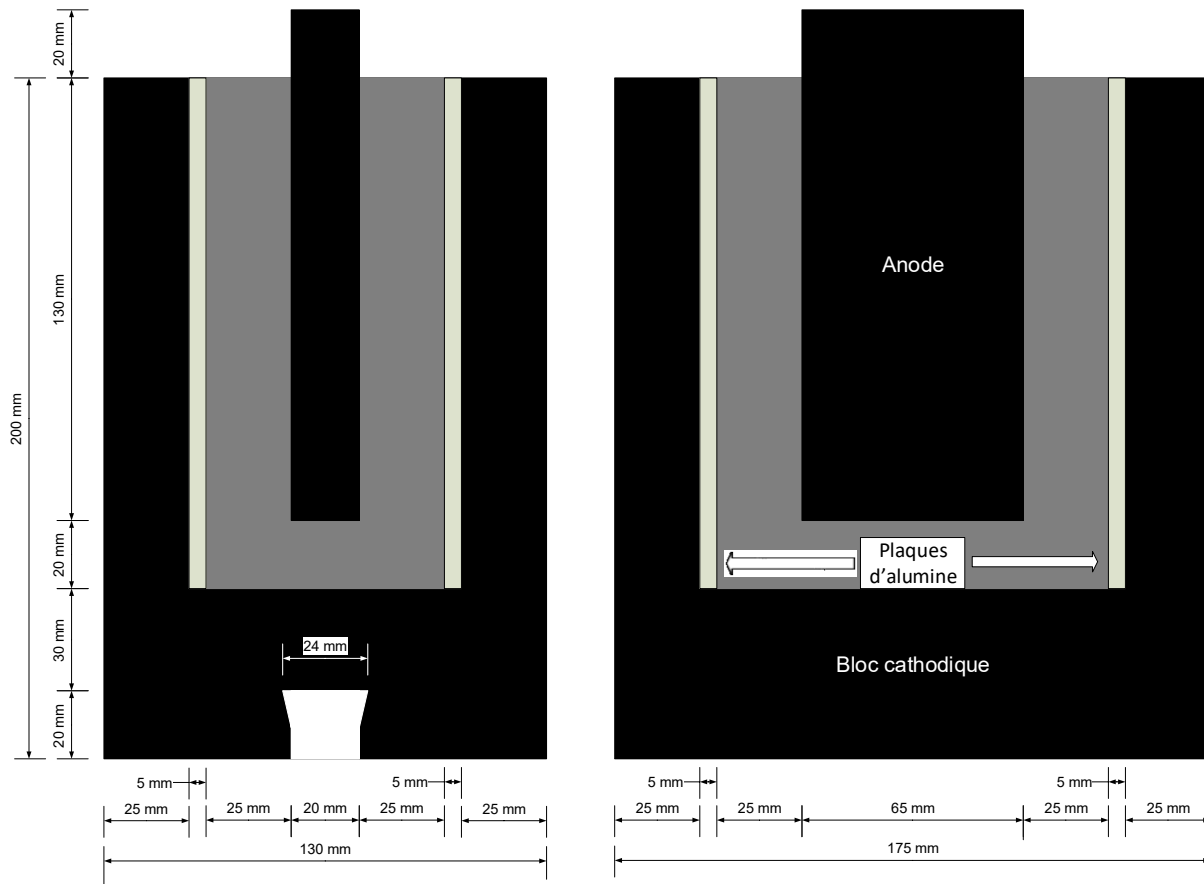


Figure 3.1 Schéma détaillé de la cellule

Avec ces dimensions, la surface du plancher cathodique est de 100 cm^2 . Le courant disponible permet d'atteindre une densité de courant maximale de $2,4 \text{ A/cm}^2$. Des plaques d'alumine de 5 mm d'épaisseur sont ajoutées pour isoler les parois et pour servir de source d'alumine. Après l'ajout de ces plaques, la surface disponible diminue à $80,5 \text{ cm}^2$. Le volume disponible permet d'ajouter 2 kg de bain concassé. L'espace entre le plancher cathodique et la rainure a été réduit de 30 mm à 15 mm lorsque la perméabilité des matériaux n'était pas suffisante pour permettre au bain d'atteindre la fonte pendant la durée de l'expérience.

Le scellement de la barre collectrice

La figure 3.1 montre une rainure pratiquée dans la partie inférieure de la cathode. La fonction de cette dernière est de recevoir la barre collectrice en acier. Les premières expériences ont été réalisées avec des barres scellées avec de la colle au carbone. À ce moment, la rainure était parfaitement carrée. Les dimensions de la barre laissaient un espace de 1 mm de chaque côté pour laisser suffisamment d'espace à la colle. Les expériences rapportées au chapitre 4 ont été faites avec ce type de scellement.

Par la suite, le scellement à la fonte a été mis en place et les ailettes de la rainure ont été machinées à ce moment. Leur fonction est de retenir la barre à l'intérieur de la rainure après le scellement. Un cordon d'alumine est inséré à chaque extrémité pour maintenir la barre en place et pour former une cavité étanche. La figure 3.2 montre l'assemblage de la barre collectrice à l'intérieur de la rainure avant le scellement.

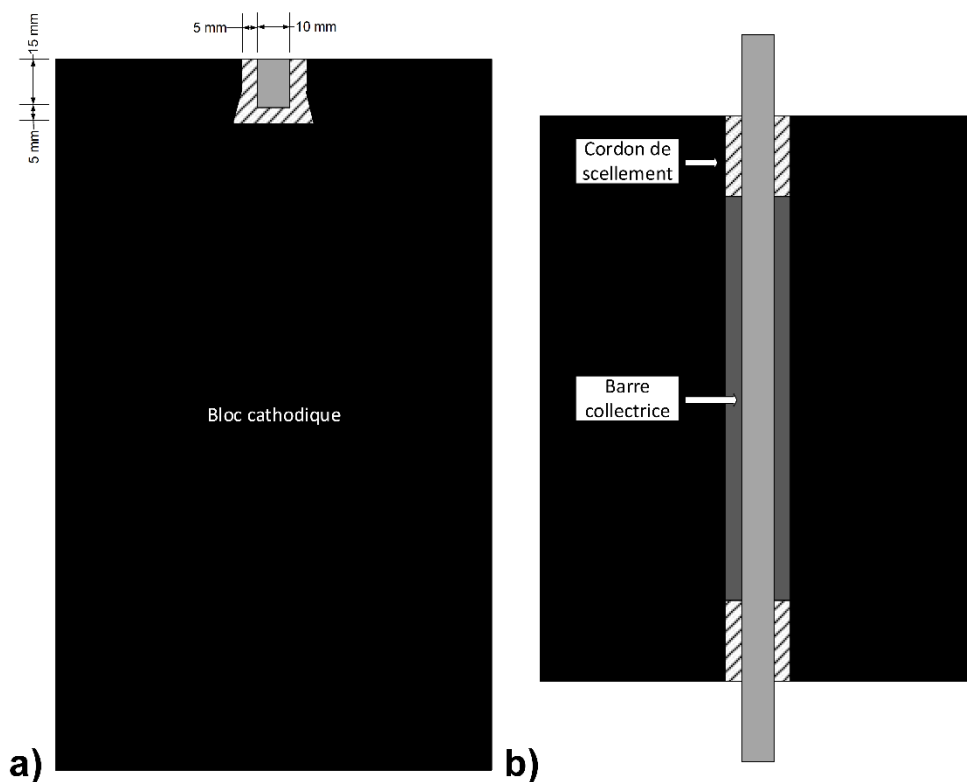


Figure 3.2 Assemblage de la barre collectrice avant le scellement a) vue de côté b) vue du dessus

L'ensemble cathode et barre collectrice est ensuite chauffé à 400 °C dans un four. Ce dernier est sorti juste avant le scellement. Un entonnoir en carbone ayant deux sorties (une de chaque côté de la barre) est déposé sur l'ensemble et la fonte à 1300 °C est coulée rapidement dans la rainure. L'entonnoir est ensuite glissé sur le côté avant que la fonte ne se solidifie. Le surplus de fonte est enlevé à la rectifieuse (grinder) si nécessaire.

Le système de mesure de déplacement vertical

Les valeurs d'expansion verticale attendues pour la cellule se situent dans un ordre de grandeur de dizaines de micromètres. Le système de mesure doit donc avoir une sensibilité suffisante pour que les mesures sortent du bruit de fond. Les transducteurs différentiels de mouvements linéaires (LVDT) ont été retenus pour l'acquisition de données. Leur sensibilité en deçà du micromètre est parfaitement adaptée pour ce genre de mesure [Omega, 2016].

Deux LVDT ont été utilisés pour l'acquisition; un pour la mesure proprement dite et un autre pour servir de référence. Ainsi, les mouvements de l'enceinte en Inconel et du four qui ne sont pas associés au gonflement peuvent être soustraits. La section 5.4.4 explique en détail le calcul utilisé pour obtenir la mesure de gonflement.

Les LVDT ne peuvent pas supporter les températures élevées à l'intérieur de l'enceinte. Des palpeurs fait d'un matériau résistant aux attaques du bain sont donc nécessaires. Le matériau de choix pour cette tâche est le nitrure de bore. Cependant, la longueur des tiges disponibles sur le marché n'est que de 40,6 cm. La longueur nécessaire pour rejoindre les LVDT étant de 55 cm, un système de joint a été fabriqué. La section a) de la figure 3.3 illustre le principe. Ce système a montré beaucoup de problème de stabilité. Les tiges ne tenaient pas fermement dans les joints. Il était donc impossible de retirer la tige immergée dans le bain. Cette dernière devrait donc être sacrifiée après l'expérience.

Utiliser une tige par expérience n'était pas envisageable. Un autre système a donc été proposé. Il est illustré dans la section b) de la figure 3.3. Une rallonge fabriquée en Macor est insérée par emmanchement forcé (press fit) sur le bout de la tige de nitrure de bore. L'ensemble est plongé dans l'enceinte et le LVDT vient se déposer sur la face supérieure de Macor. Cet assemblage a bien fonctionné. Cependant, la paroi mince au niveau de l'emmanchement a vite montré sa

fragilité. Un premier a rompu lors d'un choc léger sur le comptoir alors qu'un autre a éclaté sous les contraintes thermiques. Un palpeur en deux pièces semblait difficile à maintenir à long terme.

Une tige d'une seule pièce s'est avéré la seule option valable. Une gaine de thermocouple en carbure de silicium a une longueur de 60 cm; ce qui est suffisant pour l'application présente. La section c) de la figure 3.3 montre cette option. Ce matériau est plus sensible aux attaques du bain. Cependant, son coût moins élevé permet son remplacement régulier. Il s'est montré suffisamment stable pour remplir son rôle. C'est donc cette option qui a été retenue et utilisée pendant la série d'expériences.

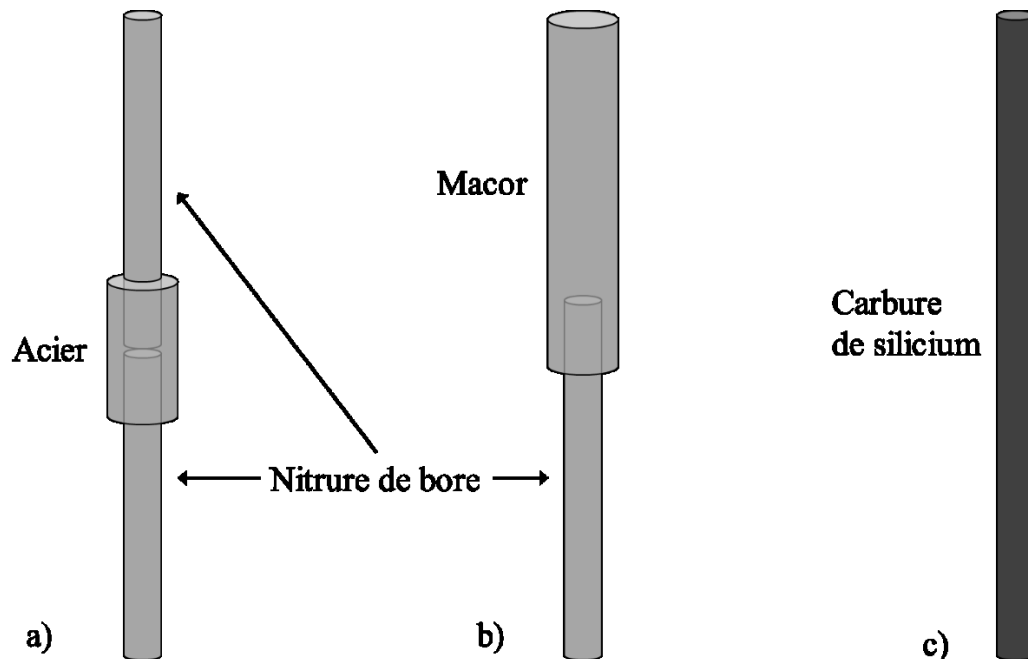


Figure 3.3 L'évolution des palpeurs pour la mesure de l'expansion verticale

Le montage expérimental complet

La figure 4.1 montre une photo du montage de départ pour les premières expériences. Une autre version du montage a ensuite été élaborée pour réaliser les mesures d'expansion verticale. La figure 5.1 présente un schéma de ce montage. Ce même montage a été utilisé pour expériences rapportées au chapitre 6. Les parties reliées à la mesure de l'expansion verticale du bloc cathodique ont été retirées de la figure 6.1 pour ne pas créer de confusion auprès des lecteurs.

3.2 Matériaux étudiés

Quatre matériaux de cathode différents ont été étudiés au cours du présent projet. Pour des raisons de confidentialité, le nom de ces matériaux ainsi que leur fabricant ne seront pas divulgués. Le tableau 3.2 dresse une liste des caractéristiques d'intérêt.

Tableau 3.2 Caractéristiques des différentes nuances de blocs

Matériau	1	2	3	4
Référence pour le chapitre 4	A			B
Nuance	100 % graphitique	Graphité avec post imprégnation	Graphité	Graphité
Densité apparente	1,65	1,73	1,65	1,67
Densité réelle	2,17	2,21	2,21	2,21
Porosité	24,2	21,7	25,3	24,4
Perméabilité à l'air	2,42	2,14	4,78	5,03
% Rapoport	0,3			

Les premiers matériaux étudiés ont été 1 et 4. Ce dernier a été laissé de côté après la première série d'expériences. Il a été remplacé par le matériau 3 qui possède des caractéristiques similaires et qui est plus couramment utilisé comme matériau de revêtement.

3.3 Conditions d'opération

Une procédure détaillant les différentes étapes de l'opération du montage expérimental est disponible en annexe. De plus, les précisions concernant chaque expérience sont détaillées dans les sections 4.4.1, 5.4.2 et 6.4.2.

3.4 Préparation des échantillons

Les différentes coupes et extractions d'échantillons sont expliquées dans les sections 4.4.2, 5.4.5 et 6.4.4.

3.4.1 Extraction des carottes de carbone pour la microtomographie

La section 4.4.2 montre la première méthode utilisée pour préparer les carottes pour la microtomographie. Ces dernières ont une forme carrée et demandent plusieurs coupes précises. Une nouvelle méthode a été mise en place dans la section 5.4.5. Celle-ci utilise une scie emporte-pièce donnant une carotte cylindrique. Une attention particulière a été apportée pour conserver la même épaisseur d'échantillon. La diagonale de la carotte carrée correspond au diamètre de la carotte cylindrique.

3.4.2 Extraction des barres collectrices

Les détails de l'extraction des barres collectrices sont rapportés dans la section 6.4.4. Une coupe parallèle à la rainure a été pratiquée dans le bloc de carbone. Par la suite, le bloc a été brisé dans l'axe de la coupe avec un tournevis pour libérer la barre de la rainure. Des coupes ont été pratiquées dans la barre pour la soumettre aux différentes techniques d'analyse.

3.5 Analyses

3.5.1 Métallographie

La métallographie par microscopie optique a été utilisée pour quantifier la portion métallique dans la couche à la surface de la fonte. Elle a été aussi fort utile pour mesurer l'épaisseur des différentes couches de dégradation. Les détails sont disponibles à la section 6.4.5.

3.5.2 Cartographie élémentaire par fluorescence X

La section 6.4.5 décrit également la caractérisation des éléments par cartographie élémentaire. Cette technique est combinée à la microscopie électronique à balayage. Elle permet de situer les éléments chimiques et d'estimer leur concentration. Sans identifier formellement les composés chimiques ou les phases cristallines, elle donne des indices sur la formation des différentes phases.

3.5.3 Diffraction des rayons X

Cette technique a été utilisée pour étudier les phases cristallines qui se sont déposés sur la surface de la fonte. Les résultats sont complémentaires à la cartographie par fluorescence X qui identifie les éléments en présence. Les détails expérimentaux associés sont disponibles à la section 6.4.5.

3.5.4 Microtomographie aux rayons X

Cette technique s'est montrée très efficace pour mesurer la profondeur de pénétration du bain électrolytique à l'intérieur de la matrice de carbone. Les paramètres d'acquisition et de reconstruction d'image sont décrits dans la section 4.4 et les résultats sont détaillés dans la section 4.5 et 5.5.2.

CHAPITRE 4

MICROTOMOGRAPHIE

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations :

Martin Brassard : Candidat au doctorat, département de génie chimique et de génie biotechnologique, faculté de génie, Université de Sherbrooke.

Martin Lebeuf : Métallurgiste, Goldcorp.

Alexandre Blais : Scientifique de recherche, Rio Tinto.

Loig Rivoaland : Ingénieur de recherche sénior, Carbone Savoie.

Martin Désilets : Professeur titulaire, département de génie chimique et de génie biotechnologique, faculté de génie, Université de Sherbrooke.

Gervais Soucy : Professeur titulaire, département de génie chimique et de génie biotechnologique, faculté de génie, Université de Sherbrooke.

Revue : TMS, Light Metals 2012.

Date de soumission : 19 octobre 2011.

Date d'acceptation : 15 novembre 2011.

Date de publication : 11 mars 2012.

État : Version finale publiée.

Titre français :

Caractérisation de matériaux de carbone cathodique par microtomographie à rayons X.

Contribution à la thèse :

Ce chapitre rapporte les premiers résultats sur la pénétration du bain en fonction de la nuance de bloc et de la chimie du bain. Cette étude a démontré le potentiel de la méthode pour la comparaison des différents paramètres d'opération de la cellule d'électrolyse. Elle est d'ailleurs appliquée de façon plus large dans le chapitre suivant. L'étude démontre également qu'il est possible de quantifier les inclusions métalliques dans la cathode ainsi que la porosité.

Résumé :

La cathode en carbone est considérée comme étant la composante principale de la cellule de réduction d'aluminium. Elle assure un contact électrique essentiel en contenant l'aluminium liquide avec le bain électrolytique. Ses performances sont donc cruciales dans le processus d'électrolyse. La microtomographie à rayons X a été utilisée pour comparer différents matériaux de cathode vierges ainsi que ceux après utilisation dans une expérience d'électrolyse en laboratoire. Les résultats ont démontré des différences importantes en ce qui a trait à la pénétration du bain et aux inclusions métalliques. La microtomographie à rayons X s'est révélé être une méthode d'analyse performante pour la caractérisation en 3-D des matériaux cathodiques.

Note :

Ce chapitre est dérivé d'un article publié dans *Light Metals 2012* le 11 mars 2012, copyright The Minerals, Metals and Materials Society. L'article original est disponible en ligne : [doi:10.1002/9781118359259.ch229](https://doi.org/10.1002/9781118359259.ch229)

Référence :

Brassard, M., Lebeuf, M., Blais, A., Rivoaland, L., Désilets, M. et Soucy, G. (2012). Characterization of Carbon Cathode Materials by X-Ray Microtomography. Dans *Light Metals 2012*, ed. Suarez, C. E., Orlando, FL, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 1325-1329.

Characterization of Carbon Cathode Materials by X-Ray Microtomography

Martin Brassard¹, Martin Lebeuf¹, Alexandre Blais², Loig Rivoaland², Martin Désilets¹, Gervais Soucy¹

¹Université de Sherbrooke; 2500, boulevard de l'Université; Sherbrooke, Québec, J1K 2R1, Canada

²Rio Tinto Aluminium (Centre de Recherche et Développement d'Arvida), P.O. Box 1250, Jonquière, Québec, G7S 4K8, Canada

Keywords: Carbon, Cathode, Microtomography

4.2 Abstract

The carbon cathode is considered as the main component of the aluminum reduction cell. It provides the electrical contact that is essential for electrolysis as a result of holding molten electrolytic bath together with aluminum. Hence, its performance is crucial in electrolysis process. X-ray microtomography was used to compare different virgin cathode materials, as well as those that had been used in laboratory-scale aluminum reduction cells. Results demonstrated significant differences in terms of bath penetration and metallic inclusions. X-ray microtomography was shown to be a powerful tool for 3-D characterization of cathode materials.

4.3 Introduction

Cathode materials are in constant improvement [Sørli et Øye, 2010c]. Their performances are one of the most important economic issues. Consequently, research on improving the cathode performance is of great interest. Erosion, chemical stability, bath percolation resistance and electrical conductivity are some examples of research subjects.

The goal of this article is to study X-ray microtomography procedure to characterize carbon cathodes. It is indeed a non-destructive method to obtain 3D images of cathode samples

followed by quantitative data on bath penetration and heavy metals inclusion [Adams et al., 2002, Picard et al., 2011].

The result of the porosity calculation is shown to be within the same expected range as known data. Close relationship between bath penetration and porosity is also demonstrated. A quick analysis was also carried out to investigate bath penetration front.

4.4 Methodology

Samples for analysis were taken from virgin and used rectangular cathodes. Parameters for electrolysis, samples preparation and analysis will be described in the following section.

4.4.1 Electrolysis parameters

Analyzed samples were taken from two different cathode materials after four different electrolysis experiments as shown in table 4.1 and table 4.2.

Table 4.1 Electrolysis experiments variables

Experiment	Cathode material	Bath cryolite ratio
1	A	2.2
2	B	2.2
3	A	5
4	B	5

Table 4.2 Electrolysis general settings

Electrolysis temperature	960°C
Current density	0.9A/cm ²
Electrolysis time	12h*
Atmosphere	Nitrogen

* Technical issues with cathode B shortened electrolysis time to 9-10h.

Electrolysis experiments were carried out in the experimental setup shown in Figure 4.1.



Figure 4.1 Electrolysis experimental setup with (1) oven and fume hood, (2) data acquisition and (3) power supply

4.4.2 Sample preparation

To extract samples from used cathodes, a first cut was done 5mm over cathode surface. The bottom part was then cut to obtain a full vertical 12.5 mm slice and a 12.5 mm square sample as shown in figure 4.2 and figure 4.3.

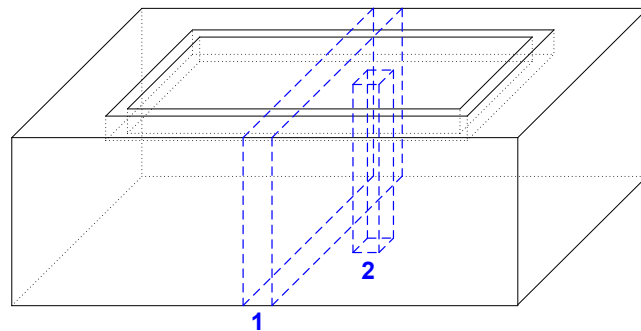


Figure 4.2 Lower part of cathode with (1) slice for quick measurement of bath penetration front and (2) sample for complete acquisition

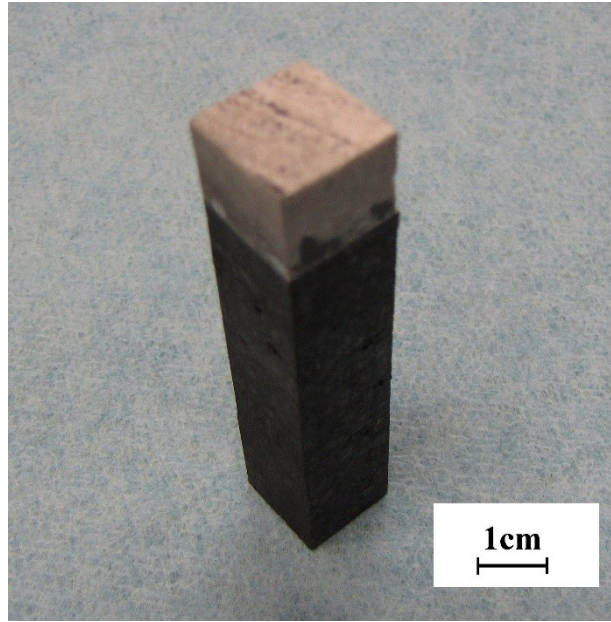


Figure 4.3 Sample from carbon cathode

4.4.3 Acquisition parameters

In order to obtain best results in terms of contrast between phases [Lebeuf et al., 2011], X-ray microtomography was performed with a Skyscan 1172 with parameters shown in table 4.3.

