Université du Québec

INRS (Énergie, Matériaux et Télécommunications)

NOUVEAUX MATÉRIAUX D'ANODES INERTES ÉLABORÉS PAR MÉCANOSYNTHÈSE POUR LA PRODUCTION D'ALUMINIUM

Par

Valéry Ouvarov-Bancalero

Mémoire présenté

pour l'obtention

du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne

Ana Tavares, Professeur, INRS-EMT

Examinateur externe

Houshang Alamdari, Professeur, Université Laval

Directeur de recherche

Lionel Roué, Professeur, INRS-EMT

© Droits réservés de Valéry Ouvarov-Bancalero, 2013

Résumé

L'objectif de ce mémoire était de concevoir de nouveaux matériaux d'anodes inertes pour l'électrolyse de l'aluminium. Sur la base de travaux prometteurs effectués au sein de notre unité de recherche, nous nous sommes focalisé sur l'anode métallique Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅, ayant pour objectif d'en améliorer la résistance à la corrosion par l'addition d'un 4^{ème} élément (Al, Co ou Y). Leur synthèse a été réalisée par broyage mécanique à haute énergie. Cette méthode d'élaboration hors-équilibre permet de former des alliages sans les contraintes thermodynamiques associées aux méthodes métallurgiques conventionnelles, permettant ainsi d'obtenir des alliages monophasés et nanostructurés. L'évolution structurale et morphologique des composés a été systématiquement étudiée en fonction de leur composition et après différentes étapes de traitement (mécanosynthèse, consolidation, oxydation sèche à haute température et enfin électrolyse). Leur comportement électrochimique a été étudié dans un électrolyte basse-température (700°C) à base de KF-AIF₃.

Dans un premier temps, c'est le système Cu-Ni-Fe-Al qui a été étudié. L'insertion d'aluminium dans l'alliage avait pour but de favoriser la formation durant l'électrolyse d'une spinelle CuAl₂O₄ afin d'abaisser la dissolution du cuivre dans l'électrolyte. Les composés (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x (avec x = 0, 2, 5 et 10) ont ainsi été étudiés. L'anode (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₅Al₅ s'est révélée être la plus performante, ayant démontrée une bonne stabilité électrochimique et permettant de produire un aluminium pur à 99.6%.

Par la suite, nous avons étudié le système Cu-Ni-Fe-Co sachant que le cobalt est susceptible de participer à la formation d'une spinelle quaternaire $(Ni,Co)_xFe_{3-x}O_4$, ayant des caractéristiques supérieures à la ferrite de nickel habituellement formée. Des composés $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_x$ (avec x = 2, 5 et 10) ont donc été synthétisés. Au terme de l'étude, les résultats se sont montrés décevants. En effet, l'addition de cobalt favorise l'oxydation interne de l'anode, menant à sa dégradation rapide.

Finalement, nous avons étudié le système Cu-Ni-Fe-Y. L'objectif visé était de faire ségréger l'yttrium aux joints de grains de l'alliage afin d'entraver la diffusion des cations métalliques vers la surface de l'anode et des anions oxygène vers l'intérieur de l'anode. Au terme de cette étude, des résultats très prometteurs ont été obtenus avec l'anode contenant 1 % pds. d'yttrium, permettant de produire un aluminium pur à 99,7%. Les diverses caractérisations post-électrolyses menées sur cette anode ont mis en

évidence la présence d'une couche interne riche en NiFe₂O₄ plus dense du fait d'une diffusion externe du cuivre plus lente, limitant ainsi l'infiltration de l'électrolyte.

Valéry Ouvarov-Bancalero, Étudiant

Lionel Roué, Directeur de recherche

Remerciements

Avant tout je souhaite remercier le Professeur Lionel Roué pour m'avoir donné ma chance ici, au Canada, et sans qui rien de toute cette fabuleuse aventure ne serait arrivée. Merci de m'avoir fait contribuer à ce projet, de m'avoir aidé et soutenu durant l'intégralité de ces deux dernières années.

Un grand merci également au Professeur Daniel Guay pour m'avoir fait profiter de son immense expérience ainsi que pour m'avoir prodigué ses conseils avisés.

Merci Sébastien, Grégory et David pour m'avoir encadré et consacré de votre temps. Ce fut un réel plaisir de vous avoir pour collègues.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des collègues que j'ai côtoyé depuis mon arrivée. Ils sont trop nombreux pour les nommer individuellement, mais je suis sûr qu'ils se reconnaîtront. Merci pour tous ces bons moments passés avec vous, et pour toute cette débauche de bonne humeur contagieuse.

J'ai également une pensée toute particulière pour mes parents et ma sœur que je ne pourrai jamais remercier assez pour tout le soutien, moral et financier qu'ils m'ont apporté. Merci de m'avoir fait confiance et d'avoir approuvé mes choix.

Enfin, je profite de l'occasion pour témoigner tout mon amour à Lee, qui embellit mon quotidien depuis maintenant presque deux ans...

