

Université du Québec  
INRS (Énergie, Matériaux et Télécommunications)

**DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX D'ANODES INERTES  
POUR LA PRODUCTION D'ALUMINIUM**

Par

**Sébastien Helle**

Thèse présentée pour l'obtention  
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D)  
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	<b>Ana Tavares,</b> Professeur, INRS-EMT
Examineur externe	<b>Patrice Chartrand,</b> Professeur, Ecole Polytechnique de Montréal
Examineur externe	<b>Anne Wittmeyer,</b> Chercheur, Rio Tinto Alcan
Examineur externe	<b>Pierre Chamelot,</b> Professeur, Université P. Sabatier, Toulouse III
Directeur de recherche	<b>Lionel Roué,</b> Professeur, INRS-EMT
Codirecteur de recherche	<b>Daniel Guay,</b> Professeur, INRS-EMT

# Résumé

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour objectif la synthèse et la caractérisation d'anodes inertes pour la production d'aluminium. Du fait de leurs nombreux avantages, notre étude s'est concentrée sur des anodes de type métallique et plus précisément, sur des anodes à base de Cu-Al et de Cu-Ni-Fe. Ces matériaux, préparés par des méthodes de synthèses conventionnelles, ont démontré leur limite en terme de résistance à la corrosion. En effet, les hétérogénéités chimiques qui en découlent induisent une corrosion sélective qui limite leur utilisation en milieu cryolithique. La synthèse de matériaux homogènes représente donc un des défis majeurs de cette étude. Afin de produire ces alliages, nous nous sommes tournés vers le broyage mécanique à haute énergie comme méthode de synthèse. Cette technique de synthèse hors-équilibre permet de produire des alliages métastables avec une grande homogénéité chimique. Par la suite, leur comportement électrochimique a été étudié dans un électrolyte à basse température (700°C) à base de cryolithe de potassium (KF-AlF<sub>3</sub>).

La première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude d'alliages de la famille des cupro-aluminiums. Pour ce faire, des électrodes de composition Cu<sub>92-x</sub>Al<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub> avec x variant de 0 à 20 % pds. ont été synthétisées. Le comportement électrochimique s'est montré être fortement influencé par la composition de l'anode. Les meilleurs résultats en termes de stabilité du potentiel et de pureté de l'aluminium produit ont été obtenus pour une électrode de stœchiométrie Cu<sub>82</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>. En comparant cette dernière avec un alliage obtenu par métallurgie conventionnelle et présentant de fortes hétérogénéités chimiques, il a été démontré que le matériau synthétisé par broyage mécanique présentait une meilleure résistance à la corrosion.

Par la suite, nous nous sommes intéressés aux alliages Cu-Ni-Fe en étudiant l'influence de leur composition. Des composés de stœchiométrie Cu<sub>x</sub>Ni<sub>85-x</sub>Fe<sub>15</sub> avec x

variant de 0 à 85 % pds. et  $(\text{Cu}_{3,25}\text{Ni})_{100-x}\text{Fe}_x$  avec  $x$  variant de 0 à 30 % pds. ont été synthétisés par broyage mécanique. Au terme de cette étude, plusieurs phénomènes ont pu être mieux compris. En premier lieu, une trop forte concentration en nickel dans l'anode semble favoriser la formation d'une couche électriquement trop résistive entraînant une forte augmentation du potentiel de cellule. D'un autre côté, lorsque la teneur en cuivre est trop élevée, la contamination de l'aluminium produit devient très importante. Finalement, la présence de fer dans le matériau permet la formation de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  qui joue un rôle essentielle vis-à-vis de la résistance à la corrosion du fait de sa faible dissolution dans la cryolithe. Ainsi, cette étude nous a conduit à la sélection d'une électrode de composition  $\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$  qui présente un comportement électrochimique stable et permet de produire un aluminium avec une pureté de 99,3 %.

Afin d'améliorer les propriétés de cet alliage, nous avons décidé de produire des composites métal/oxyde à partir de l'alliage  $\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$  en lui ajoutant différentes proportions d'oxygène. Cette étude a démontré qu'il est ainsi possible de synthétiser des composites qui consistent en une matrice d'alliage Cu-Ni-Fe dans laquelle sont dispersés des précipités d'oxydes de fer dont la taille et la distribution dépendent fortement de la concentration en oxygène. Des résultats très encourageants ont été obtenus avec une électrode  $(\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{25})_{98,6}\text{O}_{1,4}$  qui présente un très bon comportement électrochimique et permet d'atteindre une pureté supérieure à 99,7 %. Les performances de cette anode ont pu être attribuées à la fine dispersion de précipités de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui favorise la formation rapide d'une couche dense et hautement protectrice de  $\text{NiF}_2\text{O}_4$  à la surface de l'électrode.

Sébastien Helle, Étudiant

Lionel Roué, Directeur de recherche

# Remerciements

*Cette thèse, représente une part importante de ma vie, qui n'aurait jamais été possible sans l'aide précieuse de toutes ces personnes qui m'ont soutenu et encouragé.*

*Bien sûr, ce projet ne serait rien sans le professeur Lionel Roué. Je tiens à le remercier non seulement pour m'avoir offert la chance de participer à ce projet mais également pour la confiance et l'aide qu'il m'a accordé durant toutes ces années. En grand merci pour les nombreuses vacances, euh ..., conférences à l'étranger.*

*Je souhaite également remercier le professeur Daniel Guay pour avoir partagé ces connaissances avec moi. Son soutien et ses conseils m'ont été d'une aide précieuse.*

*Merci à Julie, pour ces innombrables talents mais surtout pour m'avoir fait partager son amour pour le sucre.*

*Ces années n'auraient jamais été les mêmes sans mes collègues de bureau et de laboratoire, anciens et nouveaux. Ils sont trop nombreux pour être cités et pour éviter d'en oublier, Merci à vous tous.*

*J'adresse un grand merci au personnel de l'INRS, Christophe pour les connaissances qu'il m'a apporté sur les techniques d'analyses, Léo et Claude pour leur aide et leurs conseils précieux, Hélène pour sa patience et tous les autres qui m'ont beaucoup aidé.*

*Merci à tous mes amis pour les bons moments de détente et les jams au parc.*

*Je porte une attention toute particulière à ma famille qui m'a toujours soutenu.*

*Et comme on garde toujours le meilleur pour la fin, je remercie ma chère et tendre future femme, qui devrait se reconnaître, pour m'avoir soutenu moralement et surtout financièrement durant ces dernières années.*

# **T**able des matières

<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>I</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>III</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES .....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>XII</b>
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION.....</b>	<b>2</b>
I.    Mise en contexte et problématique du sujet.....	2
II.   Objectif de la thèse.....	6
III.  Présentation générale de l'étude .....	7
IV.   Références .....	9
<b>CHAPITRE II: GÉNÉRALITÉS SUR LE PROCÉDÉ HALL-HÉROULT ET LES</b>	
<b>ANODES INERTES. ....</b>	<b>12</b>
I.    Le procédé Hall-Héroult.....	12
II.   Les anodes inertes .....	16
II.1. <i>Généralités</i> .....	16
II.2. <i>Impacts liés à l'implantation des anodes inertes</i> .....	18
II.2.1.  Aspects environnementaux .....	18
II.2.2.  Aspect énergétique.....	19
II.2.3.  Aspects industriels et technologiques .....	22
II.3. <i>Les critères de sélection</i> .....	23

II.4.	<i>Les familles de matériaux d'anodes inertes</i> .....	25
II.4.1.	Les anodes céramiques.....	25
II.4.2.	Les cermets.....	26
II.4.3.	Les anodes métalliques.....	28
III.	Les électrolytes à basses températures.....	30
IV.	Références .....	35

### **CHAPITRE III : ÉTAT DE L'ART SUR LES MATÉRIAUX D'ANODES INERTES À BASE DE CUIVRE.....42**

I.	Généralités.....	42
I.1.	<i>Les bronzes d'aluminium</i> .....	42
I.2.	<i>Les alliages cuivre-nickel-fer</i> .....	43
II.	Considérations thermodynamiques. ....	44
II.1.	<i>Le système Cu-Al-Ni-Fe.</i> .....	44
II.2.	<i>Le système Cu-Ni-Fe</i> .....	47
III.	Comportement en milieu oxydant à haute température.....	51
III.1.	<i>Aspect thermodynamique</i> .....	51
III.2.	<i>Mécanismes et cinétiques d'oxydation</i> .....	53
III.3.	<i>Oxydation des cupro-aluminium</i> .....	55
III.4.	<i>Oxydation des alliages Cu-Ni-Fe</i> .....	58
IV.	Comportement en milieu cryolithique à haute température .....	62
IV.1.	<i>Mécanismes de dégradation des anodes</i> .....	63
IV.2.	<i>Solubilité des oxydes dans la cryolithe</i> .....	65
IV.2.1.	Solubilité des oxydes de cuivre.....	67
IV.2.2.	Solubilité des oxydes de fer .....	68
IV.2.3.	Solubilité des oxydes de nickel .....	70
IV.2.4.	Solubilité de la ferrite de nickel (NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	71
IV.3.	<i>Comportement sous polarisation anodique</i> .....	71
IV.3.1.	Les anodes à base de Cu-Al.....	72
IV.3.2.	Les anodes à base de Cu-Ni-Fe .....	74
V.	Références. ....	76

## **CHAPITRE IV : LA MÉCANOSYNTHÈSE .....82**

I.	Généralités.....	82
II.	Principes du broyage mécanique .....	83
II.1.	<i>Principe de base</i> .....	83
II.2.	<i>Mécanisme de formation d'un alliage selon la ductilité des éléments de départ</i> .....	85
II.2.1.	Système ductile - ductile.....	86
II.2.2.	Système ductile - fragile .....	87
II.2.3.	Système fragile - fragile .....	87
II.3.	<i>Phénomène de nanocristallisation</i> .....	88
II.4.	<i>Extension du domaine de solubilité</i> .....	89
III.	Les paramètres de broyage .....	90
III.1.	<i>Les différents broyeurs</i> .....	90
III.1.1.	Les broyeurs vibratoires .....	91
III.1.2.	Les attriteurs.....	92
III.1.3.	Les broyeurs planétaires.....	93
III.2.	<i>La vitesse et la fréquence d'impact</i> .....	93
III.3.	<i>Rapport massique billes/poudre</i> .....	94
III.4.	<i>La durée de broyage</i> .....	95
III.5.	<i>Les outils de broyage</i> .....	95
III.6.	<i>L'atmosphère de broyage</i> .....	96
III.7.	<i>Agent de contrôle de procédé</i> .....	96
III.8.	<i>La contamination</i> .....	97
IV.	Références .....	99

## **CHAPITRE V: PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES .....102**

I.	Préparation des échantillons .....	102
I.1.	<i>Synthèse des matériaux par broyage mécanique</i> .....	102
I.2.	<i>Mise en forme des échantillons.</i> .....	105
II.	Tests d'oxydation à haute température .....	107

II.1.	<i>Principe de base</i> .....	107
II.2.	<i>Équipement et protocole</i> .....	108
III.	<b>Électrolyse de l'aluminium</b> .....	109
III.1.	<i>Mesures électrochimiques</i> .....	109
III.1.1.	<i>Équipement et protocole</i> .....	109
III.1.2.	<i>Chronopotentiométrie</i> .....	110
III.1.3.	<i>Interruption de courant</i> .....	111
III.2.	<i>Méthodes analytiques</i> .....	112
III.2.1.	<i>Détermination du taux de contamination</i> .....	112
III.2.2.	<i>Calcul de la vitesse d'érosion</i> .....	113
III.2.3.	<i>Calcul du rendement faradique</i> .....	114
IV.	<b>Caractérisations physico-chimiques</b> .....	115
IV.1.	<i>La diffraction des rayons X</i> .....	115
IV.1.1.	<i>Principe de base</i> .....	115
IV.1.2.	<i>Équipement et protocole</i> .....	116
IV.1.3.	<i>Détermination du paramètre de réseau</i> .....	117
IV.1.4.	<i>Détermination de la taille des cristallites et du taux de microdéformation</i> .....	118
IV.2.	<i>La microscopie électronique à balayage</i> .....	119
IV.2.1.	<i>Principe de base</i> .....	119
IV.2.2.	<i>Équipement et protocole</i> .....	121
<b>CHAPITRE VI : PRÉSENTATION DES ARTICLES</b> .....		<b>123</b>
I.	<b>Résumé des articles.</b> .....	124
I.1.	<i>Comportement d'alliages cupro-aluminium lors de l'électrolyse de l'aluminium (article 1)</i> .....	124
I.1.1.	<i>Influence de la composition pour des alliages obtenus par broyage mécanique haute énergie.</i> .....	124
I.1.2.	<i>Influence de la méthode de synthèse</i> .....	125
I.2.	<i>Optimisation de la composition d'alliages Cu-Ni-Fe synthétisés par broyage mécanique.</i> .....	126
I.2.1.	<i>Influence de la proportion en cuivre et en nickel (article 2)</i> .....	126
I.2.2.	<i>Influence de la proportion en fer (article 3).</i> .....	127

1.3. Amélioration des performances électrochimiques des alliages Cu-Ni-Fe (article 4).....	128
II. Les articles. ....	130
<b>ARTICLE 1: .....</b>	<b>131</b>
<b>ARTICLE 2: .....</b>	<b>139</b>
<b>ARTICLE 3: .....</b>	<b>148</b>
<b>ARTICLE 4: .....</b>	<b>155</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>163</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>164</b>

# Liste des figures

## Chapitre 2 : Généralités sur le procédé Hall-Héroult et les anodes inertes

---

- Figure II. 1.** Schéma d'une cellule d'électrolyse utilisée lors du procédé Hall-Héroult. 13
- Figure II. 2.** Évolution de la production d'aluminium primaire entre 1950 et 2012 [1]. 15
- Figure II. 3.** Schéma illustrant les différentes composantes du potentiel ainsi que l'énergie fournie pour une cellule de type Hall-Héroult à 960°C fonctionnant avec une efficacité de courant de 95% pour a) des anodes traditionnelles en carbones et b) des anodes inertes.[4] ..... 20
- Figure II. 4.** Diagramme de phase du système NaF-AlF<sub>3</sub>. [58]..... 31
- Figure II. 5.** Diagramme de phase du système KF-AlF<sub>3</sub>. [65] ..... 32
- Figure II. 6.** Évolution de la solubilité de l'alumine dans la cryolithe de sodium et de potassium en fonction du CR et pour différentes température. [66]..... 33

## Chapitre 3 : État de l'art sur les matériaux d'anodes inertes à base de cuivre

---

- Figure III. 1.** Diagramme de phase du système Cu-Al [5]..... 44
- Figure III. 2.** Diagramme de phase du système Cu-Al-5 % pds. Ni-5 % pds. Fe.[5] ..... 46
- Figure III. 3.** Représentation schématique a) des mécanismes de précipitation des phases k et b) de la morphologie de l'alliage obtenu. [7]..... 46
- Figure III. 4.** Diagramme de phase des systèmes binaires a) Cu-Ni, b) Cu-Fe et c) Fe-Ni [8]..... 48
- Figure III. 5.** Diagramme du système ternaire Cu-Ni-Fe. a) Projection des lignes de liquidus [11] b) Lacune de miscibilité en fonction de la température [17, 18], c) section isotherme à 20°C [17] et d) paramètre de maille de la phase  $\gamma$  trempée depuis 1050°C en fonction de la composition [11, 15]. ..... 49

<b>Figure III. 6.</b> Évolution du gain de masse en fonction du temps d'oxydation à 750°C pour un alliage Cu <sub>55</sub> Ni <sub>30</sub> Fe <sub>15</sub> (% pds.). Les trois zones correspondent à un régime parabolique (I), linéaire (II) et pseudo-parabolique (III). [44] .....	62
<b>Figure III. 7.</b> Solubilité de CuO (cercles) et Cu <sub>2</sub> O (carrés) dans la cryolithe NaF-AlF <sub>3</sub> à 1020°C en fonction de la teneur en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [50].....	68
<b>Figure III. 8.</b> Évolution de la solubilité de a) FeO et b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction de la concentration en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la cryolithe de sodium à 1020°C .....	69
<b>Figure III. 9.</b> Évolution de la solubilité de NiO en fonction de la teneur en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la cryolithe de sodium à 1020°C[53]. .....	70

## Chapitre 4 : La mécanosynthèse

---

<b>Figure IV. 1.</b> Schéma des différentes étapes du broyage mécanique conduisant à la formation d'un alliage [4].....	84
<b>Figure IV. 2.</b> Courbes schématiques décrivant a) l'évolution de la solubilité en fonction du temps de broyage et b) la variation du paramètre de maille de deux phases broyées formant une solution solide.[3] .....	89
<b>Figure IV. 3.</b> a) Photo d'un broyeur vibratoire SPEX model 8000M et b) représentation du mouvement dans les trois dimensions de l'espace du porte creuset. ....	91
<b>Figure IV. 4.</b> a) Photo d'un attriteur union process model 1-S et b) Représentation schématique du creuset. ....	92
<b>Figure IV. 5.</b> a) Photo d'un broyeur planétaire Fritsch P-5 et b) Représentation schématique du mouvement des billes à l'intérieur du creuset. ....	93

## Chapitre 5 : Procédures expérimentales

---

<b>Figure V. 1</b> Schéma d'un creuset de broyage.....	104
<b>Figure V. 2.</b> Schéma de la procédure expérimentale de broyage sous oxygène pour la synthèse des composites (Cu <sub>65</sub> Ni <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub> ) <sub>100-x</sub> O <sub>x</sub> .....	105
<b>Figure V. 3.</b> Représentation schématique des échantillons utilisées pour a) les tests d'oxydations et b) les tests d'électrolyses. ....	107

<b>Figure V. 4.</b> Représentation schématique a) d'un appareil d'analyse thermogravimétrique avec b) son module de pesée. ....	108
<b>Figure V. 5.</b> Schéma du montage électrochimique utilisé pour l'électrolyse de l'aluminium.....	110
<b>Figure V. 6.</b> Courbe caractéristique d'une interruption de courant et les contributions au voltage.....	112
<b>Figure V. 7.</b> Schéma décrivant la diffraction des rayons-X par un cristal.....	116
<b>Figure V. 8.</b> Diffractomètre de rayons X Brüker AXS D8 Advance avec son passeur d'échantillons .....	117
<b>Figure V. 9.</b> Schéma des différentes interactions électrons-matière illustrant la formation d'un a) électron secondaire; b) électron rétrodiffusé et c) rayon-X.....	120
<b>Figure V. 10.</b> Microscope Électronique à Balayage JEOL modèle JSM6300F .....	121

# Liste des tableaux

## Chapitre 2 : Généralités sur le procédé Hall-Hérault et les anodes inertes

---

<b>Tableau II. 1.</b> Description des émissions en équivalent CO <sub>2</sub> pour les divers secteurs de production d'aluminium en fonction de la méthode de production d'énergie électrique pour des cellules équipées a) d'anodes de carbone et b) d'anodes inertes [4].....	19
---	----

## Chapitre 3 : État de l'art sur les matériaux d'anodes inertes à base de cuivre

---

<b>Tableau III. 1.</b> Enthalpie libre de formation pour différents oxydes à 700°C et 1 atm. O <sub>2</sub> [19].....	52
<b>Tableau III. 2.</b> Constantes paraboliques d'oxydation en g <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> pour différentes compositions de cupro-aluminium. ....	57
<b>Tableau III. 3.</b> Constantes paraboliques d'oxydation en g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> pour différentes compositions d'alliages binaires à base de cuivre et Ni-Fe comparées aux métaux purs Cu, Ni et Fe. ....	59
<b>Tableau III. 4.</b> Énergie de Gibbs pour la réaction $MO_{n/2} + n3Al \rightarrow n6Al2O3 + MAI$ à 1300K [47].....	64
<b>Tableau III. 5.</b> Solubilité de différents oxydes dans la cryolithe avec ou sans alumine à environ 1000°C[47, 48]. ....	66
<b>Tableau III. 6.</b> Solubilité des oxydes NiO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dans une cryolithe à 6 % pds. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [42].....	71

## **Chapitre 4 : La mécanosynthèse**

---

<b>Tableau IV. 1.</b> Vitesse des billes et fréquence d'impact observées pour différents types de broyeurs [3].....	94
<b>Tableau IV. 2.</b> Influence de la nature du PCA sur la morphologie des poudres broyées.....	97

## **Chapitre 5 : Procédures expérimentales**

---

<b>Tableau V. 1.</b> Liste des matériaux synthétisés et conditions de broyage .....	103
<b>Tableau V. 2.</b> Caractéristiques des poudres utilisées pour le broyage mécanique .....	103

**Chapitre I :**

# **Introduction**

# **C**hapitre I : Introduction

## **I. Mise en contexte et problématique du sujet**

---

L'aluminium est un métal très abondant puisqu'il représente le troisième élément le plus présent dans la croûte terrestre (8 %) après l'oxygène et le silicium [1]. D'un point de vue historique [2], c'est un métal dont la découverte remonte à 1807 par Humphry Davy qui l'observe dans la composition de l'alun et le nomme aluminium. Du fait de sa forte réactivité, on le retrouve à l'état naturel sous la forme oxydée dont la structure et la composition varient selon la provenance. En 1821, Pierre Berthier découvrit dans les Baux de Provence un minerai contenant plus de 50 % d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qu'il baptise bauxite. Celui-ci contient également une grande proportion d'oxydes de fer, et un grand nombre d'impuretés mineures. Afin de le purifier et d'en extraire l'aluminium, deux procédés majeurs ont vu le jour au cours du XIX<sup>e</sup> siècle.

En 1887, Karl Josef Bayer met au point un procédé relativement peu coûteux et connu aujourd'hui sous le nom de procédé Bayer. Ce dernier est basé sur la dissolution du minerai de Bauxite dans de la soude à environ 250°C et sous une pression pouvant aller à quelques dizaines de bars. Une étape de décantation permet de séparer la liqueur d'aluminate de sodium et les résidus. L'hydrate d'aluminium est ensuite obtenu par précipitation en refroidissant lentement la liqueur et en la faisant circuler dans des grandes cuves. Les précipités d'hydrates obtenus peuvent finalement être calcinés pour donner de l'alumine avec une haute pureté. Ce procédé est aujourd'hui le seul utilisé pour produire de l'alumine à l'échelle industrielle. Du fait de la forte énergie qui lie l'aluminium à l'oxygène, il est très difficile de les séparer afin d'en extraire le métal. De nombreux chimistes se sont penchés sur le sujet sans pour autant parvenir à produire une forme pure d'aluminium. Il a fallu attendre presque 80 ans pour que Charles Martin Hall [3] et Paul Héroult [4] mettent en place en 1886 un procédé aujourd'hui utilisé à l'échelle

industrielle. Ce dernier, baptisé procédé Hall-Héroult, est une technique basée sur l'électro-réduction de l'alumine dans un bain de sels fondus à 1000°C dont la réaction simplifiée peut s'écrire :



Les deux inventeurs démontrent qu'il est ainsi possible de produire de l'aluminium en appliquant un courant entre deux électrodes en carbone immergées dans un bain de cryolithe fondue contenant de l'alumine. Cette dernière est dans un premier temps dissoute dans un mélange de fluorure de sodium (NaF) et de fluorure d'aluminium (AlF<sub>3</sub>), puis réduite en aluminium liquide qui vient se déposer au niveau de la cathode. Dans cette réaction, l'anode est consommée par réaction avec l'oxygène pour former du CO<sub>2</sub>.

Bien que l'utilisation de l'aluminium à l'échelle industrielle soit relativement récente, il est actuellement le deuxième métal le plus utilisé après de fer. Ceci est la conséquence de son prix relativement abordable et de ses propriétés remarquables et très variées [5]. À l'état pur, l'aluminium est ductile et sa résistance mécanique est très faible. Cependant, celle de la majorité des alliages d'aluminium est relativement bonne et certains alliages possèdent même des caractéristiques mécaniques supérieures à des aciers faiblement alliés. Leur résistance à la traction est généralement comprise entre 100 et 700 MPa. De plus, contrairement aux aciers, il ne devient pas fragile à basse température, mais au contraire, sa résistance augmente jusqu'à environ -250°C. Avec une densité de 2,73 g cm<sup>-3</sup>, c'est un métal presque 3 fois plus léger que l'acier. Cette particularité fait de lui le matériau de choix pour le secteur du transport. Ainsi, son utilisation dans l'industrie de l'automobile a permis de réduire le poids des voitures de 30 à 50 %. L'aluminium est hautement oxydable. Cependant, une dense et très fine couche d'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se forme quasi instantanément protégeant la surface du métal. Sa conductivité électrique (37,7.10<sup>6</sup> S m<sup>-1</sup>) égale à 63 % de celle du cuivre (59,6.10<sup>6</sup> S m<sup>-1</sup>) lui permet d'être utilisé dans de nombreuses applications électriques. De concert avec sa légèreté et son prix bien plus compétitif que le cuivre, on le retrouve dans les câbles à haute tension, postes de connexion ou les barres de distribution. Outre sa bonne conductivité électrique, il est très bon conducteur thermique d'où son utilisation

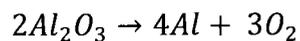
dans les pièces réclamant un bon transfert de chaleur comme les radiateurs ou les ustensiles de cuisine. Il est donc un matériau très polyvalent.

Par ailleurs, l'une des caractéristiques les plus importantes de l'aluminium est qu'il est théoriquement possible de le recycler à l'infini. L'aluminium de seconde fusion ne requiert généralement que 5 % de la quantité d'énergie nécessaire à la fabrication d'aluminium primaire. Bien que le recyclage des déchets d'aluminium représente une alternative écologique pour la production d'aluminium, la deuxième fusion ne permet de fournir qu'une faible proportion de la demande mondiale. L'aluminium peut ainsi être vu comme un matériau offrant de nombreux avantages écologiques. Pour les applications de courtes durées comme les emballages, il est recyclable et il peut être réutilisé pour d'autres emballages. Il est également bien adapté pour les applications nécessitant une durée de vie longue puisqu'il résiste très bien aux aléas du temps. D'un autre côté, son utilisation dans le secteur du transport a permis de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES). De par sa légèreté, la masse des moyen de transport a pu être réduit et par conséquent leur consommation aussi. Dans le cas d'une automobile, la seule substitution de 1 kg d'aluminium aux matériaux conventionnels permet potentiellement de réduire les émissions de GES de 20 kg eq. CO<sub>2</sub> pendant la vie utile de ce véhicule [5].

Cependant, la production d'aluminium primaire représente une part importante des sources de GES du secteur industriel. En effet, l'utilisation d'anodes consommables en carbone engendre la formation d'une quantité importante de CO<sub>2</sub>. À l'heure actuelle où la santé de la planète est l'un des sujets les plus importants, la croissance rapide de l'industrie mondiale de l'aluminium représente un problème de taille. Au Québec, qui est le troisième plus gros producteur d'aluminium avec 7,2 % de la production mondiale [6], 5,9 Mt eq. CO<sub>2</sub> ont été émis en 2009. Cette quantité représente plus d'un quart des émissions provenant de tout le secteur industriel et plus de 7 % des émissions de GES totales émises durant cette année [7]. La réduction des émissions de GES représente donc un défi majeur étant donné que la production d'aluminium augmente chaque année alors que la technologie reste toujours inchangée. Les efforts constants pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> issues des usines de production d'aluminium ont conduit à une diminution d'environ 20 % entre 1990 et 2009. Cette baisse est principalement due aux améliorations technologiques liées à un meilleur contrôle du procédé et en particulier à

une forte diminution des effets d'anodes qui sont la source d'importants dégagements de perfluorocarbone (PFC). Le remplacement des anodes de type Soderberg par des anodes précuites a également permis la quasi élimination de l'émission des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) durant l'électrolyse [8]. Aujourd'hui, les améliorations du procédé Hall-Héroult sont de plus en plus minimes et à long terme, elles ne pourront probablement pas compenser la forte croissance de la demande en aluminium primaire. Entre 2007 et 2009, les émissions en équivalent CO<sub>2</sub> ont diminué de seulement 0,2 Mt [9] ce qui représente environ 3 % alors que la production durant cette période a accusé une importante baisse [10]. Ceci démontre la limite de ce procédé d'un point de vue écologique et nous force à trouver une alternative.