Table 4.3 X-ray microtomography acquisition parameters

Voltage	50kV
Amperage	200 μ A
Filter	0.5mm Al
Exposure time	590ms
Rotation step	0.4°
Number of scans per step	10
Scanned angle	180°

4.4.4 Images reconstruction

Image reconstruction was performed using Skyscan software NRecon. General parameters used in this study are shown as follow. A few thousand cross section pictures were obtained and used for phase segmentation and quantification.

Table 4.4 Parameters for image reconstruction

Min. dynamic range	0
Max. dynamic range	0.18
Ring artifact correction	6
Beam hardening correction	40%

4.4.5 Phases segmentation

Details on phase segmentation and image treatment, which mainly consist of establishing threshold values for each phase followed by removing of small objects in order to reduce noise and partial volume effect, have already been described elsewhere [4][Lebeuf et al., 2011]. Table 4.5 gives employed threshold values to separate each phase.

Table 4.5 Grayscale thresholds for phase segmentation

Phase name	Threshold min. value	Threshold max. value
Porosity	0	9
Carbon	10	42
Bath	43	105
Bath crystals	106	150
Heavy metal	151	255

4.5 Results

4.5.1 Quick determination of bath penetration front

To acquire a good picture of bath penetration, the vertical slice from the cathode was cut to four equivalent parts. Cutting was necessary to insert samples into the sample chamber. An example of bath penetration front in cathode A is illustrated in figure 4.4. Electrolysis parameters used for this experiment are the same as experiment 1, except for electrolysis time that was 14 h instead of 12 h.

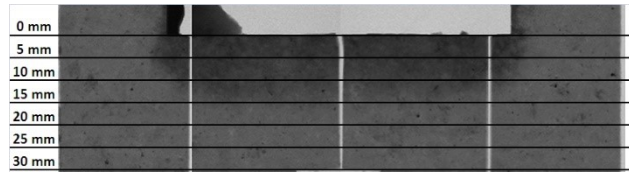


Figure 4.4 Bath penetration front

The penetrated depth was measured to about 15 mm. The penetrated bath was easily observed due to high contrast. However, there is no contrast associated with sodium. Its concentration appears to be too low to be measured by this method.

The picture shown in figure 4.4 is actually a fusion of four images acquired separately. These images were taken from print screens of crude scans used to choose acquisition areas in Skyscan acquisition software. Image extraction and reconstruction with picture edition software was required to obtain such result.

4.5.2 Phase quantification of virgin cathode materials

Virgin cathode materials were analyzed to precisely study the phase quantification according to the defined thresholds. Results are presented in table 4.6.

Table 4.6 Characteristics of virgin cathode material

	Cathode material			
	A		B	
	m¹	sd²	m	sd
Porosity	25.7	0.7	23	1
Bath	0.27	0.07	2.5	0.3
Bath crystals	0.02	0.01	0.06	0.02
Heavy metals³	0.02	0.01	0.01	0.01

1: mean volume %; 2: standard deviation; 3: heavy metals refers to metals that have higher atomic number than aluminum.

Porosity may have important implication on cathode behavior [Hiltmann et al., 2005, Khramenko et al., 2005]. However, its amount is not typically measured by microtomography [Sørli et Øye, 2010b]. Nevertheless, data obtained by this method are in line, within a 2 % range, with those given by the cathode provider. Small discrepancies can be explained by the

fact that small pores (smaller than 100 voxels, $100000 \mu\text{m}^3$) are not taken into account in the present calculation.

As shown in table 4.6, mean volume % associated to bath in sample B is abnormally high for a virgin material without any contact with bath. This implies that an overestimation of about 2 % in bath quantification is expected. In this cathode material, an unknown phase was observed with an X-ray linear attenuation coefficient higher than that of carbon. In addition, cathode B material cutting released sulfur-like smell. However, elemental analysis carried out by EDS-MEB and by Leco did not identify a significant difference for sulfur concentration between the two materials. Figure 4.5 compares a binary image of the bath associated phase for cathode B in virgin and after bath impregnation process.

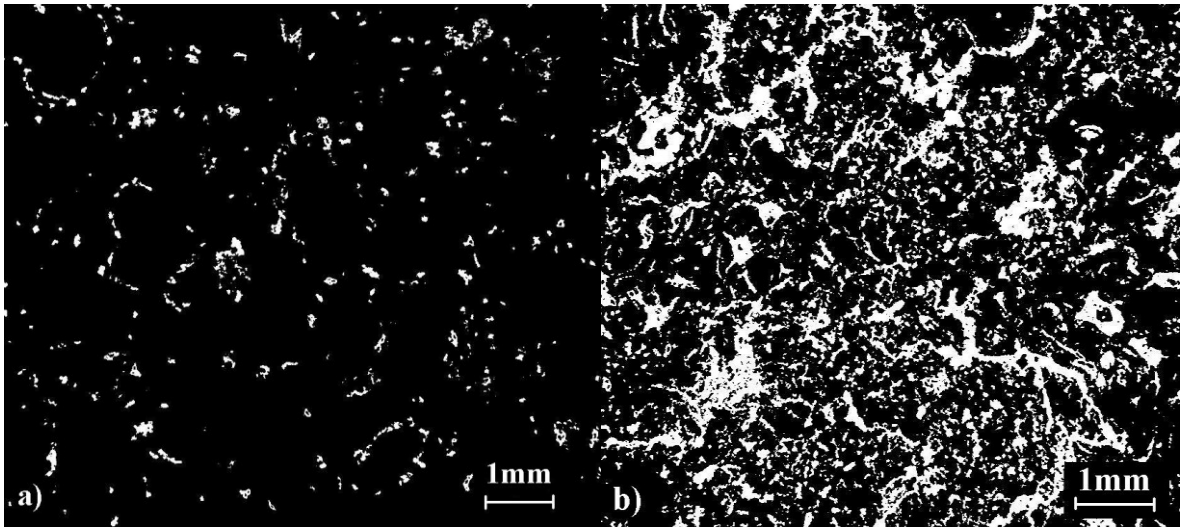


Figure 4.5 Binary images of cathode B in (a) virgin and (b) bath impregnated conditions.

White areas are related to bath according to determined thresholds from table 4.5

4.5.3 Phase quantification of used cathode materials

For each experiment, a square sample was analyzed using parameters described in the previous section. Results of the phase quantification, shown in figure 4.6, clearly indicate that cathode B is noticeably prone to bath penetration compared to cathode A.

Bath reaches a depth of 25 mm from the surface of the cathode B which is about twice deeper than the cathode A even though the electrolysis time is about 25 % shorter. For the cathode A,

concentration drops under 1 % at a depth of 13 mm, which is in line with bath front shown in figure 4.6. Furthermore, the bath-free porosity in the first 10 mm from the sample surface is significantly lower in cathode B, implying a significant presence of open porosities in this material. In addition, results show that the bath volume % drops as the porosity rises at nearly the same rate. That clearly demonstrates that electrolytic bath follows porosity network to penetrate carbon matrix.

It is also observed that the bath acidity has no significant influence on bath penetration based on the cryolite ratio range of the studied baths. For each cathode material, the bath reached approximately the same depth.

Table 4.6 indicates similar mean volume % of heavy metals inclusion associated with both virgin materials. However, graphical trends from Figure 4.6 show significant differences. Contrary to cathode B, concentration peaks are clearly observed for cathodes A. Figure 4.7 shows presence of a 400 μm heavy metal inclusion in cathode A. This inclusion size is commonly observed in material A, contrarily to material B which shows much smaller but more evenly distributed inclusions.

Phase related to bath crystals is more represented in cathodes B than in cathodes A. The reason of a significant presence of that particular phase in cathode B is still unclear. It can be possibly related to the higher concentration of calcium cryolite in pores of cathode B. Further analysis is required to explain the mechanism of this phenomenon.

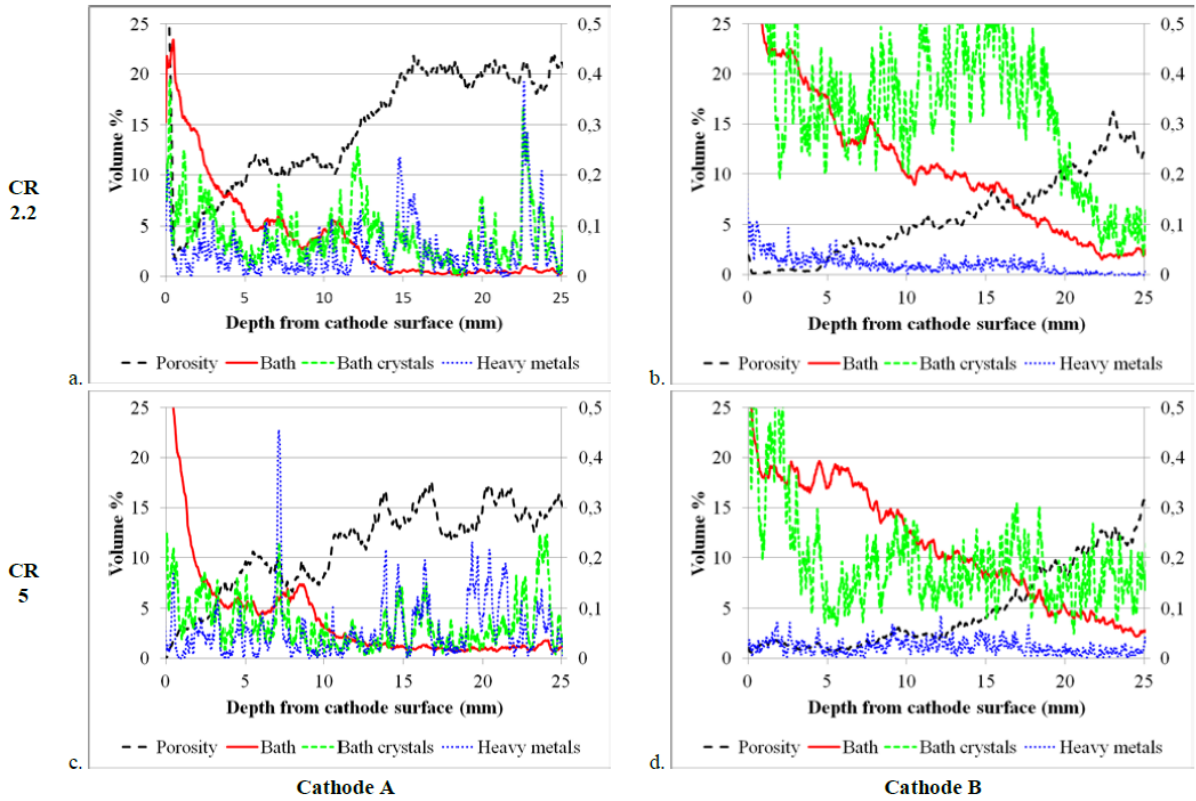


Figure 4.6 Phases quantification of (a) experiment 1, (b) experiment 2, (c) experiment 3 and (d) experiment 4. Left scale refers to porosity and bath. Right scale refers to bath crystals and heavy metals

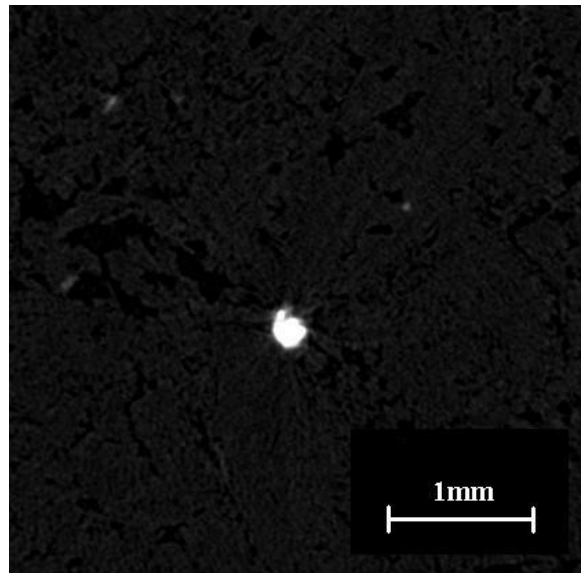


Figure 4.7 Example of a heavy metal inclusion (bright spot) in cathode material A

4.6 Conclusion

A quick X-ray micro tomography scan of cathode materials used in electrolysis experiments showed the position of penetrated bath. However, the position of sodium penetration was not visible. Values of quantification of porosity on virgin materials are in line, within 2% range, with data indicated from cathode provider. Small discrepancies are probably due to smaller porosity that is not taken in account in this study. Phase quantification carried out on four electrolysis experiments demonstrated significant differences in bath penetration related to cathode material. On the other hand, no significant difference was observed in bath penetration with different cryolite ratio. Future is promising for applications of X-ray microtomography as a qualitative and quantitative method in aluminum electrolysis field.

4.7 Acknowledgment

This work was made possible with financial participation of Rio Tinto Alcan, “Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada” (CRSNG) and “Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies” (FQRNT). Authors gratefully thank Dr Alireza Hekmat for manuscript revision and correction. Special thanks to the “centre de caractérisation des matériaux”, particularly Irène Kelsey-Lévesques for microtomography.

CHAPITRE 5

EXPANSION ET DIFFUSION

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations :

Martin Brassard : Candidat au doctorat, département de génie chimique et de génie biotechnologique, faculté de génie, Université de Sherbrooke.

Gervais Soucy : Professeur titulaire, département de génie chimique et de génie biotechnologique, faculté de génie, Université de Sherbrooke..

Martin Désilets : Professeur titulaire, département de génie chimique et de génie biotechnologique, faculté de génie, Université de Sherbrooke.

Didier Lombard : Consultant en brasquage, Laboratoire de Recherche des Fabrications, Rio Tinto.

Revue : Canadian Metallurgical Quarterly

Date de soumission : 1^{er} février 2016.

Date d'acceptation : 24 mai 2016.

Date de publication : 30 juin 2016.

État : Publié en ligne.

Titre français : Impact de la nappe d'aluminium et des conditions d'opération sur l'expansion et la pénétration du bain de cathodes graphitisées et graphitiques.

Contribution à la thèse :

Ce chapitre combine la quantification de la pénétration du bain, qui a été présentée dans le chapitre précédent, avec la mesure de l'expansion sodique de la cathode. Cette dernière est reliée à la pénétration du sodium à l'intérieur du matériau carboné. L'étude de ces deux paramètres a permis d'expliquer plus clairement la dégradation de l'interface carbone-fonte qui sera traitée dans le chapitre suivant.

Résumé :

L'expansion sodique de la cathode et la pénétration du bain sont deux propriétés importantes à considérer dans le procédé Hall-Héroult. L'essai Rapoport est la méthode normalisée pour la détermination de l'expansion sodique. Cependant, il n'existe pas de méthodologie normalisée pour la mesure de la diffusion du bain. Dans cet ouvrage, des mesures d'expansion ont été réalisées à l'échelle du laboratoire sur des cellules de réduction d'alumine pour des blocs cathodiques de nuances graphitique et graphitisée. Des carottes de cathode ont ensuite été extraites pour mesurer la pénétration du bain. Les résultats ont révélé que la présence d'une nappe d'aluminium au début de l'expérience réduisait l'expansion sodique et la pénétration du bain d'environ 50 %. La concentration du sodium a augmenté la vitesse d'expansion et la profondeur de pénétration du bain, mais pas le niveau d'expansion qui est gouverné par la densité de courant. Ceci démontre que les conditions de démarrage sont cruciales pour la durée de vie de la cellule d'électrolyse.

Note :

Ce chapitre est dérivé d'un article publié dans *Canadian Metallurgical Quarterly* le 30 juin 2016, copyright Taylor and Francis. L'article original est disponible en ligne : <http://www.tandfonline.com/10.1080/00084433.2016.1195052>.

Référence :

Brassard, M., Soucy, G., Désilets, M. et Lombard, D. (2016). Impact of Aluminium Pad and Operation Parameters on Graphitised & Graphitic Cathodes Expansion and Bath Penetration. *Canadian Metallurgical Quarterly*, volume 55, numéro 3, p. 356-364.

Impact of Aluminium Pad and Operation Parameters on Graphitised & Graphitic Cathodes Expansion and Bath Penetration

Martin Brassard¹, Gervais Soucy¹, Martin Désilets¹ and Didier Lombard²

1. Département de génie chimique et génie biotechnologique, faculté de génie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada.

2. LRF, Rio Tinto, Saint Jean de Maurienne, France.

5.2 Abstract

Cathode sodium expansion and bath penetration are important properties to consider in the Hall Héroult process. Rapoport test is the standard method for sodium expansion determination. However, there is no standard methodology for bath diffusion measurement. In this work, expansion measurements are achieved on laboratory-scale alumina reduction cells for graphitic and graphitised cathode block grades. Cathode carrots were then extracted to measure bath penetration. Results revealed that the presence of an aluminium pad at the beginning of the experiment reduced the sodium expansion and bath penetration by about 50%. Sodium concentration in the bath increased the expansion rate and bath penetration depth, but not the expansion level, which is driven by the current density. This demonstrates that the start-up conditions are crucial to the lifespan of the electrolysis cell.

Keywords : Aluminium; Graphitised Cathode; Sodium; Cryolite; Expansion; Rapoport.

5.3 Introduction

The carbon cathode is the most important part of aluminium production cells. It serves as an enclosure for the molten metal and electrolyte while enabling electrical contact for the electrolysis to take place. Since cell reconstruction is expensive and their lifespan can attain 3000 days, it henceforth follows that their stability and durability are of paramount importance.

Modern cells are lined with cathode block of graphitised or graphitic grade, which are known to be less affected by Rapoport expansion than cathode grades containing significant amount

of anthracite. Nevertheless, early block cracking or spalling in new cells may also affect graphitized or graphitic grades, and Rapoport expansion is among the possible causes.

The first chemical to penetrate the cathode is sodium, one of aluminium production cell side product that mainly comes from the 2 following reactions:



Sodium is known to cause cathode expansion by intercalation in carbon, which in turn can lead to cathode deformation or failure in the worst-case scenario [Brisson et al., 2005].

In 1957, Rapoport and Samolienko published a procedure to quantify sodium expansion of cathode materials [Rapoport et Samoilenko, 1957]. A cathode cylinder of specified dimensions is immersed vertically in the center of the cell. Displacement sensors measure its expansion caused by sodium molecular intercalation in the carbon matrix. The apparatus was improved over time [Sørli et Øye, 1989, Peyneau et Gaspard, 1992] and is still in use today as a standard characterisation method [ISO, 2015b, ISO, 2015a]. Operation parameters like higher current density and higher sodium concentration in the bath increase sodium expansion [Ratvik et al., 2008]. As reported, these may have an impact on internal stress in carbon at the cell start-up as the current density is not evenly distributed along the carbon block [Blais et al., 2013]. The effect of external pressure was also studied [Peyneau et Gaspard, 1992, Schreiner et Øye, 1995, Zolochovsky et al., 2005]. Expansion is reduced when the samples are exposed to compressive stress since free swelling is prevented. The effect of aluminium pad covering can't be tested with the Rapoport methodology because aluminium flows to the bottom of the cell. This can only be observed if the cathode is at the bottom of the reactor and the anode is suspended like in Hall-Héroult cell.

The electrolytic bath penetrates the cathode blocks after the preceding infiltration of sodium that acts as a wetting agent. In the past, most of penetration measurements were done by cutting cathodes in slices that were analysed by SEM or XRD [Brilloit et al., 1993, Chauke et Garbers-Craig, 2013]. This technique gives access to the penetration front, as well as bath changes in

composition along the penetration depth. However, these procedures require a lot of sample preparation and data analysis. These reports show that higher current density and sodium concentration in the bath also increase the diffusion in the carbon block as it is reported for sodium expansion.

In this research paper, results of combined sodium expansion and bath penetration analyses will be discussed. These measurements were carried out by using a new design of laboratory setup that will be described in the next section. This setup was built to optimally quantify cathode parameters such as sodium expansion and bath penetration, but also other variables such as the chemical transformations at the electrical contacts, as well as mud and crust formation. It already generated new insights on side ledge and surface deposits formation [Allard et al., 2014a, Allard et al., 2014b, Coulombe et al., 2016].

5.4 Experimental details

5.4.1 Experimental cell preparation

Details of the setup are presented in figure 5.1. Compared to most lab-scale setups that operate with cylindrical cells [Brilloit et al., 1993, Balaba et al., 2009, Coulombe et al., 2010, Chauke et Garbers-Craig, 2013], this design uses a rectangular cell with a steel collector bar sealed with cast iron. This configuration was adopted to reproduce the industrial conditions as closely as possible. Cells and anodes were cut and machined from industrial grade blocks. The cell had a 185 mm height, 175 mm length and 130 mm width. The thickness of the cell (cathode) walls was 25 mm and the bottom was 35 mm inside which a 20 mm slot was prepared for the casting of the collector bar. As a consequence, 15 mm was kept between the cell floor and the carbon-cast iron interface. Prior to any experiment, a steel collector bar was sealed in the cathode block slot with cast iron as it is commonly done in a typical industrial rodding center [Sørli et Øye, 2010c]. The role of the cast iron is to provide a uniform electrical contact between the collector bar and the carbon block. In order to define the cathodic area, 5 mm thick alumina plates were used as cell walls. The space occupied by these plates reduced the cathode floor area from 100 to 80.5 cm². Another plate was added to cover half of the floor in order to concentrate the cathode current density on one side of the cell. When experimental conditions required

aluminium, a 500 g metal block was added to the cathode floor before the addition of the electrolytic bath. Afterwards, 1 kg of crushed bath was compacted inside the cell. The anode was positioned in the center and secured in place with another 1 kg of bath.

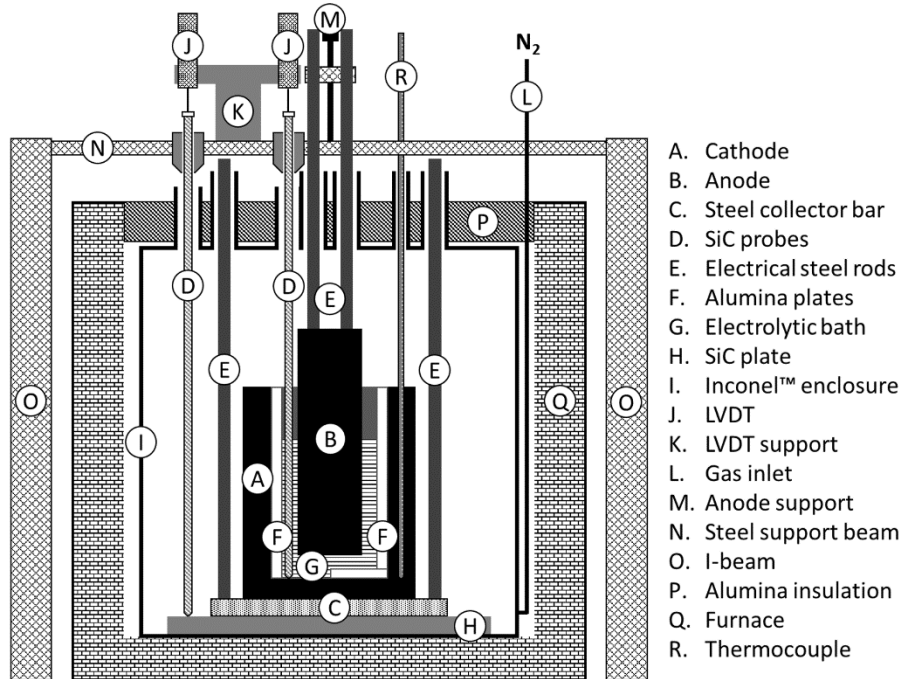


Figure 5.1 Schematic of the experimental setup

The cathode materials that were used are listed in table 5.1. To avoid confusion, “graphitic block” refers to a mix of graphite aggregates mixed with petroleum pitch and baked at 1200 °C. “Graphitised block” refers to coke based blocks that are heat treated at 3000 °C. A pitch post-impregnation followed by a low temperature baking may be applied on the graphitised block to increase its density. Specific Rapoport data were not available for cathode grades 2 and 3, but literature reports expansion between 0.05 and 0.09 % for graphitised grades [Sørliet et Øye, 2010c].

Table 5.1 Cathode block selected properties

Cathode grade	Type	Rapoport / %	Porosity / %	Permeability / 10^{-12} m^2
1	Graphitic	0.3	24.2	2.42
2	Graphitised with post impregnation	0.05-0.09*	21.7	2.14
3	Graphitised	0.05-0.09*	25.3	4.78

* Average Rapoport expansion for graphitised block.

N.B.: Grade 2 and grade 3 are not based on the same raw materials and recipes.