Ah..., Comment ai-je pu oublier mes deux fabuleuses boules de poils, Snow et Zippo, que je remercie chaleureusement pour m'avoir appris que les deux seules choses importantes dans la vie étaient de manger et dormir.

Table des matières

| RésuméI |
|---|
| RemerciementsIII |
| Table des matièresIV |
| Liste des figuresVII |
| Liste des tableauxXI |
| INTRODUCTION2 |
| CHAPITRE I : Mise en contexte et problématique8 |
| I.1. Contexte industriel et scientifique du projet8 |
| I.1.1. La production d'aluminium primaire |
| I.2. Le système Cu-Ni-Fe20 |
| I.2.1. Diagramme de phase21 I.2.2. Solubilité en milieu cryolithique22 I.2.3. Les alliages Cu-Ni-Fe en tant qu'anodes inertes |
| Références29 |
| CHAPITRE II : La mécanosynthèse34 |
| II.1. Processus d'alliage34 |
| II.2. Les paramètres de broyage35 |
| II.2.1. Les différents types de broyeurs |

| Références | 40 |
|---|----------------|
| CHAPITRE III : Méthodologie | 42 |
| III.1. Synthèse des matériaux | 42 |
| III.1.1. Élaboration des alliages par broyage mécanique III.1.2. Mise en forme | 42 43 |
| III.2. Caractérisations physico-chimiques | 43 |
| III.2.1. Diffraction des rayons x III.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 43 45 |
| III.3. Comportement en oxydation haute-températur | e46 |
| III.3.1. Analyse thermogravimétrique | 46 |
| III.4. Électrolyses | 48 |
| III.4.1. Mesures électrochimiques III.4.2. Détermination du taux de pollution | 49 50 |
| CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux | 52 |
| IV.1. Système quaternaire Cu-Ni-Fe-Al | 52 |
| IV.1.1. Introduction IV.1.2. Résultats et discussion IV.1.3. Conclusion | 52 53 69 |
| IV.2. Système quaternaire Cu-Ni-Fe-Co | 70 |
| IV.2.1. Introduction IV.2.2. Résultats et discussion IV.2.3. Conclusion | 70 71 79 |
| IV.3. Système quaternaire Cu-Ni-Fe-Y | 80 |
| IV.3.1. Introduction IV.3.2. Résultats et discussion IV.3.3. Conclusion | 80 81 90 |
| Références | 91 |

| CONCLUSION GÉNÉRALE | 92 |
|---------------------|-----|
| ANNEXE 1 | 95 |
| ANNEXE 2 | 108 |
| ANNEXE 3 | |

Liste des figures

INTRODUCTION

| Figure 1. Étapes de fabrication de produits d'aluminium2 |
|--|
|--|

CHAPITRE I : Mise en contexte et problématique

| Figure I-1. Évolution de la production mondiale d'aluminium primaire entre 1952 et | t |
|---|----|
| 2012 [2] | 8 |
| Figure I-2. Section d'une cellule d'électrolyse Hall-Héroult [4] | 10 |
| Figure I-3. Diagramme d'équilibre du système NaF-AIF ₃ [29] | 18 |
| Figure I-4. Diagramme d'équilibre du système KF-AIF ₃ [33] | 19 |
| Figure I-5. Solubilité de l'alumine dans la cryolithe de sodium et de potassium à | |
| 700 et 1000°C pour différents CR [34] | 20 |
| Figure I-6. Diagramme d'équilibre du système Cu-Ni [37] | 21 |
| Figure I-7. Section du diagramme d'équilibre Cu-Ni-Fe à l'ambiante [38] | 22 |
| Figure I-8. Solubilité de CuO (sphère) et Cu ₂ O (carré) en fonction de la teneur en | |
| alumine dans une cryolithe Na $_3$ AlF $_6$ à 1020°C [39] | 23 |
| Figure I-9. Solubilité de NiO en fonction de la teneur en alumine dans une | |
| cryolithe Na₃AlF ₆ à 1020°C [40] | 24 |
| Figure I-10. Solubilité de Fe_2O_3 en fonction de la teneur en alumine dans des | |
| cryolithes Na ₃ AIF ₆ [40] | 25 |
| Figure I-11. (a) cartographie élémentaire d'un alliage $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ obtenu par | |
| mécanosynthèse [27]; (b) micrographie d'un alliage Cu ₇₀ Ni ₁₅ Fe ₁₅ | |
| obtenu par fusion montrant la présente de dendrites caractéristiques | |
| d'une décomposition spinodale [44] | 26 |
| Figure I-12. Évolution de la pollution en Cu en fonction de la concentration | |
| en cuivre de l'anode [27] | 27 |
| Figure I-13. Micrographie et cartographie élémentaire d'une section d'électrode | |
| Cu-Ni-Fe-O après 5 h d'électrolyse en milieu KF-AlF₃ à 700°C | 28 |

CHAPITRE II : La mécanosynthèse

| Figure II-1. Proportion de joints de grains entre: a) nanostructure et | |
|--|----|
| b) microstructure classique | 35 |
| Figure II-2. Photographie d'un SPEX 8000M avec ses outils de broyage | 37 |