Une des alternatives les plus prometteuse est la substitution des anodes traditionnelle en carbone par des anodes dites *inertes* ou à *dégagement d'oxygène*. La réaction globale simplifiée s'écrit alors:



Dans ce cas, seul de l'oxygène est rejeté dans l'atmosphère. La raison pour laquelle les anodes traditionnelles en carbone n'ont à ce jour jamais été substituées provient principalement du caractère hautement agressif de la cryolithe conjugué à la température élevée d'opération qui rendent ce milieu très corrosif. Les matériaux d'anodes inertes doivent donc posséder une résistance à la corrosion exceptionnelle afin de survivre le plus longtemps possible dans ce milieu. Ces matériaux doivent également posséder une conductivité électrique élevée pour ne pas augmenter la consommation électrique des cuves d'électrolyses et résister aux chocs thermiques. Et bien sûr, ils doivent être abordables en terme de coût, faciles à produire à l'échelle industrielle et doivent pouvoir être recyclés [11]. Depuis plus de 100 ans déjà, un nombre important d'investigations a été mené dans le domaine des anodes inertes appliquées à la production d'aluminium et ceux sur une vaste gamme de matériaux [12] sans pour autant être capable de répondre aux exigences industrielles requises pour pouvoir les substituer aux anodes traditionnelles en carbone.

## II. Objectif de la thèse

---

Ce projet ambitieux s'est fixé comme objectif de concevoir des anodes inertes hautement résistantes à la corrosion en milieu cryolithique. Pour ce faire, nous avons concentré nos travaux sur l'étude d'anodes de type métallique. Celles-ci présentent de nombreux avantages comme une conductivité électrique élevée, une résistance aux chocs thermiques importantes et une capacité à former in-situ une couche d'oxydes protectrice [13]. Sur la base d'une analyse bibliographie approfondie, nous avons décidé de limiter nos recherches à deux compositions d'alliages: les cupro-aluminiums [14, 15] et les alliages Cu-Ni-Fe [16, 17] qui ont démontré des propriétés prometteuses. La résistance à la corrosion de ces deux familles étant limitée par leur structure hétérogène [17], nous avons décidé d'en améliorer les caractéristiques physico-chimiques en produisant des matériaux monophasés présentant une grande homogénéité chimique. Pour ce faire, la principale originalité de cette étude a résidé dans l'utilisation du broyage mécanique comme méthode de synthèse de nos alliages qui s'est montré être une solution particulièrement bien adaptée aux besoins de ce projet. Par ailleurs, la température du milieu étant un facteur important vis-à-vis de la résistance à la corrosion, nous avons décidé de travailler avec une cryolithe à basse température (700°C) à base de potassium (KF-AlF<sub>3</sub>) [18]. Afin de mener à bien cette étude, les objectifs suivant ont dû être atteints :

- Étudier l'influence des paramètres de broyage pour chacun des matériaux afin d'être capable d'en contrôler les propriétés microstructurales, en particulier le caractère monophasé.
- Optimiser les conditions de mise en forme afin d'obtenir les électrodes les plus denses possibles. L'influence de ces conditions sur leur structure a également été étudiée.
- Déterminer l'influence de la composition des matériaux sur leur comportement en oxydation sèche à haute température. Analyser les produits formés et identifier les mécanismes d'oxydation.
- Évaluer le comportement des anodes synthétisées pour l'électrolyse de l'aluminium et établir l'influence de leur composition vis-à-vis de :

- la stabilité électrochimique de l'électrode.
  - la vitesse de dégradation de l'électrode.
  - la pureté de l'aluminium produit.
- Analyser les couches d'oxydes formés, comprendre et décrire les mécanismes de corrosion ayant lieu lors de l'électrolyse.
  - Optimiser la composition des matériaux d'anodes et déterminer une manière d'en améliorer la résistance à la corrosion.

### **III. Présentation générale de l'étude**

---

Le manuscrit a été organisé de manière à ce que le lecteur puisse comprendre les enjeux et défis du projet ainsi que le choix des stratégies de recherche qui ont été entreprises durant cette thèse. Après cette introduction, le chapitre II intitulé «*Généralités sur le procédé Hall-Héroult et les anodes inertes* » sera consacré au principe de base du procédé industriel utilisé pour la production d'aluminium primaire. Il présentera également l'impact du remplacement des anodes de carbone par des anodes inertes sur le procédé d'électrolyse. Une brève description sur les différentes familles de matériaux d'anodes inertes qui ont été étudiées à ce jour ainsi que sur les électrolytes pouvant être utilisés sera également présentée ici. Cela nous amènera à expliquer ce qui a motivé le choix des matériaux et du type d'électrolyte utilisés dans le cadre de cette thèse. Le chapitre III intitulé «*État de l'art sur les matériaux d'anodes inertes à base de cuivre* » passera en revue la littérature consacrée aux deux familles d'alliages sélectionnées. Cette partie sera l'occasion de discuter de leur structure obtenue dans les conditions d'équilibre, de leur comportement en milieu oxydant à haute température et de leur résistance à la corrosion en milieu cryolithique. Suite à cette partie, le lecteur sera plus à même de comprendre notre choix quant au mode de synthèse utilisé. Le chapitre suivant, à savoir «*Généralités sur la mécanosynthèse* », traitera de ce procédé d'élaboration d'alliages qui a été largement utilisé dans le cadre de ce projet. Le chapitre V «*Procédures Expérimentales* » décrira l'ensemble des techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour ce projet. Dans le sixième chapitre, les articles rédigés au cours de cette thèse seront présentés.

Le premier article concernera l'étude de cupro-aluminiums obtenus par broyage mécanique haute énergie. Leur structure, leur comportement en oxydation sèche et en tant qu'anodes inertes lors de l'électrolyse de l'aluminium en milieu  $\text{KF-AlF}_3$  à  $700^\circ\text{C}$  seront évalués en fonction de leur composition. Une comparaison avec un cupro-aluminium commercial obtenu par métallurgie conventionnelle et présentant de fortes hétérogénéités de structure permettra de mettre en évidence la plus-value du broyage mécanique dans cette étude. Les deux articles suivants seront consacrés aux alliages Cu-Ni-Fe. Le premier (article 2) concernera l'influence de la proportion de cuivre et de nickel sur le mécanisme d'oxydation et sur la stabilité des électrodes durant les tests d'électrolyse. L'article 3 fera l'objet d'une investigation concernant l'importance de la concentration en fer dans l'alliage sur sa résistance à la corrosion. Dans ces deux articles, la pureté de l'aluminium produit, de même que la nature et la morphologie des couches d'oxyde formées seront déterminées. Des conclusions seront tirées sur les mécanismes de corrosion et un alliage Cu-Ni-Fe de composition optimale sera identifié. La quatrième publication présentera une manière originale de synthétiser des composites métal/oxyde à base d'un alliage Cu-Ni-Fe et qui possèdent des propriétés remarquables. Des explications seront mises en avant sur la raison de leur résistance à la corrosion très prometteuse.

Finalement, une conclusion clôturera ce manuscrit afin d'en faire ressortir les principaux résultats et discuter des perspectives pour la suite de ce projet.

## IV. Références

---

- [1] Abondance dans la croûte terrestre in <http://www.elementschimiques.fr/?fr>
- [2] I. Grinberg, P. Griset, M. Le Roux, "Cent ans d'innovation dans l'industrie aluminium", *L'harmattan*, Histoire Innovation Et Entreprise **1997**
- [3] C. M. Hall, "Process of reducing aluminium by electrolysis", USA, US400766, **1886**
- [4] P. L. T. Héroult, "Procédé électrolytique pour la préparation de l'aluminium", France, FR175711, **1886**
- [5] Dialogue sur l'aluminium in <http://www.ledialoguesurlaluminium.com/>
- [6] Association de l'Aluminium du Canada, "Rapport 2010 de développement durable", **2010**
- [7] Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère, "Inventaire Québécois des Émissions de Gaz à Effet de Serre en 2009 et leur Évolution depuis 1990", **2011**
- [8] État Généraux de l'Environnement, "Bilan Environnemental Régional 1988 -1999 : L'aluminium", **2004**
- [9] Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère, "Inventaire Québécois des Émissions de Gaz à Effet de Serre en 2007 et leur Évolution depuis 1990", **2009**
- [10] Annuaire des minéraux du Canada (AMC) - 2009 in <http://www.rncan.gc.ca/accueil>
- [11] U.S.Department of energy, The Aluminum Association, "Inert Anode Roadmap", **1998**
- [12] D. R. Sadoway, "Inert anodes for the Hall-Héroult cell : The ultimate materials challenge" *Journal of Metallurgy*, **2001**, 53(5): pp.34.
- [13] ASME Technical Working Group, "Inert anode technologies report", U.S. Department of Energy, Office of Industrial Technologies, Washington, **1999**
- [14] J. N. Hryn, D. R. Sadoway, "Cell Testing of Metal Anodes for Aluminum Electrolysis " *Light Metals*, **1993**: pp.475
- [15] M. Glucina, M. Hyland, "Laboratory scale testing of aluminium bronze as an inert anode for aluminium electrolysis" *Light Metals*, **2005**: pp.523.

- [16] T. R. Beck, R. J. Brooks, "Non-consumable anode and lining for aluminum electrolytic reduction cell", Electrochemical Technology Corp, Brooks Rand, USA, US5284562, **1994**
- [17] T. Beck, C. MacRae, N. Wilson, "Metal Anode Performance in Low-Temperature Electrolytes for Aluminum Production" *Metallurgical and Materials Transactions B*, **2011**, 42(4): pp.807.
- [18] J. Yang, J. N. Hryn, G. K. Krundick, "Aluminum electrolysis tests with inert anodes in KF-AlF<sub>3</sub>-based electrolytes" *Light Metals*, **2006**: pp.421.

## **Chapitre II :**

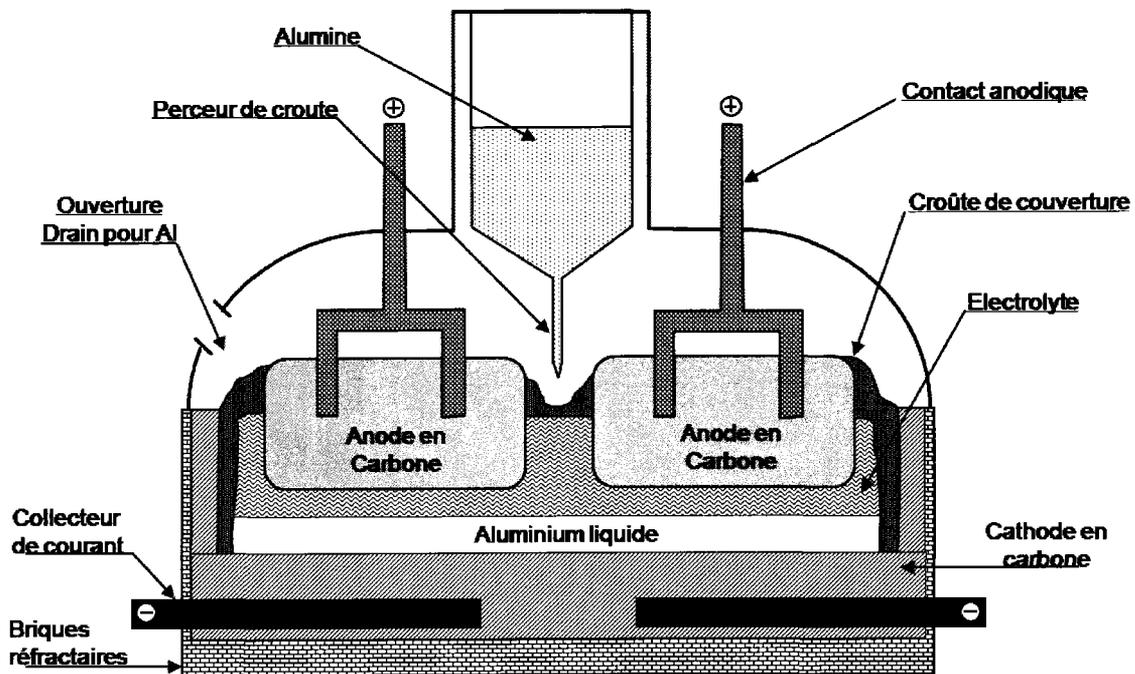
# **Généralités sur le Procédé Hall-Héroult et les Anodes Inertes**

# **C**hapitre II: Généralités sur le procédé Hall-Héroult et les anodes Inertes.

## **I. Le procédé Hall-Héroult.**

---

D'une manière simplifiée, le procédé Hall-Héroult est basé sur la réduction électrolytique de l'alumine dissoute dans un bain de cryolithe ( $\text{NaF-AlF}_3$ ) fondue à environ 950-960°C. La **Figure II. 1** décrit les composantes principales d'une cellule d'électrolyse. Une cellule est ainsi composée d'une cuve thermiquement isolée par des briques réfractaires permettant de réduire les pertes de chaleur et recouverte de dalles en carbone agissant comme cathodes. La partie supérieure est constituée de plusieurs anodes en carbone qui sont plongées dans le bain de cryolithe fondue et maintenues à une distance bien déterminée de l'aluminium liquide. On retrouve à la surface du bain une croûte protectrice qui limite l'évaporation de l'électrolyte. Au-dessus de la cellule se trouve un réservoir d'alumine muni d'un bec capable de percer la croûte afin d'introduire de l'alumine lorsque sa concentration dans le bain devient trop faible. Finalement, l'aluminium produit à la cathode est prélevé en perçant la croûte sur le côté et en le pompant à l'aide d'une grande buse. La grande majorité des anodes utilisées dans le procédé d'électrolyse sont des anodes de carbone dites précuites. Elles sont constituées d'un mélange de coke de pétrole calciné et de brai de houille pressé et cuit à environ 1100°C sous atmosphère réductrice. Les cathodes en carbone sont généralement constituées d'un assemblage de blocs à base d'antracite et de graphite. Les joints entre les blocs sont faits avec de la pâte à brasquer à base d'antracite, de coke et de goudron de houille.

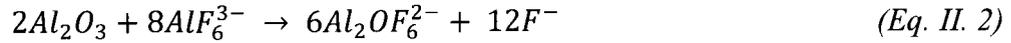


*Figure II. 1. Schéma d'une cellule d'électrolyse utilisée lors du procédé Hall-Héroult.*

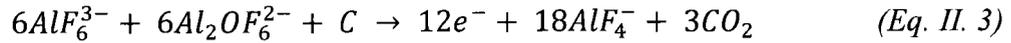
Bien que la technologie actuelle des cuves d'électrolyse ait largement évolué depuis sa création, le principe du procédé d'électrolyse de l'aluminium n'a quant à lui pas changé. C'est un procédé électrochimique qui permet la réduction de  $Al_2O_3$  en  $Al^0$  par application d'un fort courant entre les deux électrodes en carbone. Ainsi, l'aluminium liquide se dépose au niveau de la cathode alors que l'oxygène réagit avec l'anode en carbone pour produire du  $CO_2$ . La réaction globale simplifiée du procédé d'électrolyse de l'aluminium s'écrit :



Les phénomènes observés pendant l'électrolyse sont cependant plus complexes que ne le laisse apparaître cette réaction globale simplifiée. Dans un premier temps, l'alumine est dissoute (Eq. II.2) dans le bain de cryolithe composé d'un mélange de fluorure de sodium (NaF) et de fluorure d'aluminium ( $AlF_3$ ) pour former des oxyfluorures d'aluminium de type  $Al_xO_yF_z^{(3x-2y-z)}$ .



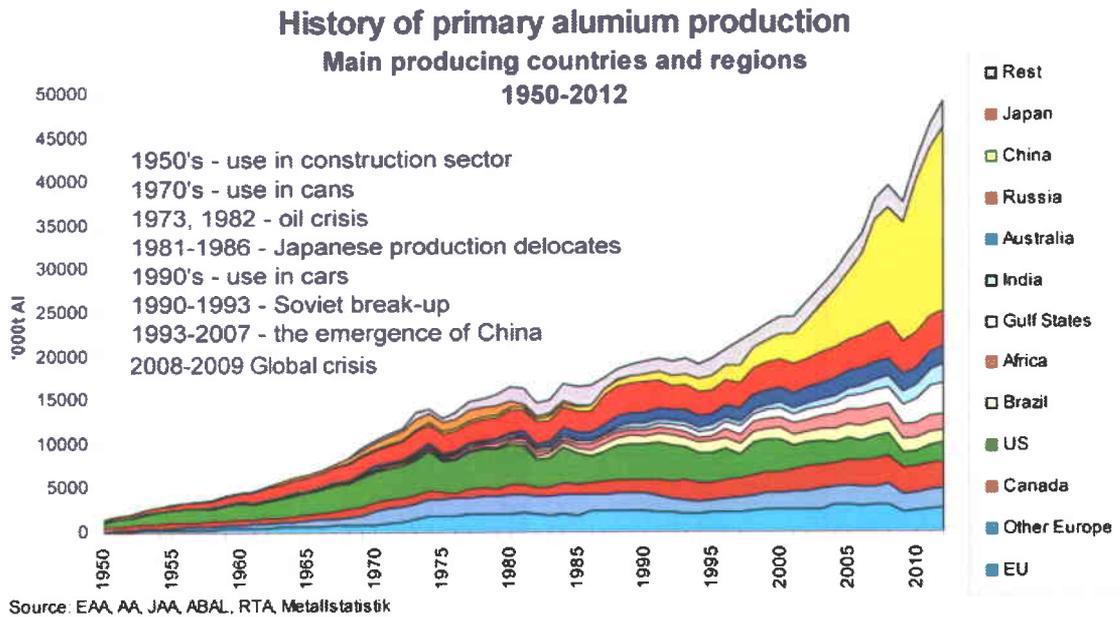
Lorsque le courant circule entre les deux électrodes, différentes réactions sont observées à l'anode et à la cathode. À l'interface anode/bain, les oxyfluorures d'aluminium réagissent avec le carbone de l'anode pour former du dioxyde de carbone ainsi que des ions  $AlF_4^-$  selon la réaction :



Au niveau de la cathode, les ions  $AlF_4^-$  sont réduits pour former de l'aluminium liquide qui se dépose sur la cathode comme décrit par la réaction:



Ce procédé représente aujourd'hui le seul procédé utilisé pour la production d'aluminium à l'échelle industrielle. Cette technique possède l'avantage non négligeable de produire un aluminium avec une pureté très élevée. De plus, les efforts consacrés depuis plus de 100 ans à l'amélioration des caractéristiques technologiques des cellules électrochimiques permettent aujourd'hui une production à un coût relativement faible. En effet, les nombreux travaux menés aussi bien sur la conception des cellules que sur le contrôle du procédé ont permis de réduire la quantité d'énergie nécessaire à la production d'un kilogramme d'aluminium d'environ 40 kWh. Cette diminution représente un accroissement de l'efficacité énergétique d'environ 75 %. Aujourd'hui, les meilleures alumineries consomment 13-14 kWh/kg d'aluminium.



*Figure II. 2. Évolution de la production d'aluminium primaire entre 1950 et 2012 [1]*

La production annuelle mondiale d'aluminium est en constante augmentation et a atteint en 2010 un total d'environ 41 millions de tonnes [1] (**Figure II. 2**). Selon les estimations de l'Association de l'Aluminium du Canada [2], la production mondiale d'aluminium devrait atteindre près de 80 millions de tonnes en 2030. Le Canada est actuellement le troisième pays producteur d'aluminium (derrière la Chine et la Russie) avec près de 3 millions de tonnes en 2010. 95 % de l'aluminium canadien sont produits au Québec par Rio Tinto Alcan, Alcoa Canada et Aluminerie Alouette dont les capacités de production sont respectivement de 1.2, 1.0 et 0.6 Mt/an.

Malgré les efforts des industries de l'aluminium primaire pour réduire leurs émissions de gaz à effet de serre (GES), la quantité de CO<sub>2</sub> rejeté dans l'air est considérable car elle provient non seulement du procédé d'électrolyse, mais également de la fabrication des anodes en carbone et dans certains cas de la production d'électricité. De plus, d'autres GES issues directement du procédé d'électrolyse sont susceptibles de se former. C'est notamment le cas des tétrafluorures de carbone (CF<sub>4</sub>) et hexafluorures de carbone (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) qui se dégagent lorsque la concentration en alumine dissoute dans le bain est trop faible. Ce phénomène appelé "effet d'anode" a des conséquences très néfastes aussi bien sur le procédé (consommation électrique

importante) que sur l'environnement et la santé des travailleurs. C'est donc, pour les installations canadiennes, plus de 2.5 tonnes d'équivalent CO<sub>2</sub> qui sont rejetées pour produire une tonne d'aluminium. Ainsi, la production d'aluminium primaire est actuellement le principal procédé industriel responsable des émissions de GES au Québec avec 58,7 % (5,9 Mt éq. CO<sub>2</sub>) des émissions de ce secteur en 2009. Les émissions GES étant de plus en plus réglementées (en particulier avec la mise en place en 2013 de la Bourse du carbone dont le règlement vient d'être adopté par le gouvernement québécois), les industriels de l'aluminium se voient forcés de trouver de nouvelles solutions pour produire de l'aluminium plus *proprement*.

## II. Les anodes inertes

---

### II.1. Généralités

Les anodes inertes ne peuvent pas être qualifiées de découvertes récentes. Cette idée fut en effet suggérée en premier par l'un des inventeurs du procédé de fabrication de l'aluminium, Charles Martin Hall. L'utilisation d'une telle anode dans le procédé Hall-Héroult permettrait de former de l'aluminium et du dioxygène selon la réaction suivante :



Ainsi, la différence majeure qui existe entre une cellule traditionnelle Hall-Héroult basée sur des anodes en carbone et une technologie de type anode inerte est la réaction à l'anode. La réaction anodique, au lieu de produire du CO<sub>2</sub> conduit à la formation de dioxygène.

Par définition, la surface électro-active d'une anode inerte est non consommable en milieu cryolithique et doit pouvoir résider un temps long (plusieurs mois) dans la cellule d'électrolyse comparativement à une anode en carbone qui doit être remplacée tous les 25 jours. Idéalement, une anode inerte ne réagit ni avec l'oxygène dégagé, ni avec le bain. Cependant, l'obtention d'un tel type d'anode est utopique étant donné les conditions hautement agressives du milieu réactionnel. En effet, tous les oxydes

présentent une solubilité non nulle dans la cryolithe. Pour cette raison, aucun matériau ne pourra être totalement inerte dans ce type de milieu hautement agressif et les recherches se focalisent donc sur des matériaux qui possèdent une faible vitesse de dissolution. Un autre point important est que la surface de l'anode inerte ne pourra être qu'un oxyde, étant donné la forte pression partielle d'oxygène (1 atm) au niveau de l'anode. Cet oxyde doit donc être semi-conducteur ou être assez mince pour laisser passer le courant sans trop de perte ohmique. Depuis plus d'un siècle de recherche, de nombreux matériaux ont été étudiés. Ces matériaux sont classés en trois familles: les métaux, les céramiques et les cermets (composite céramique-métal), dont les avantages et inconvénients de chacun seront détaillés plus loin. Comme il a été remarqué précédemment, le remplacement des anodes de carbone par des anodes inertes a été pensé depuis la conception du procédé de fabrication de l'aluminium. L'américain Charles Martin Hall mentionne, dès la mise au point de son procédé, la possibilité d'utiliser des anodes en cuivre. Cependant, il abandonne son idée, sans doute par manque de connaissance sur les alliages modernes ainsi que sur les nouveaux électrolytes à basse température. Depuis lors, les activités de recherche visant à trouver un matériau pour anode inerte n'ont jamais cessé. Aujourd'hui, malgré d'intensives recherches, aucune anode inerte n'a encore été mise en place à l'échelle industrielle. Pourtant, l'implantation d'anodes inertes dans le procédé Hall-Héroult semble la seule solution pour permettre de réduire efficacement les rejets de gaz à effet de serre. Dans ce sens, la feuille de route de l'industrie américaine de l'aluminium publiée en 2003 [3] a placé en haute priorité le développement de cellules d'électrolyse utilisant des anodes inertes et des cathodes mouillables. Cette initiative montre la détermination des industries à améliorer le procédé. Il est cependant évident que l'intérêt porté aux anodes inertes par l'industrie de l'aluminium n'est pas uniquement motivé par l'environnement. Dans ce sens, de nombreux bénéfices technologiques peuvent découler de l'implantation de celles-ci. En particulier, la durée de vie importante des anodes inertes (plusieurs mois) pourrait grandement simplifier le procédé et diminuer ses coûts. Bien sûr, de nombreux paramètres sont à prendre en considération et les différents aspects liés au remplacement des anodes traditionnelles en carbone par des anodes inertes vont être détaillés ci-après.

## II.2. Impacts liés à l'implantation des anodes inertes

### II.2.1. Aspects environnementaux

L'impact environnemental lié à l'implantation des anodes inertes va être important car les émissions de gaz produites par l'industrie de l'aluminium vont changer drastiquement. Ainsi, les cellules équipées d'anodes inertes ne vont plus émettre de CO<sub>2</sub> et de CO. De même, toutes les émissions de CF<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> seront supprimées ainsi que le SO<sub>2</sub> relié à la présence de soufre dans les cokes. Une étude théorique de Kvande et al. [4] a permis d'estimer la quantité de CO<sub>2</sub> totale émise par des cellules équipées d'anodes traditionnelles ainsi que d'anodes inertes alimentées par différentes sources d'énergie électrique. Le **Tableau II. 1.a** décrit les émissions de gaz, en équivalent CO<sub>2</sub>, dégagées par les cellules d'électrolyse utilisant des anodes en carbone. On observe que la grande majorité du CO<sub>2</sub> provient de la production d'électricité. Les émissions actuelles moyennes mondiales sont estimées à 10.5 T/T<sub>Al</sub>. Les émissions de CO<sub>2</sub> calculées pour les cellules d'électrolyse équipées d'anodes inertes sont décrites dans le **Tableau II. 1.b**. Le principal effet bénéfique proviendrait de la suppression des rejets de CO<sub>2</sub> issus de l'électrolyse et des émissions de CF<sub>4</sub>. Ainsi, la diminution des émissions de CO<sub>2</sub> est estimée à 3.5 T/T<sub>Al</sub>. Finalement, on observe que si tous les sites de production d'aluminium utilisaient des anodes inertes et que l'énergie provenait de sources hydro-électriques ou nucléaires, les émissions totales de CO<sub>2</sub> serait de seulement 2.1 T/T<sub>Al</sub>. Il est important de noter que l'hydro-électricité et le nucléaire représentent actuellement des sources d'énergie très utilisées pour la production d'aluminium puisqu'elles comptent pour 59 %. Ensuite, la combustion de charbon représente 31 % et finalement le gaz naturel est utilisé à 9 %. Au Québec, l'aluminium est produit exclusivement à partir d'hydro-électricité.

a) Émissions spécifiques en équivalent CO<sub>2</sub> pour divers secteurs de production d'aluminium et sources d'énergie électrique pour la production actuelle équipé d'anodes en carbone.