5.4.2 Experimental setup operation

Cell assembly was positioned within a 17.5 cm radius Inconel[®] cylindrical enclosure under nitrogen atmosphere. This enclosure was previously inserted inside the well of a 24 cm radius cylindrical Pyradia furnace equipped with circular heating elements. It was then heated to the operation temperature over three hours (see table 5.2). Another hour was required to stabilise the cell temperature and to melt the electrolyte. The temperature of the cell was monitored by a type K thermocouple inserted within the cell corner and protected by an alumina protection tube. To ensure that the bath had melted, the anode was moved to reach the cell bottom. Its height was then set to 20 mm above the lowest point (cell floor or alumina plate). An extra 25 mm was added for the experiments with aluminium. Omega LD400-5 linear variable differential transformers (LVDT) were plugged and put over SiC probes that were already inside the enclosure. The electric current was provided by two HP 6031 power supplies plugged in parallel. Setup control and data acquisition was achieved using a Labview program. The LVDT data sampling interval was set to 5 s.

The electric current was stopped after the completion of the experiment. The anode and expansion probes were raised and suspended above the bath. Both LVDT's were removed, the furnace was switched off and the apparatus was left to cool down for about one day under nitrogen.

5.4.3 Electrolysis conditions

The experimental conditions were chosen in order to correspond to those found in industrial cells [Sørli et Øye, 2010d]. The electrolytic bath recipe adopted for the tests was based on typical industrial conditions, with exception of the alumina concentration, which was increased to avoid any anode effect. The experimental bath used had 5 % of CaF₂, 9 % of alumina and a cryolite ratio of 2.2. The cryolite ratio (CR) is the molar ratio between NaF and AlF₃ as it is displayed in equation 5.3. Pure cryolite has a CR of 3.

$$CR = \frac{n_{NaF}}{n_{AlF_3}} \quad (5.3)$$

Table 5.2 Electrolysis conditions

	A	B	C	D	E	F
Cell temp / °C	970	1020	970	970	970	970
Cathodic current density / A cm⁻²	1.8	1.8	1.8	1.8	0.9	0.9
Cryolite ratio	2.2	2.2	4.0	2.2	2.2	2.2
Liquid Al	-	-	-	+	-	+
Electrolysis time / h	8	8	8	8	8*	8

* Experiments with cathode grades 2 and 3 were stopped after a maximum of 2 h because of the cathode cracking and bath leakage.

Condition A was used as the base case. The current density was intentionally kept higher than industrial average cathode current density. However, as shown in most thermoelectric models of industrial cells, the current density increases from the cell centre to the side ledge [Blais et al., 2013]. Condition B mimics the temperature excursions that occur during cell life. The CR considered in condition C is to represent bath chemistry at cell start-up. NaF, CaF₂ and alumina were added to raise CR while keeping the concentration of all other species constant. Condition D is a replica of condition A with an aluminium pad at the beginning of the experiment. Condition E and F are representing close-to-average conditions encountered in industrial cells.

Cathode grade 1 (graphitic) was used to assess the impact of operation conditions on cathode expansion and bath penetration. One experiment per condition was carried out. Grade 2 (graphitised with post impregnation) and 3 (graphitised) developed cracks that cause bath

leakage and cell failure after approximately 1 to 2 h of electrolysis. Grade 2 was still used to evaluate variation between experiments since three trials were done with that type of block.

5.4.4 Precision and accuracy assessment of the vertical expansion measurement

Data acquisition error

The LVDT used for the acquisition gave access to a range of 10 mm (-5 to +5), even though a span of only about 500 μm was needed for the present application. In order to maximise the reproducibility, the same range was used for all experiments. The evaluation of LVDT signal stability was achieved by collecting data at room temperature with LVDT on 3 vertical positions representative of the experimental measurements: two at the measurement limits and one in the middle. 100 entries were collected over 5 minutes to calculate the mean and the error. As shown in table 5.3, data collection error is between 0.003 and 0.005 μm [Harris, 2010].

Table 5.3 Stability of LVDT measurement

	Mean / μm	Error / μm
Reference (n = 100)	114.878	0.004
	340.561	0.003
	623.976	0.005
Cathode (n = 100)	108.007	0.004
	323.894	0.005
	568.380	0.004

Other physical factors could interfere with data acquisition. The current that flows inside the electrolysis cell generates a Joule heat effect, the electrolyte being the main source of electrical resistance. The temperature inside the cell rises quickly in the first minutes of a typical electrolysis experiment, and finally reaches steady state after 10 minutes. It creates a temperature gradient between the cell and the enclosure of about 10 $^{\circ}\text{C}$. Consequently, the SiC probe that is immersed in the bath expands more than the reference probe installed in the enclosure. Calculations using heat expansion coefficients of SiC and carbon of the cell revealed that this could give a measurement error of about 5 μm . Therefore, a correction factor was integrated to the sodium expansion calculation to remove this thermal expansion effect. To simplify data treatment, the expansion correction was done using two linear rates; a higher rate

for the first two minutes and a lower rate between 2 and 10 min, when steady state is reached. These correction factors are detailed in table 5.4.

Table 5.4 Correction factors for heat expansion

Time range / minutes	Correction / μm (t = electrolysis time)
0-2	1.5t
2-10	0.25t + 2.5
>10	5

To evaluate all other data acquisition interferences, a blank experiment was performed. The same experimental conditions as condition E (see table 5.2) were used for this test, but the anode and bath were replaced by a steel plate to ensure the electric current flow. The setup was left at the operating temperature for one hour before the electric current was switched on. Another hour of acquisition was then achieved.

According to results shown in table 5.5, the errors are about an order of magnitude higher than those coming from the LVDT alone (see table 5.3). However, they are still far below the micrometer range. Furthermore, the electric current, which could create noise in the LVDT magnetic field, doesn't have any effect on the error level.

Table 5.5 Stability of measurement without electrolytic bath

	Error / μm
At 965 °C (n=720)	0.06
With electric current (n=720)	0.06

Data calculation

The vertical expansion was determined using equation 5.4. The expansion was calculated relatively to the initial value at the beginning of the electrolysis. The effect of the temperature gradient between the expansion and the reference probes was taken into account (see previous section). The movement of the reference probe was then calculated according to the same principle and removed from the expansion. Net expansion was compared to cathode thickness to obtain the relative expansion as reported in the Rapoport test.

$$\frac{(C - hc - C_0) - (R - R_0)}{th} \times 100\% = CVE \quad (5.4)$$

CVE : cathode vertical expansion

C : cathode expansion

hc : correction factor for the thermal expansion of the cathode and the SiC probe

C₀ : cathode expansion at the beginning of electrolysis

R : reference

R₀ : reference at the beginning of electrolysis

th : cathode thickness

For an expansion value of 50 μm, which is normally observed after 10 minutes of electrolysis, a relative error of 0.12 % (0.06 μm / 50 μm x 100 %) was calculated. In comparison, the relative error on the cathode thickness that comes from the manufacturing precision is 1.0 % (0.36 mm / 35 mm x 100 %). The sum of relative errors still gives 1.0 %, implying that carbon cathode thickness is the main source of error. This error was used to evaluate the difference between experiments.

5.4.5 Bath penetration measurements by micro-CT

Sample extraction

Computational tomography was used to quantify the bath penetration in the carbon cathode block. An 18 mm diameter carrot was extracted with a carbide hole saw as shown in figure 5.2. The hole was drilled to be as close as possible to the center of the cathode while avoiding the alumina plate and the collector bar.

Micro-CT data acquisition, image reconstruction and analysis

Data acquisition was done with a Skyscan 1172 high resolution micro-CT using the parameters listed in the table 5.6. Image reconstruction and analysis parameters are listed in the table 5.6 as well. The details about the development of the methodology are described in previous work [Lebeuf et al., 2011, Brassard et al., 2012]. In the present case, the shape of the samples was modified to a cylindrical shape (instead of a cubic shape), but image resolution (10 μm / voxel)

was preserved. The diameter of the carrot corresponds to the diagonal of the samples in the previous studies.

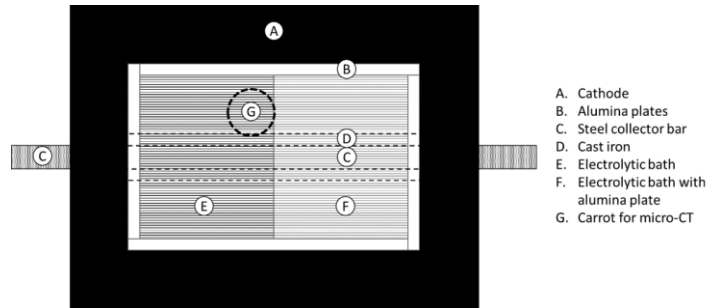


Figure 5.2 Cut of cathode floor

The bath penetration quantification was done by the use of binary images. The threshold values are listed in the table 5.6. The volume of interest was set to quantify the interior of the sample. Each image, which correspond to a 10 μm slice of the carbon carrot, was transformed into a binary image as displayed in figure 5.3; the white pixels being associated to bath. The white area of each “slice” was then quantified and the area % was considered to be the bath volume %.

Table 5.6 Micro-CT parameters

Data acquisition	
Voltage / kV	50
Amperate / μA	200
Filter	0.5 mm Al
Exposure time / ms	590
Rotation step / $^\circ$	0.4
Scans per step	10
Scanned angle / $^\circ$	180
Images reconstruction	
Software	Skyscan Nrecon 1.6.9
Min. dynamic range	0
Max dynamic range	0.18
Ring artefact correction	6
Beam hardening correction / %	40
Images analysis	
Software	Skyscan CTan 1.14
Threshold min. value	43
Threshold max. value	105

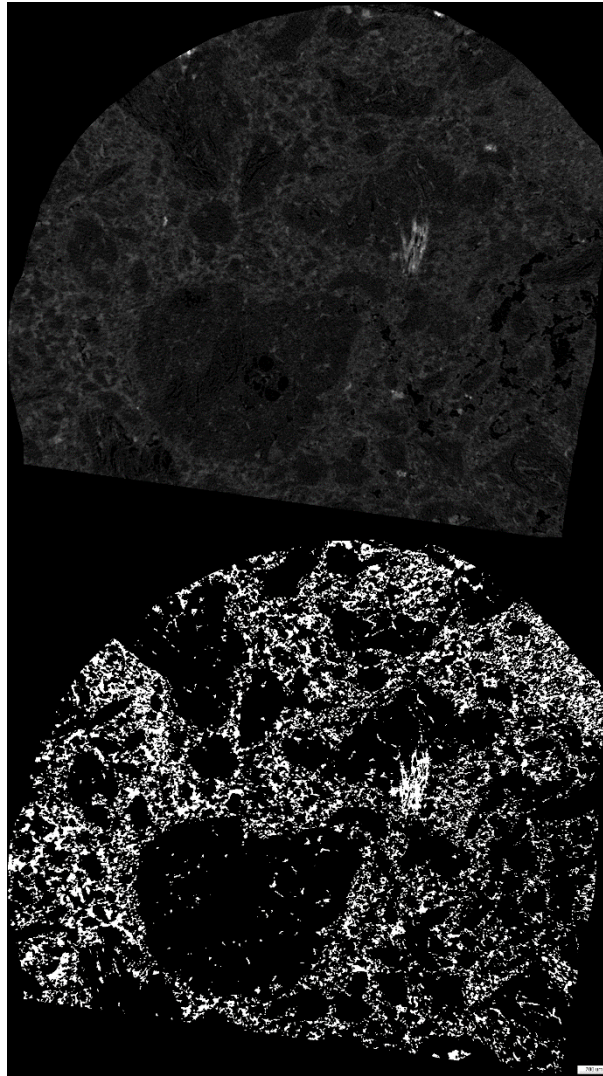


Figure 5.3 Micro-CT image before and after thresholding

5.5 Results and discussions

5.5.1 Vertical expansion

Variation in-between experiments

Three experiments, using condition E and grade 2 (graphitised with post impregnation), were used to calculate the experimental variation. As shown in figure 5.4, the three expansion curves do not overlap. At 10 minutes, the relative standard deviation was 31 %. This is significantly higher than the expansion error of 1.0 % that was calculated in the previous section. This reveals

that other factors, such as local material properties, may have had a large effect on the final results. The graphitic anisotropy should not be a factor here since clear instructions were transmitted to the block manufacturers; this was to ensure that the cells were machined in the same orientation to minimise results discrepancies to a minimum.

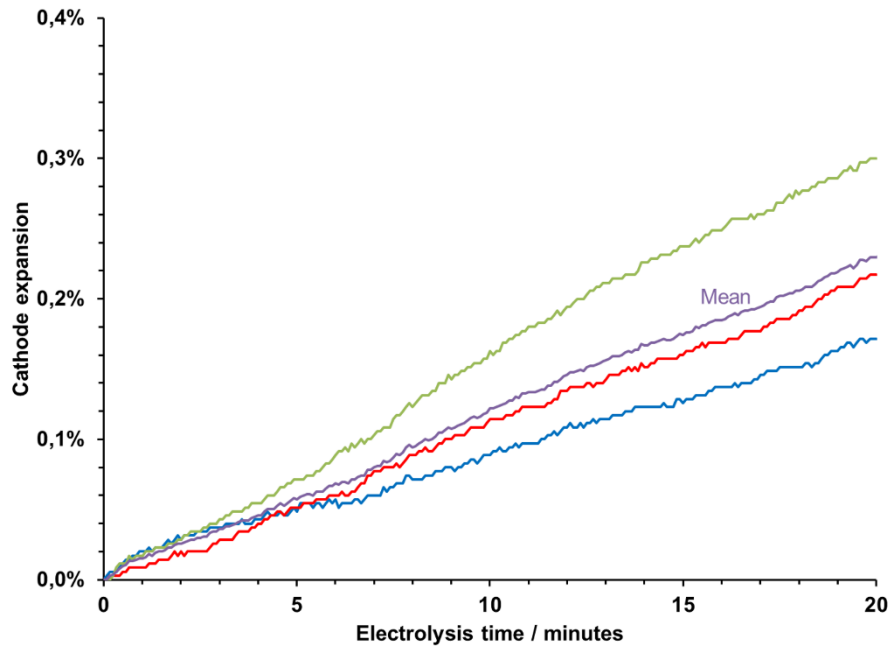


Figure 5.4 Triplicate of the same condition

Expansion among cathode grades

The behavior of the three different cathode grades was compared. According to public literature, a higher expansion was expected for grade 1, since it is graphitic. Cathode grades 2 and 3, both graphitised, should present a lower expansion [Sørli et Øye, 2010c]. Expansion curves from figure 5.5 reveal that the grade 1 expanded faster at the beginning, but reached steady state after about 10 minutes. On the other hand, expansion rates observed in grades 2 and 3 were lower than for grade 1 but cathodes cracked before steady state was reached.

Effect of operational parameters using grade 1 (graphitic) cathodes

As described in table 5.2, five different conditions were tested to study the effect of operation parameters on cathode expansion. Results shown in figure 5.6 and detailed in table 5.7 reveal that the presence of an initial aluminium pad reduces the initial expansion rate and expansion

level by about 50 %. Condition E, which is operated at half the current density of the base case, shows almost the same behavior. The use of a higher CR (case C) accelerated the initial expansion rate, but the final expansion level is not affected.

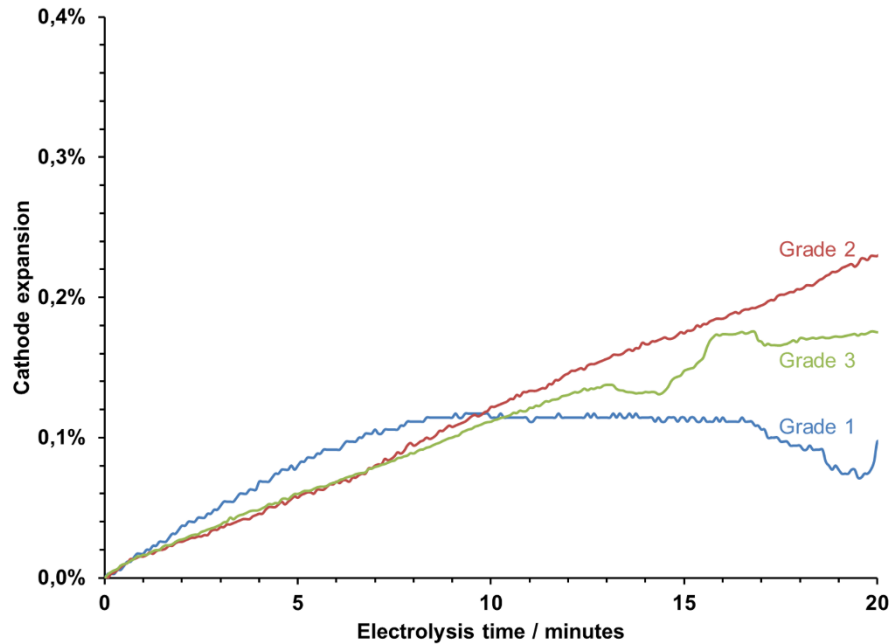


Figure 5.5 Expansion of different cathode grades

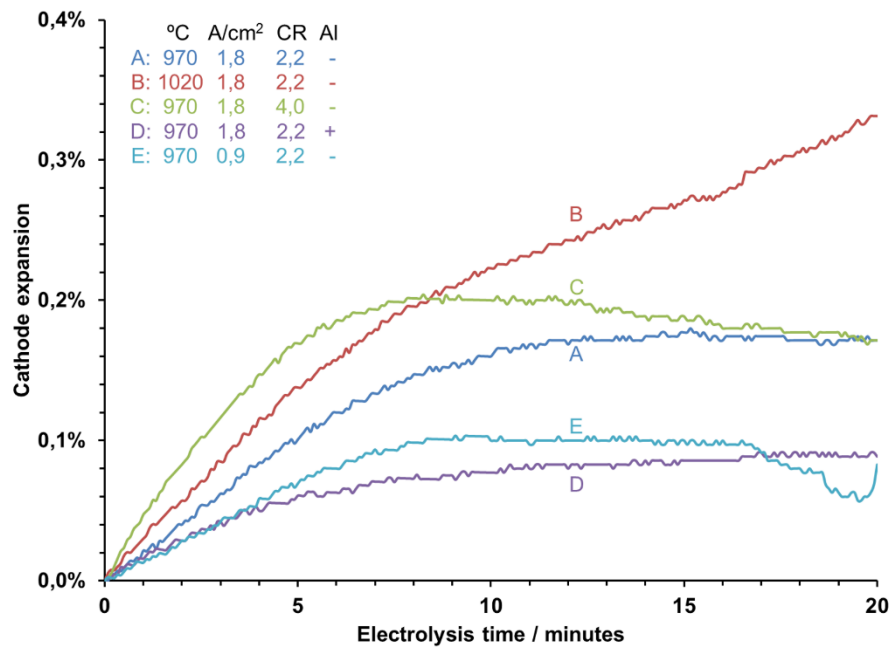


Figure 5.6 Effect of the operation parameters on cathode expansion

Table 5.7 Expansion rate and selected data points

	A	B	C	D	E
Initial expansion rate / %·min ⁻¹	0.020	0.028	0.034	0.012	0.014
Expansion after 10 minutes / %	0.16	0.22	0.20	0.08	0.10
Expansion after 20 minutes / %	0.17	0.33	0.17	0.09	0.08

The results of table 5.7 that are presented in the bar chart of figure 5.7 reflect clearly the combined effects of the higher current density and the higher cryolite ratio. Both factors increase the activity of sodium 1) by increasing the concentration of sodium ions at the cathode surface by polarisation and 2) by increasing the sodium concentration in the bulk of the bath [Brilloit et al., 1993, Brisson et al., 2005]. When the electrolysis is started without the aluminium pad, the sodium concentrates at the carbon surface; a higher expansion rate follows. With an aluminium pad at the cell start-up, the sodium concentrates at the aluminium surface and needs to diffuse through it before it can penetrate in the carbon. This reduces the expansion rate and the level. The decrease of the sodium diffusion caused by the presence of an aluminium pad has been previously reported but the effect on the cathode expansion had not been quantified [Balaba et al., 2009]. The results shown in this section confirm that the decrease of the sodium diffusion cause a decrease in the cathode expansion.

The test under higher operation temperature (case B) doesn't show the same trend than for other parameters. Its expansion continues while the expansion curves in other conditions have reached their maximum level. Under electrolysis conditions, the surface of the carbon cathode is attacked to form aluminium carbide. Higher temperatures may accelerate the kinetics of that reaction. This phenomenon could cause a local deformation that could explain the peculiar results observed in the high temperature case.

These results suggest that there could be differences in the expansion rate and level in industrial cell cathodes, according to the timing of the various additions of chemicals into the cell at start-up. Moreover, the current density is not evenly distributed along the cathode block [Blais et al.,

2013]. This could lead to local stress, carbon cracks formation and cathode deformation that could lead to a higher cathode voltage drop.

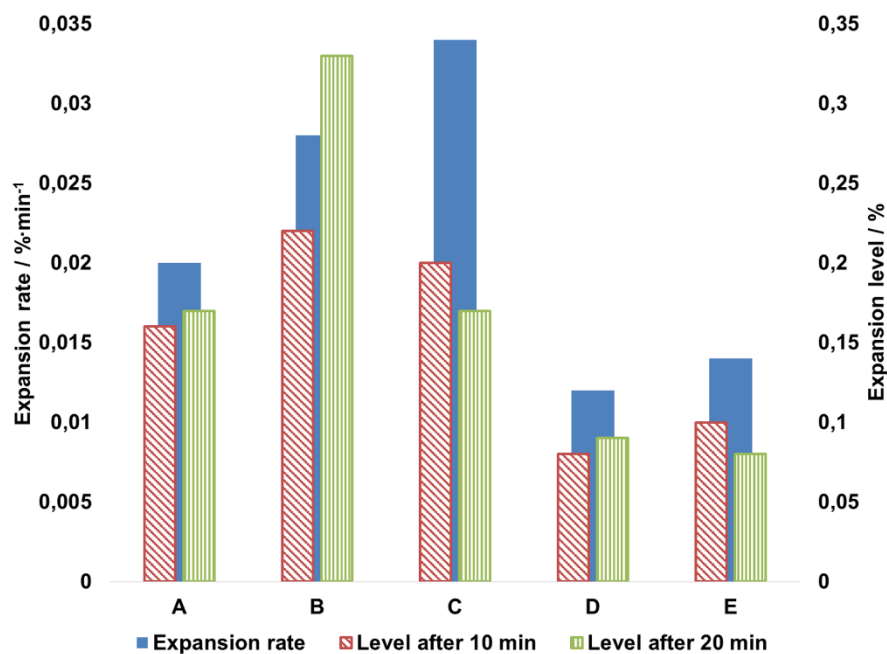


Figure 5.7 Expansion rates and levels as a function of electrolysis condition

Can aluminium pad prevent cathode block cracking?

It was mentioned earlier that experiments done with cathode grades 2 and 3 were stopped before the completion of the test, because the cathode block cracked during the first half-hour. Based on the results of the previous section, it was suggested that adding aluminium could prevent cathode cracking by lowering its sodium expansion. Two cathode materials were tested, grade 1 using conditions A and D and grade 2 using conditions E and F (see table 5.2). The results confirmed that the cells started-up with an aluminium pad prevented the cathode disruption. Moreover, visual analysis after the cell cooldown didn't show any damage. Figure 5.8 clearly shows that, no matter the block grade (A and D with grade 1; E and F with grade 2) or current density, the expansion is reduced when liquid metal is present at the beginning of electrolysis. It seems that this effect is even greater when the current density is lower.

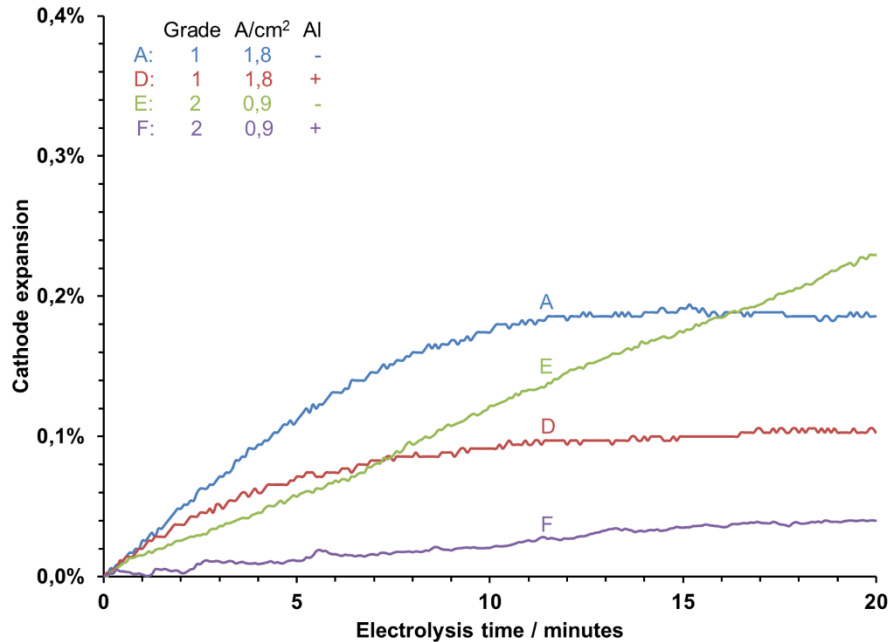


Figure 5.8 Effect of aluminium pad on sodium expansion

5.5.2 Bath penetration

Cathode grades comparison

Each cathode grade was compared using the electrolysis condition E (table 5.2). It is important to note that the results shown in figure 5.9 have to be used qualitatively. The experiment done with grade 3 (graphitised) was stopped prematurely due to cathode cracking as mentioned earlier. Furthermore, the grade 2 experiment reached 12 hours of operation. However, this one did not have rodded collector bar in it and cathode disruption by cracking was avoided.