CHAPITRE III : Méthodologie

| Figure III-1. Diffractomètre de rayons-X Brüker AXS D8 Advance | 44 |
|--|-----|
| Figure III-2. Microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6300F | .46 |
| Figure III-3. Appareil thermogravimétrique Thermo Scientific THERMAX 500 | 47 |
| Figure III-4. Photographie du montage de l'anode pour l'électrolyse | 48 |
| Figure III-5. Représentation du montage employé pour les tests d'électrolyse | 49 |

CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux

| Figure IV-1. Évolution du rendement de broyage des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}AI_x53$ |
|--|
| Figure IV-2. Image MEB d'un alliage $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ obtenu après un broyage de 10 h54 |
| Figure IV-3. Répartition granulométrie des poudres en fonction de leur teneur en Al55 |
| Figure IV-4. Spectres DRX des poudres broyées (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Al _x |
| Figure IV-5. Spectres DRX focalisée sur la zone 2θ = 40-52° des poudres |
| broyées (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Al _x 56 |
| Figure IV-6. Évolution du paramètre de maille de l'alliage $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Al_x$ |
| en fonction du taux d'Al57 |
| Figure IV-7. Spectres DRX des composés ($Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$) _{100-x} Al _x après consolidation58 |
| Figure IV-8. Comparaison des spectres DRX focalisée sur la zone 2θ = 40-52° |
| des composés ($Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$) _{100-x} AI_x avant et après consolídation58 |
| Figure IV-9. Comparaison de l'évolution du paramètre de maille des alliages |
| $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}AI_x$ avant et après consolidation |
| Figure IV-10. Affinement Rietveld du composé $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{98}AI_2$ consolidé (A), |
| et zoom aux grands angles du spectre (B)60 |
| Figure IV-11. Images MEB-BSE en section des alliages consolidés $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ (A), |
| $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{98}AI_2$ (B), $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{95}AI_5$ (C) et |
| (<i>Cu</i> ₆₅ <i>Ni</i> ₂₀ <i>Fe</i> ₁₅) ₉₀ <i>Al</i> ₁₀ (D)61 |

| Figure IV-12. Évolution de la porosité des pastilles ($Cu_{65}Ni_{20}$ | Fe ₁₅) _{100-x} Al _x en |
|---|---|
| fonction de leur teneur en Al | 61 |
| Figure IV-13. Courbes ATG des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}A$ | _x réalisées à 700°C |
| sous 1 atm Ar + 20 % O ₂ | 62 |
| Figure IV-14. Spectres DRX des alliages ($Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$) _{100-x} A | l _x après analyse ATG64 |
| Figure IV-15. Évolution du potentiel de cellule en fonction du | temps d'électrolyse |
| avec les anodes (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Al _x | 65 |
| Figure IV-16. Images MEB-BSE en section des anodes (Cu $_{\rm e}$ | ₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Al _x |
| après 20 h d'électrolyse | 66 |
| Figure IV-17. Représentation schématique des couches form | nées à la surface |
| des électrodes (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Al _x après 20h | d'électrolyse68 |
| Figure IV-18. Évolution de la contamination en Cu, Ni et Fe | dans l'aluminium |
| produit en fonction de la teneur en Al de l'anoc | le69 |
| Figure IV-19. Évolution de la répartition granulométrique des | s poudres en |
| fonction de leur teneur en Co | 71 |
| Figure IV-20. Spectre DRX des poudres $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Ce_{15}$ | o _x broyées 10 h72 |
| Figure IV-21. Évolution du paramètre de maille de l'alliage e | n fonction de sa |
| teneur en Co | 73 |
| Figure IV-22. Comparaison des spectres DRX des alliages (| Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Co _x |
| avant et après consolidation avec focalisation s | ur la zone 20 = 88-98°74 |
| Figure IV-23. Images MEB-BSE en section des alliages (Cu | ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Co _x |
| consolidés | 74 |
| Figure IV-24. Évolution de la porosité (%) des pastilles cons | olidées |
| $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_{x}$ en fonction de leur teneu | r en Co75 |
| Figure IV-25. Courbes TGA des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}C$ | o _x réalisées à 700°C |
| sous 1 atm Ar+20% O ₂ | 76 |
| Figure IV-26. Spectres DRX des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}C$ | co _x après ATG avec |
| positions attendues des pics d'oxydes suscept | tibles d'être formés76 |
| Figure IV-27. Évolution du potentiel de cellule avec les différ | entes anodes |
| $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_x$ lors d'une électrolyse de | 20 h en milieu |
| KF-AlF₃ à 700°C | 77 |
| Figure IV-28. Clichés MEB-BSE en section des anodes (Cue | ₅₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Co _x |
| après 20 h d'électrolyse | |