Émissions de CO <sub>2</sub> pour différents secteurs de production et sources d'énergie électrique	Énergie Hydro-électrique et Nucléaire	Énergie par combustion de gaz naturel	Énergie par combustion de charbon	Moyenne pondérée mondiale
CO <sub>2</sub> émit par la production d'alumine	2.0	2.0	2.0	2.0
CO <sub>2</sub> émit par la fabrication d'anodes précuites	0.2	0.2	0.2	0.2
CO <sub>2</sub> émit par les cellules d'électrolyse	1.5	1.5	1.5	1.5
CO <sub>2</sub> équivalent aux émissions de CF <sub>4</sub>	2.0	2.0	2.0	2.0
CO <sub>2</sub> émit pour la production d'électricité	0	6.0	13.5	4.8
<b>Émissions Totale (tonne CO<sub>2</sub> /tonne Al)</b>	<b>5.7</b>	<b>11.7</b>	<b>19.2</b>	<b>10.5</b>

b) Émissions spécifiques en équivalent CO<sub>2</sub> pour divers secteurs de production d'aluminium et sources d'énergie électrique pour la production d'aluminium avec des anodes inertes.

Émissions de CO <sub>2</sub> pour différents secteurs de production et sources d'énergie électrique	Énergie Hydro-électrique et Nucléaire	Énergie par combustion de gaz naturel	Énergie par combustion de charbon	Moyenne pondérée mondiale
CO <sub>2</sub> émit par la production d'alumine	2.0	2.0	2.0	2.0
CO <sub>2</sub> émit par la fabrication d'anodes inertes	0.1	0.1	0.1	0.1
CO <sub>2</sub> émit par les cellules d'électrolyse	0	0	0	0
CO <sub>2</sub> équivalent aux émissions de CF <sub>4</sub>	0	0	0	0
CO <sub>2</sub> émit pour la production d'électricité	0	6.0	13.5	4.8
<b>Émissions Totale (tonne CO<sub>2</sub> /tonne Al)</b>	<b>2.1</b>	<b>8.1</b>	<b>15.6</b>	<b>6.9</b>

**Tableau II. 1.** Description des émissions en équivalent CO<sub>2</sub> pour les divers secteurs de production d'aluminium en fonction de la méthode de production d'énergie électrique pour des cellules équipées a) d'anodes de carbone et b) d'anodes inertes [4].

### II.2.2. Aspect énergétique.

Malgré les nombreux avantages environnementaux que les anodes inertes pourraient représenter pour l'industrie de l'aluminium, l'aspect énergétique, propre aux cellules d'électrolyse, semble représenter le point faible de cette technologie. En effet, le potentiel de décomposition de l'alumine avec une anode inerte est plus élevé (~ -2,2 V) que dans le cas d'une anode en carbone (~ -1,2 V). Cette différence de 1 V sur le potentiel de cellule représente pour une installation industrielle une augmentation de la consommation électrique énorme. On notera cependant que le potentiel de cellule comprend différentes contributions qui viennent s'ajouter au potentiel de décomposition de l'alumine. Ces contributions font intervenir les surtensions anodique et cathodique ainsi que les nombreuses résistances de l'électrolyte, des bulles de gaz, de l'anode, de la cathode et des connexions externes. La répartition des résistances qui contribuent à l'augmentation du potentiel dans le cas d'anodes en carbone ainsi que pour des anodes inertes est décrite sur la **Figure II. 3**. Ce diagramme permet de constater que le potentiel

d'une cellule équipée d'anodes inertes peut égaler celui d'une cellule traditionnelle en ajustant certains paramètres opérationnels, en particulier la distance anode-cathode.

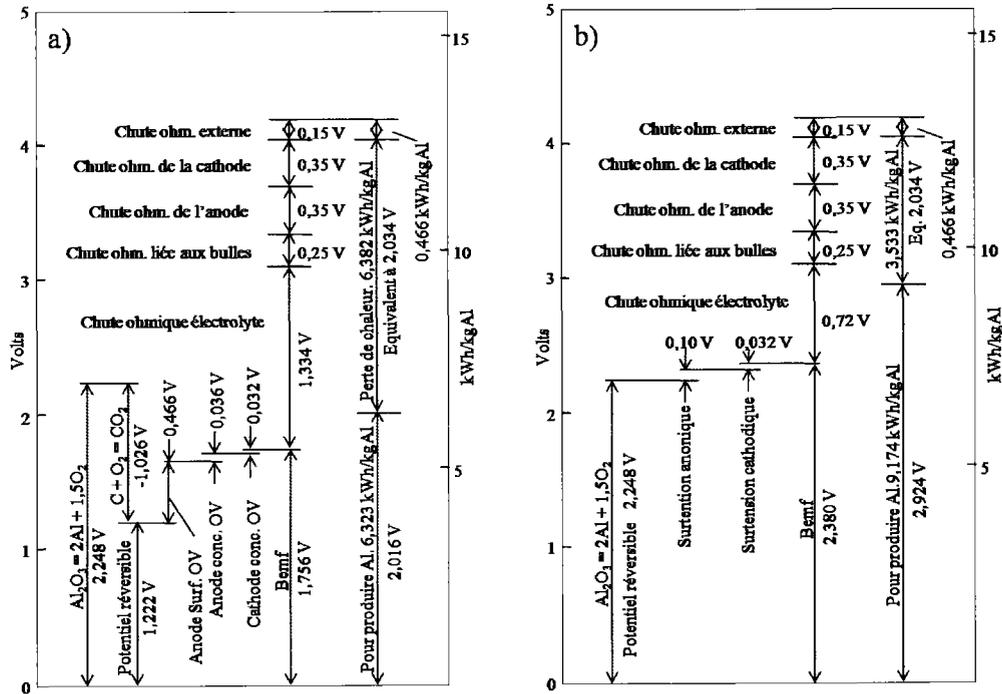


Figure II. 3. Schéma illustrant les différentes composantes du potentiel ainsi que l'énergie fournie pour une cellule de type Hall-Héroult à 960°C fonctionnant avec une efficacité de courant de 95% pour a) des anodes traditionnelles en carbones et b) des anodes inertes. [4]

La réaction d'oxydation de l'anode de carbone (Eq. II.6) donne une force électromotrice réversible de 1 V à 960°C qui représente la différence de polarisation entre une anode en carbone et une inerte.



Cependant, cette réaction est associée à une forte surtension anodique d'environ 0.6-0.8 V [5]. Pour des anodes inertes, cette surtension anodique est plus faible et dépend de la nature du matériau qui la compose, de la nature du bain électrolytique ainsi que de la température. Les mesures expérimentales conduites pour différents types d'anodes inertes [6-9] ont mis en évidence que la surtension de dégagement de l'oxygène varie autour de 0,1 V. Malgré plusieurs écarts entre certaines études, toutes ont démontré que dans le cas d'anodes inertes, la surtension était bien plus faible que dans le cas des

anodes en carbone. Cependant, ce gain ne permet toujours pas de compenser totalement la dépolarisation due à la réaction de l'oxygène avec le carbone de 1V.

Outre l'aspect thermodynamique, la différence majeure entre le dégagement de CO<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> est la taille des bulles. Cassayre et al. [10, 11] se sont intéressés à l'écoulement des bulles de gaz à la surface d'anodes inertes. Ainsi, les bulles d'oxygène qui se forment à la surface d'une anode inerte sont plus petites (0,1 mm) que celles de CO<sub>2</sub> qui présentent un diamètre 10 à 30 fois plus gros. Ce phénomène a deux conséquences sur le système. Premièrement, la présence de bulles de gaz induit une résistance à l'interface anode/électrolyte. Une conception particulière des anodes pourrait améliorer l'écoulement du gaz pour limiter la rétention et la croissance des bulles à la surface et ainsi réduire la contribution au voltage liée aux bulles d'oxygène. De plus, la présence de petites bulles présente l'avantage de pouvoir réduire la distance entre l'anode et la cathode (DAC), ce qui a pour effet de réduire les pertes dues à la résistance du bain. L'étude de Jarrett [12] sur l'influence de la distance anode-cathode (DAC) sur les performances des cellules d'électrolyse montre que la consommation des cellules pourra être réduite de 23-32 % avec respectivement une DAC de 1.91-0.64 cm. Bien qu'il apparaisse que la chute ohmique liée à la résistance électrique du bain électrolytique peut être diminuée en réduisant la distance entre les électrodes, il ne faut pas oublier que dans le procédé actuel, cette résistance est convertie en chaleur qui sert à maintenir le bain à sa température d'opération. Ainsi, dans le cas d'une très faible DAC, le procédé va fournir moins de chaleur ce qui implique que soit les cuves d'électrolyse devront être mieux isolées thermiquement, soit la température d'opération devra être réduite. L'amélioration de l'isolation thermique des cuves représente un challenge technologique qui a ses propres limitations. Kvande et Haupin [4] ont étudié plusieurs modèles théoriques de cellules et ont montré que pour un potentiel de cellule identique (DAC réduite de 35 %) la cuve doit être tellement isolée qu'aucune croûte protectrice ne peut se former. La diminution de la température dans une cellule traditionnelle pose également problème puisque la conductivité électrique ainsi que la solubilité de l'alumine sont directement proportionnelles à la température. À ce titre, de nombreux efforts ont été faits au cours des dernières années afin de trouver de nouveaux électrolytes permettant d'opérer à plus

basse température. C'est notamment le cas de la cryolithe de potassium que nous allons décrire de manière détaillée plus loin dans ce chapitre.

### ***II.2.3. Aspects industriels et technologiques***

D'après la feuille de route publiée en 1998 par le département américain de l'énergie [13], le remplacement des anodes en carbone par des anodes inertes, de concert avec des cathodes mouillables, permettrait de grands bénéfices sur plusieurs plans tels que :

- Les coûts de production
- Le contrôle du procédé
- Santé et sécurité des travailleurs

Le plus gros bénéfice proviendrait de la suppression des zones de fabrication des anodes en carbone ce qui aura pour conséquence d'augmenter l'espace utile et de diminuer les coûts d'infrastructure. De plus, la durée de vie largement supérieure des anodes inertes diminuerait la fréquence de changement des anodes. Toutes les tâches ouvrières liées aux anodes de carbone, c'est-à-dire de la fabrication jusqu'au changement d'anodes, pourront ainsi être supprimées. Certains autres aspects économiques ont été étudiés par Keniry [14].

L'élimination des anodes en carbone aura également une influence directe sur le contrôle des usines de production d'aluminium. Par exemple, les nouvelles anodes, de par leur interface plane et stable, permettra un meilleur contrôle de la distance anode-cathode.

Le plus grand bénéfice attendu par l'implantation des anodes inertes dans le procédé Hall-Héroult sera la suppression des émissions de CO<sub>2</sub> et de CF<sub>4</sub>. Le remplacement des anodes en carbone par des anodes inertes aura donc un bénéfice direct non seulement sur l'environnement, mais également sur la santé et la sécurité des travailleurs.

### II.3. Les critères de sélection

Afin que des bénéfices technologiques et surtout économiques puissent être tirés de l'implantation des anodes inertes dans les procédés industriels, les matériaux d'anodes inertes vont devoir respecter plusieurs critères de sélection [13, 15]. Ces critères décrivent les performances qu'une anode inerte doit atteindre afin que son utilisation à l'échelle industrielle puisse être envisagée. Bien que les aspects technologiques représentent la grande majorité des restrictions imposées, le premier critère sera essentiellement économique. En effet, la quantité d'anodes étant relativement importante, le matériau constituant l'anode ainsi que les coûts liés à sa production se doivent d'être acceptables. Outre le côté économique, de nombreux critères de performance doivent être atteints pour que les anodes inertes puissent remplacer les anodes en carbone. Ces critères ont été énoncés par le département d'État à l'énergie américain en 1998 [13] :

✓ La vitesse d'érosion :

Les matériaux d'anodes inertes doivent présenter une vitesse d'érosion faible. Ce facteur représente un point important, car une faible érosion du matériau d'anode permettra de réduire la fréquence de changement des anodes. La vitesse de corrosion aura également un impact direct sur la pureté de l'aluminium produit. Comme la quasi-totalité des éléments est soluble dans la cryolithe fondue, les impuretés contenues dans le bain se retrouveront dans le métal. Ainsi, la vitesse d'érosion de l'anode doit être inférieure à 10 mm/an pour une densité de courant de  $0,8\text{A}/\text{cm}^2$ .

✓ La surtension liée au dégagement de l'oxygène :

La consommation d'énergie des cellules d'électrolyse, surtout dans le cas où l'électricité provient de la combustion de charbon ou de gaz naturel, ne doit pas être plus élevée que dans le cas des cellules traditionnelles. Ainsi, la surtension liée au dégagement de l'oxygène, qui doit être ajoutée au 2,2 V du potentiel de décomposition de l'alumine, doit être aussi faible que possible. Pour cette raison, ce critère a été fixé à une valeur inférieure à  $0,5\text{V}$  à  $0,8\text{A}/\text{cm}^2$ .

✓ La conductivité électrique :

Avant toute chose, les matériaux d'anodes inertes doivent pouvoir conduire le courant. De plus, la connexion avec les barres de contact anodique ne doit pas poser de problèmes d'interface. Ainsi, la conductivité électrique des futures anodes doit être au moins égale à celle des anodes de carbone (200-500 S/cm à 1000°C). Augmenter la conductivité électrique des anodes permettrait de réduire la chute ohmique anodique, qui est actuellement de l'ordre de 0,25 à 0,45 V. Bien sûr, les matériaux doivent présenter une conductivité électrique stable durant toute la durée de vie de l'électrode.

✓ Les propriétés mécaniques:

Les anodes inertes doivent démontrer des caractéristiques mécaniques suffisantes pour qu'elles puissent maintenir leur intégrité structurale dans les conditions standards d'électrolyse. Elles doivent ainsi être capables de supporter les chocs thermiques pour des écarts de température compris entre la température ambiante et la température du bain. En opération à haute température, les anodes doivent pouvoir soutenir leur propre poids sans se déformer. Finalement, les anodes doivent pouvoir résister aux vibrations provenant des travaux de maintenance des cellules (perçage de la croûte).

✓ La stabilité à l'oxydation à haute température :

L'oxygène dégagé lors de la réduction de l'alumine en aluminium va venir oxyder la surface de l'anode. La stabilité électrochimique de l'anode va ainsi dépendre de la stabilité de cette surface. Il est donc important que la couche d'oxyde soit stable dans les conditions d'électrolyse. Un certain équilibre doit exister entre la vitesse d'oxydation et la vitesse d'érosion de la surface de l'anode. Si la vitesse d'oxydation est plus rapide que la vitesse d'érosion, la résistance électrique va augmenter si l'oxyde est faiblement conducteur. En revanche, si la vitesse de dissolution est plus grande que la vitesse de croissance de l'oxyde, l'anode ne sera pas protégée. De plus, la surface de l'électrode ne doit pas subir de délamination qui pourrait engendrer la chute de morceaux d'anode dans le bain.

✓ La pureté de l'aluminium produit :

La qualité de l'aluminium produit va fortement dépendre de certains points cités précédemment (vitesse de corrosion, propriétés mécaniques, stabilité à l'oxydation) mais également de la composition chimique du matériau d'anode. La pureté de l'aluminium est un point très important et elle devra être égale ou supérieure à celle obtenue avec les anodes actuelles en carbone.

Ces critères de sélections représentent donc les performances minimales qu'une anode inerte doit atteindre pour pouvoir un jour remplacer les anodes traditionnelles de carbone. Il est important de noter que tous les critères qui viennent d'être énoncés sont des critères essentiels et qu'une anode inerte se doit de respecter chacun d'entre eux.

## **II.4. Les familles de matériaux d'anodes inertes**

À ce jour et malgré la quantité importante d'études réalisées sur le sujet, aucun matériau n'a pleinement répondu à tous les critères de sélection qui viennent d'être décrits. Les matériaux qui ont été étudiés peuvent être classés en trois familles distinctes: les céramiques, les cermets et les métaux. Ces trois familles présentent certains avantages et inconvénients qui leur sont propres.

### ***II.4.1. Les anodes céramiques.***

Les matériaux céramiques englobent plusieurs groupes de composés comme les nitrures, les carbures, les borures et les oxydes. Les trois premiers groupes présentent une forte instabilité en présence d'oxygène et se trouvent facilement oxydés dans les conditions standards d'électrolyse, pouvant provoquer la perte de leur propriété conductrice [16]. Pour ces raisons, la plupart des recherches se sont focalisées sur les céramiques de type oxyde métallique qui présentent l'avantage non négligeable d'être très stables en milieu oxydant à haute température. À cela se rajoute une température de fusion élevée ainsi qu'une stabilité électrochimique sur une large gamme de potentiel. Il est donc facile de comprendre pourquoi les matériaux céramiques ont reçu un si grand intérêt. Malheureusement, la majorité des oxydes présentent une conductivité électrique trop faible pour une utilisation en tant qu'anode inerte, induisant une forte augmentation

de la consommation électrique. De plus, les céramiques oxydes présentent des propriétés mécaniques et thermomécaniques trop médiocres pour survivre aux différentes conditions d'opération des cellules d'électrolyse. D'autres aspects plus technologiques, comme les connexions avec les contacts anodiques ou encore la manière de les synthétiser à l'échelle industrielle, représentent des freins à la viabilité des anodes de type céramique.

Les anodes à base d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) ont beaucoup été étudiées à la fois parce qu'elles présentent des propriétés semi-conductrices qui peuvent être améliorées grâce à l'ajout de dopants, mais également parce qu'elles ont une solubilité relativement faible dans la cryolithe. Ainsi, la compagnie *Swiss Aluminium* a déposé plusieurs brevets [17, 18] sur des compositions d'anodes à base de  $\text{SnO}_2$ . Ces travaux ont montré qu'un matériau de composition  $\text{SnO}_2$ -2% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -2% $\text{CuO}$  présente une résistivité électrique plus faible que l'oxyde d'étain pur et comparable aux anodes en carbone. Malheureusement, l'aluminium produit avec ce type d'anode souffre de pollution élevée en étain qui est à la fois difficile à enlever et très néfaste pour les propriétés de l'aluminium produit. Différentes études [19, 20] menées sur la corrosion des anodes à base de  $\text{SnO}_2$  ont conduites à des vitesses d'érosion trois fois supérieures aux critères de performances requis.

Plus récemment, certaines recherches ont porté sur les oxydes mixtes de matériaux de transition de type spinelle comme les ferrites de nickel ou de cobalt. Ces matériaux présentent une conductivité relativement bonne et une faible solubilité. Quelques brevet ont été déposés sur ce type d'anode [21, 22].

#### ***II.4.2. Les cermets.***

Cette famille de matériaux est composée d'une phase métallique dispersée dans une matrice céramique, typiquement dans une proportion massique 20:80. Cette idée est basée sur la conjonction des propriétés des deux familles de matériaux qui composent le cermet. D'un côté, la matrice céramique va conférer une bonne stabilité chimique alors que les particules dispersées de phases métalliques vont permettre d'améliorer la conductivité électrique ainsi que les propriétés mécaniques. Le sujet a été largement

dominé par Alcoa [23-32] au cours des 20 dernières années. Ces travaux ont conduit au développement d'un cermet qui consiste en une matrice céramique composée de ferrite de nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) et d'oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ) avec des inclusions de métaux tels que du cuivre, du nickel et de l'argent.

Pour la majorité des cermets à base de ferrite de nickel, la phase céramique ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$ ) est synthétisée depuis un mélange de poudres de  $\text{NiO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  broyé puis chauffé. La phase métallique est ensuite ajoutée et les électrodes sont mises en forme par pressage des poudres et frittage. De nombreuses compositions de cermets ont été testées. Alcoa a montré que les meilleurs résultats sont obtenus avec une électrode contenant 17 % pds. de ( $\text{Cu}_{70}\text{Ag}_{30}$ ) et 83 % pds. de ( $\text{NiO}_{51,7}(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{48,3}$ ). Bien que de nombreuses études à l'échelle du laboratoire aient permis de démontrer le grand potentiel de ces matériaux, les essais à l'échelle pilote se sont montrés très décevants. En particulier, de tels matériaux ont été incapables de produire un aluminium de pureté répondant aux standards de l'industrie et ont majoritairement souffert de fissurations dues aux chocs thermiques.

Olsen et Thonstad [33, 34] ont eux aussi étudié des cermets à base de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  présentant différentes concentrations en  $\text{NiO}$  et ont trouvé des vitesses élevées d'érosion, comprises entre 1,2 et 2 cm/an, ainsi qu'une forte concentration en impuretés dans l'aluminium produit. Pourtant, de nombreuses études sont encore conduites afin d'améliorer les propriétés des cermets. La grande partie de ces études se concentre sur des additions dans la phase céramique  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , avec des oxydes tels que  $\text{MnO}_2$  [35, 36],  $\text{ZnO}$  [31],  $\text{BaO}$  [37],  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  [38] ou encore du  $\text{V}_2\text{O}_5$  [39, 40]. D'autres cermets de nature très variée ont également été étudiés, comme par exemple des cermets à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant du Fe et du Ni [41-43]. Ces matériaux ont montré des résultats très décevants avec une pureté de l'aluminium faible (97-98 %) et des vitesses d'érosions élevées (1,8 – 2,4 cm/an). D'autres matériaux tels que des Al-Ti-O-X [44] ou encore des  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  [45] ont été étudiés sans pour autant présenter de résultats concluants.

### ***II.4.3. Les anodes métalliques.***

Les métaux représentent la première famille de matériau envisagée comme anodes inertes pour la production d'aluminium. En effet, Charles Martin Hall, co-créateur du procédé Hall-Héroult, a lui-même tenté d'utiliser une anode de cuivre dans sa cellule d'électrolyse [46]. Même si toutes ses tentatives ont échoué et que cette approche a été abandonnée pendant un certain temps, cette initiative avait un intérêt certain. En effet, les alliages métalliques présentent de nombreuses propriétés avantageuses qui peuvent être mises à profit dans ce type d'application. En premier lieu, leur conductivité électrique très élevée va permettre de compenser plus facilement le potentiel de décomposition de l'alumine plus élevé pour les anodes inertes. De plus, ils possèdent des caractéristiques mécaniques et thermomécaniques (résistance aux chocs thermiques) adéquates. Avec toutes ces propriétés combinées ainsi que leur facilité de mise en forme et leur côté pratique pour la connexion électrique, les métaux représentent un matériau de choix. Cependant, ils présentent une certaine instabilité lors du dégagement d'oxygène. En effet, la totalité des métaux, excepté les métaux nobles dont le prix élevé les exclut des matériaux potentiels, s'oxyde en présence d'oxygène. La nature et la morphologie des couches d'oxydes qui se forment à la surface vont fortement dépendre de la composition du métal ou de l'alliage. La stabilité chimique et électrochimique des anodes métalliques va donc être conférée, non par le métal, mais par la couche d'oxyde externe en contact avec l'électrolyte. En plus de la nature de l'oxyde qui compose la surface, l'épaisseur de cette couche et plus particulièrement la cinétique de croissance de la couche va être de la plus haute importance. En effet, si le film d'oxydes croît trop rapidement par rapport à sa vitesse de dissolution, la résistance électrique de l'électrode augmentera au cours de l'électrolyse, alors que si elle est trop lente, l'alliage ne sera pas protégé.

Au cours de la dernière décennie, de nombreux métaux et alliages ont été étudiés. Étant données les faibles propriétés mécaniques et chimiques des métaux purs tels que le cuivre, le nickel ou le chrome, les études se sont vite focalisées sur les alliages. Plusieurs anodes à base d'acier [47] ont montré des taux de contamination faibles. Cependant ces travaux ne sont basés que sur des électrolyses de courtes durées. D'autres travaux [48,

49] menés sur les aciers ont montré que des couches d'oxydes très épaisses avec des traces de délamination se formaient à la surface de l'alliage conduisant à une forte augmentation de la chute ohmique.

De nombreux alliages à base de nickel comme Ni-Cu [50], Ni-Fe [51] et Ni-Al [52] ont également été testés. Un grand nombre d'études a montré qu'afin que de telles électrodes présentent un bon comportement, la surface doit être protégée. La société Moltech a proposé plusieurs solutions comme déposer un film de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sur des alliages Ni-Fe dont la surface doit être poreuse et préalablement enrichie en nickel [51], ou encore en déposant sur l'anode une suspension colloïdale contenant des oxydes parmi l'Al, Ce, Li, Mg, Si, Th, Y, Zr, Sn, Zn, et des chromites ou différents types de ferrites. La couche appliquée est ensuite solidifiée par traitement thermique pour former un revêtement adhérent, protecteur contenant essentiellement de l'oxyde [53]. D'un autre côté, la société ELTECH a proposé de protéger l'anode avec un dépôt d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) obtenu par électro-déposition in-situ. Tous ces procédés sont cependant difficiles à mettre en œuvre, et souvent les dépôts obtenus ne présentent pas les caractéristiques souhaitées, plus particulièrement en termes de stabilité à long-terme.

D'un autre côté, certaines familles d'alliages semblent présenter des comportements protecteurs très prometteurs. Selon Hyrn [54, 55] les cupro-aluminiums démontrent une grande stabilité en électrolyse et un caractère hautement protecteur attribué à la formation d'une couche d'alumine. Beck [56, 57] a étudié des alliages de type Cu-Ni-Fe et a démontré que pour une gamme de composition bien déterminée et dans certaines conditions d'opération, ses alliages permettent de produire un aluminium présentant une bonne pureté et avec une efficacité énergétique supérieure aux cellules traditionnelles.

Par ailleurs, il apparait que la température d'utilisation des anodes inertes est un facteur très important, plus particulièrement pour les anodes de type métallique. En effet, la vitesse de corrosion augmentant avec la température, il est souhaitable, si l'on veut limiter la corrosion de l'anode, de réduire la température de fonctionnement des cellules d'électrolyse actuellement comprise entre 950 et 1000°C. Cependant, pour les céramiques de types oxydes, leur conductivité électrique va chuter avec la diminution de

la température. Dans le cas des métaux, cette diminution du comportement conducteur des oxydes de surface peut être compensée par la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxydes. La diminution de la température d'électrolyse permettrait donc de ralentir la cinétique de corrosion des anodes métalliques sans pour autant réduire leur conductivité électrique.

### **III. Les électrolytes à basses températures.**

---

L'électrolyte utilisé actuellement dans toutes les installations de production d'aluminium est un électrolyte de type cryolithe de sodium fondue dans laquelle l'alumine est dissoute. Bien que sa composition ait changé depuis le début du procédé (augmentation du ratio cryolithique (CR, cryolithic ratio) et ajout d'additifs), il reste majoritairement constitué d'un mélange de NaF-AlF<sub>3</sub>. Par définition, le CR, qui rend compte de l'acidité du mélange, correspond au rapport molaire NaF/AlF<sub>3</sub>. Actuellement, les alumineries utilisent une cryolithe de sodium avec un CR = 2,30 – 2,12 (soit ~30 % mol. AlF<sub>3</sub>).

Comme il a été expliqué précédemment, la diminution de la température d'opération va avoir un impact bénéfique sur la résistance à la corrosion des anodes inertes quel que soit le type de matériau. De plus nous avons montré que si la conductivité électrique des anodes était améliorée, le système dégagera moins de chaleur (par effet joule) et par conséquent la température de l'électrolyte sera réduite. Dans ce sens, il apparaît que la transition vers les anodes inertes soit plus facile si la température d'opération est abaissée. Si l'on considère un électrolyte industriel de type NaF-AlF<sub>3</sub> (**Figure II. 4**), il est théoriquement possible d'opérer à plus basse température à condition d'utiliser un CR plus petit (concentration en AlF<sub>3</sub> plus élevé). Cependant, la diminution de la température de concert avec un CR plus faible aura une forte incidence sur les propriétés de l'électrolyte.