The bath penetration difference between the cathode grades, measured as the percentage of the volume occupied by the bath, was expected to be in a 20 % range, according to the porosity reported in table 5.1. However, larger penetration gaps were noted. For instance, the porosity gap between grade 1 and 3 is about 1 % (24.2 vs 25.3). Bath penetration was almost the same even though electrolysis time was four times shorter for grade 3. In this case, permeability to air was more indicative of the bath penetration. As expected, the grade 2 block has shown lower permeability to air and bath since it was post impregnated.

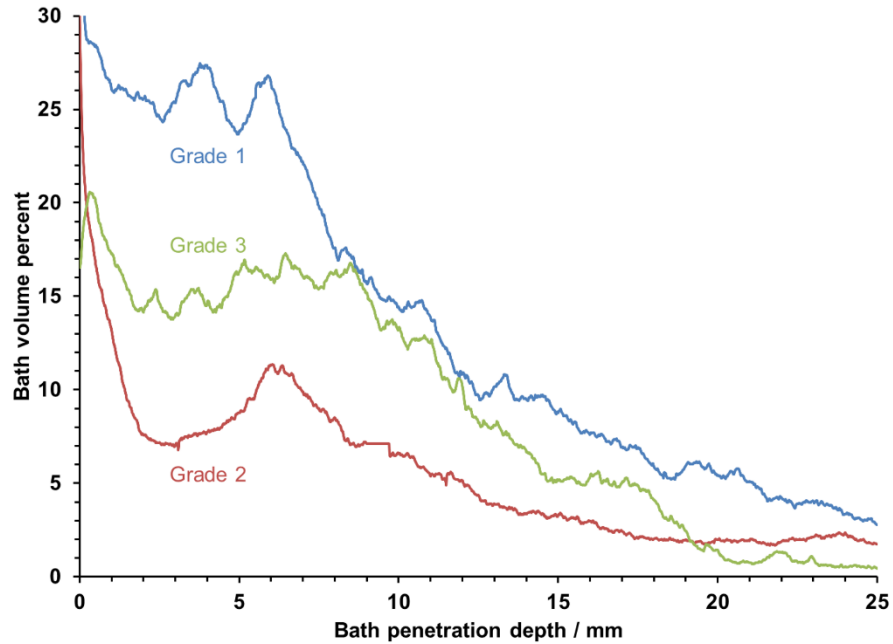


Figure 5.9 Cathode grade comparison according to bath penetration

These observations seem to be partially described by Darcy's law.

$$v' = \frac{q'}{A} = -\frac{k}{\mu} \times \frac{\Delta p}{\Delta L} \quad (5.5)$$

Where v' is the superficial velocity, q' is the flow rate, A is the empty cross section, μ is the viscosity, Δp is the pressure drop, ΔL is the length and k is the permeability that is solely related to the porous material. Consequently, the carbon permeability to air should be closely linked to the carbon permeability of bath. Applying equation 5 to compare bath penetration between grade 1 and 3, the permeability of carbon material being the only variable in this analysis, bath should penetrate twice as deep in grade 3 than in grade 1. Since the electrolysis time is different (8 hours for grade 1 and 2 hours for grade 3), the expected penetration in grade 3 should be about half of that of grade 1. Data displayed in figure 5.9 shows that the bath penetration depth in grade 3 (graphitised) is about the same than in grade 1 (graphitic), twice as deep as expected. Other factors such as wettability and pore size distribution can probably explain the observed difference.

Operation parameter effects

The bath penetration was quantified using the conditions A to D (table 5.2). Condition E was not included because the electrolysis cell construction was different. There was no alumina plate to cover half of the cathode floor. The results are displayed in figure 5.10.

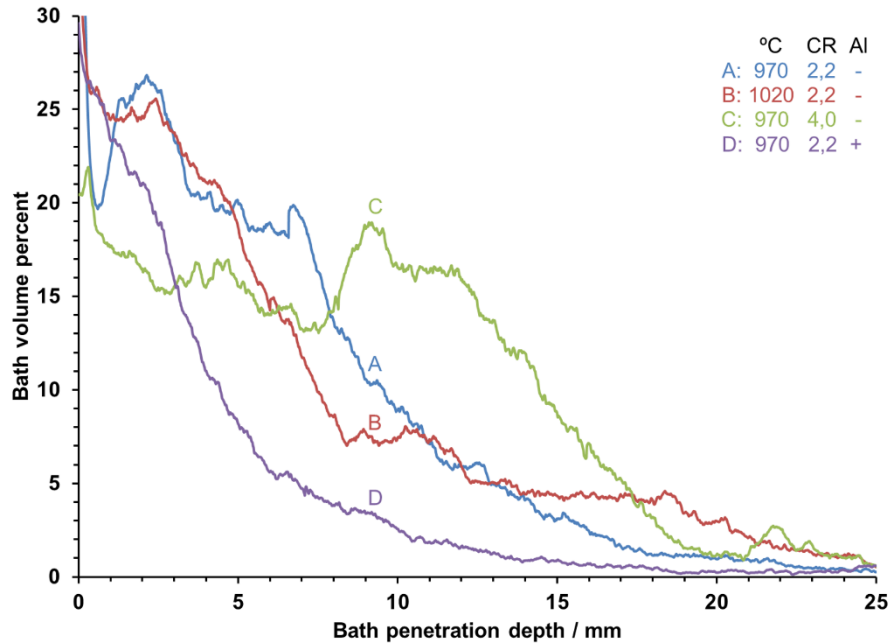


Figure 5.10 Operation parameter effect on bath penetration

In order to compare the experimental conditions, 2 quantitative criteria are proposed. Firstly, the penetration front was set when the volume concentration dropped below 2%. Secondly, the saturation front was set when the volume concentration began to drop quickly. Table 5.8 summarises these data.

Table 5.8 Saturation and penetration fronts

Condition	Saturation front / mm	Penetration front / mm
A	7	17
B	5	21
C	12	19
D	0	11

Based on the saturation front, it appears that the case C, using a CR of 4.0, penetrated the most. On the other side, the presence of an aluminium pad (case D) created a barrier to bath penetration. Higher temperature increased the penetration depth but the saturation front was closer to the surface. The presence of an aluminium pad causes a decrease of the cathode expansion and of the bath penetration. The latter clearly blocks mass transfer between carbon and bath as mentioned earlier.

5.6 Conclusion

The main goal of this work was to compare cathode expansion and bath penetration in the same experimental setup using modern industrial cathode materials. Results have shown that doubled cathodic current density also doubled the expansion rate and the maximum expansion level. Higher cryolite ratio has also increased the bath penetration and sodium expansion rate, but not the maximum level of expansion. Moreover, the presence of an aluminium pad had the opposite effect. The expansion rate, its maximum level and the bath penetration depth were halved. The unexpected cathode cracking problem that was encountered with both graphitised materials was solved by adding an aluminium pad at the beginning of the electrolysis. It also appeared that the cathode permeability to air is a better criterion than the porosity to predict the bath penetration behavior. The results give a versatile toolbox that can be adapted to every specific needs to optimise the start-up conditions of the cell.

5.7 Acknowledgements

Authors wish to thank André Bilodeau for his essential help with the experimental setup design and assemblage and Serge Gagnon for Labview programming. They also want to express their gratitude to Jean-René Landry and François Quesnel for the language edition of the manuscript. Computational tomography was provided by “le centre de caractérisation des matériaux”. A special thank also to Rio Tinto for their financial and material support. This research was also supported by NSERC and FQRNT.

CHAPITRE 6

DÉGRADATION CHIMIQUE

6.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations :

Martin Brassard : étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, département de génie chimique et génie biotechnologique.

Martin Désilets : Professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, département de génie chimique et génie biotechnologique.

Gervais Soucy : Professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, département de génie chimique et génie biotechnologique.

Jean-François Bilodeau : Coordonnateur, modélisation et conception de cuves, Rio Tinto, Centre de Recherche et Développement d'Arvida.

Martin Forté : Chargé de projet, électrolyse, AP60 et mesures, Rio Tinto, Centre de Recherche et Développement d'Arvida.

Date de soumission : 23 juin 2016.

Date de révision : 18 janvier 2017.

Date de publication : À venir.

État : Version révisée soumise pour publication.

Revue : Metallurgical and Materials Transaction B

Titre français : Dégradation chimique du contact électrique cathodique entre le carbone et la fonte dans les cellules de production d'aluminium.

Contribution à la thèse :

Ce chapitre se concentre sur les mécanismes de dégradation de la fonte. Il utilise les résultats des chapitres précédents pour expliquer les variations dans la dégradation selon les paramètres d'opération. Les résultats obtenus en laboratoire sont par la suite utilisés pour caractériser des échantillons provenant de deux technologies industrielles et estimer l'impact sur la chute de voltage cathodique.

Résumé :

La dégradation du contact électrique cathodique entre le carbone et la fonte est considérée comme étant un facteur dominant dans l'augmentation de la chute de voltage cathodique au cours de la vie de la cuve de production d'aluminium. Des expériences en laboratoire ont été réalisées pour étudier la dégradation chimique de l'interface carbone-fonte et l'impact des paramètres d'opération importants comme la température et la chimie du bain. Les résultats obtenus en laboratoire ont été comparés avec des échantillons industriels. Un modèle numérique thermo-électrique utilisant Ansys a été ensuite utilisé pour étudier l'effet de la dégradation de la surface de la fonte sur la CVD. Les résultats montrent que la formation d'aluminium sur la surface de la fonte et sa diffusion subséquente crée un mélange immiscible d'un alliage Fe-Al et de bain. Des différences ont aussi été observées entre les échantillons industriels provenant de deux technologies différentes, suggérant que la dégradation peut être ralentie. Les calculs thermo-électriques ont finalement révélé que l'impact de l'augmentation de la résistance de contact est de loin plus élevé que la dégradation de la fonte.

Note :

Ce chapitre est dérivé d'un article soumis pour publication dans Metallurgical and Materials Transaction B. La mise en page a été modifiée pour est adaptée au format de cette thèse.

Chemical Degradation of the Cathodic Electrical Contact between Carbon and Cast Iron in Aluminum Production Cells

Martin Brassard¹, Martin Désilets¹, Gervais Soucy¹, Jean-François Bilodeau², Martin Forté².

1. Department of Chemical Engineering and Biotechnological Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec, Canada, J1K 2R1.

2. Rio Tinto, Centre de Recherche et Développement Arvida, 1955 boul. Mellon, Saguenay, Québec, Canada, G7N 4K8.

6.2 Abstract

The cathodic carbon to cast iron electrical contact degradation is one of the factors to consider in the cathode voltage drop (CVD) increase over the lifetime of aluminum production cells. Lab scale experiments were carried out to study the cast iron to carbon interface chemical degradation and the impact of important cell parameters like temperature and bath chemistry. Laboratory degradation results were compared with industrial samples. A thermoelectric Ansys numerical model was then used to predict the effect of cast iron surface degradation over CVD. Results show that the aluminum formation on the cast iron surface and its subsequent diffusion creates an immiscible mixture of Fe-Al metal alloy and electrolytic bath. Disparities were also observed between industrial samples taken from two different technologies, suggesting that the degradation can be slowed down. Thermoelectric calculations finally revealed that the impact of the contact resistance augmentation is by far greater than the cast iron degradation.

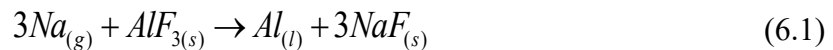
Keywords : Aluminum; Cathode; Cast Iron; Collector Bar; Cathode Voltage Drop; Chemical Degradation.

6.3 Introduction

The cathodic assembly of the Hall-Héroult electrolysis cell is made out of carbon blocks in which steel bars are rodded in place. Molten cast iron is the most common rodding material but ramming paste is used in some cases [Sørli et Øye, 2010c]. This arrangement accounts for about 10 % of the total voltage drop of the cell [Haupin, 1975, Michel, 1985, Liu et al., 2008].

The cathode voltage drop (CVD) is also known to increase along the cell life [Haupin, 1975, Lombard et al., 1998]. The electrical contacts deterioration (aluminum-carbon and carbon-cast iron) are among the suspects for this increase.

Measurements made by *Haupin* revealed that the electrical contact resistance between the collector bar and the carbon block decreases in the first part of the cell life but increases to up to three fold after [Haupin, 1975]. Sodium fluoride enriched electrolytic bath containing up to 30 % alumina was detected at the interface and was identified as the main factor for CVD increase. Stagg reported a Fe-Al double layer on the collector bar surface [Stagg, 1981]. Those layers were observed on collector bars rodded in monolithic cathodes. Collector bars rodded in cast iron displayed Fe-Al layer on the cast iron surface but in a lower proportion. The presence of a basic (NaF enriched) bath deposit on the bar surface is also reported. *Xue et al.* have published results about interface degradation over time on collector bars rodded with ramming paste [Xue et al., 2002]. They observed an increase of the surface layer thickness on 3 different collector bars from 650 to 3800 days old. An alumina-rich layer was identified on the bar surface. In the literature, the generally accepted reaction for the aluminum formation at the interface is:



The other product of the reaction, NaF, is suspected to stay at the interface and to be part of the surface deposit or to diffuse if the local temperature allows it.

Even though carbon-cast iron interface degradation is identified as the main reason for CVD increase in most articles, this isn't always the case. According to the work of *Lombard et al.* about the use of graphitized cathode blocks, cathodic resistance is reported to be stable over time except for one smelter where sludge formation is suspected to be responsible [Lombard et al., 1998].

To the author's knowledge, no laboratory scale testing of these phenomena has been reported in the literature. Furthermore, even though the published results show tendencies related to the formation mechanisms, clear links between operational parameters and the interface degradation are still to be established.

The goal of this work is to understand the chemical degradation steps of the carbon-cast iron electrical contact using a new design of lab-scale rectangular electrolysis cell. This new laboratory bench has already demonstrated its robustness to mimic industrial cell phenomena [Lebeuf et al., 2011, Brassard et al., 2012, Allard et al., 2014a, Allard et al., 2014b, Coulombe et al., 2016]. Collected experimental results are compared with those obtained using collector bar samples from two different technologies to evaluate their degradation level. Finally, an Ansys thermoelectric model adapted from a previous work [Blais et al., 2013] is used to estimate the increase on CVD caused by the surface degradation of the cast iron.

6.4 Experimental setup, procedures and characterization

6.4.1 Electrolysis experiment setup

A schematic of the setup is shown in figure 6.1. Industrial grade materials are used to make cells (cathodes), anodes, collector bars and cast iron electrical joint between carbon and steel. The cell is 185 mm high, 175 mm long, 130 mm wide and has 25 mm thick walls. The collector bar is rodded in the carbon block with high phosphorus gray iron as it is commonly done in a typical rodding center [Sørli et Øye, 2010c]. Alumina plates of 5 mm thickness are positioned on the cell side walls to define the cathode contact area. The total possible exposed cathode floor area is 80.5 cm², but in most experiments reported here this area is halved to accelerate the bath penetration through the carbon block by doubling the cathodic current density [Brassard et al., 2016]. A 500 g aluminum block is also added over the cathode floor when a metal pad is needed at the beginning of the experiment. When everything is in place, 1 kg of crushed bath is added and compacted in the cell. The anode is centered over the compacted bath and another 1 kg portion of bath is added around the anode to secure it in place. When there is an aluminum block, 800 g of bath is added instead of 1 kg in the final step.

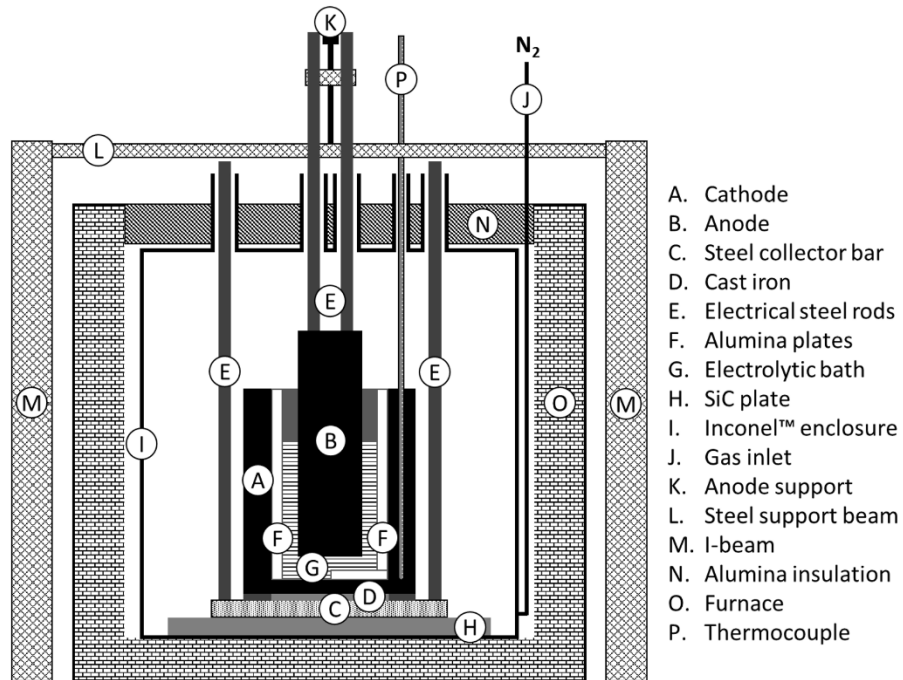


Figure 6.1 Schematic of the experiment setup

6.4.2 Experiment conditions

Without electrolysis

Two experiments are carried out to study the cast iron properties without electrolysis. Details are listed in table 6.1. Steel collector bars are rodded with cast iron in a carbon block having the same dimensions as the electrolysis cell bottom. The first sample is cut and characterized without any further treatment (condition A) and the second is heat treated like it would be in a typical electrolysis experiment (condition B).

With electrolysis

The composition of the electrolytic bath is based on industrial operational conditions [Sørliet Øye, 2010d], except for the alumina concentration which is kept higher to avoid any anode effect. The following bath composition is used: 5 % (w/w) of CaF_2 , 9 % of alumina and a cryolite ratio (CR) of 2.2. Electrolysis experimental conditions displayed in table 6.1 are chosen in accordance with those prevailing in industrial aluminum production cells. Condition C is used as a basis for comparison. The cathodic current density is higher than the average industrial

current density but, as shown in the thermoelectric model, the current density typically concentrates close to the cathode sidewall [Blais et al., 2013]. Condition D mimics a high temperature condition that may occur during the cell life. The CR used in condition E is adjusted to represent a typical bath composition used at the cell startup [Sørliet Øye, 2010d]. NaF, CaF₂ and alumina are added to raise the CR while keeping the concentration of all the other species at the same level. Condition F is a replica of condition C with the presence of an aluminum pad at the beginning of the experiment. Condition G is also a replica of condition C but without the alumina plate that covers half of the cathode floor. The cathodic current density is thus halved. In that experiment, a crack located in the collector bar axis appeared after about 30 minutes of electrolysis, thus the test was stopped early. The bath leakage that followed accelerated the degradation of the cast iron surface.

Table 6.1 Laboratory experiment conditions

Experiment*	A**	B**	C	D	E	F	G
Cell temperature (K)	As cast	1243 (970°C)	1243 (970°C)	1293 (1020°C)	1243 (970°C)	1243 (970°C)	1243 (970°C)
AVG Cathodic current density (A·cm ⁻²)	-	-	1.8	1.8	1.8	1.8	0.9
Cryolite ratio	-	-	2.2	2.2	4.0	2.2	2.2
Liquid Al pad	-	-	-	-	-	+	-
Atmosphere	-	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
Electrolysis time (h)	0	8	8	8	8	8	2

* One replicate is carried out for each condition.

** Experiment done without electrolysis.

6.4.3 Setup operation

The cell assembly is inserted in an Inconel enclosure and kept under nitrogen atmosphere inside a Pyradia furnace. The latter is switched on and the setup is preheated for 3 h. Another hour is needed at the operational temperature for the bath to melt. It is considered fully molten when the anode can be moved to the cathode floor. The electric current is provided by two HP 6031 power supplies connected in parallel. The setup control and the data acquisition are done using Labview program. A typical electrolysis experiment lasts for 8 hours excluding the preheating sequence. When the voltage rises over 8 V due to the anode consumption, the current is

temporarily switched off to adjust the anode height. The current is then set back to its target to bring the cell voltage back to around 5 V. This step is repeated if necessary.

After the completion of each experiment, the electric current is stopped. The anode is raised and fixed above the bath level. The furnace is switched off and the whole apparatus is left to cool down under nitrogen atmosphere.

6.4.4 Sample extraction and preparation

From laboratory cells

Figure 6.2 shows the two cuts that are made to release the collector bar from the laboratory cells. The first cut is done at 10 mm over the cell floor. This cut isn't needed for experiments A and B. Then, another cut is done close to the collector bar side. The remaining carbon is broken using a screwdriver to release the collector bar from its slot. The bar is then cut in half in order to conduct XRD analysis. After, 12 mm parts are cut and mounted in epoxy resin prior to grinding and polishing operations.

From industrial samples

Samples from two different technologies were provided by Rio Tinto for characterization. Table 6.2 enumerates their properties.

Each collector bar sample is recovered during the descaling process. This step is carried out with a pneumatic hammer. Even though this is pretty rough for the sample integrity, the surface deposits are assumed to be hard enough to support it.

The surface layer of the technology I collector bar delaminates from the bulk and is thick enough to be removed from the rest of cast iron with a cold chisel. A part of it is cut using a diamond saw. Cast iron under the surface layer is also recovered for characterization.

Surface deposits on the technology II collector bar are thinner. It is impossible to remove them without destroying them. Consequently, 10 to 20 mm long cylinders are extracted using i) a diamond hole saw to pass through the surface layer and ii) a carbide hole saw after.

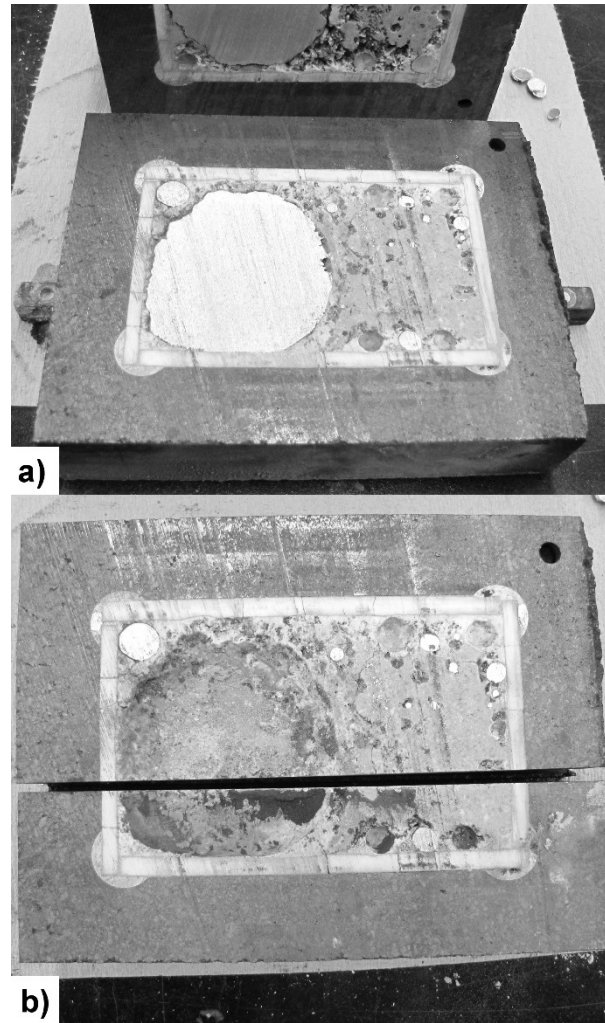


Figure 6.2 Laboratory cell from experiment C to G: a) Top and bottom of the cell after the first cut and b) bottom after the second cut

Table 6.2 Industrial sample technologies selected properties

	Technology	
	I	II
Cathode carbon block	100 % Graphitic	Graphitized
Block porosity (%)	24	18
Amperage of the cell (A/A)	1	1.8
Age of the cell (days)	1100	2500
Collector bar position	Center upstream	Center upstream
Bar sample	Inner part end	Whole bar

Grinding and polishing

Details of the laboratory and industrial sample epoxy mounts are displayed in figure 6.3. Samples from the laboratory collector bars are mounted in epoxy resin with the full view of the cross-section, which is the surface to be characterized, positioned on the bottom of the mount. Cylindrical carrots extracted from technology II industrial collector bar are mounted so that the side of the cylinder is on the bottom of the mount. Samples are then cut to reveal the center of the cylinder (broken line in figure 6.3). Samples from technology I collector bar are mounted like experimental samples, to give access to the cross-section after polishing.