| Figure IV-29. | Spectres DRX des composés (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Y _x obtenus | |
|---------------|---|----|
| | après 10 h de broyage | 31 |
| Figure IV-30. | Évolution du paramètre de maille de l'alliage en fonction | |
| | de la teneur en Y | 32 |
| Figure IV-31. | Spectres de DRX des alliages (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Y _x | |
| | après consolidation | 32 |
| Figure IV-32. | Images MEB-BSE en section des alliages | |
| | (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Y _x consolidés | 83 |
| Figure IV-33. | Profilométrie et cartographie élémentaire EDX d'un alliage | |
| | (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) ₉₅ Y ₅ consolidé | 33 |
| Figure IV-34. | Courbes ATG de (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Y_x réalisées à 700°C sous | |
| | 1 atm Ar+20% O ₂ | 34 |
| Figure IV-35. | Spectres DRX des composés (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Y _x après ATG | 35 |
| Figure IV-36. | Évolution du potentiel de cellule avec les anodes (Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Y_x8 | 36 |
| Figure IV-37. | Sections MEB-BSE des électrodes $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x} Y_x$ après | |
| | 20h d'électrolyse | 36 |
| Figure IV-38. | Représentation schématique des couches formées à la surface | |
| | des électrodes (Cu ₆₅ Ni ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Y _x après 20 h d'électrolyse | 38 |
| Figure IV-39. | Évolution de la contamination en Cu, Ni et Fe dans l'aluminium | |
| | produit en fonction de la teneur en Y de l'anode | 89 |
| Figure IV-40. | Taux de contamination en Cu, Ni et Fe de l'électrolyte après 20 h | |
| | d'électrolyse avec les anodes contenant 1 et 3 % pds. d'yttrium | 39 |

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Mise en contexte et problématique

| Tableau I.1. | Comparaison des émissions pour des anodes de carbone précuites | |
|--------------|--|---|
| | et des anodes inertes en considérant la production de 4 116 000 | |
| | tonnes/année d'aluminium en 2015 pour le Canada [8]1 | 2 |
| Tableau I-2. | Comparatif des solubilités de NiO, Fe ₂ O ₃ et NiFe ₂ O ₄ dans une | |
| | cryolithe de sodium contenant 5 % AI_2O_3 avec un CR=2,2 à | |
| | T=960°C [40,42]2 | 5 |

CHAPITRE III : Méthodologie

CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux

| Tableau IV-1. Composition (% massique) des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}AI_x$ | |
|---|----|
| broyés déterminée par analyse EDX | 54 |
| Tableau IV-2. Composition (% pds.) des poudres $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_x$ | |
| broyées déterminée par analyse EDX | 71 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'aluminium qui est le métal le plus abondant dans la croute terrestre (8 % massique) [1] fut découvert et nommé en 1807 par Sir Humphry Davy. Du fait de son importante réactivité chimique, l'aluminium se trouve à l'état natif sous forme d'oxydes de structure et composition variant selon la provenance. Il faut attendre 1845 pour que F. Wöhler réussisse à en produire en quantité suffisante pour mesurer ses propriétés physiques telles que sa faible masse volumique (2,7 g/cm³) et son bas point de fusion (660°C). Durant les décennies suivantes, les recherches s'intensifièrent afin de mettre au point un procédé de production industriel de l'aluminium. En 1846, Henri Sainte-Claire Deville met au point un procédé de réduction chimique du minerai (la bauxite) par le sodium. Cette méthode rencontre un certain succès en Europe et l'aluminium est notamment utilisé pour la fabrication de bijoux [2]. En 1886, de manière totalement indépendante C. Hall et P. Héroult découvrent et brevettent une nouvelle manière de produire l'aluminium par électro-réduction de l'alumine (Al₂O₃) dissout dans un bain de cryolithe (NaF-AIF₃) fondu [3]. Le procédé d'extraction de l'alumine à partir de la bauxite par dissolution dans de la soude [4], mis au point par K. Bayer en 1887, a permis de faire entrer la production industrielle de l'aluminium dans l'ère moderne. À ce jour, ils restent les deux procédés majoritairement utilisés. Le cheminement de l'élaboration de produits d'aluminium est présenté sur la Figure 1.



Figure 1. Étapes de fabrication de produits d'aluminium [5]

Les deux fondateurs du procédé communément appelé « procédé Hall-Héroult », ont démontré la possibilité de produire de l'aluminium en imposant un courant entre deux électrodes de graphite immergées dans un électrolyte à 1000°C contenant de l'alumine. Ainsi, la dite alumine est dans un premier temps dissoute dans un mélange de fluorures (NaF et AIF₃) puis réduite en aluminium à la cathode pour former une nappe régulièrement soutirée. La réaction d'oxydo-réduction simplifiée peut s'écrire de la manière suivante :

$$2AI_2O_3 + 3C \rightarrow 4AI + 3CO_2$$
 (Eq. 1)