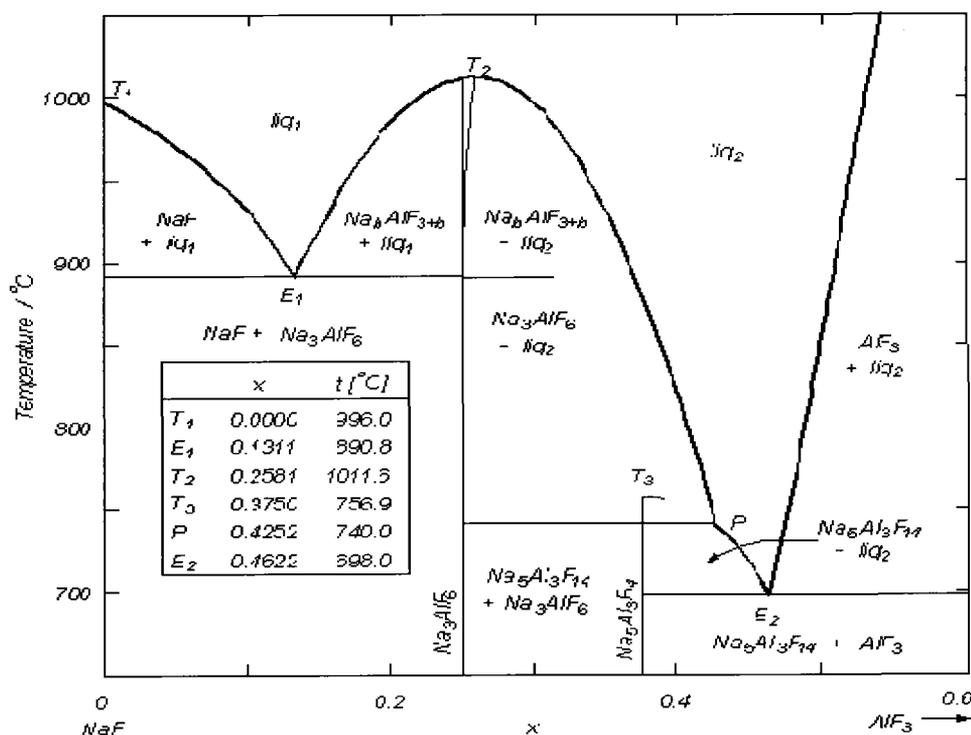
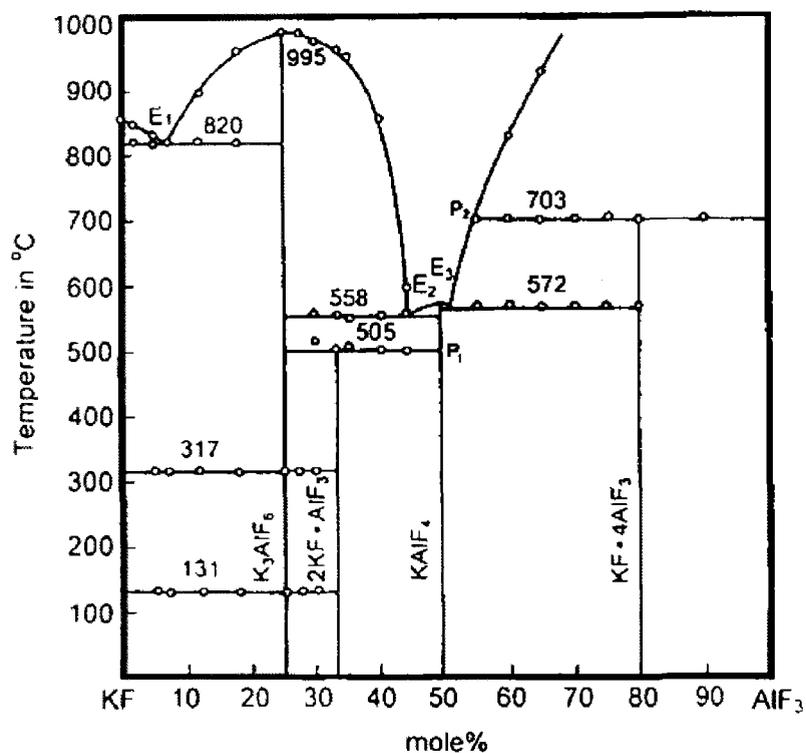


Figure II. 4. Diagramme de phase du système NaF-AlF<sub>3</sub>. [58]

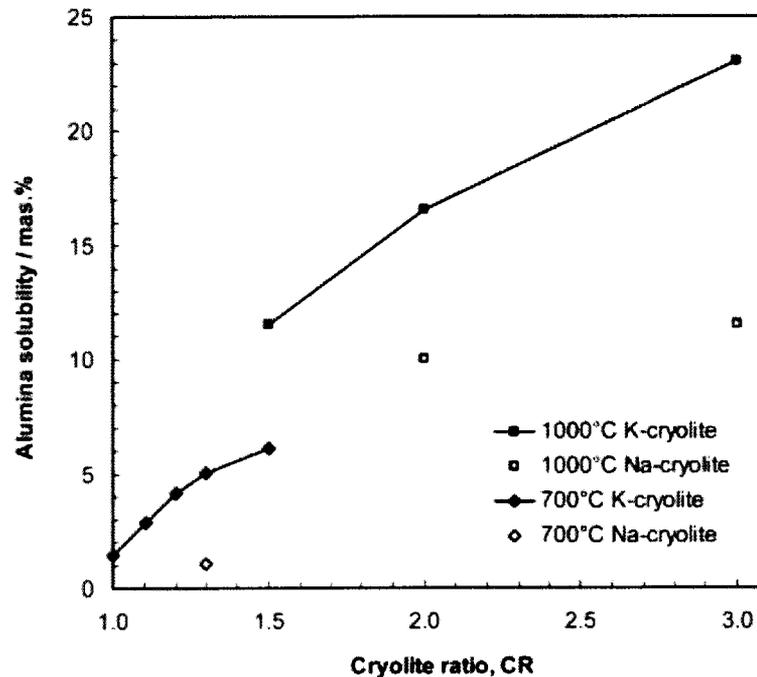
En premier lieu, la solubilité des oxydes dans la cryolithe est proportionnelle à la température. Si ce phénomène a un effet bénéfique sur la dissolution de l'anode, il est cependant néfaste d'un point de vue technologique. En effet, la diminution de la solubilité entraîne une réduction de la quantité d'alumine pouvant être dissout ce qui implique des renouvellements plus fréquents et un meilleur contrôle pour éviter les effets d'anodes. Solheim [59] a montré que la solubilité de l'alumine dans un mélange NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chutait d'environ 8 % pour une température de 960°C à 3 % pour une température de 750°C. Bien sûr, des solutions ont été proposées, dont la possibilité de maintenir de l'alumine en suspension à la surface du bain [60], mais ce type de cellules présente de nombreux désavantages technologiques. D'autres désavantages ont été pointés comme une conductivité électrique plus faible [61] ainsi qu'un domaine liquide très étroit qui oblige un contrôle de la composition du bain très précis.

Ainsi les nombreuses difficultés rencontrées avec l'utilisation d'électrolyte de sodium à basse température ont mené à l'étude de systèmes alternatifs. Dans ce sens, Hryn et son équipe [62] proposent l'utilisation d'électrolytes à base de potassium et

démontrent le grand potentiel de ce système à basse température avec des anodes inertes [63, 64]. Le diagramme de phase du mélange KF-AlF<sub>3</sub> (**Figure II. 5**) montre deux eutectiques proches de 560°C contrairement à 700°C pour la cryolithe de sodium (**Figure II. 4**). On observe également que l'utilisation d'un tel électrolyte à basse température (750°C) permet des variations plus importantes du CR et présente un domaine liquide plus vaste. L'avantage majeur apporté par l'utilisation des électrolytes à base de potassium est leur solubilité élevée en alumine. Bien que la solubilité en alumine à basse température soit plus faible qu'à 960°C, la cryolithe de potassium présente cependant une solubilité en alumine 30 % supérieure à celle de la cryolithe de sodium (**Figure II. 6**). Ainsi, à 750°C, la solubilité en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du système KF-AlF<sub>3</sub> va être d'environ 5,5 % pds. contre seulement 3 % pds. pour le système NaF-AlF<sub>3</sub>.



**Figure II. 5.** Diagramme de phase du système KF-AlF<sub>3</sub>. [65]



**Figure II. 6.** Évolution de la solubilité de l'alumine dans la cryolithe de sodium et de potassium en fonction du CR et pour différentes température. [66]

Ce type d'électrolyte comporte cependant plusieurs aspects négatifs. Le premier est sa conductivité électrique plus faible qui est d'environ  $1,11 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à  $754^\circ\text{C}$  [67] comparée à  $\sim 1,27 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour la cryolithe de sodium [61] à  $750^\circ\text{C}$ . De plus, la conductivité électrique diminue encore en ajoutant de l'alumine ( $\sim 0,95 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  avec 4,8 % pds.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et à  $750^\circ\text{C}$ ). Certains additifs comme du LiF vont permettre d'améliorer les propriétés électriques de ces sels fondus, mais au détriment de la solubilité en alumine. D'autres effets comme l'incorporation du potassium dans le carbone de la cathode posent également de gros problèmes, car ce phénomène engendre un gonflement de la cathode qui conduit en général à sa destruction de manière prématuré [68, 69]. Cependant il a été démontré que le ratio CR influençait fortement ce phénomène et qu'un CR = 1,3 semblait être le rapport optimum [70]. Son enrichissement progressif en sodium provenant de l'alumine est également problématique.

Malgré plusieurs points négatifs, l'utilisation d'électrolyte alternatif à basse température de type KF-AlF<sub>3</sub>, semble une solution prometteuse permettant d'améliorer le fonctionnement des anodes inertes. Des électrolyses de 100 h effectuées par Yang et al.

[63, 64] ont montré que des alliages commerciaux présentaient de bonnes résistances à la corrosion. Les meilleures performances ont été obtenues avec l'alliage C63000 dans un électrolyte KF-AlF<sub>3</sub> à 700°C avec un CR=1,3, donnant un potentiel de cellule stable (3,67 V à 0,45 A/cm<sup>2</sup>) et permettant de produire un aluminium contenant 0,7 % pds. Cu.

## IV. Références

---

- [1] History of Primary Aluminium Production in <http://www.alueurope.eu/>
- [2] Association de l'Aluminium du Canada, "Rapport 2010 de développement durable", **2010**
- [3] The Aluminum Association, "Aluminum Industry Technology Roadmap", **2003**
- [4] H. Kvande, W. E. Haupin, "Inert anodes for Al smelters: Energy balances and environmental impact" *JOM*, **2001**, 53(5): pp.29.
- [5] H. Gudbrandsen, N. Richards, S. Rolseth, J. Thonstad, "Field study of the anodic overvoltage in pre baked anode cells" *light Metals*, **2003**.
- [6] Y. X. Liu, J. Thonstad, "Oxygen overvoltage on SnO<sub>2</sub>-based anodes in NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts. Electrocatalytic effects of doping agents" *Electrochimica Acta*, **1983**, 28(1): pp.113.
- [7] J. Thonstad, A. Kiswa, J. Hives, "Anode Overvoltage on Metallic Inert Anodes in Low-Melting Bath" *Light Metals*, **2006**.
- [8] A. D. McLeod, J. S. Haggerty, D. R. Sadoway, "Inert anode materials for Hall cells" *Light Metals*, **1986**: pp.269.
- [9] S. P. Ray, "Inert anodes for Hall cells" *Light Metals*, **1986**: pp.287.
- [10] L. Cassayre, T. Utigard, S. Bouvet, "Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes" *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **2002**, 54(5): pp.41.
- [11] L. Cassayre, G. Plascencia, T. Marin, S. Fan, T. Utigard, "Gas Evolution on Graphite and Oxygen Evolving Anodes During Aluminium Electrolysis" *Light Metal*, **2006**: pp.379.
- [12] N. Jarrett, "Future Developments in the Bayer-Hall-Héroult Process" *Production of Aluminium and Alumina*, **1987**, ed A. R. Burkin, John Wiley and Sons, New York: pp.188.
- [13] U.S.Department of energy, The Aluminum Association, "Inert Anode Roadmap", **1998**
- [14] J. Keniry, "The economics of inert anodes and wettable cathodes for aluminum reduction cells" *JOM*, **2001**, 53(5): pp.43.

- [15] J. C. Benedyk, "Status report on inert anode technology for primary aluminum" *Light Metal Age*, **2001**, 59(1-2): pp.36.
- [16] J. D. Weyand, "Manufacturing processes used for the production of inert anodes" *Light Metals*, **1986**: pp.321.
- [17] H.-J. Klein, "Process for the electrolytic production of aluminum", Swiss Aluminium, USA, US3718550, **1973**
- [18] H. Alder, "Process for the electrolysis of a molten charge using inconsumable bipolar electrodes", Swiss Aluminium, USA, US3930967, **1976**
- [19] A. M. Vecchio-Sadus, D. C. Constable, R. Dorin, E. J. Frazer, I. Fernandez, G. S. Neal *et al.*, "Tin dioxide-based ceramics as inert anodes for aluminium smelting - A laboratory study" *Light metals*, **1996**: pp.259.
- [20] H. Xiao, R. Hovland, S. Rolseth, J. Thonstad, "Studies on the corrosion and the behavior of inert anodes in aluminum electrolysis" *Metallurgical and Materials Transactions B*, **1996**, 27(2): pp.185.
- [21] S. P. Ray, X. Liu, D. A. Jr Weirauch, "Inert anode containing oxides of nickel iron and cobalt useful for the electrolytic production of metals", Alcoa, USA, US6372119 B1, **2002**
- [22] S. P. Ray, X. Liu, D. A. J. Weirauch, R. A. DiMilia, J. M. Dynys, F. E. Phelps *et al.*, "Electrolytic production of high purity aluminum using ceramic inert anodes", Alcoa, USA, US0056650A1, **2002**
- [23] S. P. Ray, "Composition for inert electrodes", Alcoa, USA, US4399008, **1983**
- [24] S. P. Ray, R. W. Woods, "Controlled atmosphere for fabrication of cermet electrodes", Alcoa, USA, US5794112, **1998**
- [25] S. P. Ray, R. W. Woods, R. K. Dawless, R. B. Hosler, "Inert electrode containing metal oxides, copper and noble metal", Alcoa, USA, US6126799, **2000**
- [26] S. P. Ray, R. W. Woods, R. K. Dawless, R. B. Hosler, "Electrolysis with inert electrode containing a ferrite, copper and silver", Alcoa, USA, US5865980, **1999**
- [27] S. P. Ray, X. Liu, D. A. J. Weirauch, "Electrolytic production of high purity aluminum using inert anodes", Alcoa, USA, WO0132961, **2001**
- [28] S. P. Ray, X. Liu, D. A. J. Weirauch, "Cermet inert anode for use in the electrolytic production of metals", Alcoa, USA, WO0331090A1, **2001**
- [29] S. P. Ray, X. Liu, F. E. Phelps, J. M. Dynys, D. A. J. Weirauch, "Cermet inert anode materials and method of making same", Alcoa, USA, US2002/0153627 A1, **2002**

- [30] S. P. Ray, X. Liu, D. A. J. Weirauch, "For cermet inert anode containing oxide and metal phases useful for the electrolytic production of metals", Alcoa, USA, US6423204 B1, **2002**
- [31] S. P. Ray, D. A. J. Weirauch, X. Liu, "Inert anode containing oxides of nickel, iron and zinc useful for the electrolyte production of metals", Alcoa, USA, US6423195 B1, **2002**
- [32] X. Liu, S. P. Ray, A. F. LaCamera, D. A. J. Weirauch, M. L. Weaver, R. A. DiMilia *et al.*, "Synthesis of multi-element oxides useful for inert anode applications", Alcoa, USA, US2003/0121775, **2003**
- [33] E. Olsen, J. Thonstad, "Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part I Material fabrication and preliminary testing" *Journal of Applied Electrochemistry*, **1999**, 29(3): pp.293.
- [34] E. Olsen, J. Thonstad, "Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part II Material performance and long-term testing" *Journal of Applied Electrochemistry*, **1999**, 29(3): pp.301.
- [35] W. L. Jiao, L. Zhang, G. C. Yao, "Effect of MnO<sub>2</sub> addition on corrosion resistance of nickel-ferric spinel based inert anode" *The Chinese Journal of Process Engineering*, **2005**, 5(3): pp.309.
- [36] L. Zhang, W. Jiao, G. Yao, "Preparation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inert anode and its electrolysis corrosion mechanism" *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2005**, 33(12): pp.1431.
- [37] H. b. He, Z. y. Li, K. c. Zhou, B. y. Huang, "Effect of BaO addition on relative density and electric conductivity of xCu/10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cermets" *Journal of Central South University of Technology*, **2009**, 16(5): pp.703.
- [38] X. p. Gan, Z. y. Li, Z. q. Tan, K. c. Zhou, "Influence of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on microstructure and corrosion resistance of 10Cu/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) cermets" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2009**, 19(6): pp.1514.
- [39] J. H. Xi, G. C. Yao, Y. H. Liu, "Effect of additive V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on sintering and corrosion rate of cermet inert anodes in aluminium electrolysis" *Light Metals*, **2006**: pp.479.
- [40] J. H. Xi, Y. J. Xie, G. C. Yao, Y. H. Liu, "Effect of additive on corrosion resistance of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics as inert anodes" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2008**, 18(2): pp.356.
- [41] X. Cao, Z. Wang, Z. Shi, B. Gao, X. Hu, S. Yang *et al.*, "Study on the conductivity of Fe-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet inert anode" *Light Metal*, **2007**: pp.937.

- [42] J. Xu, Z. Shi, B. Gao, Z. Wang, "Effects of the NaF to AlF<sub>3</sub> ratio on Fe-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode properties for aluminum electrolysis" *Light Metals*, **2008**: pp.1047.
- [43] J. Xu, Z. Shi, B. Gao, Z. Wang, "Aluminum electrolysis in a low temperature heavy electrolyte system with Fe-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite anodes" *Light Metals*, **2007**: pp.507.
- [44] X. Cao, Z. Wang, Z. Shi, B. Gao, H. Kan, X. Hu *et al.*, "Al-Ti-O-X cermet as inert anode for aluminium electrolysis" *Light Metals*, **2007**: pp.927.
- [45] L. C. Feng, W. Z. Shao, L. Zhen, N. Xie, V. V. Ivanov, "Cu<sub>2</sub>O/Cu Cermet as a Candidate Inert Anode for Al Production" *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2007**, 4(5): pp.453.
- [46] C. M. Hall, "Process of reducing aluminium by electrolysis", USA, US400766, **1886**
- [47] I. Galasiu, R. Galasiu, Metallic inert anodes for aluminium electrolysis in : *Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain*. Marcelle Gaune-Escard, Kenneth R. Seddon, John Wiley & sons, Inc.,**2003**, pp.123-131.
- [48] N. P. Lyakishev "Inert anodes synthesis and testing" *The International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium*, **2004**, 31(35): pp.29.
- [49] Y. V. Kim, T. N. Drozda, D. A. Simakov, *XI Int. Conf. Aluminium Siberia*, **2005**, Krasnoyarsk.
- [50] D. Simakov, E. V. Antipov, M. I. Borzenko, S. Y. Vassiliev, Y. A. Velikodny, V. M. Denisov *et al.*, "Nickel and Nickel Alloys Electrochemistry in Cryolite-Alumina Melts" *Light Metals*, **2007**: pp. 489.
- [51] J.-J. Duruz, T. T. Nguyen, V. de Nora, "Metal-based anodes for aluminium electrowinning cells", Moltech Invent S.A., USA, US6878247B2, **2001**
- [52] J. A. Sekhar, H. Deng, J. Liu, E. Sum, J. J. Duruz, V. de Nora, "Micropyretically synthesized porous non-consumable anodes in the Ni-Al-Cu-Fe-X system" *Light Metals*, **1997**: pp.347.
- [53] V. De Nora, J.-J. Duruz, "Slurry for coating non-carbon metal-based anodes for metal production cells", Moltech Invent S.A., USA, US6361681, **1998**
- [54] J. N. Hryn, D. R. Sadoway, "Cell Testing of Metal Anodes for Aluminum Electrolysis " *Light Metals*, **1993**: pp.475
- [55] J. N. Hryn, M. J. Pellin, "Dynamic inert metal anode" *Light Metals*, **1999**: pp.377.
- [56] T. R. Beck, R. J. Brooks, "Non-consumable anode and lining for aluminum electrolytic reduction cell", Electrochemical Technology Corp, Brooks Rand, USA, US5284562, **1994**

- [57] T. R. Beck, "A non-consumable metal anode for production of aluminum with low-temperature fluoride melts" *Light Metals*, **1995**: pp.355.
- [58] J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, Å. Sterten, "Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Heroult Process", *Aluminium-Verlag, Dusseldorf*, **2001**
- [59] A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, T. Støre, "Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis" *Metallurgical and Materials Transactions B*, **1996**, 27(5): pp.739.
- [60] C. W. Brown, "Laboratory experiments with low-temperature slurry-electrolyte alumina reduction cells" *Light Metal*, **2000**: pp.391.
- [61] J. Hives, J. Thonstad, "Electrical conductivity of low-melting electrolytes for aluminium smelting" *Electrochimica Acta*, **2004**, 49(28): pp.5111.
- [62] A. Roy, B. R. Davis, J. Yang, J. N. Hryn, "Process for electrolytic production of aluminium", Pending Patent CA2544702, **2005**
- [63] J. Yang, J. N. Hryn, B. R. Davis, A. Roy, G. K. Krumdick, J. A. Pomykala Jr, "New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system" *Light Metals*, **2004**: pp.321.
- [64] J. Yang, J. N. Hryn, G. K. Krumdick, "Aluminum electrolysis tests with inert anodes in KF-AlF<sub>3</sub>-based electrolytes" *Light Metals*, **2006**: pp.421.
- [65] R. Chen, G. Wu, Q. Zhang, "Phase Diagram of the System KF-AlF<sub>3</sub>" *Journal of the American Ceramic Society*, **2000**, 83(12): pp.3196.
- [66] L. Cassayre, P. Palau, P. Chamelot, L. Massot, "Properties of Low-Temperature Melting Electrolytes for the Aluminum Electrolysis Process: A Review" *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2010**, 55(11): pp.4549.
- [67] V. A. Kryukovsky, A. V. Frolov, Y. O. Tkatcheva, A. A. Redkin, Y. P. Zaikov, V. A. Khokhlov *et al.*, "Electrical conductivity of low melting cryolite melts" *Light Metals*, **2006**: pp.409.
- [68] D. Liu, Z. Yang, W. Li, S. Qiu, Y. Luo, "Electrochemical intercalation of potassium into graphite in KF melt" *Electrochimica Acta*, **2010**, 55(3): pp.1013.
- [69] D. Liu, Z. Yang, W. Li, "Electrochemical Behavior of Graphite in KF-AlF<sub>3</sub>-Based Melt with Low Cryolite Ratio" *Journal of The Electrochemical Society*, **2010**, 157(7): pp.D417.

- [70] D. Liu, Z. Yang, W. Li, S. Wang, S. Wang, "Cathodic behavior of graphite in KF-AlF<sub>3</sub>-based melts with various cryolite ratios" *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2011**, 15(3): pp.615.

**Chapitre III :**

**État de l'art sur les**

**Matériaux d'anodes**

**Inertes à base de cuivre**

# **C**hapitre III : État de l'art sur les matériaux d'anodes inertes à base de cuivre.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une revue bibliographique sur les alliages étudiés au cours de cette thèse soient les bronzes d'aluminium et les alliages Cu-Ni-Fe. Cette partie va permettre au lecteur de mieux comprendre ce qui a motivé notre choix sur ces deux familles de matériaux ainsi que sur leur méthode de synthèse.

## **I. Généralités**

---

### **I.1. Les bronzes d'aluminium**

Les bronzes d'aluminium sont des alliages à base de cuivre dont l'élément d'alliage principal est l'aluminium (4 à 14 % pds.). De nombreux autres éléments d'alliages peuvent être ajoutés afin d'en améliorer leurs caractéristiques. Ces alliages offrent ainsi une combinaison de propriétés mécaniques et chimiques souvent remarquables. Parmi leurs nombreuses caractéristiques, on peut citer une résistance mécanique pouvant égaler celle de certains aciers, une excellente résistance à la corrosion dans des milieux très variés ainsi que de bonnes propriétés à haute température, tant mécanique (fatigue, fluage) que chimique (oxydation). Leurs domaines d'utilisation, aussi larges que variés, comprennent entre autres les applications dans l'industrie chimique, pétrochimique et de la désalinisation. On les retrouve également dans le domaine de la construction marine, dans des pièces pour les centrales hydroélectriques et même dans l'ingénierie de pointe comme l'aéronautique et l'automobile.

Dans notre cas, nous avons porté notre attention sur ces matériaux suite aux travaux de Hryn et al. [1, 2]. Ils ont étudié cette famille de matériaux en milieu cryolithique (NaF-AlF<sub>3</sub>) à haute et basse températures et démontré leur potentiel à être

utilisés comme anode inerte pour la production d'aluminium notamment grâce à leur bonne résistance à la corrosion. De plus, leur capacité à former une couche d'alumine en surface peut représenter un atout considérable car même lors de sa dissolution, celle-ci ne polluera pas l'aluminium produit et sera capable de se régénérer.

## **I.2. Les alliages cuivre-nickel-fer**

Les alliages de Cu-Ni sont utilisés dans de nombreuses applications marines, dans les pièces de monnaies ainsi que dans les tamis pour l'industrie papetière. De nombreux éléments d'alliages peuvent être ajoutés selon les applications mais le fer reste le plus courant. Pour la corrosion en milieu marin, des additions mineures de fer (2 % max.) sont généralement effectuées afin de réduire la corrosion par érosion et améliorer la résistance mécanique de l'alliage. Pour des plus hautes teneurs en Fe, ces alliages se retrouvent dans les aimants ou comme alliages à mémoire de forme.

Cette famille a suscité un intérêt particulier pour leur utilisation en tant que matériaux d'anodes inertes pour la production d'aluminium notamment suite aux travaux de Beck et al.[3]. Ces derniers ont testé une vaste gamme de compositions et ont démontré que sur une certaine plage de composition, les alliages Cu-Ni-Fe présentaient des caractéristiques très prometteuses comme anodes inertes pour la production d'aluminium.

Avant de discuter de leurs propriétés, il convient de s'attarder sur l'aspect thermodynamique de ces alliages. À cet effet, nous allons, dans une première partie, discuter de l'influence de la composition et de la température sur la structure et la morphologie de ces alliages en étudiant les diagrammes d'équilibres de phases. Ensuite, après quelques généralités sur l'oxydation à haute température, nous aborderons les mécanismes d'oxydation pour ces deux familles. Finalement, nous terminerons ce chapitre par une revue bibliographique sur leur corrosion durant le procédé d'électrolyse de l'aluminium.

## II. Considérations thermodynamiques.

### II.1. Le système Cu-Al-Ni-Fe.

Dans un premier temps, il peut être utile de se concentrer uniquement sur le système binaire Cu-Al. (**Figure III. 1**). Ce système a été largement étudié [4] parce qu'il présente de nombreuses caractéristiques physico-chimiques intéressantes comme des transformations martensitiques, transformations massives, réactions ordonnées et des précipités métastables uniques. Le diagramme de phase associé à ce système est donc complexe. Cependant, les bronzes d'aluminium d'ingénierie contenant généralement moins de 14 % pds. Al, nous allons uniquement nous intéresser à ce domaine relativement étroit où les transformations de phases sont plus simples et plus faciles à comprendre.