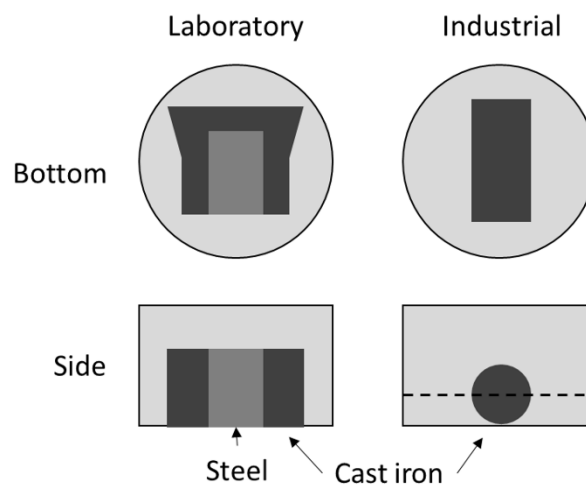


Figure 6.3 Schematic of the laboratory and industrial sample epoxy mounts

All samples are grinded and polished using a Buehler Ecomet 3 coupled with an Automet 2 sample holder in automatic mode. Six samples are treated at the same time. Silicon carbide grit is used for grinding and diamond suspensions is used for getting the final polishing. Finally, etching is done with a 10 s immersion in a 2% Nital solution.

6.4.5 Sample characterization

Optical microscope (OM) metallography

All metallographic analyses are completed during the days following polishing, using a Leica DMRX optical microscope. The assembly of composite images is carried out using Microsoft ICE (Image Composite Editor) software. Scaling bars are added using ImageJ software.

To quantify the metallic phase volume percent in the surface layer of industrial samples, binary images are created using Gimp 2.8 software. The threshold is adjusted so that the white pixels are associated with the metal. Histograms are then used to quantify the area covered by the metal in the image.

Scattered electron microscopy (SEM) metallography and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) element mapping

EDS mapping is done in combination with SEM using a Hitachi S-4700 FEG-SEM with a 20 kV electron beam. Selected samples are characterized after optical microscope metallography to provide more specific details that are observed under optical microscope. Sample metallization is not needed except when there is a large quantity of insulators like oxides or bath. The analysis area is carefully chosen to be in line with the optical microscopy.

X-ray diffraction (XRD)

XRD is used in complement with EDS analyses. Data acquisition is achieved using a Panalytical XPert Pro X-ray diffractometer equipped with a PIXcel detector. The whole collector bar, which is cut in two parts, is directly used as a sample. A wooden block with the right dimensions is used as a sample holder. The bar is simply placed over the block and moved to change the acquisition area.

6.4.6 FactSage thermodynamic calculations

Reaction module

FactSage 7.0 reaction module is used to evaluate if proposed reactions are thermodynamically favored [Bale et al., 2009]. The databases FThall and FactPS are selected for this application. Temperature is set at 1240 K (967 °C) and selected phase is set to most stable. The reactants and the products are selected according to the EDS and the XRD data. The Gibbs free energy is calculated according to the equation 6.2.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln(K_{eq}) \quad (6.2)$$

Where G is the Gibbs free energy, H is the enthalpy, S is the entropy, R is the ideal gas constant, T is the temperature and K_{eq} is the equilibrium constant.

Phase diagram module

Metallic phase changes are investigated using the phase diagram module. The FSstel database is selected with the 2 previous ones. All compounds that contain studied chemical elements are selected. All solutions are also selected except for the diamond and the kappa carbide solutions. The solidus temperatures are not affected by the removal of these solutions. Two systems are studied: The Al-Fe system which accounts for the formation of the surface layer and Al-Fe-C-Si-P for the diffusion of aluminum in cast iron. In that case, C concentration is set to 3%, Si to 3% and P to 1.5%, which are the components of the cast iron used for the collector bar rodding step.

6.4.7 Ansys thermoelectric simulation

An existing Ansys model representing a cathode block assembly is adapted in order to evaluate the effect of the chemical degradation of the carbon-cast iron area on the CVD [Blais et al., 2013]. A schematic of the model is presented in figure 6.4.

The collector bar is made out of carbon steel rodded in cast iron. An additional layer of cast iron is added to the model to represent the addition of a reactive layer that forms due to chemical

degradation of the contact area. This layer is divided in six U shaped zones. By doing so, it is possible to evaluate the local variation of the electrical resistance of the cast iron along the collector bar. The carbon lining is assumed to be made of graphitized carbon. On the top of the carbon block, a pseudomaterial is used to mimic the behavior of molten aluminum metal in the center of the cell and that of the ledge on the side. It is built on the use of the properties of aluminum at operating temperature and the properties of ledge at temperatures lower than bath liquidus. The model has already been calibrated with industrial data and the reference value of the carbon to cast iron contact resistivity is taken from previously published work [Sørli et Gran, 1992, St-Georges et al., 2011]. Boundary conditions are enumerated in table 6.3.

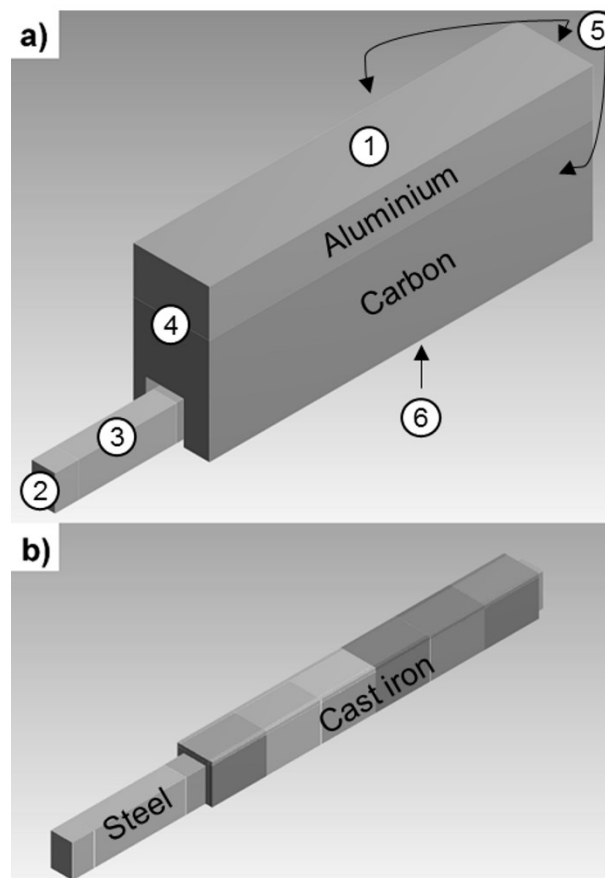


Figure 6.4 Schematic of the a) cathode block assembly and b) the cast iron layer with the steel bar (see table 6.3 for details)

Table 6.3 Boundary conditions of the model (see figure 6.4 for details)

Boundary	Conditions
Electrical	
1	V = specified
2	I = specified
5	Symmetry
3, 4, 6	Insulated
Thermal	
1	T = specified
5	Symmetry
2, 3, 4, 6	Q = specified

To estimate the cast iron surface layer electrical resistivity, it is assumed that it behaves like a closed cell metal foam and that the Fe-Al compound has the same conductivity than that of the cast iron. The bath contained in the surface layer is treated like an insulator since its resistivity is more than 3 orders of magnitude higher than the cast iron [Thonstad et al., 2001]. Equation 6.3 shows the relationship between the resistivity of the surface layer ρ_{mix} , the resistivity of the cast iron ρ_{CI} and the “porosity” of the surface layer Θ [Cuevas et al., 2008].

$$\frac{\rho_{mix}}{\rho_{CI}} = \frac{1}{(1 - \Theta)^{3/2}} \quad (6.3)$$

The term $(1 - \Theta)$ is equivalent to the metal fraction of the surface layer that is found by using binary image analysis. By replacing this term by the metal fraction x_m and by assuming that the area fraction equals the volume fraction [Hetzner et al., 2015], the equation 6.4 gives access to the relative resistivity increase of the cast iron surface layer.

$$\frac{\rho_{mix}}{\rho_{CI}} = \frac{1}{(x_m)^{3/2}} \quad (6.4)$$

6.5 Results and discussion

6.5.1 Cast iron surface properties

First observations came from the sample preparation. Some differences are observed directly from the surface appearance. As-cast metal surface from experiment A (see table 6.1) is grey and homogeneous while the surface that has experienced a heat treatment from experiment B presents darker spots. Freshly cast metal is also very hard to cut when compared to the heat-treated metal. A carbide grit blade is needed to cut through the former whereas a normal band saw blade can cut easily through the latter.

The metallographic analyses displayed in figure 6.5 reveals that before any heat treatment, graphitic structures are not detected in the matrix, except for the area close to the surface where graphite flakes are observed. The quick cooling after the casting operation prevents the microstructure to stabilize, explaining the hardness of the obtained material. Silicon is evenly distributed through the matrix and phosphorus is concentrated at the grain boundaries. A small amount of oxygen is detected on the surface revealing an oxide layer.

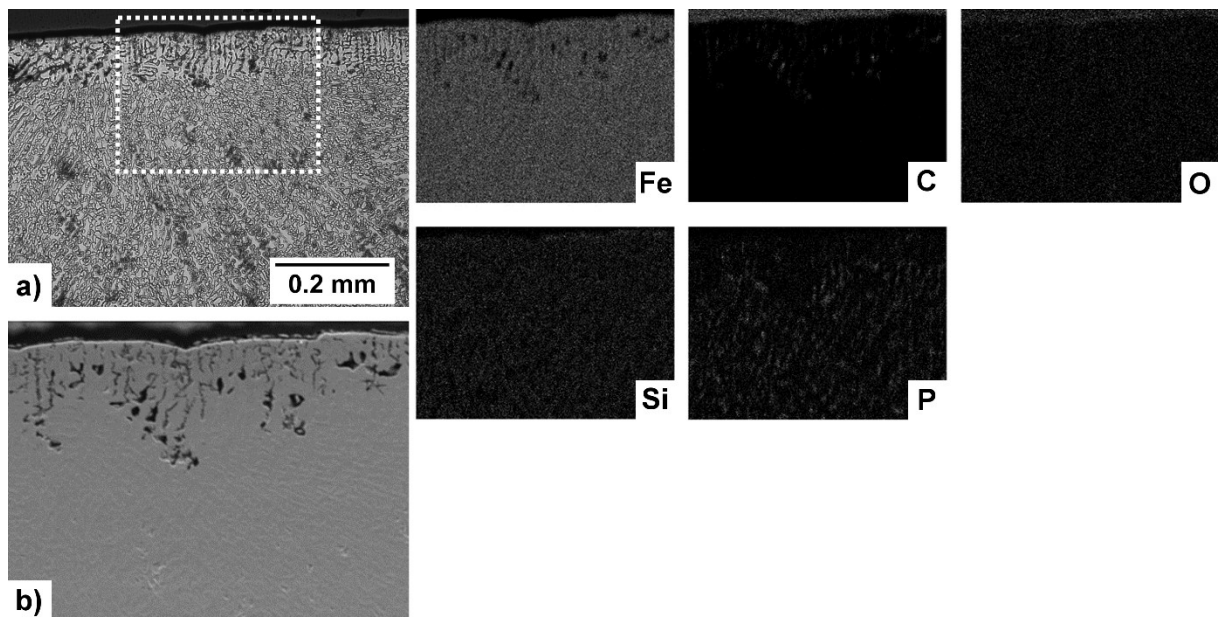


Figure 6.5 a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of the cast iron cross section just after casting (experiment A)

On figure 6.6, the XRD analysis shows two main crystal structures. Carbon and iron are clearly identified.

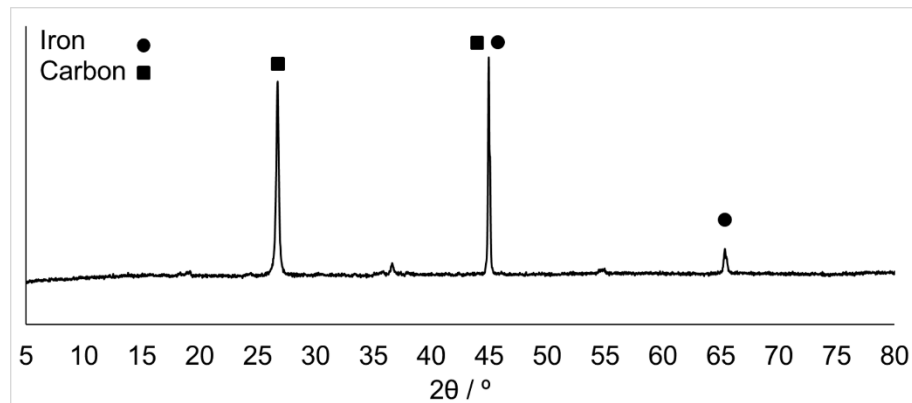


Figure 6.6 XRD of cast iron surface after casting

Figure 6.7 shows the metallography and the EDS mapping of the cast iron after being heated for 8 h at 1243 K (970 °C). The same graphite flakes as in figure 6.5 are observed close to the surface. However, unlike in figure 6.5, graphite flakes are detected in the bulk. The structure is well organized and the grain boundaries are filled with iron-phosphorus compound.

EDS analysis reveals the growth of a Si-Al-O layer on the metal surface. Silicon comes from the cast iron bulk but there are two possibilities for aluminum: i) the cast iron and ii) the bath vapor contamination that comes from the Inconel enclosure. The detection of sodium with aluminum gives another argument for the bath vapor hypothesis. Silicon and phosphorus element distribution inside the cast iron does not change much before and after heat treatment.

XRD of the surface of the bar displayed in figure 6.8 shows the same peaks that the ones observed in figure 6.6. However, the intensity of the carbon peak is higher. This can be explained by the graphite crystallization in the cast iron or some carbon extraction from the block.

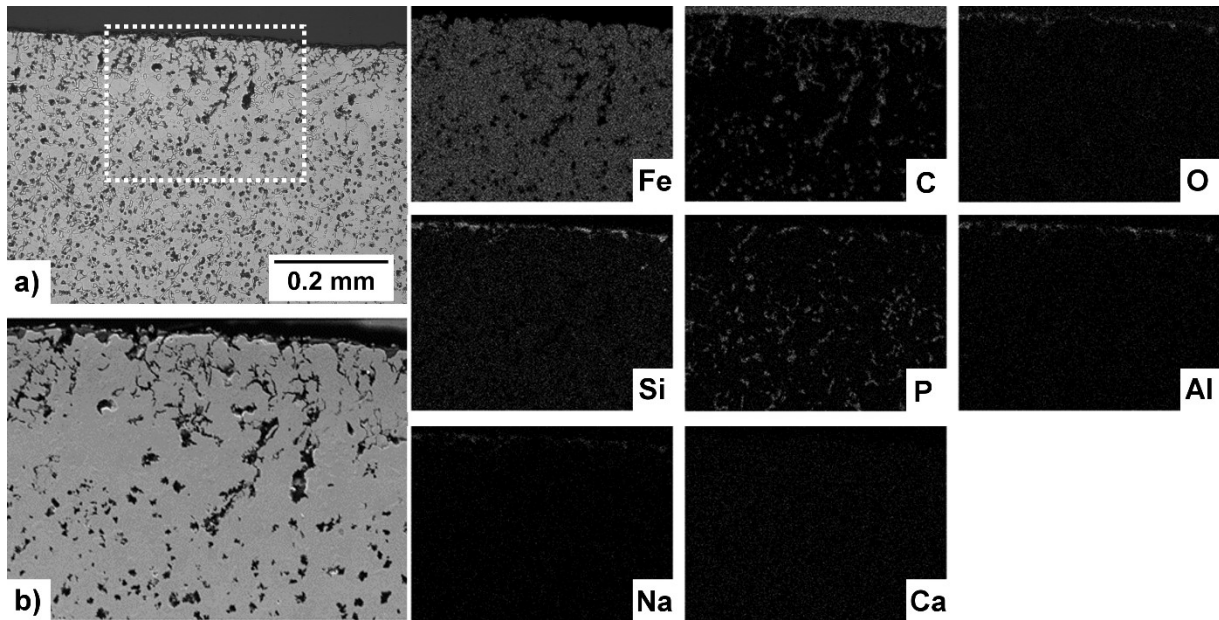


Figure 6.7 a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of cast iron cross-section after heat treatment (experiment B)

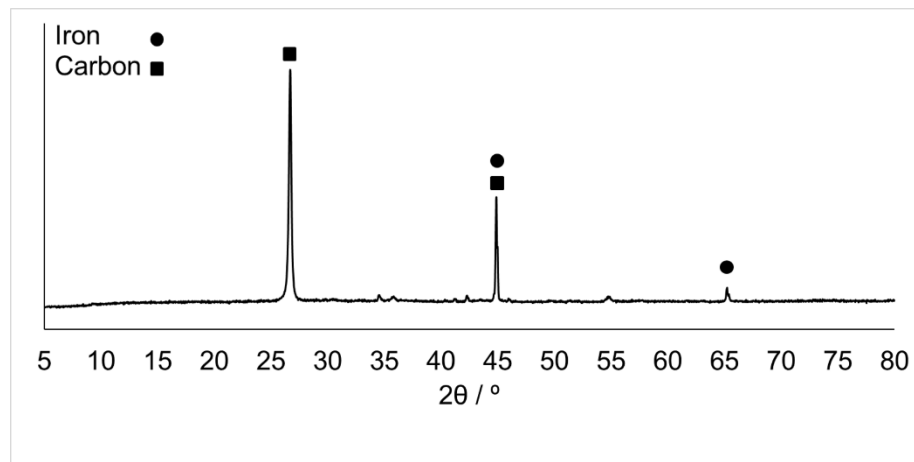


Figure 6.8 XRD of cast iron surface after heat treatment

Based on the presented results, it can be concluded that the cast iron does not reach the equilibrium state after casting. Subsequent heat treatment modifies its internal structure and a silicon oxide layer grows on its surface. The graphite crystallization creates openings in the first 100 μm . As explained in the next section, the bath penetrates into the cast iron through those openings.

6.5.2 Evolution of the cast iron surface after electrolysis

Reactivity with sodium

Samples from collector bars of experiments C, E and F (see table 6.1) that are located under the alumina plate, therefore further away from the high current density zone, have the following properties. Sodium, which is generated as an electrolysis side product, diffuses in the carbon block before the electrolytic bath. As seen in figure 6.9, sodium penetrates into the carbon flakes that are connected to the surface and reacts with the surface oxides. Compared to Figure 6.7, sodium is detected in higher relative concentration. Calcium is also detected on the cast iron surface, suggesting that it may follow the sodium before the bath arrival.

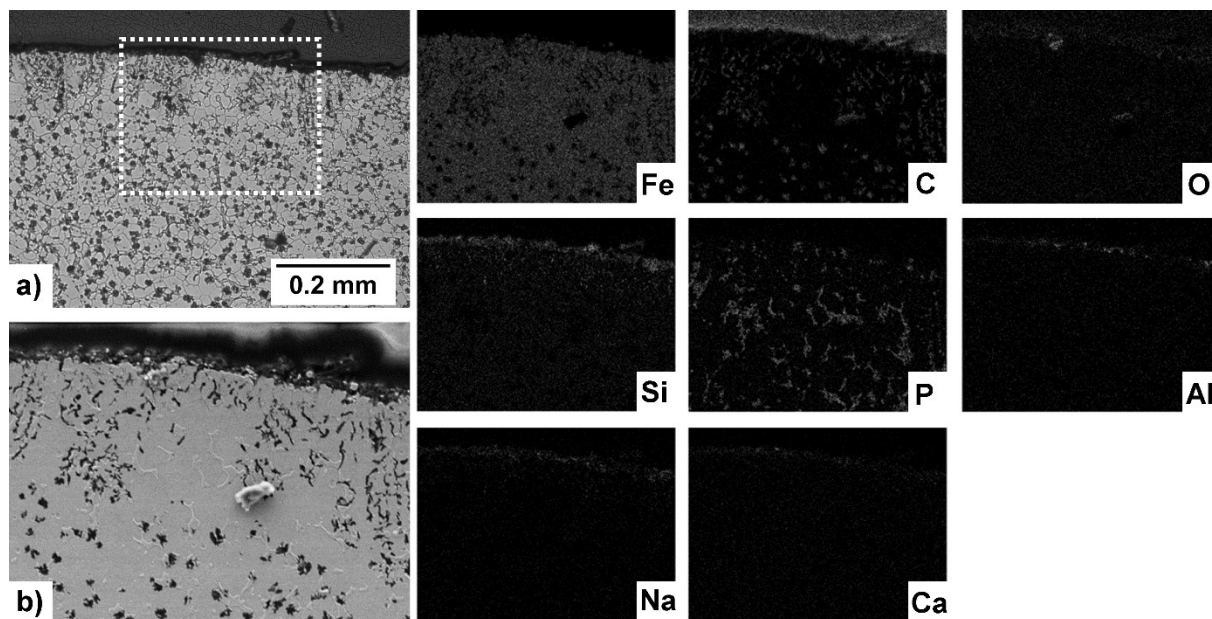
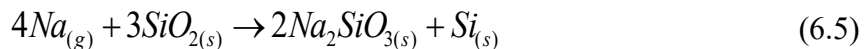


Figure 6.9 a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of cast iron cross section after the diffusion of sodium (experiment C)

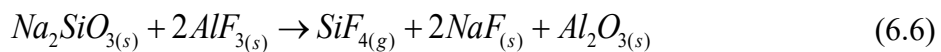
When compared to the cast iron results after heat treatment without electrolysis (see figure 6.8), figure 6.10 shows new peaks related to sodium silicates family. This is consistent with the EDS mapping where sodium, aluminum, silicon and oxygen are all identified together on the surface of the metal. The reaction 6.5 is a proposed mechanism for the sodium silicate formation.



$$\Delta G^0 = -237 \text{ kJ at } 1240 \text{ K (967 } ^\circ\text{C)}$$

Reactivity with the bath

A characterized sample from the center of the collector bar of experiment C (see table 6.1) and displayed in figure 6.11 shows fluorine on the metal surface meaning that the bath has reached the carbon-metal interface. Sodium, aluminum and calcium are identified. On the other hand, silicon disappears. Sodium silicate may react with aluminum fluoride as suggested in reaction 6.6.



$$\Delta G^0 = -78 \text{ kJ at } 1240 \text{ K (967 } ^\circ\text{C)}$$

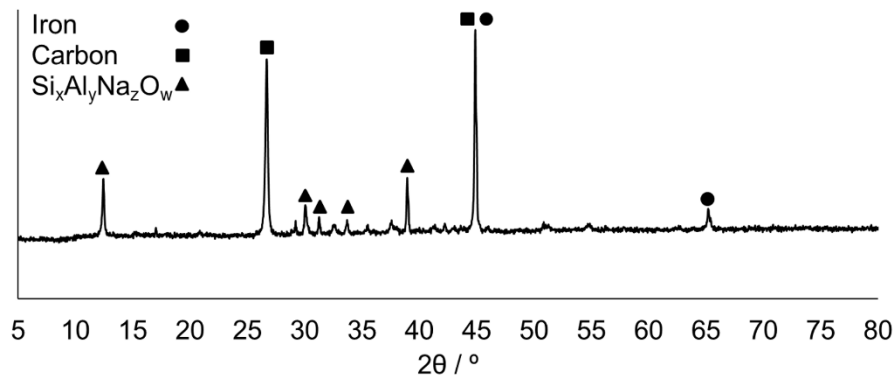


Figure 6.10 XRD of cast iron surface after sodium diffusion

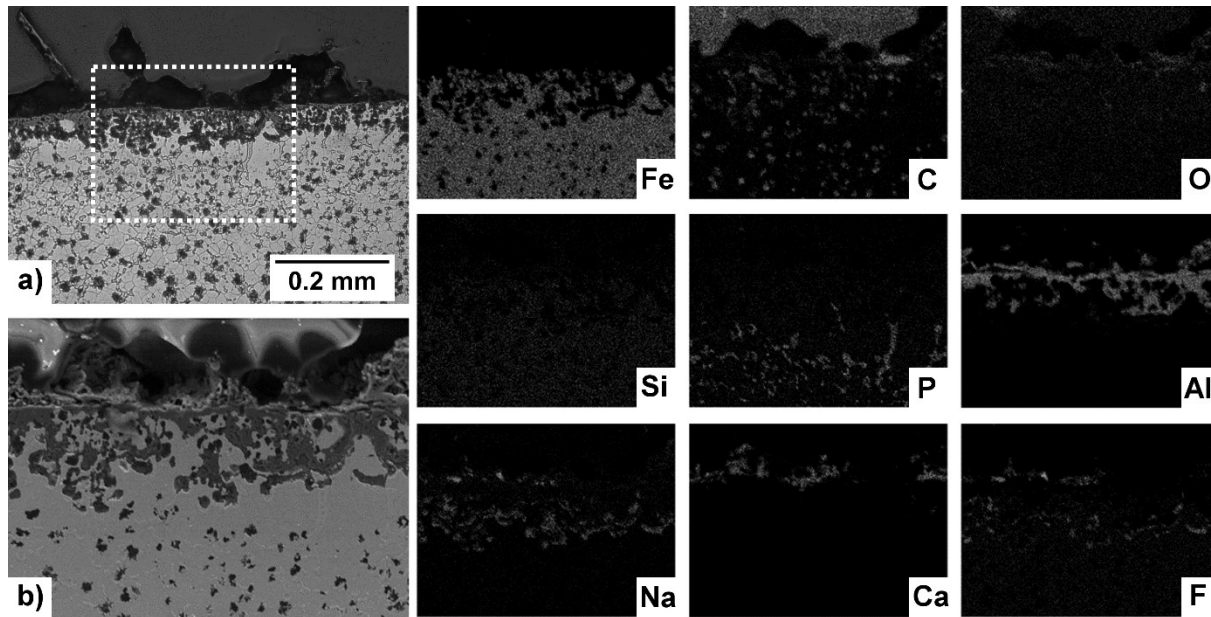


Figure 6.11 a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of cast iron cross section after bath arrival (experiment C)

The XRD analysis shown in figure 6.12 reveals the presence of cryolite, NaF, CaF₂ and alumina on the collector bar surface. The product of reaction 6 explains the origin of the latter. These results showing a basic bath mixed with alumina are in line with previous literature work [Hauptin, 1975, Stagg, 1981, Xue et al., 2002].