La production de l'aluminium a connu un essor fulgurant depuis la seconde moitié du siècle dernier. L'optimisation du procédé Hall-Héroult ainsi que la consommation mondiale sans cesse croissante en sont les facteurs clés. Bien que son exploitation à l'échelon industriel soit relativement récente comparée à bien des métaux, il est de nos jours le deuxième métal le plus consommé au monde après le fer et ne cesse d'apparaître dans de nouvelles applications, tant sous forme d'alliages qu'en tant qu'élément d'addition. Comme la plupart des métaux à l'état pur, l'aluminium par définition très ductile et malléable, présente de faibles propriétés mécaniques. C'est sous forme d'alliages qu'il est plus couramment utilisé. Il en existe de très nombreux qui offrent des mécanismes de renforcement tel que le durcissement structural ou encore le durcissement par solution solide. Cela leur confère d'excellentes propriétés de dureté ou de résistance mécanique (typiquement de 100 à 700 MPa). Ces propriétés, associées à sa faible densité, ont permis de rendre l'aluminium attractif particulièrement dans le secteur des transports routiers, maritimes ou encore aériens, où il supplante désormais les aciers pour bien des composantes. Cette propriété en fait également un métal de choix pour le transport de l'électricité. Un fil en alliage d'aluminium est deux fois plus léger qu'un fil en cuivre pour une résistance électrique similaire. L'aluminium est un élément très réactif et oxydable : une fine couche d'alumine dense et passivante vient se former à sa surface. Cette caractéristique lui assure d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion atmosphérique, et fait de lui un élément de choix dans des secteurs de haute technologie telle que l'aéronautique/aérospatiale, où ses alliages sont très populaires. Ses avantages ne s'arrêtent pas là et il est aussi très recherché pour son excellente conductivité thermique (ustensile de cuisine, capteurs solaires, composantes de véhicules). Enfin l'aluminium est antimagnétique (applications électriques/électroniques) [6]. Ainsi, sa polyvalence est sans pareil et son potentiel d'exploitation semble infini, ce qui explique aisément son succès et sa demande croissante.

Par ailleurs, un aspect non négligeable de nos jours est que l'aluminium est indéfiniment recyclable et ce, sans perte de propriétés. Le procédé, dit de deuxième fusion, ne demande que 5 % de l'énergie nécessaire à la production d'aluminium de première fusion. Actuellement, environ 35 % de la demande mondiale en aluminium est couverte par de l'aluminium recyclé.

Malgré la diminution de plus de 50 % des émissions de gaz à effet de serre (GES) depuis 1990, l'industrie de production de l'aluminium reste l'une des plus polluantes [5]. En 2006, le principal procédé industriel responsable des émissions de GES au Québec (3^{ème} producteur mondial) est la production d'aluminium avec 58,9% (6,7 Mt éq.CO₂) des émissions [7] bien qu'il soit produit à partir d'hydroélectricité. Il s'agit là d'un problème de grande ampleur, la production mondiale d'aluminium augmentant chaque année tandis que le procédé est resté inchangé depuis maintenant plus d'un siècle. Les améliorations apportées au procédé au fil des années, visant à le rendre plus propre, ne suffisent plus à compenser l'augmentation de la production d'aluminium. Face aux impératifs écologiques (accords de Kyoto en 1997, puis de Copenhague en 2009), une refonte en profondeur de plusieurs aspects de ce procédé doit impérativement être entreprise.

En ce sens, l'une des alternatives les plus attrayantes et prometteuses serait la substitution des anodes en carbone consommables par des anodes dites « inertes », qui produisent de l'oxygène au lieu du CO₂ au cours du processus d'oxydo-réduction. Ainsi la réaction d'oxydo-réduction simplifiée s'écrirait :

$$2AI_2O_3 \rightarrow 4AI + 3O_2 \tag{Eq. 2}$$

Le terme « inerte » peut être qualifié d'abus de langage, en raison de la température élevée et du milieu excessivement corrosif, et la recherche s'oriente plutôt vers des matériaux présentant une haute résistance à ces deux facteurs. Cependant, à ce jour, aucun matériau n'a démontré de viabilité à long terme dans ce type d'environnement, ce qui explique que les anodes en carbone sont toujours utilisées. Les matériaux ciblés doivent en effet faire preuve d'une exceptionnelle résistance à la corrosion en plus d'être bon conducteur électrique et résistant aux chocs thermiques. Afin de pouvoir être confrontés à la réalité industrielle, ces matériaux doivent également présenter de faibles coûts de mise en œuvre, en plus d'être faciles à produire [8].

L'objectif de ce projet est de concevoir de nouveaux matériaux d'anodes inertes présentant une excellente résistance à la corrosion en conditions d'électrolyse de l'aluminium. Sur la base des travaux antérieurs de notre équipe de recherche, nous nous sommes focalisé sur des alliages à base de Cu-Ni-Fe élaborés par mécanosynthèse. Ces alliages, et plus particulièrement le composé Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅, ont démontré la capacité de former in-situ une couche d'oxydes protectrice riche en NiFe₂O₄ [9-12]. Cependant, leur résistance à la corrosion reste insuffisante pour une application industrielle. Le présent travail a donc pour but d'améliorer leur résistance à la corrosion par l'ajout d'un 4^{ème} élément d'alliage (AI, Co, Y) au composé Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅. Un des point-clé de la présente étude demeure la synthèse des alliages par broyage mécanique qui permet d'obtenir des matériaux présentant une excellente homogénéité chimique. Par ailleurs, nous utiliserons un électrolyte basse température (700°C) à base de cryolithe de potassium (KF-AIF₃) qui permet de limiter la corrosion des anodes inertes tout en présentant une bonne solubilité pour l'alumine.