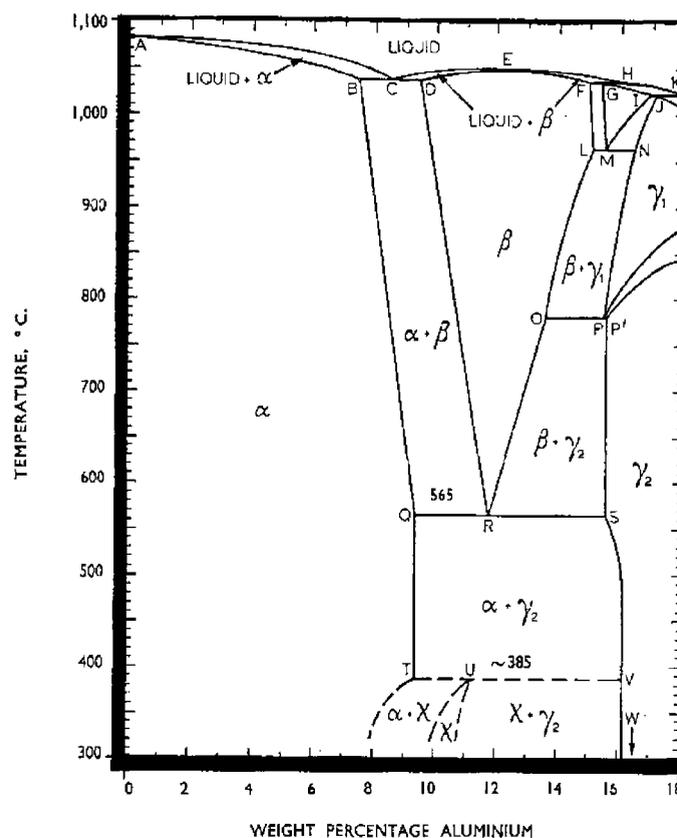
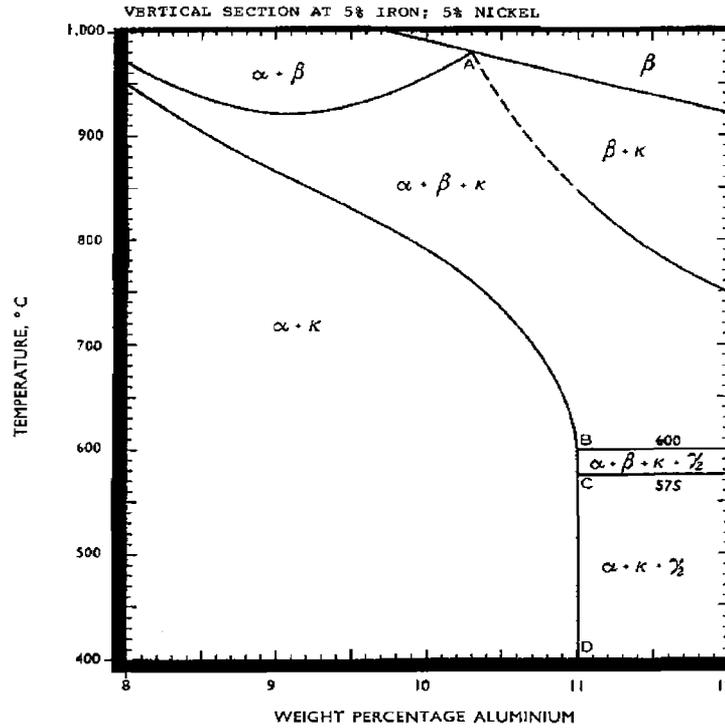


Figure III. 1. Diagramme de phase du système Cu-Al [5]

Un alliage contenant moins de 8 % pds. d'aluminium se solidifie à environ 1080°C avec la formation de dendrite  $\alpha$ . Étant donné la faible amplitude de la zone de solidification ( $L + \alpha$ ), les ségrégations ne sont que très peu marquées. Les alliages compris dans cette gamme de composition ont donc une structure monophasée  $\alpha$ , qui est une solution solide d'aluminium dans le cuivre de structure cubique à face centrée (CFC).

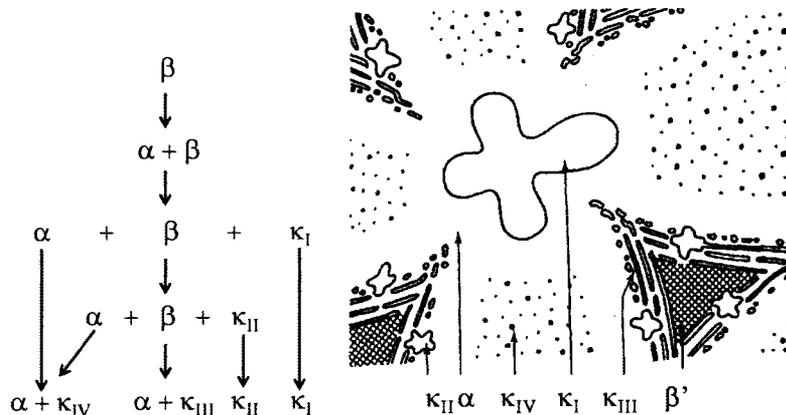
Les alliages contenant plus de 9,4 % pds. d'aluminium se solidifient dans le domaine  $\beta$  qui est une phase de structure cubique centrée (CC). En refroidissant, ils entrent dans le domaine bi-phasé  $\alpha + \beta$  pour former une structure de type Widmanstätten. À 565°C, la proportion résiduelle de phase  $\beta$  se décompose en un eutectoïde lamellaire  $\alpha + \gamma_2$ . Cependant, comme la transformation eutectoïde est contrôlée par la diffusion, deux cas peuvent être envisagés. Soit la vitesse de refroidissement est lente et la transformation eutectoïde a lieu, ce qui conduit à la formation d'une structure  $\alpha + \gamma_2$ . Soit la vitesse de refroidissement est rapide, et la phase  $\beta$  se transforme suivant un procédé qui ne requiert pas de diffusion comme la transformation martensitique. L'alliage ainsi obtenu va posséder une morphologie pouvant être décrite comme des aiguilles de  $\beta'$  ( $\beta$  métastable) dans une matrice  $\alpha$ . Cette dernière est très souvent préférée car elle présente des propriétés mécaniques plus élevées, mais plus particulièrement, car la résistance à la corrosion de la phase  $\gamma_2$  est très médiocre comparée à  $\beta'$ .

Les bronzes d'aluminium industriels contiennent généralement des éléments d'alliages. Dans notre cas ainsi que dans un grand nombre d'alliages, le nickel et le fer sont additionnés. La **Figure III. 2** montre une section verticale du diagramme de phase quaternaire du système Cu-Al contenant 5 % pds. Ni et 5 % pds. Fe. Dans l'ensemble, le diagramme reste le même avec cependant l'apparition d'une nouvelle phase  $\kappa$  ainsi qu'un étirement du domaine  $\alpha$ . D'après les travaux de Cook et al. [6], l'alliage se solidifie dans le domaine  $\beta$ . En refroidissant, la phase  $\alpha$  va croître aux joints de grains de la phase  $\beta$ .



**Figure III. 2.** Diagramme de phase du système Cu-Al-5 % pds. Ni-5 % pds. Fe. [5]

Par la suite, la précipitation de la phase  $\kappa$  va apparaître. Ces précipités ont été identifiés comme des composés Ni-Fe-Al avec une structure ordonnée cubique centrée. Même si les mécanismes de précipitation ont longtemps été un sujet controversé, il en ressort qu'il existe plusieurs types de précipités  $\kappa$  avec des compositions et des morphologies différentes. La **Figure III. 3** montre une représentation schématique des mécanismes de précipitation (a) qui surviennent lors du refroidissement ainsi que la morphologie de l'alliage avec les différents types de précipités (b).



**Figure III. 3.** Représentation schématique a) des mécanismes de précipitation des phases  $\kappa$  et b) de la morphologie de l'alliage obtenu. [7]

La première forme de  $\kappa$  apparaît à haute température et est reconnaissable à sa morphologie en dendrite grossière qui se forme directement depuis la phase  $\beta$ . Cette première forme de  $\kappa$ , désignée comme  $\kappa_I$ , est une phase dont la composition et la structure varient ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{DO}_3 - \text{FeAl}$ , B2). À plus basse température, la proportion de phase  $\beta$  résiduelle continue de se transformer pour donner des  $\kappa_{II}$  qui se présentent également sous forme de dendrites mais plus petites. Ils ont une composition basée sur  $\text{Fe}_3\text{Al}$  et une structure de type  $\text{DO}_3$ . Par la suite, la précipitation de  $\kappa_{III}$  apparaît par décomposition eutectoïde de la phase  $\beta$  pour donner des lamelles (ou des globules qui sont des lamelles dégénérées) de  $\kappa$  riche en nickel et de structure B2 dans une matrice  $\alpha$ . Finalement, la précipitation de  $\kappa_{IV}$  apparaît depuis la phase  $\alpha$  sous forme de précipités très fins et riches en Fe.

La phase  $\kappa$  absorbe donc l'aluminium de la matrice, ce qui a pour effet d'augmenter la limite de solubilité apparente du domaine  $\alpha$ . Ceci offre l'avantage non négligeable de retarder la formation de la phase  $\beta$  et ainsi d'éviter la transformation eutectoïde conduisant à la formation de  $\gamma_2$ . D'un autre côté, la précipitation de la phase  $\kappa$  permet d'améliorer la résistance mécanique sans durcissement pouvant conduire à une fragilité trop importante. En effet, la matrice  $\alpha$  reste ductile alors que les précipités vont bloquer le mouvement de dislocation et augmenter la limite élastique.

## II.2. Le système Cu-Ni-Fe

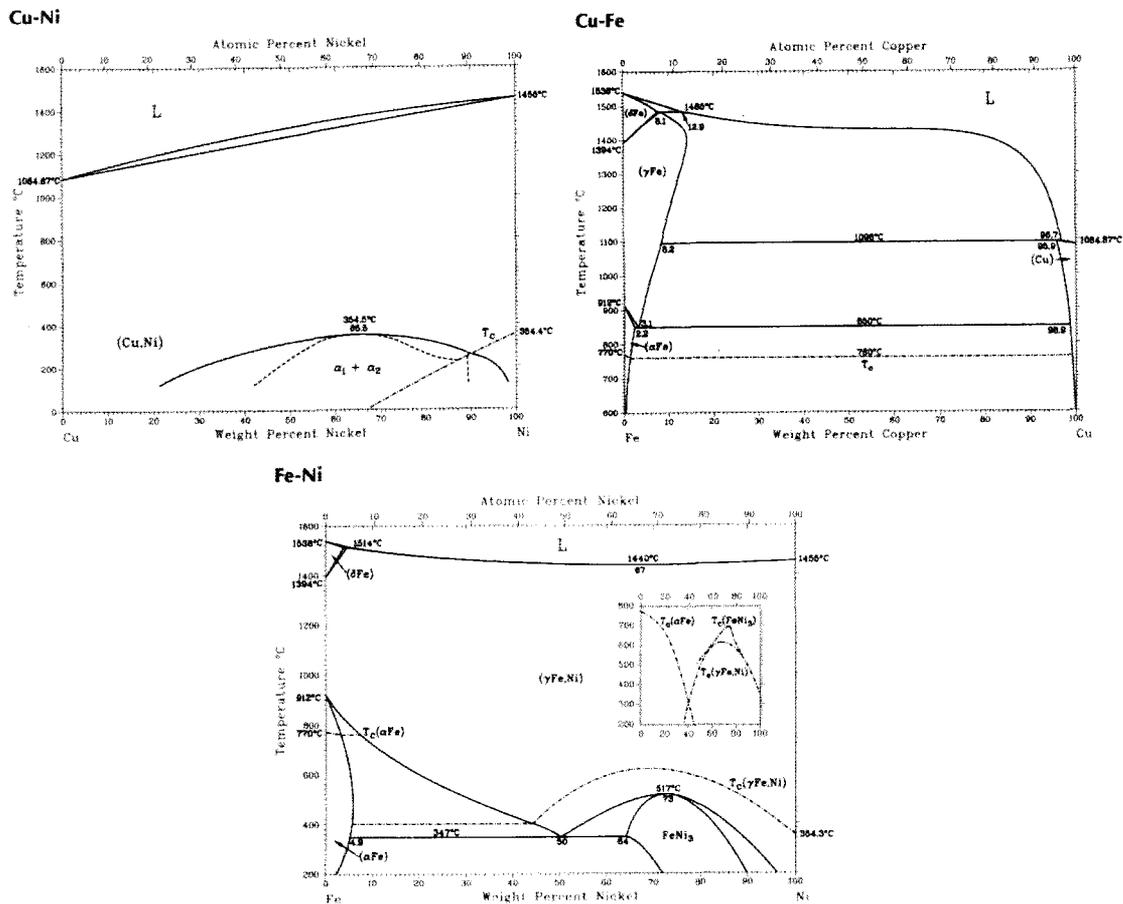
Le système Cu-Ni-Fe peut être, dans un premier temps, divisé en 3 systèmes binaires plus simples Cu-Ni, Cu-Fe et Fe-Ni qui représentent les bases du système ternaire. Les diagrammes de phases de ces systèmes sont représentés sur la **Figure III.4**.

Le couple Cu-Ni (**Figure III. 4.a**) présente une solubilité complète sur toute la gamme de composition et sur une plage de température assez large. Cependant, une lacune de miscibilité est observée en dessous de  $354,5^\circ\text{C}$  où la solution solide  $\alpha(\text{Cu,Ni})$  se décompose en une phase riche en Cu ( $\alpha_1$ ) et une riche en Ni ( $\alpha_2$ ).

Le système Cu-Fe (**Figure III. 4.b**) décrit deux transformations péritectiques, à  $1478^\circ\text{C}$  ( $\text{L} + \delta\text{Fe} \rightarrow \gamma_1$ ) et  $1094^\circ\text{C}$  ( $\text{L} + \gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ ) et une transformation eutectoïde à

environ 850°C ( $\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ ). Les alliages obtenus présentent donc une structure biphasée composée d'une solution solide de Fe dans le Cu ( $\alpha$ ) et une solution solide de Cu dans le Fe ( $\gamma$ ).

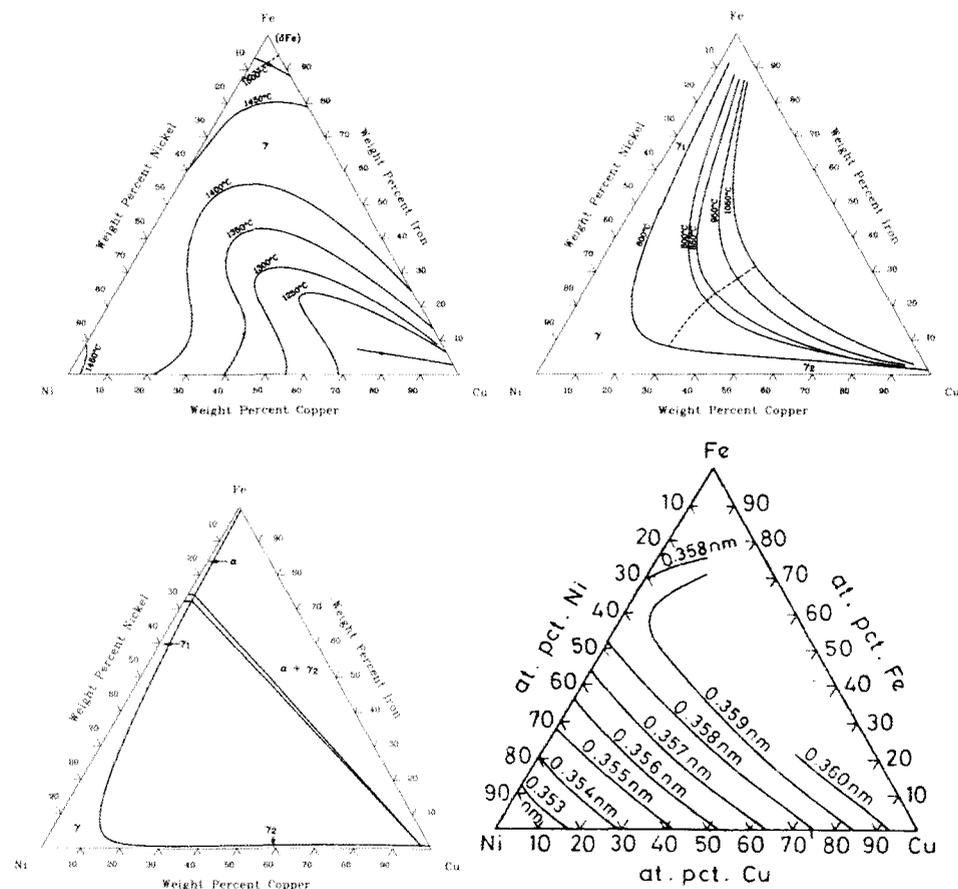
Finalement, le système Fe-Ni (**Figure III. 4.c**) est caractérisé par un domaine de solidification très étroit avec une réaction péritectique dans la région riche en fer à 1514°C ( $L + \delta\text{Fe} \rightarrow \gamma$ ). La solution solide  $\gamma$  est stable sur toute la gamme de composition jusqu'à 517°C où apparaît une phase ordonnée  $\text{FeNi}_3$ .



**Figure III. 4.** Diagramme de phase des systèmes binaires a) Cu-Ni, b) Cu-Fe et c) Fe-Ni [8].

Le système ternaire Cu-Ni-Fe est un système complexe qui a fait l'objet de nombreuses attentions [9-13] et dont certains points sont encore étudiés aujourd'hui. D'après les travaux de Gupta et al. [11], les alliages se solidifient dans la phase  $\gamma$  selon les températures représentées par les projections de lignes de liquidus de la **Figure III. 5.a**. En refroidissant, une lacune de miscibilité apparaît et force la phase  $\gamma$  à se

décomposer en  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ . Cette lacune de miscibilités a été observée en premier par Vogel [14] à l'aide de techniques métallographiques. Plus tard, Bradley [15] démontre à l'aide de la diffraction des rayons X que cette décomposition est de type spinodale. Par définition, une décomposition spinodale peut être décrite comme la démixtion d'une phase homogène selon des phénomènes strictement gérés par la diffusion. Ce type de décomposition est caractérisé par des fluctuations périodiques de la composition au sein de l'alliage [16].



**Figure III. 5.** Diagramme du système ternaire Cu-Ni-Fe. a) Projection des lignes de liquidus [11] b) Lacune de miscibilité en fonction de la température [17, 18], c) section isotherme à 20°C [17] et d) paramètre de maille de la phase  $\gamma$  trempée depuis 1050°C en fonction de la composition [11, 15].

Les travaux de Koster et Dannohl [17] et Hasebe et Nishizawa [18] ont permis de déterminer des températures critiques de miscibilité dans la phase  $\gamma$ , c'est à dire, la température à laquelle la phase  $\gamma$  se décompose en  $\gamma_1 + \gamma_2$ . En utilisant des techniques d'analyses thermiques et en étudiant les changements des propriétés magnétiques et

électriques, ils ont construit un diagramme représentant les gaps de miscibilité en fonction de la composition de l'alliage pour plusieurs températures (**Figure III. 5.b**). Ainsi, on observe que plus la température diminue, plus le domaine d'immiscibilité ( $\gamma_1 + \gamma_2$ ) augmente. Une section du diagramme de phase à 20°C a également été construite [17] et est représentée **Figure III. 5.c**. Sur ce diagramme, plusieurs domaines sont présents. À droite, dans les concentrations très riches en cuivre et sur toute la gamme de composition du fer, on retrouve un domaine biphasé  $\alpha + \gamma_2$ . On observe ensuite l'existence d'un étroit domaine, où coexiste les trois phases ( $\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$ ). Apparaît ensuite un vaste domaine de décomposition spinodale ( $\gamma_1 + \gamma_2$ ). Finalement, dans la zone riche en Ni, le diagramme montre un domaine monophasé où la solution solide  $\gamma$  (Ni,Fe,Cu) existe.

Bradley et al. [15] ont également étudiés la variation du paramètre de maille pour de nombreuses compositions de la phase  $\gamma$ . Cette phase, obtenue par une trempe de l'alliage depuis 1050°C, représente donc une solution solide sursaturée  $\gamma$ (Cu-Ni-Fe) métastable. Ces travaux ont permis d'obtenir un diagramme (**Figure III. 5.d**) décrivant l'évolution du paramètre de maille pour n'importe quelle composition de la phase  $\gamma$  obtenue dans des conditions hors équilibre.

En résumé, les deux familles d'alliages étudiées possèdent une structure biphasée. Dans le cas des alliages Cu-Al-Ni-Fe, la précipitation de la phase  $\kappa$  riche en aluminium permet à la fois d'élargir le domaine  $\alpha$  retardant ainsi la formation de  $\gamma_2$  fragile et présentant des propriétés chimiques médiocres mais également d'améliorer les caractéristiques mécaniques de l'alliage. De leur côté, les alliages Cu-Ni-Fe présentent une décomposition spinodale qui conduit à la séparation d'une phase homogène à haute température en deux phases de compositions différentes: une riche en cuivre et une autre riche en nickel et fer. De telles hétérogénéités de structure peuvent dans certaines applications, notamment en corrosion à haute température, être néfastes. Sur la base de travaux publiés, nous allons dans la suite de ce chapitre étudier le comportement de tels matériaux en milieux oxydant ainsi qu'en opération lors de l'électrolyse de l'aluminium.

### III. Comportement en milieu oxydant à haute température

---

Comme il a été expliqué précédemment (*cf. Chapitre. II*), lors de l'électrolyse de l'aluminium, la réaction à l'anode engendre le dégagement de bulles d'oxygène qui s'écoulent le long de l'électrode jusqu'à la surface du bain. Dans le cas de matériaux métalliques non-nobles, il semble évident que des réactions d'oxydation vont apparaître. Il paraît donc opportun de s'informer ici sur les mécanismes susceptibles d'avoir lieu lors de l'oxydation à haute température de nos deux familles de matériaux.

#### III.1. Aspect thermodynamique

D'une manière générale, l'oxydation à haute température désigne l'attaque d'un matériau par un agent atmosphérique à une température élevée. Contrairement à l'oxydation à température ambiante, la diffusion en phase solide, qui est un mécanisme contrôlé thermiquement, entre en jeu.

La réaction d'oxydation d'un métal  $M$  par l'oxygène  $O_2$  peut s'écrire selon l'équation suivante:



L'oxyde  $M_nO_2$  ainsi formé est électriquement neutre et possède des propriétés qui lui sont propres. La stabilité thermodynamique des oxydes, en d'autres termes l'affinité chimique entre un métal donné et l'oxygène, peut être déterminée à partir de l'enthalpie libre standard de la réaction ( $G$ ). En effet, la variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) rend compte de la force motrice de la réaction et pour que cette dernière se produise, il faut que l'enthalpie diminue ( $\Delta G < 0$ ). L'enthalpie libre d'un oxyde ( $\Delta G_{M_nO_2}$ ) à une température et une pression d'oxygène données s'écrit :

$$\Delta G_{M_nO_2} = \Delta G_{M_nO_2}^0 + RT \ln P_{O_2} \quad (\text{Eq.III. 2})$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue exprimée en kelvin (K) et  $P_{O_2}$  est la pression partielle de dioxygène exprimée en atmosphère.  $\Delta G_{M_nO_2}^0$

représente l'enthalpie libre standard qui est reliée à l'enthalpie de réaction ( $\Delta H^0$ ) et à la variation de l'entropie ( $\Delta S^0$ ) par l'équation III.3.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Eq. III. 3})$$

La variation d'enthalpie libre d'une réaction permet de quantifier l'affinité d'un métal avec son milieu environnant, mais également de déterminer lequel parmi plusieurs oxydes est le plus stable ou encore quel métal va s'oxyder le premier. Ainsi, plus  $\Delta G^0$  est négatif, plus il s'oxydera préférentiellement. En règle générale, ces valeurs peuvent être retrouvées dans des "handbooks" et pour le cas des réactions d'oxydation, la variation d'enthalpie libre en fonction de la température d'un grand nombre de composés est décrite dans les diagrammes d'Ellingham. Le **Tableau III. 1** regroupe les enthalpies libres à 700°C et 1 atm. O<sub>2</sub> pour la réaction d'oxydation par l'oxygène pour plusieurs composés susceptibles d'apparaître lors de l'oxydation des matériaux d'anodes inertes étudiés durant cette thèse. On observe donc que les différents éléments Cu, Ni, Fe et Al s'oxyderont préférentiellement dans l'ordre suivant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, NiO, Cu<sub>2</sub>O et finalement CuO.

Oxyde	$\Delta G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CuO	-66
Cu <sub>2</sub> O	-95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1361
NiO	-123
FeO	-206
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-561

**Tableau III. 1.** Enthalpie libre de formation pour différents oxydes à 700°C et 1 atm. O<sub>2</sub> [19].

### III.2. Mécanismes et cinétiques d'oxydation

L'oxydation d'un métal passe par plusieurs étapes. Dans un premier temps, les molécules de dioxygène viennent s'adsorber à la surface du métal puis se dissocient en deux atomes d'oxygène pour former des germes d'oxydes isolés les uns des autres. Ensuite, des ilots se forment et croissent latéralement par diffusion de surface pour finalement former un mince film d'oxyde. Dans certains cas, l'oxygène adsorbé se dissout dans le métal et y diffuse, ce qui engendre une oxydation interne. Ces étapes correspondent à la période de nucléation.

Lorsque la surface est entièrement recouverte, les molécules de dioxygène s'adsorbent alors sur la mince couche d'oxyde. À ce stade, plusieurs cas peuvent être envisagés:

- L'oxygène adsorbé rentre en solution et diffuse dans l'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde et réagit avec le métal pour former l'oxyde. Dans ce cas, la couche d'oxyde croît vers l'intérieur du métal.
- Le métal présent au niveau de l'interface métal/oxyde diffuse dans la couche d'oxyde et réagit avec l'oxygène adsorbé à l'interface oxyde/gaz. Alors, la couche d'oxyde croît vers l'extérieur.
- Les deux premiers cas peuvent également coexister et ici, la croissance de l'oxyde se fera depuis le milieu de la couche.
- Finalement, il est également possible que ni l'oxygène ni le métal ne puissent diffuser dans la couche d'oxyde. Dans ce cas, la couche est passivante et l'oxyde ne croît plus.

Les mesures expérimentales permettant de déterminer les mécanismes d'oxydation sont dans la plupart des cas basées sur l'évolution de la masse de l'échantillon lorsque celui-ci s'oxyde. Ainsi, des courbes représentant le gain de masse en fonction du temps à une température et une pression données sont généralement obtenues. La comparaison de ces courbes avec des modèles théoriques permet d'en extraire des données importantes sur les phénomènes d'oxydation comme des constantes de vitesse propres à un mécanisme d'oxydation. Ces modèles, appelés lois cinétiques

d'oxydation, exprime la variation de l'avancement  $W$  de la réaction avec le temps  $t$  tel que :

$$f(W) = k.t \quad (\text{Eq.III. 4})$$

où  $k$  représente une constante de vitesse de la réaction. Ces lois cinétiques sont généralement de type parabolique, logarithmique ou linéaire [20, 21].