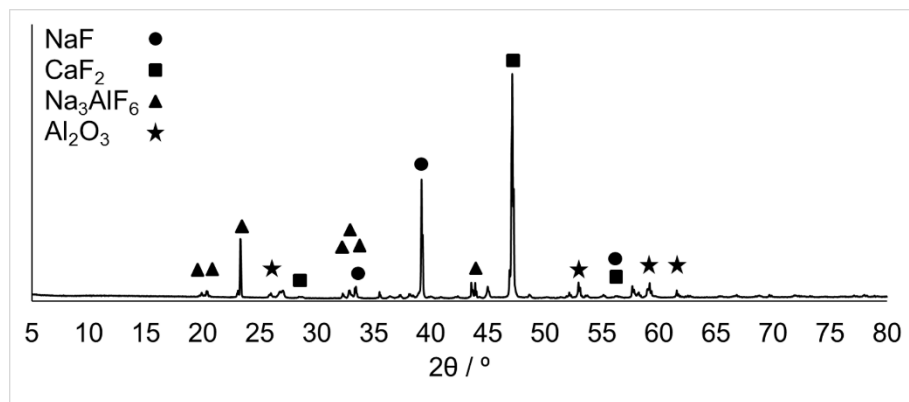


Figure 6.12 XRD of cast iron surface when bath begins to accumulate

Formation of Fe-Al alloy on the cast iron surface

After enough bath has reached the interface and reacted with sodium to form aluminum (see equation 1). The latter dissolves iron from the cast iron and the Fe-Al alloy appears at the interface. Metallography of the sample from experiment G (see table 6.1) and displayed in figure 6.13 shows that this layer is separated from the cast iron bulk by a darker thin line. Delamination has even been observed on some samples where the separation plane is found at the center of the dark line. EDS dot scan reveals that the carbon concentration is a lot higher where the dark line is located. The dissolution of iron in aluminum pushes back the carbon that is dissolved in the cast iron and forms an aluminum carbide thin layer at the Fe-Al formation front [Balloy et al., 2010]. Also, up to 5 % aluminum is detected in the first 100 μm after the dark carbide line. The disappearance of the Fe_3P inclusions at the grain boundaries is observed where aluminum is detected.

The Fe-Al alloy forms a “metal bridge” through the bath layer that lies between the carbon and the cast iron. By doing so, it ensures a direct electrical contact. This “metal bridge” expression will be used from now on to identify such direct metallic contact between the cast iron and the carbon interface.

XRD analysis displayed in figure 6.14 reveals the presence of some acidic bath components like chiolite and calcium cryolite. However, these compounds are detected only when the cathode has cracked and the bath infiltration is accelerated like in experiment G.

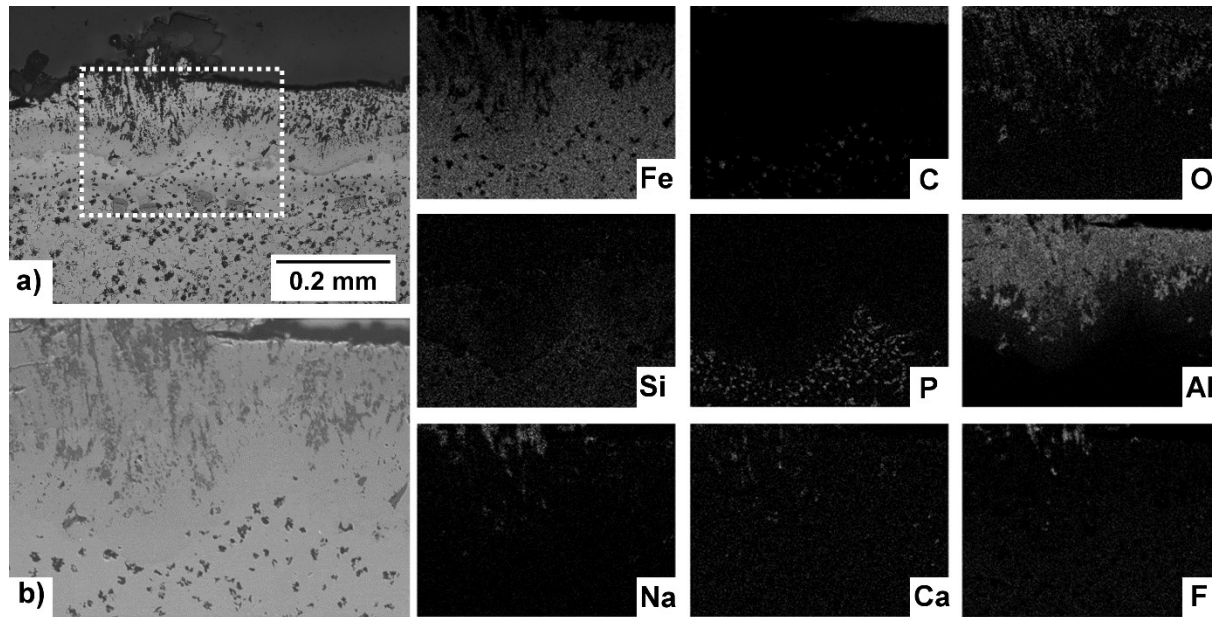


Figure 6.13 a) OM and b) SEM metallography with EDS mapping of cast iron cross section after Fe-Al alloy formation (experiment G)

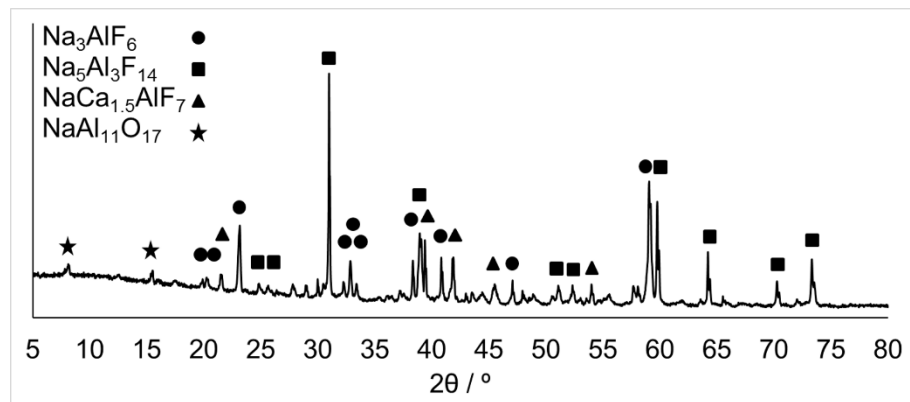


Figure 6.14 XRD of cast iron surface after aluminum plating.

6.5.3 Effect of the operational parameters

Effect of the temperature

Experiment D (see table 6.1) is conducted to check the effect of a higher temperature caused for instance by an anode effect or cell instability. The metallography displayed in figure 6.15 shows bath components at the surface of the bar but no Fe-Al layer is observed. However, some iron chunks are completely detached from the bulk. Partial melting clearly took place.

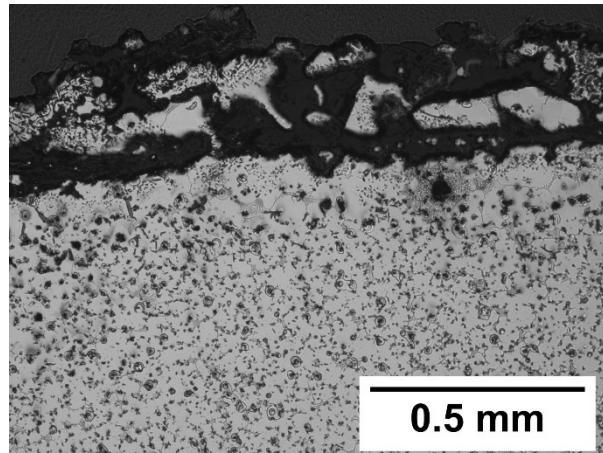


Figure 6.15 OM Metallography of the cast iron cross section after electrolysis at 1293 K (1020 °C) (experiment D)

On the phase diagram displayed in figure 6.16, a liquid phase appears at 1275 K (1002 °C). The temperature in experiment D is set to 1293 K (1020 °C), which is over this threshold. The melting of the Fe_3P compound at the grain boundaries explains why metal chunks are released from the metal bulk and surrounded by the bath. This effect should be followed carefully in industry since the necessary overheat to cross the solidus line located at 1275 K (1002 °C) is not that far away from operational temperature.

The increasing concentration of aluminum caused by the diffusion in the cast iron lowers the solidus temperature by lowering Fe_3P melting point. This may explain why Fe_3P is not detected where aluminum has diffused in the cast iron as displayed in figure 6.13.

Effect of the bath chemistry

Previous published results report a relationship between the bath diffusion speed and the cryolite ratio [Brilloit et al., 1993, Brassard et al., 2016]. An increase in the CR implies an increase in the bath penetration speed. A higher bath mass flux at the carbon-cast iron interface may accelerate the Fe-Al layer formation.

The analysis of the cast iron surface of figure 6.17 reveals the beginning of the formation of the Fe-Al surface layer meaning that, indeed, faster bath penetration is favorable to the quick emergence of a Fe-Al alloy layer.

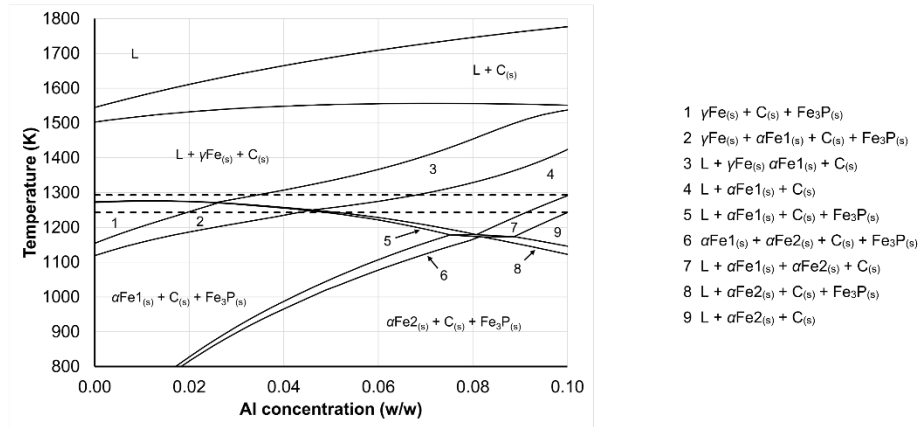


Figure 6.16 Calculated phase diagram of Al concentration in cast iron. Experiment C to G temperatures are reported with the dashed lines (1243 K (970 °C) and 1293 K (1020 °C))

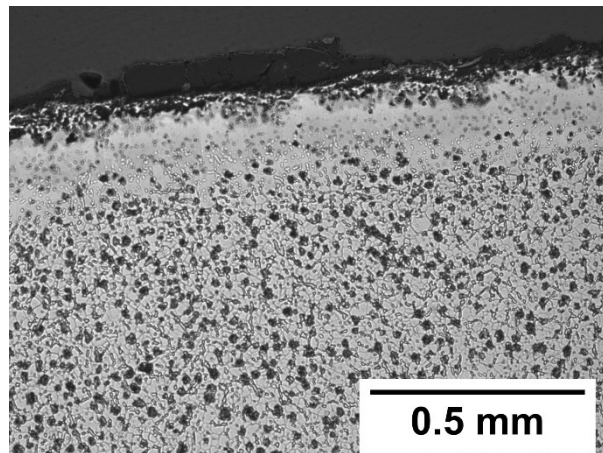


Figure 6.17 OM metallography of cast iron cross section after electrolysis using sodium enriched bath (experiment E)

Effect of an aluminum pad at the cell startup

Experiment F (see table 6.1) uses an aluminum pad at the beginning of the electrolysis. This is known to slow down the sodium and the bath diffusion speed [Balaba et al., 2009, Brassard et al., 2016]. Nevertheless, as displayed in figure 6.18, the bath manages to reach the collector bar surface during the 8 h experiment. The bath begins to penetrate inside the cast iron by the graphite flakes openings but no Fe-Al layer is detected.

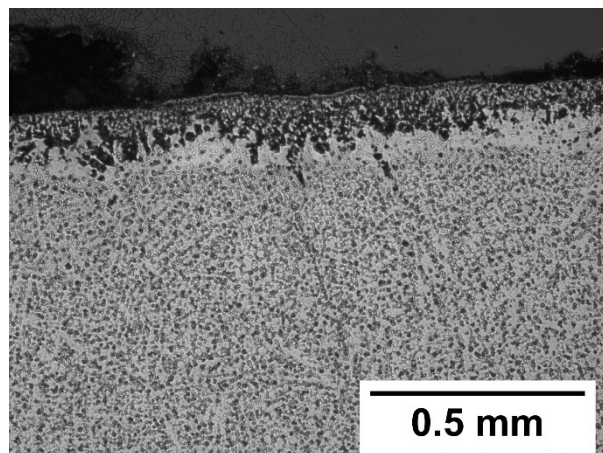


Figure 6.18 OM metallography of cast iron cross section after electrolysis with aluminum pad (experiment F)

6.5.4 Cast iron degradation reaction mechanism

Results of the previous section demonstrate that the cast iron degradation happens in a stepwise fashion. Sodium, the first chemical to reach the interface, does not have much effect except for the transformation of the nature of the oxides at the surface. However, no new deposits that could increase the electrical resistivity are detected.

When the bath begins to accumulate at the interface, important chemical changes begin to be observed. Species associated with a basic bath, such as NaF, CaF₂ and cryolite, are the first to penetrate in the graphite flakes of the cast iron surface. Then, the bath reacts with sodium that comes from the carbon block to form aluminum (see equation 1). When aluminum gets in contact with the cast iron, it dissolves it and forms Fe-Al phase. The phase diagram displayed in figure 6.19 suggests the Al₁₃Fe₄ as the Fe-Al compound can be formed at equilibrium.

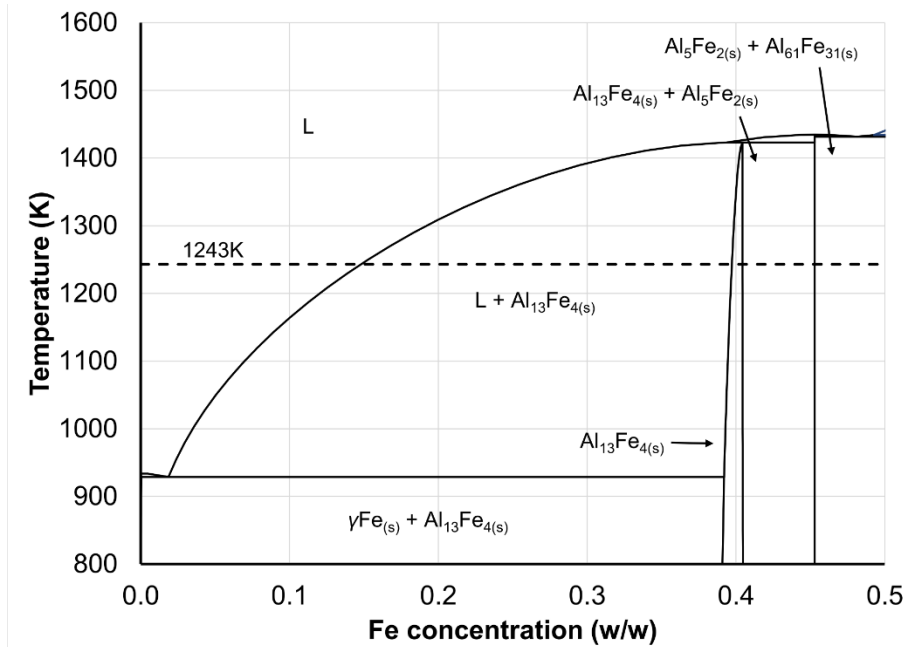


Figure 6.19 Calculated phase diagram of Al-Fe

The Fe-Al phase grows as more cryolite and sodium reach the interface and fills the voids between carbon and cast iron. By doing so, it traps the bath components and forms a metal-bath layer. The iron dissolution in aluminum pushes back the carbon and a carbide thin layer is detected at the Fe-Al formation front. This thin darker layer is detected in all samples where this Fe-Al layer is observed. In some cases, the surface layer delaminates and the separation point is located in the middle of this darker carbide line.

The metallography analyses displayed in figures 6.11, 6.17 and 6.18 show similar patterns. However, a Fe-Al layer is observed in figure 6.17. The higher penetration rate of the sodium enriched bath has pushed the degradation level a little further than the two others. A higher temperature on the other hand may have a far greater impact if it is kept over 1275 K (1002 °C) for a too long period of time.

6.5.5 Industrial samples analysis and relationship with laboratory results

Some preliminary observations about the sample appearance are done prior to sample extraction. The cast iron surfaces of the two collector bars look similar and present a grayish color. Parts of the surface can be removed easily when struck with a cold chisel. When the

surfaces of both samples are cut, a reflecting surface quickly appears, indicating that a part of the surface layer is composed of a metallic phase.

Technology I collector bar

The metallography results presented in figure 6.20 reveal a mixture of a bright compound made of iron and aluminum and a darker phase containing aluminum, oxygen, sodium and fluorine. This layer has an average thickness of 5 mm on the top and 2 mm on the side. The binary image quantification shows also that the sample contains 67 % of metal. Under this surface layer, EDS mapping shows that aluminum is still detected inside a 1 mm thick layer but in a much lower concentration (< 5 %). Fe₃P on the grain boundaries is not detected in that layer. These results are comparable to the results of experiment G; a metal bridge is formed between the cast iron bulk and the carbon interface. The electrical contact is maintained even though the surface layer resistivity is assumed to be higher than that of the unreacted cast iron.

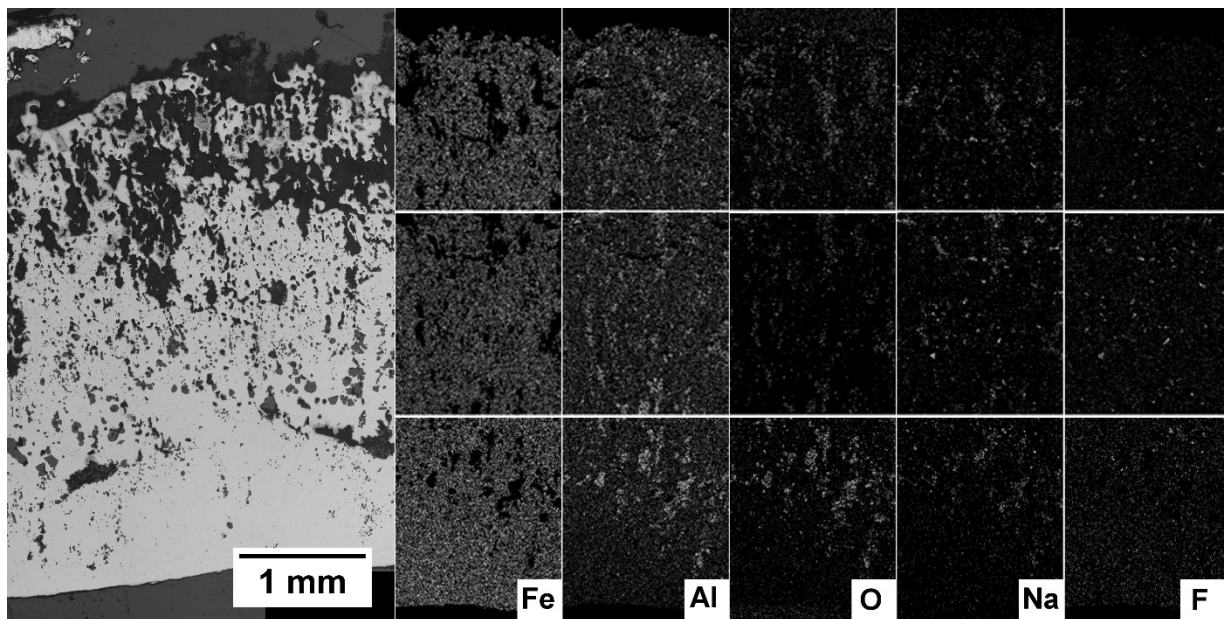


Figure 6.20 OM metallography and EDS mapping of the technology I surface layer

Observations made on three autopsies of technology I cells show that a mirror surface appears as soon as the collector bar surface is cut with the hole-saw used to extract carbon carrots. Furthermore, on the contrary of previously published results [Xue et al., 2002], no powdery layer of any sort is observed over the cast iron surface. Based on the lab-scale results presented

in the previous section, it is suggested that the technology I sample degradation has reached the final step, which is the Fe-Al layer formation and its mixing with the bath components.

Technology II collector bar

As mentioned in the methodology, the technology II sample is a whole collector bar with its cast iron rodding. This geometry presents a more complete set of analyses and observations. The metallic volume quantification based on binary images and the surface layer thickness measurements done with a caliper are reported in table 6.4. Other observations such as the presence of a metal bridge through the surface layer (see results of experiment G) are also reported. No powdery deposit, which could be associated with an insulating layer, is observed on the collector bar surface.

Table 6.4 Thickness, metal content and observations of the technology II collector bar surface layer

Distance from inner end (cm/cm)*	Layer thickness (mm)	Metal %	Surface layer observations
Top of the bar			
0.07			Mixture of cast iron and oxides. No metal bridge.
0.25	2.2		
0.5	2.5	64.1	Metal bridge.
0.64	2.0		
0.79	1.5	21.3	Mostly Al ₂ O ₃ . No metal bridge.
0.96	7.4	4.8	Mostly Al ₂ O ₃ . No metal bridge.
Side of the bar			
0.07	1.4	50.6	Metal bridge.
0.25	1.0	57.5	Metal bridge.
0.51	1.0	74.3	300 μm Al ₂ O ₃ on the surface. No metal bridge.
0.77	0.8	52.7	Metal bridge.
1	1.8	5.9	Mostly Al ₂ O ₃ . No metal bridge.

* Distance is reported as the distance from the inner rodding end (center of the cell) divided by the whole cast iron rodding length.

The thickness of the surface layer on the side of the bar stays in the 1 mm range, with an average thickness value of 1.2 mm. By comparison, the deposit on the top of the bar has an average thickness of 2.3 mm. The thickness of the deposit rises quickly at the outer end of the cast iron

where the maximal current density is assumed to be found [Blais et al., 2013]. Also, it appears that there is no metal bridge through the surface layer close to the outer end. This implies that the resistivity would be the highest where the current density is at its maximum. The surface insulation is also observed in some other samples. Unlike the technology I sample, no Fe-Al layer is detected in the technology II sample. Based on the lab-scale results presented in the previous section, the degradation process is assumed to have been stopped before the aluminum metal is formed at the interface.