Ce mémoire a été organisé afin que lecteur puisse, dans un premier temps, se rendre compte des enjeux futurs auxquels devra face l'industrie de l'aluminium primaire, et en quoi l'introduction des anodes inertes peut influencer cette industrie. Ce sera l'objet du chapitre I intitulé « Mise en contexte et problématique ». Il présentera également les différents types d'anodes inertes et les obligations auxquelles elles doivent répondre afin de pouvoir être transposées à l'échelle industrielle. Enfin, il permettra de comprendre les motivations qui nous ont poussé à nous diriger vers des alliages à base de Cu-Ni-Fe, ainsi qu'à dresser les objectifs à atteindre. Le chapitre II nommé « La mécanosynthèse » présentera le procédé non conventionnel d'obtention d'alliages par broyage mécanique. Il permettra au lecteur de mieux saisir le principe de fonctionnement du procédé, ainsi que de découvrir pourquoi il trouve sa place dans cette étude. Le chapitre III, « Méthodologie », relatera l'ensemble des protocoles expérimentaux et des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce projet. Le chapitre IV sera consacré aux résultats expérimentaux obtenus ainsi qu'à la discussion les entourant. Finalement une conclusion générale sera dressée afin de résumer les principaux résultats obtenus et d'établir les perspectives d'avenir du projet.

<u>Références</u>

[1] http://fr.wikipedia.org/wiki/Aluminium

[2] K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky and J. Thonstad, *Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, 2nd ed., Aluminium-Verlag, Dusseldorf (1982).

[3] http://www.ledialoguesurlaluminium.com/laluminium/histoire/naissance-de-

I%CA%BCindustrie-en-france

[4] http://www.riotintoalcan.com/FRA/whatweproduce/1542.asp

[5] http://oee.nrcan.gc.ca/publications/statistiques/cie05/chapitre4.cfm?attr=0

[6] http://www.ledialoguesurlaluminium.com/laluminium/un-m%C3%A9tal-unique

[7] www.mddep.gouv.qc.ca

[8] The Aluminum Association, *Inert Anode Roadmap: A Framework for Technology Development*, Washington (1998).

[9] T. R. Beck, R. J. Brooks, *Non-consumable anode and lining for aluminum electrolytic reduction cell*, brevet US 5,284,562 (1994).

[10] T.R. Beck, C.M. MacRae, N.C. Wilson, *Metal anode performance in low-temperature electrolytes for aluminum production*, Metall. Mat. Trans. B 42 (2011) 807.

[11] S. Helle, M. Pedron, B. Assouli, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Structure and high-temperature oxidation behavior of Cu–Ni–Fe based alloys prepared by high-energy ball milling for application as inert anodes in aluminum electrolysis*, Corros. Sci. 52 (2010) 3348.

[12] S. Helle, B. Brodu, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Influence of the iron content in Cu-Ni* based inert anodes on their corrosion resistance for aluminium electrolysis, Corros. Sci. 53 (2011) 3248.

Chapitre I: Mise en contexte et problématique

Chapitre I: Mise en contexte et problématique

I.1. Contexte industriel et scientifique du projet

I.1.1. La production d'aluminium primaire

Comme le montre la **Figure I-1**, la production d'aluminium primaire a connu un essor fulgurant à partir de la seconde moitié du XXème siècle. Le Canada joue un rôle important sur l'échiquier mondial, en étant le troisième producteur au monde. Plus particulièrement, le Québec compte pour approximativement 90 % de la production canadienne avec pour chefs de file Rio Tinto Alcan (1.2 Mt/an), Alcoa Canada (1.0 Mt/an) et Aluminerie Alouette (0.6 Mt/an). Cela représente environ 3 Mt produites en 2010, soit 7 % de la capacité mondiale. Selon l'Association de l'Aluminium du Canada, la production mondiale devrait continuer à croitre dans les prochaines années pour atteindre tout près de 80 Mt en 2030 [1].





I.1.2. Le procédé Hall-Héroult

Sans cesse amélioré au cours des années, le procédé Hall-Héroult n'en a pas moins gardé son principe de base. La réaction principale consiste en une électroréduction de l'alumine dissoute dans la cryolithe NaF-AlF₃ à 960°C, selon la réaction globale:

$$2AI_2O_3_{(dissout)} + 3C_{(solide)} \rightarrow 4AI_{(liquide)} + 3CO_2_{(gaz)}$$
 (Eq. I.1)

L'aluminium se forme donc à la cathode et coalesce afin de former une nappe liquide, soutirée de la cuve environ une fois par jour. L'oxygène va réagir avec le carbone de l'anode pour former du dioxyde de carbone gazeux rejeté dans l'atmosphère. Pour produire une tonne d'aluminium, la réaction requiert théoriquement 0,33 tonne de carbone, 1,88 tonne d'alumine tandis que 1,22 tonne de dioxyde de carbone est produite par la seule combustion des anodes. La température du bain est maintenue à environ 960°C par effet Joule. La réaction globale décrite ci-dessus étant thermodynamiquement défavorable, l'énergie est amenée par le courant électrique. Considérant l'efficacité énergétique actuelle du procédé (40-50%), 13 500 kWh sont nécessaires à la production d'une tonne d'aluminium [3].