À haute température, l'oxydation de nombreux métaux obéissent à une *loi parabolique* qui peut être écrite sous la forme :

$$W^2 = k_p.t \quad (\text{Eq.III. 5})$$

où  $k_p$  correspond à la constante parabolique de la réaction d'oxydation. Une telle loi reflète, la plupart du temps, la croissance d'une couche d'oxyde compacte et adhérente principalement contrôlée par la diffusion d'espèces à travers la couche elle-même. Ici, on assume que les réactions aux interfaces sont rapides et à l'équilibre en tout temps.

Un comportement *logarithmique* caractérise un grand nombre de matériaux à basse température (<400°C). Les mécanismes associés à cette loi comprennent en général, la formation rapide d'une très mince couche d'oxyde, d'environ quelques nanomètres, dans les premiers instants, puis une brusque diminution de la vitesse qui peut dans certains cas être nulle. Cette loi peut s'écrire selon deux équations :

$$W = k_{log}. \log(at + 1) \quad \text{Loi Directe} \quad (\text{Eq.III. 6})$$

$$\frac{1}{w} = B - k_{inv} \log t \quad \text{Loi Inverse} \quad (\text{Eq.III. 7})$$

Dans d'autres cas, la vitesse d'oxydation est constante et les mécanismes de réaction suivent une *loi linéaire* qui s'écrit comme suit :

$$W = k_l.t \quad (\text{Eq.III. 8})$$

Cette loi peut refléter plusieurs phénomènes. Ainsi, dans certaines conditions comme à très haute température et sous pression partielle d'oxygène fixe, la diffusion à travers l'oxyde peut être si grande qu'elle n'est plus un facteur limitant. Dans ce cas, la réaction est contrôlée par les conditions du gaz ( $P_{O_2}$ ). La vitesse de réaction peut également suivre une loi linéaire si les mécanismes d'oxydation sont régis par des processus de surface

comme la dissociation moléculaire conduisant à l'adsorption de l'oxygène. Finalement, l'oxydation d'un matériau à travers une couche poreuse peut, dans le cas où les pores sont assez larges comparé au libre parcours moyen du gaz, conduire à une loi linéaire.

L'étude des cinétiques d'oxydation peut apporter beaucoup d'informations sur les phénomènes qui régissent l'oxydation d'un métal. Toutefois, les cinétiques de croissance observées expérimentalement peuvent différer de la théorie dans le sens où l'oxydation peut se produire selon plusieurs mécanismes réactionnels. Cela peut aussi bien être simultanément ou bien deux mécanismes qui se suivent. Il n'est donc pas rare d'observer des écarts entre les résultats expérimentaux et ceux attendus théoriquement.

### **III.3. Oxydation des cupro-aluminiums**

L'étude du comportement des alliages binaires Cu-Al soumis à de l'oxydation à haute température représente un sujet largement étudié et dont la bibliographie s'est révélée être relativement exhaustive. De nombreux auteurs ont reporté que l'aluminium confère au cuivre une résistance à l'oxydation très élevée lorsqu'il est additionné dans des concentrations suffisantes pour éviter l'oxydation interne de l'aluminium. Ainsi, les alliages contenant moins de 1,5 % pds. Al soumis à de l'oxydation à 500 – 800°C montre un gain de masse plus faible que le cuivre pur. De nombreuses études conduites entre 1930 et 1960 ont également montré des résultats similaires et toutes s'accordent pour dire qu'à des concentrations inférieures à 2 % pds. d'aluminium, la vitesse d'oxydation est réduite. Les observations micrographiques ont montré la présence d'une zone d'oxydation interne avec au dessus une couche d'oxyde de cuivre.

Plus récemment, Plascencia et Utigard [22, 23] ont étudié l'influence de la température sur la concentration en Al nécessaire pour atteindre un comportement protecteur. Ils ont montré que plus la température d'oxydation est élevée, plus la quantité d'aluminium nécessaire pour réduire la vitesse d'oxydation est élevée. Leurs investigations ont conduit à la conclusion que pour des températures inférieures à 900°C, 2,25 % pds. Al permettait d'obtenir une résistance à l'oxydation efficace, alors qu'à 1000°C, la concentration minimum en Al devait être de 3 %. Comme les papiers

précédents, ils ont montré que la surface des échantillons après oxydation présentait une couche externe d'oxyde de cuivre et une interne constitué de particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En fait, il a été montré que même si la vitesse d'oxydation était réduite pour des additions d'aluminium inférieures à 2 % pds., la protection complète de l'alliage n'était pas encore atteinte car aucun film d'alumine n'était formé. De nombreux auteurs se sont donc intéressés à la concentration critique d'Al permettant la transition entre oxydation interne et formation d'une couche continue et protectrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dennison et Preece [24] ainsi que Hauffe et Ofulue [25] ont montré qu'une concentration supérieure à 4 % pds. est nécessaire pour obtenir une couche continue de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à la surface du métal. De la même façon, Sanderson et Scully [26] ont montré qu'à des températures comprises entre 200 et 800°C, des alliages contenant 5 et 8 % pds. Al présentait des propriétés protectrices similaires et que 5 % pds. Al était suffisant pour conférer aux alliages une protection totale.

Récemment, Niu, Gao et leurs collaborateurs [27-29] ont étudié l'oxydation à 800°C de plusieurs compositions d'alliages Cu-Al et ont montré l'existence de trois modes de croissance des couches d'oxyde. Ils se sont intéressés aussi bien aux cinétiques d'oxydation qu'à la morphologie des couches formées après 24 h. Ainsi, un alliage contenant 1,4 % at. Al décrit un comportement entièrement parabolique ( $k_p = 1,3 \times 10^{-8} \text{ g}^2 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ ) et est composé d'une fine couche externe de CuO, avec en dessous une couche plus épaisse de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et une zone correspondant à l'oxydation interne de l'aluminium. Pour 3 % at. Al, deux comportements paraboliques sont observés ( $k_{p_{\text{ini}}} = 1,2 \times 10^{-8} \text{ g}^2 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{p_{\text{fin}}} = 1,4 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ ) avec entre les deux, une étape où la cinétique d'oxydation décroît lentement. Dans ce cas, l'épaisseur des couches est irrégulière et présente le même type de construction que précédemment à l'exception qu'aucune oxydation interne n'est observée. Finalement, les alliages contenant 4,2 et 6,5 % at. Al présentent une étape initiale où la vitesse d'oxydation est rapide et diminue progressivement jusqu'à atteindre un état où un comportement de type parabolique est observé avec des  $k_p = 5,5 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  pour les deux compositions. Dans ce dernier cas, les auteurs ont observé une couche continue d'alumine en contact avec le métal et

au-dessus, une couche de CuO dont l'épaisseur diminue en augmentant la concentration en Al dans l'alliage.

Composition (% at.)	T = 700°C	T = 800°C	T = 900°C	Références
Cu-Al <sub>1,4</sub>	-	1,3x10 <sup>-8</sup>	-	[29]
Cu-Al <sub>2,2</sub>	-	6,9x10 <sup>-9</sup>	-	[29]
Cu-Al <sub>3</sub>	-	1,2x10 <sup>-8</sup> 1,4x10 <sup>-9</sup>	-	[29]
Cu-Al <sub>4,2</sub>	-	5,5x10 <sup>-13</sup>	-	[29]
Cu-Al <sub>6,5</sub>	-	5,5x10 <sup>-13</sup> 4,6x10 <sup>-13</sup>	3,4x10 <sup>-10</sup> 4,8x10 <sup>-13</sup>	[29, 30]
Cu-Al <sub>5</sub> -Ni <sub>15</sub>	-	3,1 x 10 <sup>-9</sup> 1,2 x 10 <sup>-9</sup> 2,3 x 10 <sup>-10</sup> 6,7 x 10 <sup>-11</sup>	1,9x10 <sup>-8</sup>	[31]
Cu-Al <sub>5</sub> -Fe <sub>15</sub>	3,4x10 <sup>-10</sup> 6,8x10 <sup>-11</sup> 1,3x10 <sup>-12</sup> 5,7x10 <sup>-12</sup>	5,9x10 <sup>-9</sup>	-	[32, 33]

**Tableau III. 2.** Constantes paraboliques d'oxydation en  $g^2 cm^{-4} s^{-1}$  pour différentes compositions de cupro-aluminium.

Niu et ses co-auteurs [31-33] ont également étudié l'oxydation d'alliages Cu-Al-Ni et Cu-Al-Fe contenant chacun 5 % at. Al et respectivement 15 % at. Ni et 15 % at. Fe. En ce qui concerne l'influence du nickel, les auteurs ont montré que l'alliage ne se comportait pas de la même manière à 800 et à 900°C. Alors qu'à 800°C, 4 constantes paraboliques d'oxydation, chacune diminuant avec le temps, ont été observées (**Tableau III. 2**), le même alliage à 900°C suit un comportement entièrement parabolique mais avec une vitesse bien plus élevée. La couche d'oxyde formée à 800°C se compose en une couche externe de CuO contenant des traces de Ni et Al, une couche intermédiaire de

Cu<sub>2</sub>O contenant une quantité significative de Al et de Ni et finalement à l'interface métal/oxyde, un mince film continu de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En comparaison à 900°C, la couche d'alumine craque et se reforme fréquemment durant l'oxydation laissant la surface momentanément non protégée conduisant à de l'oxydation interne localisée aux endroits où le film s'est fracturé. Les études menées sur l'influence du Fe sur les cinétiques d'oxydation montrent que l'alliage s'oxyde moins vite à 700°C qu'à 800°C. Dans les deux cas, une fine couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est formée à l'interface métal/oxyde. Pour les mêmes raisons que dans le cas des alliages contenant du nickel, la couche formée à 800°C présente des ruptures. En diminuant la température à 700°C, les contraintes que la couche d'alumine subit lors de sa croissance sont réduites et le film peut se former de façon continue conduisant à un comportement plus protecteur. En comparant les constantes paraboliques d'oxydation du **Tableau III. 2**, on peut se rendre compte que l'addition de nickel ou de fer diminue la résistance à l'oxydation des alliages Cu-Al. Il ne faut cependant pas oublier que ces additions permettent d'améliorer leur résistance mécanique. Ainsi, en contrôlant bien la quantité en éléments d'alliage (Al, Ni et Fe), il est possible d'obtenir un alliage combinant résistance à l'oxydation et résistance mécanique.

#### **III.4. Oxydation des alliages Cu-Ni-Fe**

Un nombre très limité d'études sont disponibles concernant l'oxydation à haute température des alliages Cu-Ni-Fe. En particulier, aucune étude concernant les domaines riches en Cu et riche en Ni de ce système ternaire ont été réalisés. Ceci nous pousse, dans un premier temps, à nous intéresser aux composés binaires Cu-Ni, Cu-Fe et Ni-Fe qui le composent. Bien que ces systèmes ne soient pas entièrement représentatifs du comportement des alliages Cu-Ni-Fe, ils permettent cependant de mieux comprendre l'influence du Ni et du Fe sur les mécanismes d'oxydation du cuivre.

Les différentes valeurs des constantes paraboliques d'oxydation trouvées dans la littérature ont été reportées dans le **Tableau III. 3** à titre comparatif.

Composition (at.%)	T = 600°C	T = 700°C	T = 800°C	T = 900°C	T = 950°C	Réf.
Cu	$1,5 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$4,4 \times 10^{-9}$	-	-	[34]
Ni	$1,9 \times 10^{-12}$	$1,1 \times 10^{-11}$	-	-	-	[35]
Fe	$1,0 \times 10^{-10}$	$9,4 \times 10^{-9}$	$7,7 \times 10^{-8}$	-	-	[36]
Cu <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	-	-	$1,2 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^{-8}$	$9,4 \times 10^{-8}$	[37, 38]
Cu <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub>	-	-	-	$4,2 \times 10^{-8}$	$8,7 \times 10^{-8}$	[37]
Cu <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub>	$6,6 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-10}$	$5,9 \times 10^{-10}$	-	-	[39]
Cu <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	$5,8 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-10}$	$7,8 \times 10^{-9}$	-	-	[39]
Fe <sub>70,4</sub> Ni <sub>29,6</sub>	$1,27 \times 10^{-12}$	$1,46 \times 10^{-11}$	$8,5 \times 10^{-11}$	$5,2 \times 10^{-10}$	-	[40]
Fe <sub>59,1</sub> Ni <sub>40,9</sub>	$1,27 \times 10^{-12}$	$9,8 \times 10^{-12}$	$9,3 \times 10^{-11}$	$4,05 \times 10^{-11}$	-	[40]
Fe <sub>18,5</sub> Ni <sub>78</sub> Mo <sub>3,5</sub>	$7,2 \times 10^{-13}$	$3,01 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$7,5 \times 10^{-11}$	-	[40]

**Tableau III. 3.** Constantes paraboliques d'oxydation en  $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$  pour différentes compositions d'alliages binaires à base de cuivre et Ni-Fe comparées aux métaux purs Cu, Ni et Fe.

Ainsi, le domaine riche en cuivre du système binaire Cu-Ni a été largement étudié par Haugsrud et al. [37, 41, 42]. Ils ont étudié l'oxydation d'alliages Cu-Ni contenant de 2 à 15 % pds. Ni dans différentes conditions. Ils ont démontré que les conditions d'opération (pression d'oxygène et température) avaient un impact très important sur leur résistance à l'oxydation. Cependant, dans les conditions qui nous intéressent, c'est-à-dire 750°C sous 1 atm. O<sub>2</sub>, les alliages contenant au maximum 5 % pds. Ni suivent un comportement parabolique et la couche d'oxydes formés peut être divisée en 3: une fine couche de CuO à l'extrême surface, en dessous une couche dense de Cu<sub>2</sub>O et finalement une dernière couche épaisse et très poreuse composée de particules de NiO dispersées

dans une matrice de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . D'un autre coté, les alliages contenant plus de 5 % pds. décrivent des cinétiques d'oxydation assez complexes et produisent une couche d'oxydes très épaisse principalement composée de  $\text{CuO}$  et de  $\text{NiO}$  sous forme de précipités. Il a été démontré [42] que ces couches de  $\text{CuO}$  sont généralement poreuses et offrent un comportement protecteur très médiocre. La présence de pores a également comme effet de diminuer la conductivité électrique. Il a cependant été mis en évidence que des alliages contenant des concentrations en cuivre plus importante, présentaient une couche externe composée de  $\text{Cu}_2\text{O}$  permettant une meilleure protection.

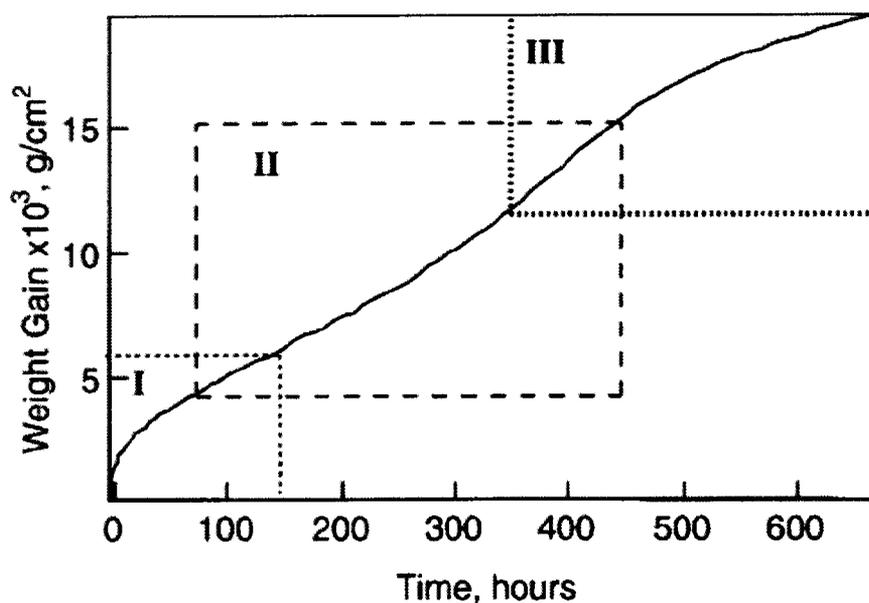
Les mécanismes d'oxydation des alliages Cu-Fe montrent des différences notables du fait de leur structure biphasée, comparées au système Cu-Ni qui est monophasé. Des mesures d'oxydation sous air d'alliages contenant 75 % pds. Cu à des températures comprises entre 600 et 800°C [39] ont prouvé que la vitesse d'oxydation était inférieure à celle du Cu et du Fe pur (**Tableau III. 3**). D'un point de vue morphologique, les couches d'oxydes formées présentent de nombreuses irrégularités. Dans le cas le plus simple, la surface de l'échantillon oxydée est composée d'une couche d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) à l'interface métal/oxyde recouverte d'une couche de  $\text{CuO}$ . Certaines portions au niveau de l'interface  $\text{CuO}$ /oxyde de fer montrent des traces d'oxyde mixte  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Finalement, certaines zones sont composées de  $\text{CuO}$  à la surface avec en dessous une couche de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  contenant des îlots de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Quelque soit le cas parmi les trois observés, les alliages présentent une zone d'oxydation interne, constituée d'oxydes de fer III principalement localisée le long de la phase riche en fer. D'un autre coté, la phase riche en cuivre ne présente aucune trace d'oxydation.

L'influence du nickel sur la résistance à l'oxydation du fer a été étudiée de manière intensive.  $\text{FeO}$ , qui représente la forme la moins stable des trois oxydes de fer existant, est également celui qui présente la vitesse d'oxydation la plus élevée ainsi que les propriétés les moins protectrices. Il a été démontré que le nickel avait pour principal effet d'empêcher la formation de cette phase en diminuant l'activité thermodynamique du fer. Ainsi, les cinétiques d'oxydation sont grandement réduites (**Tableau III. 3**) et des alliages contenant même une faible quantité de Ni présentent une meilleure résistance à l'oxydation que le fer pur. Bien que les études conduites à travers toute la gamme de

compositions du système Ni-Fe ont montré que la nature et la morphologie des couches d'oxydes formés varient selon la composition de l'alliage, la présence de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  semble être un point commun à tous les composés. D'après ces travaux, au dessus de  $600^\circ\text{C}$ , la réaction à l'état solide entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  a lieu rapidement pour former une couche continue de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Cet oxyde mixte de type spinelle joue un rôle important dans les mécanismes d'oxydation puisqu'il agit comme une barrière de diffusion permettant ainsi de réduire la cinétique d'oxydation [43]. On remarque aussi que cet oxyde a une stœchiométrie unitaire avec un ratio Ni/Fe de 0,5. Ainsi, si un de ces deux éléments est en excès, l'oxyde correspondant sera présent. Pour les hautes teneurs en Ni,  $\text{NiO}$  se forme sur une couche assez épaisse entre la surface de l'alliage et  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Au contraire, en présence d'un composé riche en fer, une couche externe d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) va croître à l'extrême surface alors que juste en dessous de l'interface métallique, l'alliage s'enrichit en Ni diminuant l'activité thermodynamique à la surface de l'alliage.

Haugsrud et al. [44] ainsi que Li et al. [45] ont étudié les mécanismes d'oxydation d'alliages ternaires Cu-Ni-Fe avec une composition proche de 55%Cu-30%Ni-15%Fe. De tels alliages soumis à une faible pression d'oxygène à  $800^\circ\text{C}$  présentent une cinétique d'oxydation faible qui s'apparente, malgré un léger écart, à une loi de type parabolique ( $k_p = 4,2 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ ). À de telles pressions d'oxygène, la couche d'oxyde formée se compose d'une mince couche externe d'oxyde de Fe plus une zone interne composée de particules d'oxydes contenant du Fe et Ni dispersées dans la matrice métallique. Bien qu'en dessous du domaine de stabilité des oxydes de Cu et Ni, le nickel peut entrer dans l'oxyde de fer pour former une solution solide ou un spinelle de type  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ . Lorsque la pression d'oxygène devient plus élevée (1 atm.), les mécanismes d'oxydation changent. Pour la composition 55%Cu-30%Ni-15%Fe, l'évolution du gain de masse à  $750^\circ\text{C}$  présentée **Figure III.6.** se divise en trois étapes correspondant à une étape initiale régie par une cinétique parabolique (I) suivie d'une évolution linéaire (II) puis à nouveau parabolique (III). Parallèlement, la morphologie de la surface de l'échantillon oxydée se décompose en un empilement répétitif de  $\text{CuO}$  surplombant une couche contenant du  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et du  $\text{NiO}$ . Ainsi, la période initiale d'oxydation, caractéristique d'un régime contrôlé par la diffusion, correspond à la formation de la couche externe de  $\text{CuO}$ . Le cuivre diffuse donc à travers la couche de  $\text{CuO}$  vers la surface où il est oxydé. Deux

phénomènes se produisent, la couche de CuO croît et une zone à l'interface métal/CuO est appauvrie en Cu. L'oxygène qui diffuse à travers la couche d'oxyde vient dans un premier temps oxyder le Ni et le Fe pour former une couche de NiO + NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui va limiter la diffusion du cuivre vers l'extérieur. Cependant, l'oxygène continue de diffuser lentement et, en dessous de la couche d'oxyde, la zone riche en cuivre qui se forme va pouvoir s'oxyder générant ainsi le début d'un nouvel empilement.



**Figure III. 6.** Évolution du gain de masse en fonction du temps d'oxydation à 750°C pour un alliage Cu<sub>55</sub>Ni<sub>30</sub>Fe<sub>15</sub> (% pds.). Les trois zones correspondent à un régime parabolique (I), linéaire (II) et pseudo-parabolique (III). [44]

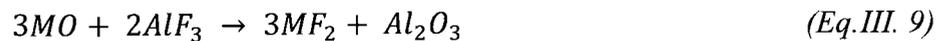
#### IV. Comportement en milieu cryolithique à haute température

Les anodes en opération dans la cryolithe fondue sont non seulement soumises à de l'oxydation comme nous l'avons expliqué précédemment, mais également à un milieu fluoré hautement agressif. Nous allons décrire dans ce paragraphe les différents mécanismes de dégradation des anodes et allons démontrer comment la nature de la surface active va jouer un rôle prépondérant dans la résistance à la corrosion.

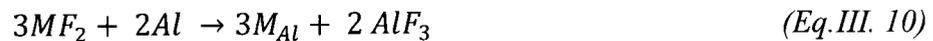
## IV.1. Mécanismes de dégradation des anodes

Les différents types de matériaux d'anodes inertes (céramiques, métaux et cermets) ont été décrits précédemment (cf. Chapitre II). Selon la famille étudiée, elles possèdent toutes des propriétés qui leurs sont propres. Cependant, lorsque l'on parle de surface active en cours d'opération d'électrolyse, la surface de n'importe quelle anode, excepté les métaux nobles, sera un oxyde. En effet, si l'on considère la surface d'un métal en présence d'oxygène, ce qui est le cas lorsque l'anode est sous polarisation anodique, la réaction d'oxydation décrite précédemment (**eq. III.1.**) va avoir lieu. La surface active d'une anode inerte est donc dans la majorité des cas étudiés un oxyde.

Il faut tout d'abord noter que plusieurs modes de dégradation existent et dépendent des conditions d'utilisation (composition du bain, concentration en alumine, température). Le mode de dégradation le plus commun est le couplage entre la dissolution de l'anode et la réduction des produits dissous dans l'aluminium produit (transfert cathodique) [46]. Le problème principal lié à l'utilisation de mélanges cryolithiques est leur caractère dissociant qui fait que tous les oxydes subissent une dissolution partielle dans le bain. Ainsi, dans le cas d'un oxyde MO comme NiO, FeO, CuO, ..., la réaction de dissolution peut s'écrire de la manière simplifiée:



Par la suite, les fluorures métalliques  $MF_2$ , qui peuvent être du  $NiF_2$ ,  $FeF_2$ ,  $CuF_2$ , ... sont réduits par l'aluminium selon la réaction suivante :



Ces deux réactions soulignent deux phénomènes très importants. La **réaction III.9.** décrit comment l'anode se dégrade alors que la **réaction III.10.** montre que l'aluminium produit va être contaminé par les espèces composant l'anode.

Cependant, d'autres modes de dégradation peuvent avoir lieu. La cryolithe peut contenir une certaine quantité d'aluminium en solution qui peut directement réduire le matériau d'anode selon la **réaction III.11**.



Cette réaction peut aussi apparaître si un fragment de la surface de l'anode se détache et vient se retrouver en contact avec l'aluminium produit au fond de la cellule.

Ainsi, l'énergie de Gibbs pour la **réaction III.11** va permettre de déterminer si cette réaction peut avoir lieu. Les différentes énergies de Gibbs à 1300K pour un grand nombre d'oxydes sont présentées dans le **Tableau III. 4**. Ainsi, on observe que la plupart des oxydes composant les anodes inertes ont un  $\Delta G^0$  négatif qui va favoriser le déplacement de la réaction vers la droite. Seule la gamme d'oxydes comprise entre l'oxyde de zirconium et l'oxyde d'yttrium va être inerte.

Oxyde	$\Delta G^0$ (kJ)	Oxyde	$\Delta G^0$ (kJ)	Oxyde	$\Delta G^0$ (kJ)
PbO <sub>2</sub>	-829	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-303	CeO <sub>2</sub>	-30
WO <sub>3</sub>	-733	NiO	-301	BaO	-12
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-613	CdO	-295	Li <sub>2</sub> O	-11
SbO <sub>2</sub>	-609	CoO	-284	TiO	-8
SnO <sub>2</sub>	-528	FeO	-233	ZrO <sub>2</sub>	19
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-522	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-231	UO <sub>2</sub>	22
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-521	ZnO	-229	SrO	31
GeO <sub>2</sub>	-507	Cu <sub>2</sub> O	-184	MgO	33
WO <sub>2</sub>	-482	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-181	BeO	54
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-448	K <sub>2</sub> O	-165	CaO	72
CuO	-385	SiO <sub>2</sub>	-150	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-384	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-145	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-370	MnO	-139	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82
PbO	-347	TiO <sub>2</sub>	-130	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110
VO <sub>2</sub>	-330	Na <sub>2</sub> O	-124	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	129
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-321	VO	-108	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	132
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-304	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-48		

**Tableau III. 4.** Énergie de Gibbs pour la réaction  $MO_{n/2} + \frac{n}{3}Al \rightarrow \frac{n}{6}Al_2O_3 + M_{Al}$  à 1300K [47].

## IV.2. Solubilité des oxydes dans la cryolithe

La connaissance de la solubilité des oxydes dans la cryolithe est un des facteurs les plus importants dans la sélection d'un matériau d'anode inerte. En ce sens, la nature des oxydes qui composent la surface d'une anode inerte va fortement influencer sa vitesse de dissolution et par conséquent la durée de vie de l'anode. De plus, les espèces dissoutes dans le bain vont à un moment donné être réduites dans la nappe d'aluminium liquide conduisant à une contamination de l'aluminium produit. Pour cette raison, plusieurs études ont été menées afin de quantifier la solubilité de nombreux oxydes dans la cryolithe pure ainsi que dans différentes conditions. En effet, la température, la composition de l'électrolyte ainsi que la présence l'alumine dans le bain vont bien sûr influencer leur solubilité. La majorité des études sur la solubilité des oxydes ont été conduite dans des cryolithes à base de sodium. Afin de déterminer le point de saturation, les premières mesures ont été effectuées par simple ajout d'une quantité d'oxyde dans le bain et observation visuelle de la formation de résidus insolubles. Ainsi, en 1982 [48], le premier résumé sur les mesures de solubilité effectuées sur des mono-oxydes est publié dans la 2<sup>nd</sup> édition de « *Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Héroult process* ». En 2001 [47], d'autres mesures paraissent dans la 3<sup>ème</sup> édition. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau III. 5. Une rapide observation permet de se rendre compte que la majorité des oxydes présentent une solubilité élevée dans la cryolithe. Cependant, certains composés présentent une solubilité relativement faible dans la cryolithe saturée en alumine.