6.5.6 Estimation of the degradation effect on CVD by numerical modeling

The previous sections have presented the transformation of the cast iron surface caused by the diffusion of bath through the carbon block and its reaction with cast iron components. Based on industrial data provided by Rio Tinto, a total CVD increase of 30 % is seen for the technology II cells. It is generally accepted that two parameters are predominant in the change of the CVD with time: i) the cast iron resistivity increase caused by Fe-Al formation and its mixture with the bath and ii) the contact resistivity caused by the bath deposition on the cast iron surface and the loss of contact between cast iron and carbon. These two phenomena are typically independent; so they are studied separately in the next 2 sections. The path of the current density at the cast iron top surface and at the carbon block surface is used to compare the different conditions.

Effect of the increase of the cast iron resistivity

Results from the characterization of the industrial samples in the previous section show a metal content from about 50 to 75 % in the surface layer, giving a relative resistivity increase between 1.5 and 3 according to equation 6.4. Calculated results from the Ansys simulation displayed in table 6.5 show that such an increase of the resistivity causes an increase of about 1 % on the CVD. It has to be mentioned that the higher resistivity value is applied on the whole thickness, which is 15 mm in this specific case. In reality, this higher resistivity is only affecting the surface layer of the cast iron, which is 1 to 2 mm according to table 6.4. This means that the impact on the CVD of the metal-bath surface layer should be even lower than 1 %, a value far below the 30 % CVD increase which has been reported.

Table 6.5 Effect of the cast iron resistivity increase on the CVD as calculated from the Ansys model

Relative cast iron resistivity $\rho_{\text{mix}} / \rho_{\text{CI}}$ (Ohm m / Ohm m)	Relative CVD increase (%)
1	0
2	0.9
4	1.3
10	1.8
100	10.3

The modeling results displayed in figure 6.21 show that the cast iron relative resistivity has an important influence on the current density distribution at the surface of the cast iron. However, it has a marginal effect on the current density distribution at the surface of the carbon block, a performance parameter that some authors associate to the stability of the cell [Sele, 1977]. The current density distribution is reported relative to the distance from inner end of the modeled block. A value of 0 is related to the center of the cell while 1 is close to the cell wall.

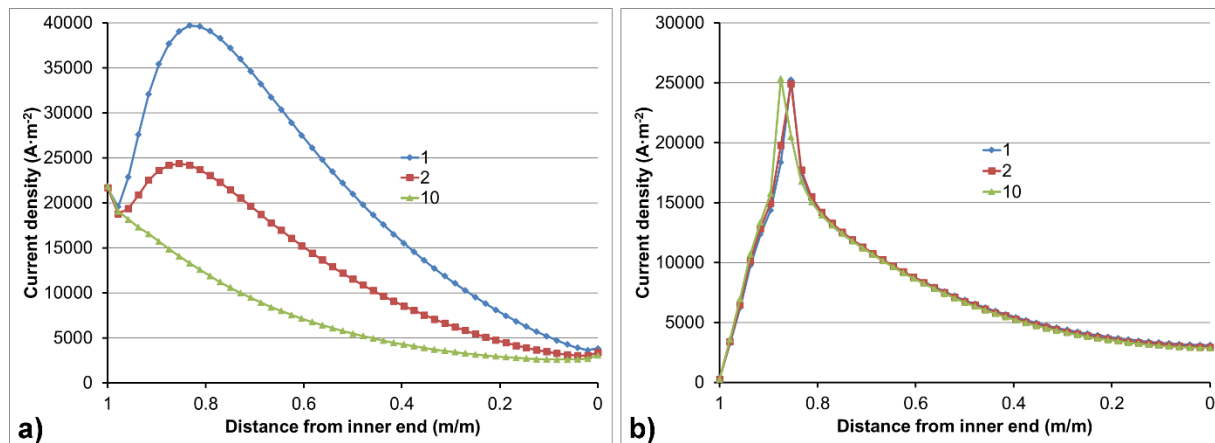


Figure 6.21 Current density distribution change caused by the cast iron resistivity increase a) at the surface of the cast iron and b) at the surface of the carbon block

Effect of the increase of the contact resistivity

Some analyzed samples have a metal content lower than 50 % and do not display a metal bridge that reaches the carbon interface. This leads to the second parameter: contact resistivity. Alumina and solidified bath are powerful insulators; in other words, the larger the covered

surface is, the bigger the CVD increase will be. Table 6.6 shows the modeling results of the relative contact resistivity increase on the CVD.

Table 6.6 Effect of the contact resistivity increase on the CVD

Relative contact resistivity ($\text{Ohm m}^2 / \text{Ohm m}^2$)	Relative CVD increase (%)
1	0
2	3.1
10	21.5
20	41.7
100	189.7

The effect of the contact resistivity is illustrated in figure 6.22, which shows that the current density distribution is not affected at the cast iron surface (figure 6.22a) but the current density values in the cast iron rise with the contact resistivity. Unlike cast iron resistivity results (figure 6.21a), when the carbon to cast iron contact resistivity increases, the current in the cast iron becomes more and more horizontal; resulting in the increase in the surface current density. This causes an artificially high current density at the cast iron surface.

The current distribution at the surface of the carbon block is also modified (figure 6.22b). The current density is lowered close to the side ledge and is raised toward the center of the cell, which is typically a good indication for cell stability [Sele, 1977]. When the carbon to cast iron contact resistivity is increased, the current spreads around the contact to minimize the voltage increase.

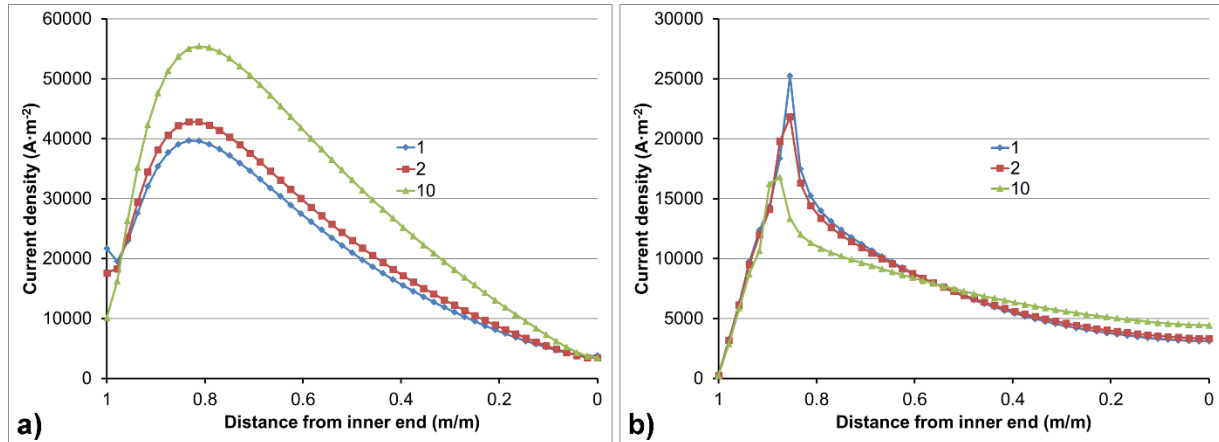


Figure 6.22 Current density distribution change caused by the contact resistivity increase a) at the surface of the cast iron and b) at the surface of the carbon block

Simulation of the Technology II collector bar

In this last section, the combined effect of local increase in cast iron resistivity and local degradation of the contact resistivity is assessed based on the observations and measurements conducted on the bar of the technology II. In fact, the characterization results of this bar reveal that the degradation of the cast iron at the outer end is much higher than the rest. Other sections are also covered with an insulating layer. A surface layer composed of a mixture of metal and bath components is also present. The following parameters, based on the analysis presented earlier, are put in the Ansys model to represent their combined effect. In comparison to a non-degraded cathode block, the contact resistivity at the outer section is increased by a factor of 100. For the rest of the contact area, the contact resistivity is increased by a factor of 2. Finally, the cast iron resistivity is raised by a factor of 2 when compared to a fresh cell. The results of this simulation are displayed in figure 6.23.

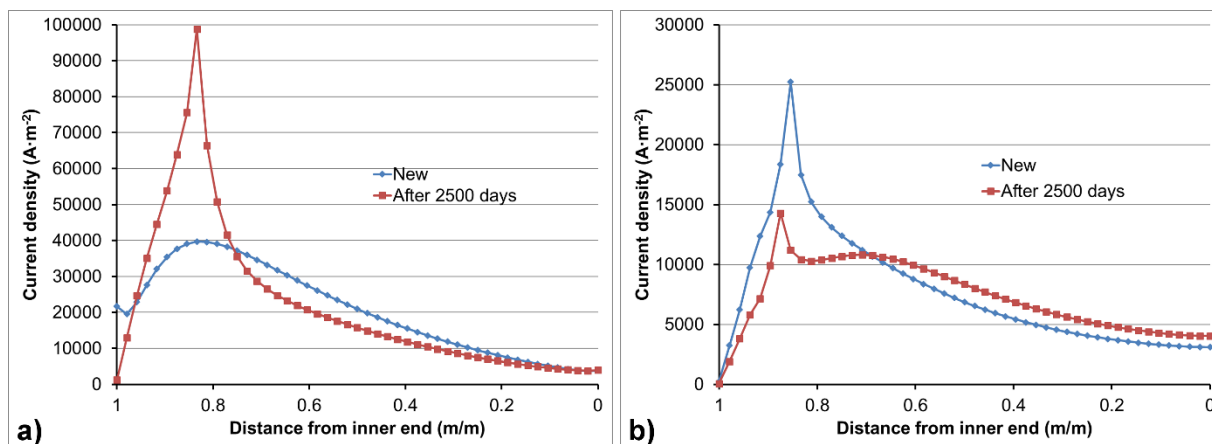


Figure 6.23 Current density distribution change caused by the degradation of the technology II collector bar a) at the surface of the cast iron and b) at the surface of the carbon block

The current density distributions at the cast iron and at the carbon surface are greatly modified. The current at the cast iron surface is now concentrated at the end of the high contact resistivity section. The opposite effect is observed at the carbon block surface. The current density is pushed toward the center of the cell and the peak density is lowered. The calculated CVD increase for this simulation is 18%; 80% of this value is caused by the outer end contact degradation. This reveals that if the outer end of the cast iron is highly attacked, the current density migrates toward the center of the cell and lengthens the electrical current path, thus leading to an important increase in the CVD.

6.6 Conclusions

The degradation of the cast iron surface is a stepwise mechanism. Sodium, the first chemical to reach the carbon-metal interface, only reacts with oxides on the metal surface. When the bath follows, it penetrates inside the openings created by the graphite flakes at the cast iron surface. A Fe-Al compound appears shortly after the bath arrival when the bath reacts with sodium to form liquid Al that dissolves Fe from cast iron. This alloy is mixed with the remaining bath components to form a surface layer.

The analysis of industrial samples from two different technologies shows some important differences. The technology I sample has a Fe-Al layer on it while the sample from the

technology II does not have such a layer even though there is some bath that has penetrated in the cast iron. It reveals that the degradation process can be stopped or at least slowed down.

The calculations using an Ansys model of a cathode block assembly demonstrate that the surface layer made of mixture of bath and metal is not the main cause for the increase of the CVD. The contact resistance increase caused by the formation of an insulating layer on the surface has a greater impact. The higher degradation of the outer end of the cast iron can account for most of the reported CVD increase.

6.7 Acknowledgments

Authors would like to thank André Bilodeau and Serge Gagnon for their essential help with the assembly of the experimental setup, the Labview programming and the sample preparation. Dr. Alireza Hekmat's input in metallography and collector bar casting is much appreciated. The contribution of Jean-René Landry for language editing and François Allard for FactSage image editing must be underlined as well. Authors finally wish to acknowledge Rio Tinto, NSERC and FQRNT for their financial support.

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'étude de l'interface cathodique entre le carbone et la fonte est un processus complexe et coûteux en milieu industriel. Les échantillons sont difficilement accessibles car ils sont emprisonnés dans la matrice de carbone. C'est pourquoi il existe peu d'exemples dans la littérature. L'étude de ces phénomènes en laboratoire prend alors tout son sens. La section suivante fera un compte rendu des principaux résultats de ces travaux.

7.1 Retour sur les objectifs

Le but de ce projet était de répondre aux questions suivantes :

- De quelle façon l'interface entre le bloc cathodique de carbone et la fonte évoluent avec le temps ?
- Quelles sont les différentes étapes de cette évolution ?
- Quel est l'impact des paramètres d'opération sur l'évolution de cette interface ?
- Quel est l'effet de la dégradation du contact sur le passage du courant et sur la chute de voltage cathodique ?

Les résultats rapportés dans les chapitres 4 et 5 ont montré comment les paramètres d'opération influencent la pénétration des espèces chimiques à l'intérieur du bloc de carbone. Une densité de courant plus élevée ainsi qu'une concentration en sodium plus importante accélèrent l'expansion sodique et la pénétration du bain. En contrepartie, la présence d'une nappe d'aluminium en début d'expérience coupe le niveau d'expansion et la profondeur de pénétration de moitié. Les caractéristiques du matériau cathodique a également un rôle à jouer. Les matériaux 1 et 2, avec une perméabilité à l'air moins élevée, ont été plus étanche au bain que le matériau 3. Ce dernier a laissé le bain diffuser beaucoup plus profondément.

Le chapitre 6 s'est concentré plus précisément sur le mécanisme et le niveau de dégradation de la surface de la fonte. Cette dernière n'est pas dans sa forme la plus stable après le scellement

comme l'ont démontré les analyses après un traitement thermique comparable aux conditions d'électrolyse. Des ouvertures apparaissent à sa surface et ces dernières sont par la suite empruntés par le bain pour s'infiltrer sur une distance pouvant atteindre 100 μm . Ceci étant dit, c'est l'apparition et la croissance d'une couche intermétallique Fe-Al à la surface de la fonte qui joue le plus grand rôle. Cet alliage emprisonne le bain et forme un mélange qui s'apparente à une mousse métallique. L'effet des paramètres d'opération s'aligne avec les résultats associés à la vitesse de pénétration du bain. Une température plus élevée de 50 °C a provoqué la fusion partielle de la surface de la fonte ; un phénomène possiblement causé par la fusion d'un phase eutectique à bas point de fusion. Ce paramètre devrait être surveillé de près dans l'opération des cuves industrielles.

Les échantillons industriels provenant de deux technologies différentes ont montré des niveaux de dégradation également différents. L'alliage Fe-Al a été détecté sur un échantillon seulement. L'épaisseur de la couche de dégradation variait aussi du simple au double. Pour l'échantillon de la technologie II, une dégradation plus importante a aussi été mesurée sur le bout du scellement près de la sortie des barres collectrices vers l'extérieur de la cuve.

Les études sur le modèle numérique pour estimer l'effet de la dégradation du contact électrique sur la chute de voltage cathodique ont montré que la dégradation de la fonte a peu d'effet en comparaison de l'augmentation de la résistance de contact. De plus, la dégradation du bout de la fonte repousse la densité de courant vers le centre du bloc et modifie la distribution du courant à la surface du bloc de carbone.

En résumé, les étapes de l'évolution de l'interface entre le bloc de carbone et la fonte ont été élucidées. L'impact des paramètres d'opération sur cette évolution a également été démontré. L'effet sur le passage du courant a enfin été estimé à l'aide d'un modèle numérique de l'ensemble cathodique.

7.2 Nouveaux résultats générés

Le nouveau banc d'essai utilisant un bloc cathodique rectangulaire ayant une barre collectrice scellée à la fonte a produit les premiers résultats en laboratoire sur la dégradation chimique de la surface de la fonte. De plus, ce banc d'essai a permis de mesurer l'expansion sodique du bloc

cathodique dans son orientation naturelle contrairement au test Rapoport qui utilise une cathode cylindrique déposée au centre d'un creuset anodique. Ceci a donné l'opportunité de confirmer la diminution de l'expansion causée par la présence de la nappe d'aluminium et de montrer les effets positifs que cela pouvait engendrer en réglant le problème de fissuration des cathodes graphitisées. Une première corrélation a également été observée entre la pénétration du bain et la perméabilité à l'air du matériau cathodique.

7.3 Recommandations

L'assemblage de la barre collectrice a connu une évolution importante au cours des dernières années. La littérature rapporte l'utilisation d'insertions de cuivre au niveau de la barre collectrice. Un tel assemblage améliore la conductivité électrique de l'ensemble et la distribution du courant par le fait même. Les mécanismes de dégradation pourraient être affectés si le cuivre diffuse dans la fonte et se rend à l'interface avec le carbone. Ces études pourraient être réalisées en laboratoire à l'aide du banc d'essai développé pour les travaux de cette thèse.

Des travaux pourraient également être entrepris pour étudier des pistes de solution pour arrêter la diffusion des espèces chimiques à l'origine de la dégradation chimique de la surface de la fonte. L'imprégnation de la rainure avant le scellement serait un bon point de départ. Ce serait également une bonne occasion d'étudier de façon plus détaillée la relation entre la perméabilité à l'air et la vitesse d'écoulement du bain à l'intérieur du matériau cathodique.

ANNEXE A

OPÉRATION DU BANC D'ESSAI

Rédigé par Martin Brassard

Version du 28 octobre 2015

A.1 Sécurité

1. Porter les équipements de sécurité (sarrau, lunettes de sécurité, chaussures à cap d'acier) en tout temps au laboratoire.
2. Porter des gants isolants pour manipuler des objets chauds.
3. Porter un masque pour manipuler les matériaux générant de la poussière comme le bain, l'alumine et les matériaux isolants.
4. S'assurer que les autres utilisateurs du laboratoire soient au courant de l'expérience en cours et utiliser la signalisation appropriée.
5. Assurer une bonne ventilation au-dessus du four.
6. Toujours fermer la source de courant quand elle n'est pas utilisée.
7. Toujours fermer le four lorsque l'expérience n'est pas en cours.

A.2 Préparation de la cellule

1. Peser les constituants de la cellule d'électrolyse
 - Cathode
 - Anode
 - Plaques d'alumine
 - Bain (2kg)
 - Aluminium (si nécessaire)
2. Concasser le bain d'électrolyse à l'aide d'un broyeur si nécessaire. Ajuster le ratio de cryolite au besoin en prenant bien soin de compenser la concentration d'alumine et de fluorure de calcium.
3. Si l'expérience contient de l'aluminium au démarrage, ajouter le nombre de blocs de 65x110x25mm requis.

4. Installer les plaques d'alumine de façon entrecroisée comme affiché à droite. Les étapes 3 et 4 peuvent être interchangées mais il est plus facile de placer le bloc au fond de la cathode quand les plaques ne sont pas en place.

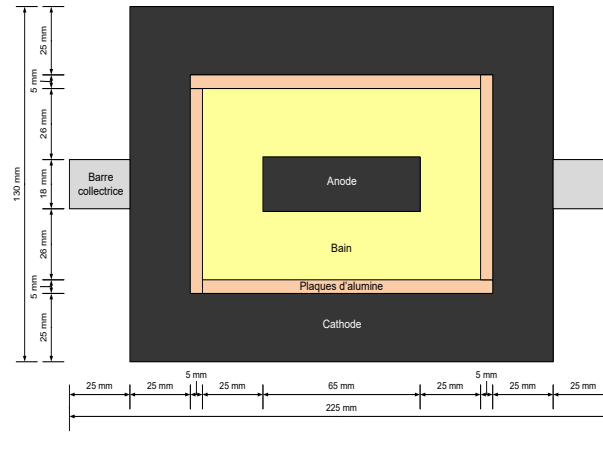


Figure A.1 Schéma de la cellule vue par le haut.

5. Remplir la cathode avec environ 70% de la quantité de bain totale en le compactant pour maximiser la quantité.
6. Placer l'anode au centre de la cathode et continuer à remplir jusqu'au bord tout en compactant doucement pour enlever l'air.

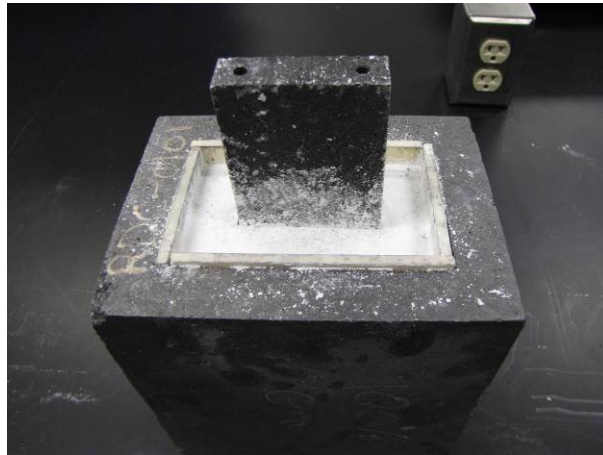


Figure A.2 Cellule complétée pour une expérience.

A.3 Instruction pour l'électrolyse

A.3.1 La veille de l'expérience

1. Installer deux cylindres neuf de gaz inerte (azote ou argon) avec un troisième cylindre en attente.

2. Bien nettoyer les tiges de contact de l'anode et remplacer les tiges endommagées au besoin.
3. Ouvrir la trappe de ventilation au-dessus du four pour assurer une ventilation adéquate.
4. À l'intérieur du porte-croset en Inconel, placer 3 rondelles ou 3 retailles de plaques d'alumine pour former un triangle.



Figure A.3 Position des rondelles d'alumine dans le porte-croset.

5. Déposer une plaque de carbure de silicium sur les morceaux d'alumine.



Figure A.4 Plaque de carbure de silicium déposée.

6. Déposer de l'alumine en poudre autour de la plaque de carbure de silicium pour absorber les fuites de bain.
-



Figure A.5 Alumine déposée autour de la plaque de carbure de silicium.

7. Mettre le couvercle sur le porte-creuset et fixer la poutre de soutien en s'assurant que les boulons sont appuyés sur l'avant des rainures. En appuyant les boulons toujours au même endroit, la position de la poutre sera toujours la même et tout devrait être aligné correctement.
8. Visser une rondelle et un écrou au bout des deux tiges d'anode.

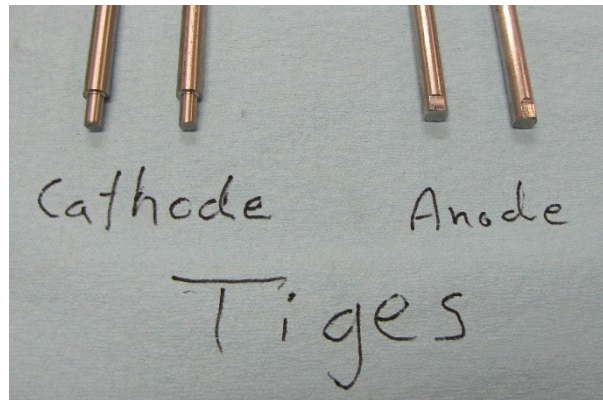


Figure A.6 Différence entre les types de tiges de contact électrique.

9. Placer les guides de la tige d'anode de droite et de la tige de référence.

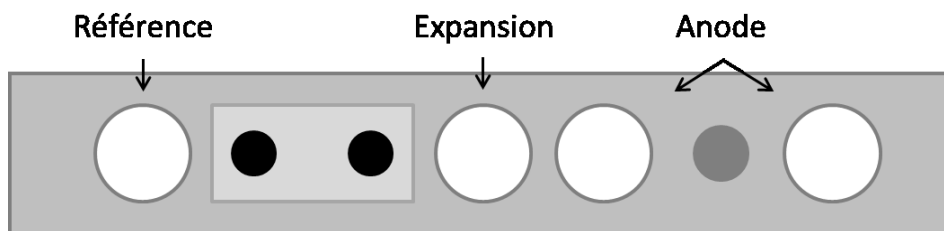


Figure A.7 Disposition des ouvertures sur la barre de soutien.

10. Glisser les deux tiges à l'envers à travers les cheminés dans le couvercle.
11. Déplacer le porte-creuset pour aligner les deux tiges au centre des ouvertures du couvercle.



Figure A.8 Positionnement du porte-creuset.

12. Retirer les tiges, les guides et le couvercle. Pour enlever le couvercle en présence de la poutre, le soulever et le glisser dans le coin arrière gauche.
13. Insérer la cellule préparée dans le porte-creuset en inconel.
14. Retirer les écrous des tiges d'anode et glisser les bagues de serrage sur les tiges.
15. Mettre les guides en céramique pour les tiges d'anode, glisser les tiges pour qu'elles frôlent l'anode et fixer la hauteur à l'aide des bagues de serrage.
16. Placer la cellule pour que les trous de l'anode soient alignés avec les tiges.



Figure A.9 Positionnement de la cellule à l'aide des tiges de contact électrique.

17. Retirer les tiges de contact de l'anode, les guides en céramique ainsi que la poutre de soutien.
18. Visser les tiges de contact électrique de la cathode.
19. Placer le couvercle du porte-creuset.
20. Glisser les tubes de recouvrement des tiges de contact de la cathode et de l'anode.
Important : Les tubes doivent être dans leur cheminée avant de remettre la poutre en place.
21. Déposer deux blocs de réfractaire sur le couvercle pour servir d'appui et placer deux épaisseurs de réfractaire. Boucher les espaces avec de la laine d'alumine.