Dans la réalité, les réactions électrochimiques se produisant durant l'électrolyse se révèlent être plus complexes. Étant donné que tous les composants de l'électrolyte sont ioniques et complexes, la formule générale $AI_XO_YF_Z^{3x-2y-z}$ (oxyfluorures d'alumínium), plus proche de la réalité, est donc souvent préférée à AI^{3+} , O^{2-} et F⁻ pour représenter les différents composants du bain. En conditions d'électrolyse, deux réactions primaires se produisent :

- *Réaction anodique:* les oxyfluorures d'aluminium réagissent avec le carbone de l'anode pour former du dioxyde de carbone ainsi que des ions AIF₄ selon la réaction simplifiée:

$$4F^{-} + Al_2O_2F_4^{2-} + C \longrightarrow 4e^{-} + 2AlF_4^{-} + CO_2$$
 (Eq. 1.2)

- *Réaction cathodique:* les ions AIF₄ sont réduits à la cathode pour former de l'aluminium liquide selon la réaction simplifiée:

$$AlF_4^- + 3e^- \longrightarrow Al(liquide) + 4F^-$$
 (Eq. 1.3)

La cellule d'électrolyse type permettant l'ensemble de ce processus est schématisée en **Figure I-2**. La circulation du courant dans le circuit est assurée par une conduction électronique dans les amenées de courant ainsi que dans les électrodes. Pour l'électrolyte, la conduction ionique est assurée en grande partie par les cations de sodium Na⁺[3].



Figure I-2. Section d'une cellule d'électrolyse Hall-Héroult [4]

La teneur en alumine du bain est réajustée en permanence, via un réservoir se trouvant sur la partie haute de la cuve. Elle doit impérativement rester stable au cours de l'électrolyse, car en cas de déficience il y a exposition à un "effet d'anode". Lorsque cela se produit, l'électrolyte réagit avec le carbone de l'anode, produisant des émissions de perfluorocarbures (PFC) dont les effets sont très nocifs pour la couche d'ozone. Bien qu'émis en faible quantité dans l'air, ils participent au dérèglement climatique, en raison de leur potentiel élevé en matière de réchauffement planétaire correspondant en moyenne à 7 600 fois celui du dioxyde de carbone (CO_2), allant d'un facteur de 6 500 (CF_4) à un facteur de 9 200 (C_2F_6). Ceci est notamment dû à leur grande durée de vie dans l'atmosphère [**5,6**].

De même, la distance entre l'anode et la cathode est continuellement ajustée en tenant compte de l'érosion de l'anode. Cela permet d'éviter une augmentation de la chute ohmique. Cette distance est en général comprise entre 4 et 5 centimètres, car il faut tenir compte des turbulences causées par la nappe d'aluminium liquide ainsi que du dégagement de dioxyde de carbone qui occasionne de grosses bulles de gaz.

Finalement, le potentiel de cellule durant l'électrolyse se situe aux alentours de 4 V. En théorie, seuls 1.2 V sont nécessaires à la réaction, le supplément provenant de la chute ohmique (env. 2.4 V) et de la surtension aux électrodes (env. 0.5 V) [7].

Ce procédé est de nos jours l'unique manière de produire industriellement de l'aluminium. Les maintes améliorations apportées au travers de plus d'un siècle d'existence ont permis de réduire drastiquement les coûts de production, et d'améliorer grandement son efficacité énergétique. Ces considérations, combinées à la capacité de produire un aluminium de grande pureté, en font un procédé qui demeure attrayant bien qu'énergivore et polluant.

I.1.3. Bénéfices liés à l'implantation d'anodes inertes

La recherche entourant les anodes inertes a débuté simultanément à l'avènement du procédé Hall-Héroult. Ainsi, C. Hall a proposé l'intégration d'anodes en cuivre, sans pour autant être allé plus loin dans le développement de son idée. La mise place d'une anode non consommable permettrait d'obtenir la réaction simplifiée suivante:

$$2AI_2O_3_{(dissout)} \rightarrow 4AI_{(liquide)} + 3O_2_{(gaz)}$$
 (Eq. I.4)