Oxyde	Solubilité de l'oxyde dans la cryolithe pure	Solubilité de l'oxyde dans la cryolithe avec 5 % pds. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solubilité de l'oxyde dans la cryolithe saturée en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BaO	35,75	22,34	-
BeO	8,95	6,43	-
CaO	13	-	-
CeO <sub>2</sub>	3,4	-	0,6
CdO	5	0,26	-
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,23	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,05	-
CuO	1,1	0,68	0,56
Cu <sub>2</sub> O	0,38	0,23	0,34
FeO	5,5	3,0	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18-0,8	0,003-0,3	0,22
MgO	11,7	7,02	-
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,19	1,22	-
Na <sub>2</sub> O	23	-	-
NiO	0,32	0,18	0,0076
SnO <sub>2</sub>	0,08	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	4,9	4,2	0,54
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,9	0,21	-
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,8	-	-
ZnO	0,5	0,17	0,025
ZrO <sub>2</sub>	4	-	-

**Tableau III. 5.** Solubilité de différents oxydes dans la cryolithe (pds. %) avec ou sans alumine à environ 1000°C [47, 48].

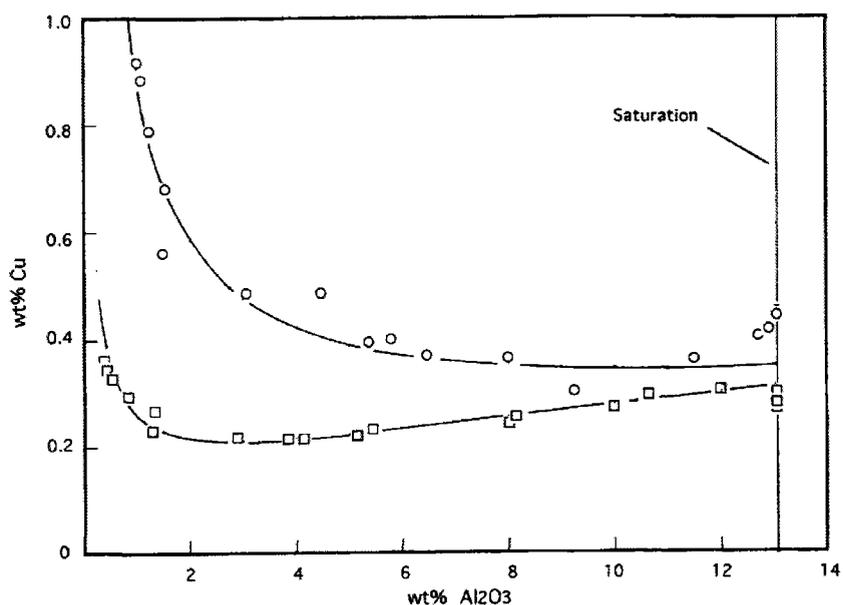
Par exemple, des oxydes tels que le FeO ou encore le TiO<sub>2</sub> présentent une solubilité acceptable lorsque le bain est saturé en alumine. Cependant, si la teneur en alumine diminue, la solubilité de ces oxydes augmente et les conséquences peuvent être dramatiques pour l'anode. L'utilisation de tels composés exige donc un bain en constante saturation, voire avec un excès de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en suspension. Afin d'éviter cette contrainte, les oxydes qui présentent une solubilité inférieure à 0.5 pds.% en milieu cryolithique pure sont à privilégier. Le choix des matériaux à privilégier pour les anodes inertes se résume donc aux quelques composés suivants: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, SnO<sub>2</sub> et ZnO.

Nous allons nous attarder ci-après sur la solubilité des oxydes qui composent nos électrodes soient les oxydes de cuivre, les oxydes de fer et la ferrite de nickel. Notons que ces mesures ont été réalisées dans la cryolithe de sodium et qu'à notre connaissance, il n'existe pas de données dans la cryolithe de potassium mais nous estimons qu'un parallèle peut être fait.

#### ***IV.2.1. Solubilité des oxydes de cuivre***

Le cuivre représente un des éléments les plus courants dans les alliages d'aluminium industriels car il permet d'améliorer efficacement les propriétés mécaniques ainsi que la résistance à la corrosion. À haute température, l'aluminium accepte une grande quantité de cuivre, plus de 30 % pds. au dessus de 500°C. Cependant, à température ambiante, la solubilité est bien plus faible (~ 5 % pds.) ce qui implique la précipitation d'une phase riche en cuivre. Bien qu'il soit fréquent de retrouver du cuivre dans les alliages d'aluminium, lors de la production de métal primaire, le cuivre ne doit être présent qu'à titre d'impureté, c'est-à-dire en concentration inférieure à 0,10 % pds.

Les premières mesures sur la détermination de la solubilité de l'oxyde de cuivre ont été effectuées par Belyaev et al.[49] qui rapportent une solubilité de 1.13 % pds. dans une cryolithe pure à 1000°C. Ils démontrent également que la teneur en alumine et la température sont des facteurs importants. Cependant, des études plus récentes qui utilisent d'autres méthodes de caractérisation prennent en considération plusieurs facteurs tels que la pression d'oxygène ainsi que la nature du creuset pour le test. L'oxyde de cuivre peut apparaître sous deux états d'oxydation Cu(I) et Cu(II),  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  respectivement, qui peuvent coexister dans le bain. Lorentsen et al.[50] se sont intéressés à la solubilité du  $\text{CuO}$  et du  $\text{Cu}_2\text{O}$  de manière indépendante dans la cryolithe à 1020°C. Leurs résultats présentés **Figure III. 7** montrent que la solubilité du  $\text{CuO}$  diminue fortement à mesure que la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le bain augmente pour atteindre un minimum de l'ordre de 0.4 % pds lors que le bain est saturé en alumine. La solubilité de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  atteint un minimum de 0.2 % pds. pour une concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2 % pds. puis augmente lentement jusqu'à atteindre 0,3 % pds. à saturation en alumine.



**Figure III. 7.** Solubilité de CuO (cercles) et Cu<sub>2</sub>O (carrés) dans la cryolithe NaF-AlF<sub>3</sub> à 1020<sub>o</sub>C en fonction de la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [50].

Il a également été démontré que la température influence grandement les valeurs de solubilités [50]. Ainsi, la variation de la solubilité de CuO peut être exprimée selon l'équation:

$$\log(\% \text{ pds. } Cu_{CuO}) = -9664/T + 7.128 \quad (\text{Eq. III. 12})$$

Alors que la solubilité de Cu<sub>2</sub>O peut être exprimée par l'équation :

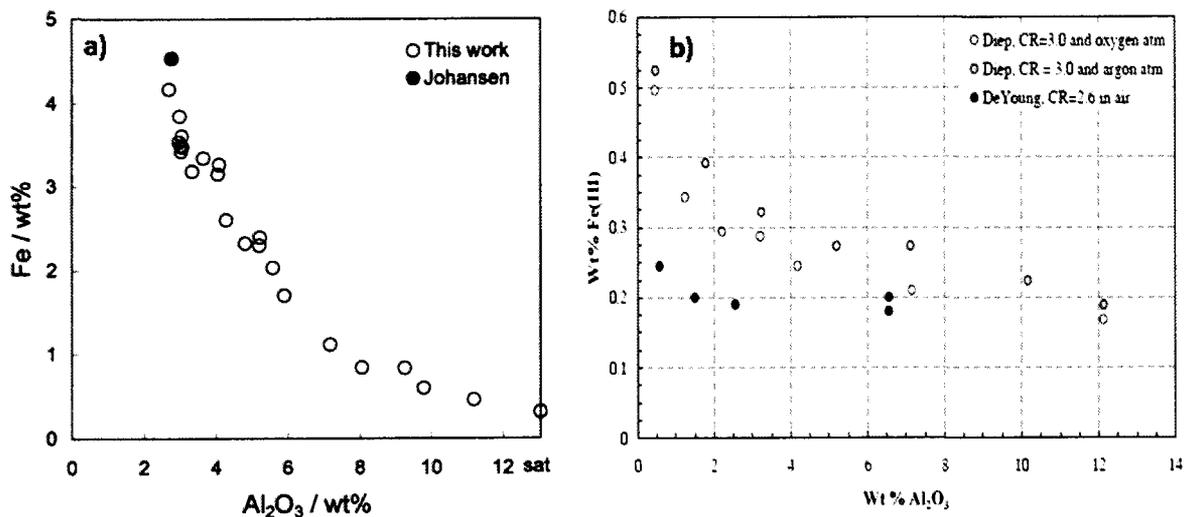
$$\log(\% \text{ pds. } Cu_{Cu_2O}) = -8677/T + 6.173 \quad (\text{Eq. III. 13})$$

#### IV.2.2. Solubilité des oxydes de fer

Comme il a été introduit précédemment, le fer est un élément qui revient souvent dans les matériaux susceptibles d'être utilisés comme anode inerte. Le fer comme impureté dans l'aluminium mais également dans le bain cryolithique est la source de plusieurs problèmes. Dissous dans le bain, il va faire chuter l'efficacité de courant [51] du fait que son potentiel de décomposition est plus négatif que celui de l'alumine. Une partie du courant fournit pour réduire l'alumine en aluminium va ainsi être consommée pour réduire les oxydes de fer qui vont se retrouver dans le métal liquide. D'un point de

vue purement métallurgique, le fer représente la plus importante impureté retrouvée dans les alliages d'aluminium. Du fait de la très faible solubilité du fer dans l'Al (0,04 % pds.), il se retrouve sous forme d'intermétallique de type FeAl<sub>3</sub>. Bien que cette seconde phase semble avoir un impact bénéfique sur les propriétés mécaniques, elle favorise cependant la corrosion par piqûration. Il apparaît donc essentiel de limiter sa présence dans la cryolithe.

Tout comme le cuivre, le fer possède plusieurs degrés d'oxydation. La solubilité de FeO a été étudiée par Johansen [52] et Jentoftsen [53] alors que la solubilité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été établie par DeYoung [54] et Diep [55]. L'évolution de la solubilité de FeO et celle de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la teneur en alumine dans le bain sont représentées respectivement **Figure III. 8.a.** et **III. 8b.** Il apparaît que la solubilité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est largement inférieure à celle de FeO.



**Figure III. 8.** Évolution de la solubilité de a) FeO [52, 53] et b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54,55] en fonction de la concentration en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la cryolithe de sodium à 1020°C

Finalement, l'influence de la température sur la solubilité de FeO [53] et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [55] peut être déterminée par les équations suivantes :

$$\log(\%pds.FeO)=(-7790\pm 300/T)+4.87\pm 0.23 \quad (Eq.III. 14)$$

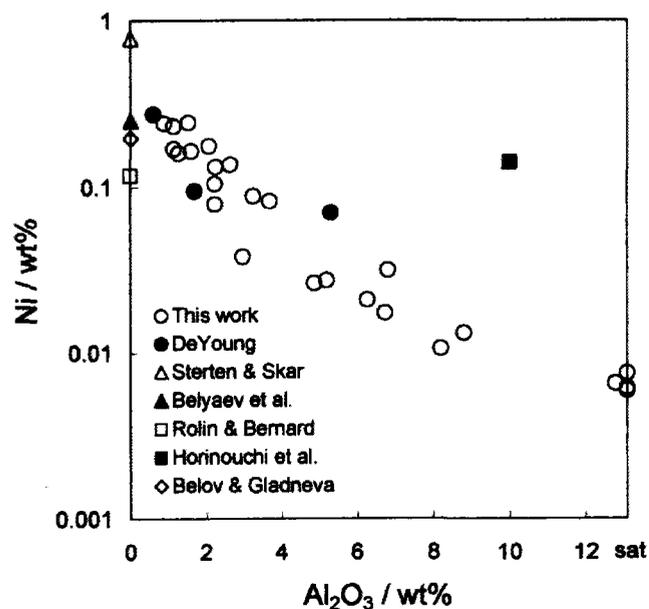
$$\log(\%pds.Fe_2O_3)=(-5526/T)+4.901 \quad (Eq.III. 15)$$

### IV.2.3. Solubilité des oxydes de nickel

La solubilité du nickel dans l'aluminium est aussi faible que celle du fer (*i.e.* 0,04 % pds.) ce qui par conséquent conduit à de la précipitation d'intermétalliques. Dans l'aluminium pur, la présence de Ni en faible concentration affecte sa résistance à la corrosion en accélérant la corrosion par piqûre. La contamination en nickel dans l'aluminium doit donc être la plus faible possible.

Les nombreuses études menées sur le solubilité de NiO [49, 56-60] ont conduit à des valeurs relativement dispersées. Les résultats obtenus par Jentoftsen et ses collaborateurs [53] sont reportés sur la **Figure III. 9** avec en comparaison, les autres valeurs de la littérature. On observe que la solubilité de NiO dans la cryolithe pure est assez faible (~ 0,25 % pds.) et diminue avec une teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> croissante pour atteindre un minimum d'approximativement 0,007 % pds. à saturation. Enfin, la solubilité de NiO en fonction de la température peut être déterminée par l'équation suivante :

$$\log(\% \text{ pds. Ni}) = \frac{29900 \pm 4900}{T} + (18.9 \pm 3.8) \quad (4.2.8)$$



**Figure III. 9.** Évolution de la solubilité de NiO en fonction de la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la cryolithe de sodium à 1020°C [53].

#### IV.2.4. Solubilité de la ferrite de nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )

DeYoung [54] montre que la solubilité de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est plus faible que les oxydes qui la compose, c'est-à-dire  $\text{NiO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , du fait de sa plus grande stabilité thermodynamique. De toute évidence, sa dissolution ne semble pas uniforme et le fer se dissout préférentiellement. Le **Tableau III. 6** rassemble les valeurs de solubilité des trois composés dans une cryolithe à 6 % pds.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Oxyde	% pds. Ni	% pds. Fe
NiO	0.020	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	0.120
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	0.009	0.058

**Tableau III. 6.** Solubilité des oxydes  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dans une cryolithe à 6 % pds.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [42].

La variation de solubilité de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en fonction de la température [54] peut être déterminée par les deux équations suivantes :

$$\log(\text{pds. \%Fe}) = 1.26 - 3100/T \quad (\text{Eq.III. 16})$$

$$\log(\text{pds. \%Ni}) = 7.25 - 11700/T \quad (\text{Eq.III. 17})$$

### IV.3. Comportement sous polarisation anodique

Les mécanismes de dégradation de l'anode sous polarisation anodique est un sujet relativement complexe et encore mal compris. En fonctionnement, la surface de l'anode est soumise à la fois à des mécanismes d'oxydation et à une dissolution chimique par le bain cryolithique. Dans ce sens, il existe une compétition entre ces deux phénomènes où une couche d'oxyde croît et est en même temps dissoute. Afin de mieux appréhender tous ces mécanismes, nous allons présenter ici une revue bibliographique sur les anodes inertes de type cupro-aluminium et Cu-Ni-Fe dans diverses conditions d'utilisation.

### *IV.3.1. Les anodes à base de Cu-Al*

Hryn et Sadoway [1] conduisirent les premiers essais d'électrolyse avec des anodes inertes à base d'alliages Cu-Al. Ils étudièrent 3 alliages avec des concentrations de 7,5, 11,8 et 15 % pds. Al dans un électrolyte saturé en alumine de type industriel ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  à CR = 1,15) à 970°C. Leur étude montre que les alliages Cu-Al présentent un potentiel stable quelque soit la densité de courant imposée. Cependant, à un certain moment de l'électrolyse, ils ont observé une chute du potentiel à une valeur inférieure au potentiel de dégagement d'oxygène. Après cette chute d'environ 1 h, le potentiel est remonté à sa valeur initiale. Même si les auteurs ne peuvent expliquer cette cassure dans le comportement de l'anode, cela indique que les alliages Cu-Al ont la capacité de se régénérer après un problème. Bien que ces alliages présentent un comportement prometteur en électrolyse, l'aluminium produit s'est révélé contenir une quantité trop importante d'impuretés (1,4 pds %) pour une utilisation industrielle.

Par la suite, Yang et al [61] se sont concentrés sur l'utilisation d'un électrolyte à basse température à base de potassium. Ils ont ainsi testé plusieurs conditions d'électrolyses (CR, teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , courant, temps d'électrolyse, géométrie de la cellule) avec comme anode, un alliage commercial de bronze d'aluminium dont la composition n'est pas clairement décrite dans ce papier. Leur étude montre que cet alliage, dans des conditions d'électrolyse bien définies (i.e., un bain à 700°C avec un CR = 1,3), est capable de fournir un potentiel très stable à environ 4 V avec une densité de courant anodique de  $0,44 \text{ A/cm}^2$  durant toute la durée de leur test (50h) et permet de produire un aluminium dont la pureté est proche des spécifications industrielle requises. Ils notent cependant que l'enrichissement progressif du bain par le sodium provenant de l'alumine a un effet négatif sur la durée de vie de l'anode lorsque le taux en NaF dans le bain atteint 2 % pds. Ce phénomène reste inexpliqué.

Zaikov et al [62] ont eux aussi étudié le comportement d'anodes en bronze d'aluminium (Cu-3% pds. Al et Cu-11% pds. Al) dans un électrolyte à base de cryolithe de potassium (CR=1.3) basse température (750°C). Dans les deux cas, ils ont observé une rapide augmentation du potentiel de cellule due à une croissance rapide de la résistance

anodique. Ils ont déterminé que cette résistance était en fait due à un changement de composition du bain dans la zone anodique qui engendrait localement une diminution de la conductivité électrique de l'électrolyte. Cependant, en augmentant le CR à 1.45 et en ajoutant du LiF, ils ont montré que les anodes Cu-Al étaient capables de maintenir un potentiel stable pendant les 100 h de leur test. Leur vitesse d'érosion est estimée à 1,7 cm/an pour celle contenant 3 % d'Al et 0.24 cm/an pour celui contenant 11 % d'Al. En mesurant la masse de la couche d'oxydes formée durant l'électrolyse, leur vitesse d'oxydation est estimée à 10 et 17 cm/an, respectivement.

Glucina et Hyland [63] se sont intéressés à un alliage Cu-9,4 % pds. Al préalablement oxydé ou non lors de la montée en température de la cellule. La surface de l'anode après cette oxydation in-situ consiste en une couche d'alumine alpha de 0,4 mm d'épaisseur présentant des piqures où l'alliage n'est pas oxydé. Les tests d'électrolyses conduits à 970°C dans un électrolyte de cryolithe de sodium ont prouvé que leur anode pré-oxydée fournissait un potentiel stable de 3,4 V à 0.5 A/cm<sup>2</sup> durant leurs 4 et 8 h d'électrolyse. D'un autre côté, leur anode non oxydée a montré un potentiel légèrement plus faible (3 V). Des inspections micrographiques couplées à des mesures DRX de la surface des anodes ont permis de déterminer la nature des couches d'oxydes formées. Ainsi la surface de l'alliage pré-oxydé consiste en un empilement (en allant de l'extérieur vers l'intérieur de l'électrode) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + électrolyte suivie d'une épaisse couche de Cu<sub>2</sub>O et finalement une zone poreuse d'alliage contenant de l'électrolyte. Après seulement 8 h d'électrolyse, la couche observée est très épaisse (1740 μm). Dans le cas de l'alliage non traité, la couche est plus fine (840 μm) et est composée d'une couche externe de Cu, provenant de Cu<sub>2</sub>O réduit, avec des particules de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une couche intermédiaire de Cu<sub>2</sub>O et une zone d'alliage poreux + électrolyte à l'interface métal/oxyde. Étant donné que cette étude ne rapporte aucune donnée quant au taux de contamination du bain et de l'aluminium produit, il est difficile de conclure sur l'efficacité de ce prétraitement oxydatif.

### *IV.3.2. Les anodes à base de Cu-Ni-Fe*

Les alliages Cu-Ni-Fe ont également montré des propriétés très prometteuses comme anodes inertes pour la production d'aluminium. Les premières études sur ce type de composés ont été réalisées par Beck et al. [3] sur une vaste gamme de compositions d'alliages. Les échantillons testés ont été obtenus soit par fusion, soit par frittage d'un simple mélange de poudres. Les tests d'électrolyses ont été conduits à 750°C dans différents bains, typiquement à base de cryolithe de sodium et contenant des additions de KF et LiF. Parmi les matériaux étudiés, les alliages contenant 25-70% Cu, 15-60% Ni et 1-30% Fe (pds.%) semblent présenter une bonne résistance à l'oxydation. Cependant, dans les régions pauvres en nickel, la surface des électrodes présente des boursoufflures composées d'un mélange d'oxydes métalliques et d'électrolyte. D'un autre côté, les composés pauvres en fer présentent une résistance électrique trop élevée. Il apparaît donc qu'une fenêtre de composition dans laquelle les électrodes présentent à la fois une bonne résistance à la corrosion et une faible résistance électrique existe uniquement dans la zone 45-70% Cu, 25-48% Ni et 12-30% Fe (pds.%).

Par ailleurs, il a été démontré [64] que ces anodes étaient très sensibles aux variations de composition du bain cryolithique. Il a été observé qu'en dessous de 42 mol.%  $\text{AlF}_3$ , les anodes subissent une forte corrosion alors qu'au dessus de 46 mol.%,  $\text{AlF}_3$  précipite à la surface de l'anode, engendrant une forte résistance électrique. Bien que cette fenêtre d'opération soit étroite, elle est possible de la contrôler. La contamination de l'aluminium produit a été mesurée avec une anode unique  $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{15}$  après des électrolyses successives de 7 h à chaque fois réalisées dans un bain propre sur une période totale de 33 h. On observe ainsi que, initialement élevé, le taux de contamination de l'aluminium produit diminue avec le temps pour se stabiliser à des valeurs très faibles (Ni et Fe  $\leq 0,003$  % pds. et Cu  $\leq 0,014$ % pds.). Ce type d'expérimentation montre qu'un film protecteur se développe à la surface de l'anode et que l'efficacité de ce dernier croît avec le temps. Bien que la contamination de l'aluminium produit dans le dernier bain soit faible, la quantité totale de contaminants produits durant les 33 h d'électrolyse reste élevée.

Les mécanismes de corrosion pour cette famille d'alliages n'ont été étudiés que très récemment [65, 66] et montrent que les principaux constituants se formant à la surface de l'anode sont  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  ainsi que des oxydes de fer. En outre, il a été mis en évidence que la structure hétérogène des alliages obtenus par métallurgie classique avait un impact très néfaste sur leur résistance à la corrosion. En effet, la décomposition spinodale subie par l'alliage lors du refroidissement engendre deux phases de composition différente dont celle riche en nickel-fer, qui va se corroder. Ainsi, il a été démontré que le fer présent dans cette phase était attaqué préférentiellement conduisant à la formation de tunnel de fluorure de fer ( $\text{FeF}_2$ ). Il semble cependant qu'un traitement thermique adéquat de l'alliage (e.g., homogénéisation à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 8 h) permet d'améliorer l'homogénéité chimique de l'alliage, ce qui a un effet très bénéfique sur sa résistance à la corrosion en milieu cryolithique [65, 66] .

## V. Références.

---

- [1] J. N. Hryn, D. R. Sadoway, "Cell Testing of Metal Anodes for Aluminum Electrolysis" *Light Metals*, **1993**: pp.475
- [2] J. N. Hryn, M. J. Pellin, "Dynamic inert metal anode" *Light Metals*, **1999**: pp.377.
- [3] T. R. Beck, R. J. Brooks, "Non-consumable anode and lining for aluminum electrolytic reduction cell", Electrochemical Technology Corp, Brooks Rand, USA, US5284562, **1994**
- [4] X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, "Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu-Al binary system" *Journal of Alloys and Compounds*, **1998**, 264(1-2): pp.201.
- [5] Copper Development Association, "Equilibrium Diagrams. Selected copper alloy diagrams illustrating the major types of phase transformation", *CDA Publication No 94*, **1992**
- [6] M. Cook, W. P. Fentiman, E. Davis, "Observations on the structure and properties of wrought copper-aluminium-nickel-iron alloys" *J. Inst. Met.*, **1952**, 80: pp.419.
- [7] F. Hasan, A. Jahanafrooz, G. W. Lorimier, N. Ridley, "The morphology, crystallography and chemistry of phases in as-cast Nickel-aluminium bronze" *Metallurgical Transactions A*, **1982**, 13: pp.1337.
- [8] "ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams", *ASM Publishing*, **1992**
- [9] V. Raghavan, "Cu-Fe-Ni (Copper-Iron-Nickel)" *J. Phase Equilib. Diffus.*, **2004**, 25(6): pp.547.
- [10] V. M. Lopez H, N. Sano, T. Sakurai, K. Hirano, "A study of phase decomposition in Cu-Ni-Fe alloys" *Acta Metall. Mater.*, **1993**, 41(1): pp.265.
- [11] K. P. Gupta, S. B. Rajendraprasad, A. K. Jena, "The copper-iron-nickel system" *J. Alloy Phase Diagrams*, **1987**, 3(2): pp.116.
- [12] E. P. Butler, G. Thomas, "Structure and properties of spinodally decomposed Cu-Ni-Fe alloys" *Acta Metall.*, **1970**, 18(3): pp.347.
- [13] I. Gallino, S. Curiotto, M. Baricco, M. Kassner, R. Busch, "Homogenization of Highly Alloyed Cu-Fe-Ni: A Phase Diagram Study" *J. Phase Equilib. Diffus.*, **2008**, 29(2): pp.131.

- [14] R. Vogel, "On the ternary system: Iron-Copper-Nickel" *Z. Anorg. Chem.*, **1910**, 67: pp.1.
- [15] A. J. Bradley, W. F. Cox, H. J. Goldschmidt, "An X-ray study of the Iron-copper-nickel equilibrium diagram at various temperatures" *J. Inst. Metals*, **1941**, 67: pp.189.
- [16] T. H. de Keijser, "On structure developed by spinodal decomposition. The interpretation of the X-ray diffraction and the role of excess vacancies in the coarsening", *Delft University Press*, **1977**
- [17] W. Koster, W. Dannohl, "The system Copper-Nickel-Iron" *Z. Metallkd.*, **1935**, 27: pp.220.
- [18] M. Hasebe, T. Nishizawa, "Analysis and synthesis of phase diagrams of Fe-Cr-Ni, Fe-Cu-Mn and Fe-Cu-Ni systems" in *Applications of phase diagrams in metallurgy and ceramics, Proc. Workshop*, NBS Special Publ., Gaithersburg, **1977**, 496(2), pp. 911-954
- [19] *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd ed., Vol. 14, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, **1985**
- [20] N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, "Introduction to the high-temperature oxidation of metals", *Cambridge University Press*, New York, 2nd Edition, **2006**
- [21] D. J. Young, "High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals", Ed. Tim Burstein, *ELSEVIER Corrosion series*, University of Cambridge, **2008**
- [22] G. Plascencia, T. A. Utigard, "High temperature oxidation mechanism of dilute copper aluminium alloys" *Corrosion Science*, **2005**, 47(5): pp.1149.
- [23] G. Plascencia, T. Utigard, T. Marín, "The oxidation resistance of copper-aluminum alloys at temperatures up to 1000°C" *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **2005**, 57(1): pp.80.
- [24] J. P. Dennison, A. Preece, *J Inst Metals*, **1952**, 81: pp.229.
- [25] K. Hauffe, E. Ofulue, "Mechanism of the high-temperature corrosion of Cu-Al alloys" *Werkstoffe Und Korrosion*, **1972**, 23(5): pp.351.
- [26] M. D. Sanderson, J. C. Scully, "The high-temperature oxidation of some oxidation-resistant copper-based alloys" *Oxidation of Metals*, **1971**, 3(1): pp.59.
- [27] Y. Niu, S. Y. Wang, F. Gesmundo, "High-temperature scaling of Cu-Al and Cu-Cr-Al alloys: An example of a non-classical third-element effect" *Oxidation of Metals*, **2006**, 65(5-6): pp.285.