Figure A.10 Blocs d'appui et isolation des ouvertures.

22. Recouvrir de deux épaisseurs de laine d'alumine.
23. Fixer les fils électriques noirs (polarité -) sur les tiges de contact de la cathode.
24. Fixer le tuyau de gaz inerte en y attachant un petit fil qui servira de mise à la terre.
Important : Il y a de l'induction magnétique dans le porte-creuset provenant des éléments chauffants. Cela perturbe la lecture de la température par les thermocouples. La mise à la terre permet la décharge du porte-creuset.



Figure A.11 Tuyau de gaz inerte fixé avec la mise à la terre connectée.

25. Fixer les tuyaux de refroidissement pour les tiges de lecture en carbure de silicium.



Figure A.12 Fixation des tuyaux de refroidissement.

26. Déposer le clapet sur la cheminée du couvercle.

27. Assembler trois thermocouples K de 24 pouces avec un tube de recouvrement en alumine et les insérer à l'intérieur par les cheminées. Si la cellule est bien alignée, le thermocouple allant dans la paroi (coin arrière-droit de la cellule) devrait s'insérer sans trop de difficulté.

28. Connecter les thermocouples.



Figure A.13 Assemblage avant de mettre la poutre.

29. Mettre la poutre de soutien en place en s'assurant qu'elle est à la même position que lors de l'alignement du porte-crochet et de la cellule.
30. Placer les guides en céramique pour les tiges de l'anode.
31. Glisser les bagues de serrage sur les tiges d'anode.
32. Fixer les tiges d'anode en serrant délicatement chaque tige à tour de rôle pour éviter de déplacer l'anode et d'endommager les filets.
33. Fixer le bloc de contact anodique et les fils rouges (polarité +) sur celui-ci.
34. Insérer les tubes de lecture en carbure de silicium, le bout arrondi vers le bas, dans leur ouverture. La plus longue est la référence et la plus courte sert pour la mesure d'expansion. Insérer le guide pour la tige de référence et laisser la tige de mesure d'expansion libre. Le guide sera mis en position lorsque le bain aura fondu.
35. Purger le porte-crochet à 10L/min pendant 10min et à 2,5L/min pour le reste de la durée de l'expérience.

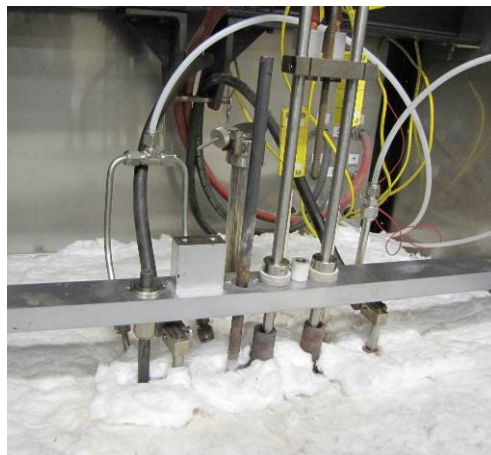


Figure A.14 Assemblage complété.

A.3.2 Le jour de l'expérience

1. Vérifier les aspects de sécurité du point A.1.
2. Vérifier les cylindres de gaz inerte et remplacer au besoin. Ouvrir la valve des gaz de refroidissement et ajuster le débit à 1,5L/min.
3. Démarrer le programme Labview « four #2 avec LVDT ». Le four et les blocs d'alimentation sont contrôlés par ce dernier.

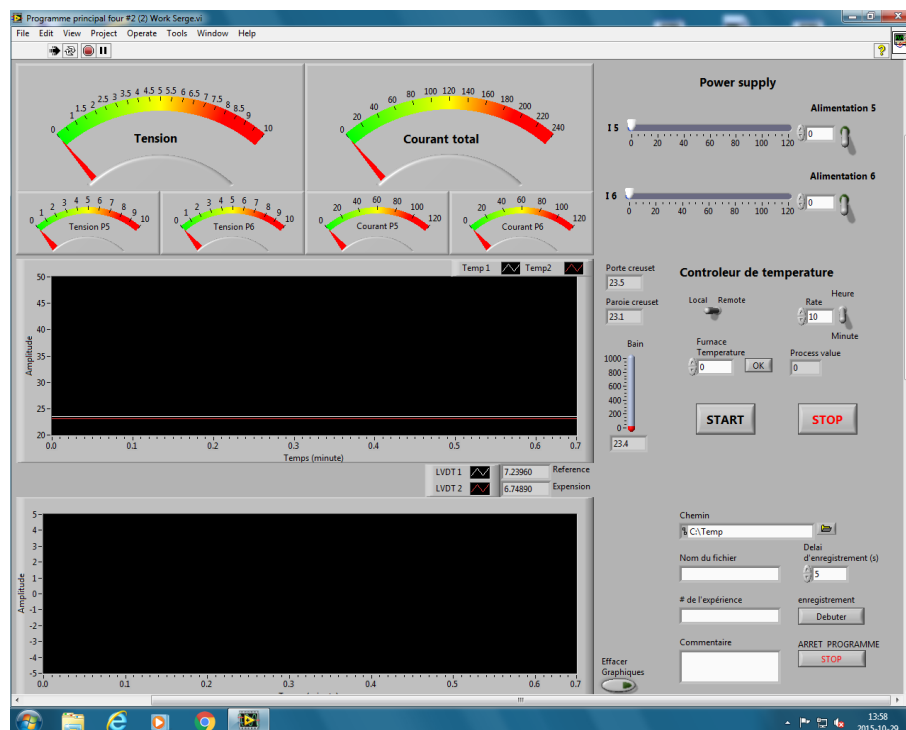


Figure A.15 Interface Labview.

4. Allumer le four numéro 2 en tournant l'interrupteur en position « ON ». S'assurer que le voyant « RMT » est bien allumé sur le contrôle principal du four et que l'interrupteur sur le programme Labview est bien à la position « remote » dans la section « contrôleur de température ». Si ce n'est pas le cas, changer la position de l'interrupteur.
 5. Démarrer le chauffage en inscrivant la température désirée dans la case « Furnace temperature » et en appuyant sur « OK » juste à côté. Le four devrait prendre environ 3h pour atteindre la température d'opération. Pour accélérer le chauffage, ajouter 20°C à la consigne de température de l'expérience.
 6. Quand le four a atteint la consigne, attendre 30 minutes pour laisser l'intérieur du porte-creuset et la cellule se réchauffer. Vérifier la température du bain avec le thermocouple. Quand la température d'opération est atteinte à l'intérieur de la cellule, ajuster la consigne du four à la température d'opération.
 7. Lorsque la tige de mesure d'expansion est descendue au fond de la cellule, c'est un signe que le bain a commencé à fondre. Glisser le guide de la tige de mesure d'expansion dans la poutre et ajouter les capuchons de céramique sur le dessus des tubes.
 8. Mettre le support des LVDT en place avec une seule vis pour lui permettre de pivoter. Cela va faciliter la pose des LVDT.
 9. Fixer une rondelle de laiton au bout de chaque piston de déplacement. S'assurer de jumeler chaque piston avec son cylindre.
 10. Mettre le LVDT de référence (LVDT 1) en place en insérant la tête du piston par le dessous du support et le cylindre au-dessus. Faire la même étape pour le LVDT d'expansion (LVDT 2). Pivoter le support pour faciliter la manœuvre. **Note** : Le respect de cet ordre peut être utile s'il y a une erreur d'identification des colonnes de données dans la feuille Excel.
 11. Serrer les pistons en place avec les vis de serrage en s'assurant d'avoir une lecture de déplacement d'environ 0,1mm sur l'interface Labview.
 12. Fixer le support fermement avec deux vis. Ajuster la hauteur des LVDT si nécessaire.
-



Figure A.16 Installation des LVDT.

13. Appuyer l'anode au fond de la cellule pour mesurer la hauteur du bloc de contact électrique. Remonter l'anode à l'aide de la vis d'ajustement à la hauteur voulue en se servant du bloc de contact comme point de mesure.
14. Laisser reposer 10 minutes pour laisser les mesures des LVDT se stabiliser.
15. Immerger le thermocouple dans le bain en s'assurant qu'il ne touche pas au fond.
16. Allumer les blocs d'alimentation électrique 5 et 6.
17. Ajuster la consigne des blocs d'alimentation en divisant l'ampérage totale en deux.
18. Démarrer l'électrolyse à l'aide des deux interrupteurs sur l'interface Labview.
19. Après environ 30 minutes, ressortir le thermocouple du bain pour éviter que le tube de protection soit dissout.
20. Pendant l'électrolyse :
 - a. S'assurer que LabView sauvegarde les données de l'expérience en copiant le fichier d'acquisition sur le bureau et en ouvrant la copie avec Excel. Ne pas ouvrir le fichier d'acquisition directement pour éviter les conflits.
 - b. Prendre en note régulièrement la température, le voltage et l'ampérage.
 - c. Vérifier la quantité de gaz inerte et changer de cylindre au besoin (un cylindre de remplacement devrait être toujours prêt à l'emploi).
 - d. Prendre la température du bain quelques fois pour vérifier sa stabilité et l'écart avec la paroi de la cellule.

21. Arrêter l'électrolyse à l'aide des interrupteurs dans l'interface Labview et éteindre les blocs d'alimentation.
22. Enlever les LVDT et les ranger soigneusement.
23. Enlever le guide de la tige de lecture d'expansion et la relever d'une hauteur d'environ 15cm pour éviter qu'elle soit gelée dans le bain. Utiliser une pince à éprouvette pour la maintenir. **Important** : La tige est extrêmement chaude.
24. Relever l'anode pour l'émerger du bain. Utiliser les bagues de serrage pour la maintenir.
25. Changer la consigne du four pour 15°C et l'éteindre.
26. Laisser la cellule d'électrolyse refroidir en conservant un courant de gaz inerte.

A.3.3 Le lendemain de l'expérience

1. Lorsque la température passe sous les 450°C, sortir les tiges de lecture du four et les déposer dans un endroit sûr pour éviter les brûlures.
 2. Enlever le bloc de contact électrique anodique, dévisser les tiges pour les retirer et les déposer près des tiges de lecture.
 3. Retirer la poutre, déconnecter les tuyaux de gaz de refroidissement et les fils électriques noirs.
 4. Retirer les thermocouples.
 5. Enlever le clapet sur la cheminée et déconnecter le tuyau d'arrivée de gaz inerte.
 6. Retirer la laine isolante et reconnecter le tuyau d'arrivée des gaz inertes. Replacer le clapet et les thermocouples.
 7. Lorsque la température passe sous 300°C, retirer le clapet, les thermocouples et le tuyau d'arrivée des gaz inertes.
 8. Enlever les réfractaires à l'aide d'une spatule. Retirer les tubes de protection des tiges de contact anodique et les déposer près des autres éléments chauds.
 9. Lorsque la température passe sous 200°C, enlever le couvercle. Saisir la cellule par les tiges de contact électrique cathodique. Soulever et déposer la cellule sur le bord du four. Laisser refroidir une heure.
 10. Déposer la cellule sur un morceau de réfractaire sur le comptoir. Casser les tiges de contact électrique cathodique au niveau des filets en les pliant.
 11. Mettre la cellule dans la boîte à gants pour la laisser refroidir.
-

RÉFÉRENCES

- Adams, A. N., Karacan, O., Grader, A., Mathews, J. P., Halleck, P. M. et Schobert, H. H. (2002). The Non-Destructive 3-D Characterization of Pre-Baked Carbon Anodes Using X-Ray Computerized Tomography. Dans *Light Metals 2002*, ed. Schneider, W., Seattle, WA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 535-539.
- Allais, B. (2013). AP Technology Platform for High Amperage Pots begins Demonstration Phase. *Light Metal Age*, volume 71, numéro 1, p. 42.
- Allard, B., Lacroix, S., Noye, J. P. et Rivoaland, L. (2009). Modelling of Collector Bar Sealing in Cathode Blocks with Cast-Iron. Dans *Light Metals 2009*, ed. Bearne, G., San Francisco, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 1097-1102.
- Allard, F., Coulombe, M. A., Soucy, G. et Rivoaland, L. (2014a). Cartography and Chemical Composition of the Different Deposits in the Hall-Heroult Process. Dans *Light Metals 2014*, ed. Grandfield, J., San Diego, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 1233-1238.
- Allard, F., Soucy, G. et Rivoaland, L. (2014b). Formation of Deposits on the Cathode Surface of Aluminium Electrolysis Cells. *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 45B, numéro 6, p. 2475-2485.
- Balaba, R. S., Foosnæs, T. et Øye, H. A. (2009). Sodium Penetration into Carbon During Electrolysis with and without an Aluminium Pad. *Aluminium*, volume 85, numéro 1-2, p. 93-94.
- Bale, C., Bélisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S., Eriksson, G., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J. et Pelton, A. (2009). FactSage Thermochemical Software and Databases—Recent Developments. *Calphad*, volume 33, numéro 2, p. 295-311.
- Balloy, D., Tissier, J.-C., Giorgi, M.-L. et Briant, M. (2010). Corrosion Mechanisms of Steel and Cast Iron by Molten Aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions A*, volume 41, numéro 9, p. 2366-2376.
- Barber, M. et Tabereaux, A. T. (2014). The Evolution of Söderberg Aluminum Cell Technology in North and South America. *JOM*, volume 66, numéro 2, p. 223-234.
- Blais, M., Désilets, M. et Lacroix, M. (2013). Optimization of the cathode block shape of an aluminum electrolysis cell. *Applied Thermal Engineering*, volume 58, numéro 1, p. 439-446.

- Bojarevics, V. (2016). Effect of Cathode Collector Copper Inserts on the Hall-Héroult Cell MHD Stability. Dans *Light Metals 2016*, ed. Williams, E., Nashville, TN, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 933-938.
- Brassard, M., Lebeuf, M., Blais, A., Rivoaland, L., Désilets, M. et Soucy, G. (2012). Characterization of Carbon Cathode Materials by X-Ray Microtomography. Dans *Light Metals 2012*, ed. Suarez, C. E., Orlando, FL, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 1325-1329.
- Brassard, M., Soucy, G., Désilets, M. et Lombard, D. (2016). Impact of Aluminium Pad and Operation Parameters on Graphitised & Graphitic Cathodes Expansion and Bath Penetration. *Canadian Metallurgical Quarterly*, volume 55, numéro 3, p. 356-364.
- Brilloit, P., Lossius, L. P. et Øye, H. A. (1993). Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminum Electrolysis: Part I. Laboratory Experiments. *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 24B, numéro 1, p. 75-89.
- Brisson, P. Y., Soucy, G., Fafard, M. et Dionne, M. (2005). The Effect of Sodium on the Carbon Lining of the Aluminum Electrolysis Cell - A Review. *Canadian Metallurgical Quarterly*, volume 44, numéro 2, p. 265-279.
- Caruso, L., Rye, K. Å. et Sørli, M. (2007). Experimental Comparison of Cathode Rodding Practices. Dans *Light Metals 2007*, ed. Sørli, M., Orlando, FL, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 827-831.
- Chauke, L. et Garbers-Craig, A. M. (2013). Reactivity Between Carbon Cathode Materials and Electrolyte Based on Industrial and Laboratory Data. *Carbon*, volume 58, p. 40-45.
- Coulombe, M.-A., Lebeuf, M., Chartrand, P., Allard, B. et Soucy, G. (2010). Carburation Phenomenons at the Cathode Block/Metal Interface. Dans *Light Metals 2010*, ed. Johnson, J. A., Seattle, WA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 811-816.
- Coulombe, M.-A., Soucy, G., Rivoaland, L. et Davies, L. (2016). Factors Leading to the Formation of a Resistive Thin Film at the Bottom of Aluminum Electrolysis Cells. *Metallurgical and Materials Transactions B*, volume 47B, numéro 2, p. 1280-1295.
- Cuevas, F. G., Montes, J. M., Cintas, J. et Urban, P. (2008). Electrical Conductivity and Porosity Relationship in Metal Foams. *Journal of Porous Materials*, volume 16, numéro 6, p. 675-681.
- Das, S., Morsi, Y. et Brooks, G. (2014). Cathode Characterization with Steel and Copper Collector Bars in an Electrolytic Cell. *JOM*, volume 66, numéro 2, p. 235-244.
- Gauvin, G. (2011). *Investigation de l'augmentation de la résistivité des barres collectrices utilisées dans les cuves d'électrolyse d'aluminium*. Mémoire de Maîtrise, Faculté de génie, Université Laval, Québec, Qc, Canada, 75 p.
-

-
- Harris, D. C. (2010). Experimental Error. dans *Quantitative Chemical Analysis*. 8th ed., W. H. Freeman and Company, New York, NY, USA, p. 51-67.
- Haupin, W. (1975). Cathode Voltage Loss in Aluminium Smelting Cells. Dans *Light Metals 1975*, The Metallurgical Society of AIME, New York, NY, USA, p. 339-349.
- Hetzner, D., Vander Voort, G. (2015). *Tech Notes, Volume 2, Issue 4, Quantitative Image Analysis, Part I Principles*
https://www.buehler.com/solutions/technotes/vol2_issue4.pdf (page consultée le 18 janvier 2017).
- 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*, ed. Kvande, H., San Francisco, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 751-756.
- International Aluminium Institute (2016). *Primary Aluminium Production*, <http://www.world-aluminium.org/statistics/#data> (page consultée le 21 mars 2016).
- Iso (2015a). Carbonaceous Materials for the Production of Aluminium Cathode Block Materials, Part 2 - Determination of the Expansion Due to Sodium Penetration Without Application of Pressure, ISO 15379-2:2015.
- Iso (2015b). Carbonaceous Materials for the Production of Aluminium Cathode Block Materials, Part 1 - Determination of the Expansion Due to Sodium Penetration with Application of Pressure, ISO 15379-1:2015.
- Kaenel, R. V., Bugnion, L., Antille, J. et Kaenel, L. V. (2016). Copper Bars For The Hall-Héroult Process. Dans *Light Metals 2016*, ed. Williams, E., Nashville, TN, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 903-908.
- Khramenko, S. A., 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*, ed. Kvande, H., San Francisco, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 795-799.
- Labrecque, C., Gagne, M., Lavoie, D., Levesque, A. et Murphy, B. (2003). A New Technology for Cathode Rodding Used in Aluminium Electrolytic Cells. Dans *Light Metals 2003*, San Diego, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 661-667.
- Lebeuf, M., Coulombe, M.-A., Allard, B. et Soucy, G. (2011). X-Ray Microtomography Analysis of Aluminum Electrolysis Cathodes. Dans *COM 2011*, Montreal, QC, Canada, The Metallurgy and Materials Society of CIM, Montreal, Qc, Canada, p. 123-134.
- Liang, X., Chen, X., Guo, L., Li, J., Ding, F., Liu, S., Ren, L. et Liu, Y. (2014). Industrial Running of the 530kA Potline in North-Western China. Dans *Light Metals 2014*, ed.
-

- Grandfield, J., San Diego, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 803-807.
- Liao, X. et Øye, H. A. (1998). Increased Sodium Expansion in Cryolite-Based Alumina Slurries. Dans *Light Metals 1998*, ed. Welch, B., San Antonio, TX, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 659-666.
- Liu, W., Li, J., Lai, Y. Q. et Wang, Z. G. (2008). Analysis of Cathode Voltage Drop in Aluminum Electrolysis Cells with an Electric Contact Model. *Journal of Materials and Metallurgy*, volume 7, numéro 2, p. 99-102.
- Lombard, D., Béhéragaray, T., Fève, B. et Molas, J. M. (1998). Aluminium Pechyney Experience with Graphitized Cathode Blocks. Dans *Light Metals 1998*, ed. Welch, B., San Antonio, TX, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 653-658.
- Mannweiler, U., Fischer, W. K. et Perruchoud, R. C. (2009). Carbon Products: A Major Concern to Aluminum Smelters. Dans *Light Metals 2009*, ed. Bearne, G., San Francisco, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 909-912.
- Michel, C. J. (1985). Evolution of the Cathodic Ohmic Drop During the Electrolysis in the Aluminium Cell. Dans *Light Metals 1985*, ed. Bohner, H. O., New York, NY, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 989-1003.
- Omega (2016). *Miniature DC Output Displacement Transducers with Acetal Bearings*, <http://www.omega.ca/pptst/ld400.html> (page consultée le 24 mars 2016).
- Peyneau, J. M. et Gaspard, J. R. (1992). Laboratory Testing of the Expansion Under Pressure Due to Sodium Intercalation in Carbon Cathode Materials for Aluminium Smelters. Dans *Light Metals 1992*, ed. Cutshall, E. R., San Diego, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 801-808.
- Picard, D., Alamdari, H., Ziegler, D., St-Arnaud, P. O. et Fafard, M. (2011). Characterization of a Full-Scale Prebaked Carbon Anode Using X-Ray Computerized Tomography. Dans *Light Metals 2011*, ed. Lindsay, S. J., San Diego, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 973-978.
- Rapoport, M. B. et Samoilenko, V. N. (1957). Deformation of Cathode Blocks in Aluminum Reduction Cells during Process of Electrolysis. *Tsvetnye Metally*, volume 30, p. 44-51.
- Ratvik, A. P., Støre, A., Solheim, A. et Foosnæs, T. (2008). The Effect of Current Density on Cathode Expansion During Start-up. Dans *Light Metals 2008*, ed. Deyoung, D. H., New Orleans, LA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 973-978.
-

-
- Schreiner, H. et Øye, H. A. (1995). Sodium Expansion of Cathode Materials Under Pressure. Dans *Light Metals 1995*, ed. Evans, J., Las Vegas, NV, USA, The Minerals, Metals and Materials Society Warrendale, PA, USA, p. 463-470.
- Sele, T. (1977). Instabilities of the Metal Surface in Electrolytic Alumina Reduction Cells. *Metallurgical Transactions B*, volume 8B, numéro 4, p. 613-618.
- Shamsili, R. et Øye, H. A. (1994). Melt Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminium Electrolysis. III. Dans *Light Metals 1994*, ed. Mannweiler, U., San Francisco, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 731-738.
- Sørli, M. et Gran, H. (1992). Cathode Collector Bar-to-Carbon Contact Resistance. Dans *Light Metals 1992*, ed. Cutshall, E. R., San Diego, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 779-787.
- Sørli, M. et Øye, H. A. (1989). Laboratory Testing of Carbon Cathode Materials at Operational Temperatures. Dans *Light Metals 1989*, ed. Campbell, P. G., Las Vegas, Nevada, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 625-631.
- Sørli, M. et Øye, H. A. (2010a). *Cathodes in Aluminium Electrolysis*, 3rd ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 662 p.
- Sørli, M. et Øye, H. A. (2010b). Characterization of Cathode Materials. dans *Cathodes in Aluminium Electrolysis*. 3rd ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, p. 329-408.
- Sørli, M. et Øye, H. A. (2010c). Materials Properties and Cathode Construction. dans *Cathodes in Aluminium Electrolysis*. 3rd ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, p. 1-110.
- Sørli, M. et Øye, H. A. (2010d). Preheating, Start and Operation. dans *Cathodes in Aluminium Electrolysis*. 3rd ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, p. 111-181.
- 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 *Light Metals 2011*, ed. Lindsay, S. J., San-Diego, CA, USA, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 997-1002.
- Stagg, J. A. (1981). Reduction Cell Collector Bars -- Interaction With Operating Environment and Influence on Cell Operation. Dans *Light Metals 1981*, ed. Bell, G. M., Chicago, IL, USA, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, USA, p. 397-406.
- Tabereaux, A. (2000). Prebake Cell Technology: A Global Review. *JOM*, volume 52, numéro 2, p. 23-29.
- Thonstad, J., Fellner, P., Haarberg, G. M., Híveš, J., Kvande, H. et Sterten, Å. (2001). Physical-Chemical Properties. dans *Aluminium Electrolysis; Fundamentals of the Hall-Héroult Process*. 3rd ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, p. 87-135.
-

-
- Trowbridge, R. (1970). Examination of Deliberatly Dismantled Young Potlinings. Dans *Light Metals 1970*, Denver, CO, USA, The Metallurgical Society of AIME, New York, NY, USA, p. 1-12.
- Xue, J., Øye, H. A., Sørli, M. et Vidvei, T. (2002). Investigation of Carbon Block-Collector Bar Interfaces in Industrial H-H Cells. Dans *Carbon'02*, Beijing, China, Beijing, China, p. 2711-2716.
- Zolochovsky, A., Hop, J., Foosnaes, T. et Øye, H. (2005). Rapoport-Samoilenko Test for Cathode Carbon Materials—II. Swelling with External Pressure and Effect of Creep. *Carbon*, volume 43, numéro 6, p. 1222-1230.
- Zolochovsky, A., Hop, J. G., Servant, G., Foosnæs, T. et Øye, H. A. (2003). Rapoport-Samoilenko Test for Cathode Carbon Materials I. Experimental Results and Constitutive Modelling. *Carbon*, volume 41, p. 497-505.
-