- [28] F. Gao, F. Gesmundo, Y. Niu, "Effect of Zn Additions on the Oxidation of Cu-2 at.% Al and Cu-4 at.% Al Alloys in 1 atm O<sub>2</sub> at 800 °C" *Oxidation of Metals*, **2009**, 71(1): pp.43.
- [29] F. Gao, Y. Niu, "Transitions between different scaling modes in the oxidation of Cu-Al alloys" *High Temperature Materials and Processes*, **2007**, 26(1): pp.1.
- [30] J. Xiang, Y. Niu, W. Wu, "Critical Al content to form external-alumina scales on Cu-Al alloys" *Intermetallics*, **2007**, 15(5-6): pp.635.
- [31] J. H. Xiang, F. Gesmundo, Y. Niu, "The oxidation of two ternary Ni-Cu-10 at.% Al alloys in 1 atm of pure O<sub>2</sub> at 800-900 °C" *Corrosion Science*, **2004**, 46(8): pp.2025.
- [32] J. H. Xiang, Y. Niu, F. Gesmundo, "Oxidation of two ternary Fe-Cu-5 at.% Al alloys in 1 atm of pure O<sub>2</sub> at 800°C" *Oxidation of Metals*, **2004**, 61(5-6): pp.403.
- [33] J.-h. Xiang, Y. Niu, W.-t. Wu, G.-d. Liu, "Oxidation of two ternary Fe-Cu-5Al alloys in 1.10<sup>5</sup> Pa pure oxygen at 700 °C" *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2006**, 16(2): pp.829.
- [34] R. A. Swalin, "Thermodynamics of Solids", J. Wiley & Sons, New York, **1972**
- [35] J. Rocchi, "Couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le l'oxydation des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide; Cas de l'usure de contacts de géométrie conforme.", Doctoral Thesis, *Laboratoire de mécanique des contacts et des solides, INSA de Lyon*, **2005**.
- [36] F. Gesmundo, C. De Asmundis, S. Merlo, "The high temperature corrosion resistance of  $\alpha$ -phase bronzes" *Materials and Corrosion*, **1979**, 30(2): pp.114.
- [37] R. Haugsrud, "High-temperature oxidation of Cu-10 wt% Ni and Cu-15 wt% Ni at 900–1050°C" *Corrosion Science*, **2000**, 42(2): pp.383.
- [38] D. P. Whittle, G. C. Wood, "Two-phase scale formation on Cu-Ni alloys" *Corrosion Science*, **1968**, 8(5): pp.295.
- [39] F. Gesmundo, Y. Niu, D. Oquab, C. Roos, B. Pieraggi, F. Viani, "The Air Oxidation of Two-Phase Fe-Cu Alloys at 600-800°C" *Oxidation of Metals*, **1998**, 49(1): pp.115.
- [40] R. T. Foley, C. J. Guare, "The Oxidation of Iron-Nickel Alloys" *Journal of The Electrochemical Society*, **1959**, 106(11): pp.936.
- [41] R. Haugsrud, P. Kofstad, "On the high-temperature oxidation of Cu-rich Cu-Ni alloys" *Oxidation of Metals*, **1998**, 50(3): pp.189.
- [42] R. Haugsrud, "On the influence of non-protective CuO on high-temperature oxidation of Cu-rich Cu-Ni based alloys" *Oxidation of Metals*, **1999**, 52(5): pp.427.

- [43] C. E. Birchenall, "The Role of Spinel Oxides in the Oxidation of Iron and Its Alloys" *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1959**, 63(7): pp.790.
- [44] R. Haugrud, T. Norby, P. Kofstad, "High-temperature oxidation of Cu-30 wt.% Ni-15 wt.% Fe" *Corrosion Science*, **2001**, 43(2): pp.283.
- [45] Y. S. Li, Y. Niu, F. Gesmundo, "Oxidation of a ternary Cu–Ni–Fe alloy under low oxygen pressures at 800–900°C" *Journal of Alloys and Compounds*, **2001**, 317–318: pp.578.
- [46] V. Ghetta, J. Fouletier, P. Taxil, "Sels fondus à haute température", *Les Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, Lausanne, 1st Ed., **2009**
- [47] J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, A. Sterten, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process, 3rd edition, Aluminium-Verlag, Dusseldorf", **2001**.
- [48] K. Grjoteim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, J. Thonstad, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process, 2<sup>nd</sup> ed., Aluminium-Verlag, Dusseldorf", **1982**.
- [49] A. I. Belyaev, M. B. Rapoport, L. A. Firsanova, "Metallurgie des Aluminiums" *Veb Verlag Technik*, **1956**: pp.74. .
- [50] O. A. Lorentsen, T. E. Jentoftsen, E. W. Dewing, J. Thonstad, "The solubility of some transition metal oxides in cryolite-alumina melts: Part III. Solubility of CuO and Cu<sub>2</sub>O" *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, **2007**, 38(5): pp.833.
- [51] Å. Sterten, P. A. Solli, E. Skybakmoen, "Influence of electrolyte impurities on current efficiency in aluminium electrolysis cells" *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, 28(8): pp.781.
- [52] D.H. Johansen, "Doctoral Thesis, Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway", **1975**.
- [53] T. E. Jentoftsen, O. A. Lorentsen, E. W. Dewing, G. M. Haarberg, J. Thonstad, "Solubility of some transition metal oxides in cryolite-alumina melts: Part I. Solubility of FeO, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO, and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>" *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, **2002**, 33(6): pp.901.
- [54] D. H. DeYoung, "Solubilities of Oxides for Inert Anodes in Cryolite-Based Melts" *Light Metals*, **1986**: pp.299.

- [55] Q. B. Diep, E. W. Dewing, A. Sterten, "The solubility of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in cryolite-alumina melts" *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, **2002**, 33(1): pp.140.
- [56] M. Rolin, M. Bernard, *Bull. Soc. Chim.*, **1963**: pp.1035.
- [57] S. F. Belov, A. F. Gladneva, "Solubility of oxides in molten fluorides" *Sov. non-ferrous Met. Res.*, **1981**: pp.480.
- [58] K. Horinouchi, N. Tachikav, K. Yamada, "DSA in aluminum reduction cells" in *Proceedings of the first international symposium on molten salt chemistry and technology* Electrochemical Society of Japan, Kyoto, **1983**, pp. 65-68
- [59] D. H. DeYoung, "Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts" *Light Metals*, **1986**: pp.299.
- [60] Å. Sterten, O. Skar, "Some Binary  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-M}_x\text{O}_y$  Phase Diagrams" *Aluminium*, **1988**, 64: pp.1051.
- [61] J. Yang, J. N. Hryn, B. R. Davis, A. Roy, G. K. Krumdick, J. A. Pomykala Jr, "New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system" *Light Metals*, **2004**: pp.321.
- [62] Y. Zaikov, A. Khramov, V. Kovrov, V. Kryukovsky, A. Apisarov, O. Tkacheva *et al.*, "Electrolysis of aluminum in the low melting electrolytes based on potassium cryolite" *Light Metals*, **2008**: pp.505.
- [63] M. Glucina, M. Hyland, "Laboratory scale testing of aluminium bronze as an inert anode for aluminium electrolysis" *Light Metals*, **2005**: pp.523.
- [64] T. R. Beck, "A non-consumable metal anode for production of aluminum with low-temperature fluoride melts" *Light Metals*, **1995**: pp.355.
- [65] T. Beck, C. Macrae, N. Wilson, "Metal Anode Performance in Low-Temperature Electrolytes for Aluminum Production" *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, **2011**, 42(4): pp.807.
- [66] V. Kovrov, A. Khramov, N. Shurov, Y. Zaikov, "Metal anodes oxidation rate forecasted by results of electrolysis" *Russian Journal of Electrochemistry*, **2010**, 46(6): pp.665.

**Chapitre IV :**

**La Mécanosynthèse**

# **C**hapitre IV : La mécanosynthèse

## **I. Généralités**

---

La majorité des procédés de synthèse des alliages métalliques sont des procédés qui font intervenir des étapes de fusion et de solidification. De telles techniques sont souvent synonymes d'hétérogénéités chimiques et de morphologie grossière. Ces hétérogénéités représentent un point négatif vis-à-vis de la résistance à la corrosion, en particulier dans des milieux hautement agressifs comme les sels fondus. Ces d'hétérogénéités chimiques résultent principalement du fait que les matériaux obtenus présentent plusieurs phases de compositions différentes qui sont contrôlées par les lois de la thermodynamique. L'obtention de matériaux homogènes alors que la thermodynamique ne le prévoit pas exige donc de synthétiser ces matériaux dans des conditions hors équilibre.

À ce titre, la mécanosynthèse est un procédé hors-équilibre qui permet l'obtention de matériaux sous la forme de poudres via une réaction à l'état solide. Son fonctionnement consiste à apporter de l'énergie mécanique à la place de l'énergie thermique. Cette technique a vu le jour en 1966 grâce aux travaux de Benjamin [1] de la Compagnie INCO portant sur la synthèse de matériaux de type ODS (oxide dispersion strengthened) à partir de superalliages à base de nickel. Par la suite, la mécanosynthèse fut utilisée pour la synthèse de divers matériaux, démontrant ainsi la grande polyvalence de ce procédé. En 1983, Kock et al.[2] parviennent à synthétiser des matériaux amorphes à partir de poudres élémentaires de nickel et de niobium. Cette étude a notamment permis de conclure que la mécanosynthèse était un procédé capable de produire des matériaux métastables. Dans les années suivantes, la mécanosynthèse a été largement étudiée et utilisée, aussi bien pour la synthèse d'alliages que de matériaux composites, supersaturés, nanostructurés, quasicristallins, mais également comme procédé d'activation pour les

réactions de combustion auto-propagée (SHS : self-propagating high temperature synthesis). C'est aujourd'hui un procédé largement répandu dans le monde de la recherche. Son utilisation à l'échelle industrielle est cependant plus limitée.

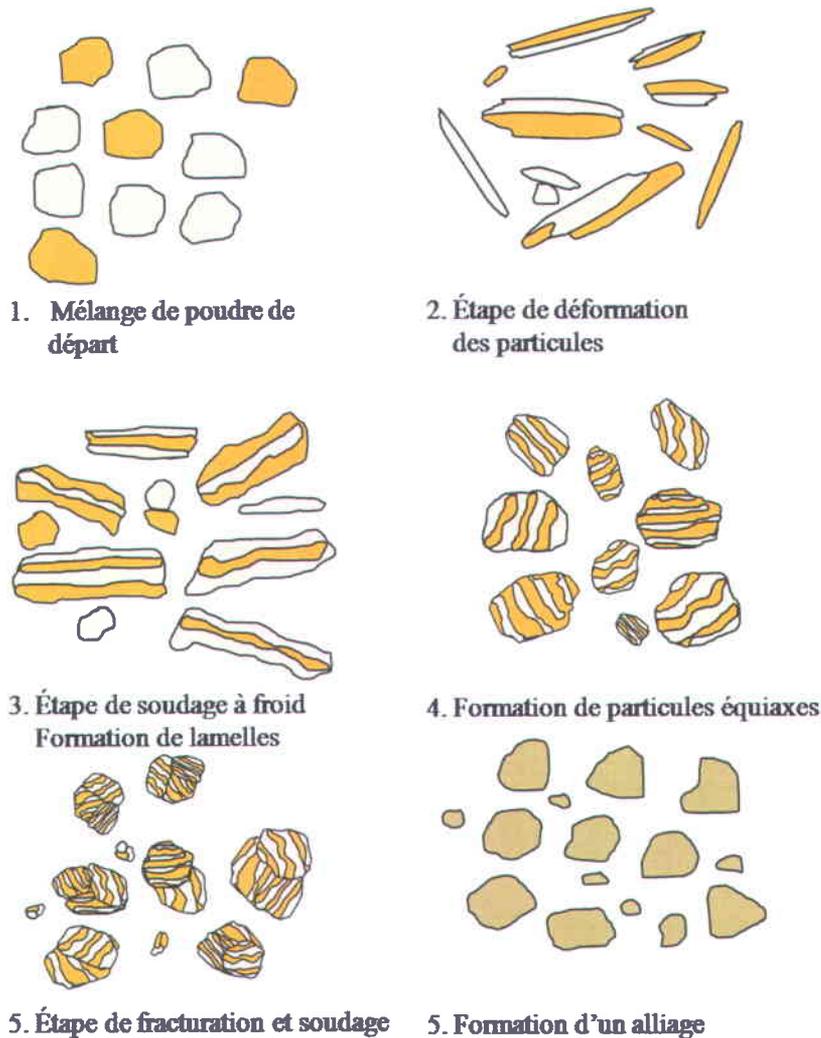
## **II. Principes du broyage mécanique**

---

### **II.1. Principe de base**

Le mode opératoire est relativement simple, permet la synthèse de grandes quantités de matériaux et ne réclame pas d'installations coûteuses, ce qui représente un atout majeur comparativement aux autres méthodes de synthèse hors-équilibre. Dans un premier temps, un mélange de poudres est inséré dans un creuset auquel une certaine quantité de billes est ajoutée. L'environnement dans lequel le matériau va être broyé peut être choisi en scellant le creuset sous atmosphère neutre, réactive (ex: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) ou même en milieu liquide. Finalement, le creuset est placé dans l'appareil de broyage pour être agité pendant le temps souhaité. Quelque soit le type de broyeur, le principe de base reste le même.

Les mécanismes de formation d'un alliage par broyage mécanique ont été décrits en détail par Suryanarayana [3]. Lors de l'opération de broyage, les billes se déplacent à grande vitesse dans le creuset dont la trajectoire et la vitesse vont fortement dépendre du broyeur utilisé. Les poudres sont écrasées, soudées à froid et fracturées de manière répétitive. Typiquement, à chaque collision entre deux billes, environ 1000 particules avec une masse d'environ 0,2 mg sont piégées. La force élevée de l'impact permet de déformer plastiquement les particules, induisant un grand nombre de défauts dans la structure initiale des cristallites. Ces défauts de structure vont avoir pour effet de favoriser l'interdiffusion des éléments. Une réaction à l'état solide peut alors avoir lieu conduisant à la formation d'un alliage. Les différentes étapes qui surviennent lors de l'opération de broyage sont représentées sur la **Figure IV. 1** et détaillées ci-dessous.



**Figure IV. 1.** Schéma des différentes étapes du broyage mécanique conduisant à la formation d'un alliage [4]

Dans un premier temps, les particules ont une très forte tendance à s'agglomérer pour former de grosses particules. Ce phénomène est d'autant plus marqué lorsque l'on utilise des combinaisons de matériaux ductile-ductile ou ductile-fragile. À ce stade, les particules sont composées de plusieurs couches caractéristiques des éléments constitutifs. En prolongeant le temps de broyage, les particules sont écrasées puis fracturées selon un mécanisme de fatigue (propagation de fissures dans le matériau). À ce stade, le taux de fracturation est supérieur au taux de soudage à froid ce qui induit une diminution de la taille des particules. Après un certain temps de broyage, il s'établit un équilibre entre le taux de fracturation et celui de soudage. À ce stade, les particules s'agglomèrent et se fracturent de manière répétitive. Ceci se traduit par une oscillation de la taille des

particules autour d'une valeur seuil. La distribution de la taille des particules est généralement étroite car les particules plus grosses sont fracturées au même rythme que les plus petites s'agglomèrent [5]. La composition chimique de chaque particule est homogène et contient tous les éléments de départ dans les proportions nominales. Les poudres broyées qui ont subi un grand nombre de déformations contiennent une quantité importante de défauts tels que des dislocations, des sites vacants, des fautes d'empilement et une forte augmentation de joints de grains. La présence de tous ces défauts de structure vont considérablement faciliter la diffusion des éléments d'alliage. De plus, les fréquentes fractures et soudures engendrées vont conduire à une structure très fine. La distance entre les couches d'éléments qui constituent les particules est faible et ces couches sont présentes en grand nombre. Ce raffinement structural va également avoir pour effet de favoriser l'interdiffusion des éléments pour permettre la formation d'un alliage. Les alliages obtenus présentent ainsi une grande homogénéité chimique ainsi qu'une structure très fine avec des tailles de cristallites de l'ordre de quelques nanomètres.

## **II.2. Mécanisme de formation d'un alliage selon la ductilité des éléments de départ**

L'obtention d'un alliage par broyage mécanique fait intervenir au moins deux éléments. Ces derniers peuvent présenter des propriétés physico-chimiques très différentes dont la ductilité représente le facteur le plus important. La formation d'un alliage va donc suivre différents mécanismes selon le type de système. Il est possible de classer ces systèmes selon trois familles :

- Ductile – ductile
- Ductile – fragile
- Fragile – fragile

Il peut être intéressant de comprendre comment vont se comporter deux poudres lors de l'opération de broyage mécanique en fonction de ces trois systèmes.

### ***II.2.1. Système ductile - ductile***

Le cas d'un mélange composé de deux poudres ductiles représente le cas le plus commun mais également le plus favorable pour la synthèse d'alliages par broyage mécanique [6]. Ce système a été décrit de manière complète par Benjamin et Volin [7] et peut être résumé comme suit.

Pendant les premiers instants, les particules sont déformées plastiquement pour former de fines et longues lamelles. Parallèlement, une partie des particules se soudent aux outils de broyage pour former une fine couche qui va permettre de limiter la contamination provenant de l'érosion des outils de broyage vers le mélange de poudres. Cependant, si cette couche protectrice est trop épaisse, le rendement de broyage, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de poudre initiale et la quantité récupérée, sera faible. De plus, si un des éléments se soude préférentiellement aux outils, l'alliage final risque de présenter des hétérogénéités chimiques et la composition ne sera pas en accord avec la composition nominale. Par la suite, les particules aplaties se soudent entre elles pour former une structure lamellaire multicouche orientée dans une seule direction. Au fur et à mesure du broyage, la dureté augmente ce qui tend à rendre les particules plus fragiles. Dès lors les poudres subissent des phénomènes de fracturation qui impliquent une diminution de la taille des particules, et qui induisent la formation d'une structure multicouche ne présentant pas d'orientation préférentielle. Au bout d'un certain temps, la dureté et la taille des particules atteignent une valeur maximale laissant place à un équilibre entre fracturation et soudure à froid. Durant cette étape, la structure s'affine de plus en plus et la distance entre les lamelles décroît fortement. La formation de l'alliage va débiter dès lors que la distance interlamellaire est assez faible pour permettre l'interdiffusion des éléments. Ainsi, la diminution de la distance de diffusion, la forte densité de défauts de structure ainsi que l'accroissement local de la température vont permettre la formation d'un alliage.

### ***II.2.2. Système ductile - fragile***

Ce cas correspond à un mélange de deux poudres de dureté très différentes comme dans un composite métal – oxyde (oxide dispersion strengthened, ODS), où la phase métallique est assimilée à la composante ductile et l'oxyde à la composante fragile. Ce système a été étudié en premier par Benjamin [8].

Dans les premiers instants, deux comportements bien distincts sont observés. Les particules ductiles se déforment puis se soudent entre elles tandis que les particules fragiles se fracturent. Ces particules fracturées se retrouvent alors piégées le long des espaces interlamellaires. En prolongeant le temps de broyage, les particules ductiles s'enrichissent en défaut de structure et durcissent pour ensuite être fracturés comme mentionné précédemment dans le cas du système ductile - ductile. Un affinement de la morphologie est ainsi observé et les particules fragiles sont réparties de manière de plus en plus homogène. À cet instant, deux cas peuvent être rencontrés. Si les deux composantes ne sont pas miscibles (cas des ODS), le broyage va conduire à une dispersion uniforme de la phase fragile dans la phase ductile. Si les deux phases sont solubles, la formation d'un alliage est possible.

### ***II.2.3. Système fragile - fragile***

Comme nous l'avons expliqué précédemment la formation d'un alliage lors du broyage mécanique est possible grâce à la diminution des distances de diffusion. Or, dans le cas d'un système fragile – fragile, les particules ne se déforment pas et par conséquent, l'étape de soudure n'a jamais lieu. Cependant, plusieurs travaux sur la mécanosynthèse de deux phases fragiles ont déjà rapporté la formation d'alliages, notamment pour des mélanges Si-Ge [9] et des intermétalliques du système Mn-Bi [10].

Au cours du broyage, les particules sont constamment fracturées conduisant à une diminution de la taille des particules jusqu'à atteindre leur limite de fracturation. À ce stade, s'il existe une différence de dureté entre les particules, les plus dures vont s'insérer dans les plus ductiles pour conduire à une structure non plus lamellaire mais granulaire. Dans cette structure granulaire, les distances de diffusion sont plus grandes et la densité de défauts est beaucoup plus faible. Il a été démontré que la formation d'un alliage dans

le système fragile – fragile n'apparaît pas si la température de broyage est trop faible. Dans ce cas, la formation d'un alliage est un phénomène qui doit être activé thermiquement. À chaque collision, une quantité de l'énergie mécanique libérée est perdue en chaleur. Il se produit donc une élévation locale de la température qui va favoriser l'interdiffusion des éléments entre deux particules voisines pour conduire à un alliage.

### **II.3. Phénomène de nanocristallisation**

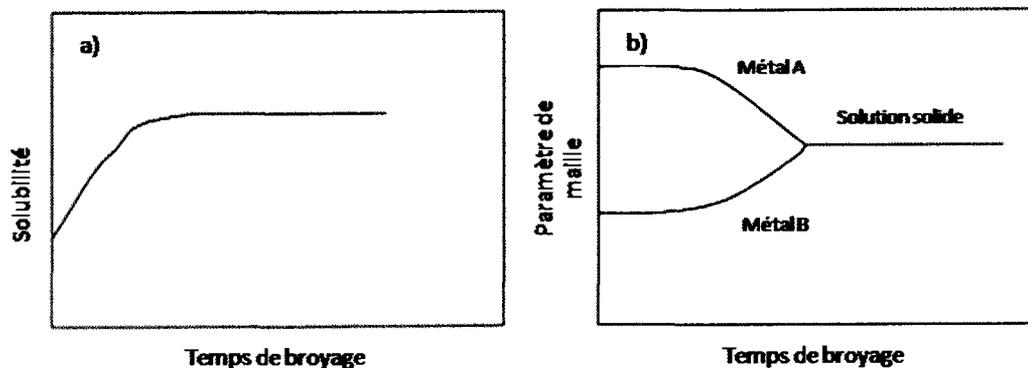
Par définition, un matériau nanocristallin est un matériau dont les cristallites ont une taille inférieure à 100 nm. Du fait de la petite taille des cristallites, ces matériaux contiennent une grande proportion de joints de grain leur conférant des propriétés physico-chimiques et mécaniques particulières. Le broyage mécanique est un procédé qui permet de manière très simple d'obtenir de tels matériaux.

Lors du broyage mécanique de poudres, la nanocristallisation est observée dans la grande majorité des cas où la poudre reste cristalline et qu'il n'y a donc pas d'amorphisation. Ce phénomène a été décrit en détail par Hellstern et al. [11]. Dans les premiers instants de broyage, le taux de déformation à l'échelle atomique augmente du fait de l'augmentation de la densité des dislocations. Des bandes de cisaillement pouvant aller de 0,5 à 1 µm de large apparaissent, dues à la forte concentration de défauts et à la fréquence élevée des déformations. À partir du moment où la densité des dislocations est trop importante et que la cristallite ne peut plus en accepter, cette dernière se brise en plusieurs sous-grains qui sont séparés par des joints de grains et désorientés par un angle inférieur à 20°. À cet instant, il est possible d'observer une cristallite contenant des sous-grains non contraints et des joints de grain de faible désorientation. En prolongeant le broyage, la désorientation des sous-grains augmente pour finalement conduire à la formation de nouvelles cristallites beaucoup plus fines. La taille minimum pouvant être obtenue par broyage mécanique semble être directement proportionnelle à l'énergie de faute d'empilement. D'un autre côté, la structure a également son importance et il apparaît que la taille minimale va dans l'ordre fcc < bcc < hcp. Il a également été rapporté que même dans le cas de broyages prolongés, la taille de cristallite minimale observée était généralement plus petite pour des intermétalliques que pour des poudres

élémentaires [12]. Cette observation suppose que la nanocristallisation semble plus facile pour des alliages que pour un métal pur.

#### II.4. Extension du domaine de solubilité

Si le broyage mécanique de poudres est un procédé efficace pour la synthèse de solutions solides stables, il a également prouvé son efficacité pour l'obtention de solutions solides métastables (i.e., super-saturées). De nombreuses études ont en effet prouvé qu'il était possible d'obtenir des solutions solides super-saturées, c'est-à-dire présentant un domaine monophasé qui s'étend au-delà des prédictions thermodynamiques décrites dans les diagrammes d'équilibres de phases. Comme nous venons de l'expliquer, lors du broyage mécanique d'au moins deux poudres, une solution solide est formée par des phénomènes d'interdiffusion. La limite de solubilité est de ce fait sensée augmenter avec le temps de broyage jusqu'à atteindre son niveau de saturation comme le montre la **Figure IV. 2.a**. La formation d'une solution solide peut être observée à travers l'évolution du paramètre de maille des deux composantes. Comme le montre la **Figure IV. 2.b**, durant le broyage, le paramètre de maille évolue pour converger vers une valeur commune. À cet instant, une solution solide de composition homogène est formée. Suryanarayana suggère [13] que la formation d'une solution solide super-saturée est reliée à la taille nanométrique des cristallites. Une telle structure présente une fraction volumique de joints de grains très élevée ainsi qu'une forte concentration de défauts qui favorisent la diffusion et par conséquent augmente la limite de solubilité.



*Figure IV. 2. Courbes schématiques décrivant a) l'évolution de la solubilité en fonction du temps de broyage et b) la variation du paramètre de maille de deux phases broyées formant une solution solide. [3]*

### **III. Les paramètres de broyage**

---

Comme tous les procédés de synthèse de matériaux, le broyage mécanique de poudres est une technique basée sur le transfert d'énergie. Dans le cas d'alliages obtenus par fusion, l'énergie provient de la chaleur fournie par des fours, alors que le broyage mécanique utilise l'énergie mécanique qui provient de la collision des billes avec la poudre. Ainsi, l'énergie transmise par les billes à la poudre au moment de l'impact va fortement dépendre de plusieurs paramètres physiques comme la vitesse, la masse des billes et la fréquence de collisions. Il faut également considérer plusieurs autres variables liées au procédé qui vont influencer le processus de broyage, et affecter l'état final de la poudre (structure, morphologie, composition). Parmi ces variables, on peut citer le type de broyeur, les outils de broyage, la durée de broyage, le rapport massique entre les billes et la poudre (BPR), l'atmosphère de broyage, l'ajout d'un agent de contrôle de procédé (PCA) et la température. Il est donc important de bien choisir les paramètres de broyage selon la tâche à accomplir.

#### **III.1. Les différents broyeurs**

Afin de mieux s'adapter à la demande, de nombreux modèles de broyeurs ont fait leur apparition sur le marché. Ces équipements, même si leur principe de fonctionnement reste fondamentalement similaire, vont se distinguer principalement par le type de mouvements exercés sur le creuset ou les billes, la capacité et l'énergie de broyage. Ainsi on peut classer les broyeurs selon 3 catégories: les broyeurs vibratoires, les attriteurs et les broyeurs planétaires.