L'utilisation de ce type d'anode permettrait la suppression totale du dégagement de dioxyde de carbone à l'anode au profit du dioxygène. La réaction cathodique resterait inchangée. Cependant toutes les recherches menées jusqu'ici ont prouvé que les matériaux envisageables possédaient un taux de dissolution non-nulle dans la cryolithe. De plus, étant donné que le milieu est fortement oxydant, sa surface sera obligatoirement un oxyde. Il serait donc plus convenable d'utiliser le terme d'anodes "faiblement consommables". Le défi majeur réside donc dans les propriétés de l'oxyde qui doit être suffisamment conducteur/mince, tout en ayant une faible solubilité dans la cryolithe. De ce fait, les études se sont focalisées sur trois familles de matériaux: les céramiques, les métaux et les cermets (composites céramique/métal). Chaque famille a des avantages et inconvénients qui lui sont propres. Ceci étant, aucun matériau n'a à ce jour encore démontré de viabilité à long terme en tant qu'anode inerte à l'échelle industrielle. De plus, l'implantation de cette technologie se heurte à la condition industrielle du "retrofitting", qui veut que les modifications apportées au procédé Hall-Héroult demeurent mineures afin de ne pas engendrer d'onéreux investissements. Pourtant, au delà des effets bénéfiques au niveau écologique, les anodes inertes pourraient se révéler être des investissements fructueux à long terme pour les industriels car cette nouvelle technologie induira aussi une réduction des coûts d'opération et d'infrastructure.

Les bénéfices environnementaux attendues résultant de la mise en œuvre d'anodes inertes sont importants avec en moyenne une diminution de plus de 90 % des émissions de GES associées au procédé d'électrolyse (excluant la production d'électricité) d'après l'étude en **Tableau I.1** qui repose sur un comparatif entre la technologie actuelle et la technologie des anodes inertes.

| | Anodes de carbone | Anodes inertes | |
|----------------------------------|----------------------|----------------|-----------|
| | précuites | Tonnes | % de |
| Émissions | Tonnes d'émissions / | d'émissions / | réduction |
| | année | année | |
| CO ₂ | 7 030 000 | 1 250 000 | 83 % |
| PFC^{\dagger} (en éq. CO_2) | 1 250 000 | 0 | 100 % |
| Total (en éq. CO ₂) | 8 280 000 | 1 250 000 | 85 % |
| Total fluorures | 1 900 | 400 | 79 % |
| SO ₂ ² | 82 000 | 8 000 | 90 % |
| COS ³ | 4 000 | 0 | 100 % |
| NO _x ⁴ | 500 | Négligeable | 99 % |
| HAP⁵ | 20 | 0 | 100 % |
| Particules | 4 000 | 1 000 | 75 % |

¹PFC : Perfluorocarbones, ²SO₂ : dioxyde de souffre, ³COS : sulfures carboniques, ⁴NO_x : oxydes d'azote, ⁵HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Tableau I.1. Comparaison des émissions pour des anodes de carbone précuites etdes anodes inertes en considérant la production de 4 116 000 tonnes/annéed'aluminium en 2015 pour le Canada [8]

Ainsi, les émissions de GES proviendraient essentiellement de la production d'électricité. Ces émissions sont nulles au Canada car la production de l'électricité inhérente au procédé d'électrolyse provient exclusivement de l'hydro-électricité. Par contre, le gaz naturel et le charbon sont largement utilisés dans d'autres pays tels que la Chine ou l'Australie ce qui a pour effet de limiter l'impact des anodes inertes sur la diminution globale des émissions des GES du procédé d'électrolyse à environ 20-30 % [8]. Par ailleurs, la santé des ouvriers ne serait plus affectée par les dégagements de fluorures de carbone.

Du point de vue énergétique, l'implantation d'anodes inertes ne présente pas à première vue des perspectives très intéressantes. Le potentiel de décomposition de l'alumine avec une anode à dégagement d'oxygène est de -2.2 V, soit une différence

d'approximativement 1 V avec la technologie actuelle (-1.2V). Transposé à l'échelle industrielle, cela occasionnerait un accroissement démesuré de la consommation électrique. Cela doit toutefois être relativisé car le potentiel de cellule fait intervenir différentes contributions associées à la résistivité du bain, à la surtension aux électrodes, au dégagement gazeux, etc. À ce titre, certaines de ces contributions tournent en faveur des anodes inertes. Dans le cas d'anodes en carbone, la surtension anodique est très importante (env. 400-500 mV), afin d'atteindre la densité de courant de 0.8 A/cm² couramment utilisée dans l'industrie [7]. En revanche, différentes études ont démontré que dans le cas d'anodes inertes la surtension anodique avoisinait 100 mV [7,9-11]. Il est évident que la surtension anodique varie en fonction du matériau utilisé, cela dit ces études ont toutes démontré une baisse notable de surtension à l'anode. Par ailleurs, il a été démontré que les bulles de O2 s'écoulant d'anodes inertes possédaient un diamètre environ 10-30 fois inférieur à celui de bulles de CO₂ [12,13]. Ceci étant, il est donc possible de diminuer fortement la distance anode-cathode afin d'abaisser la résistivité reliée à l'électrolyte. Une étude sur l'influence de la distance anode-cathode a mis en avant que la consommation énergétique des cuves pouvait être diminuée de 23 à 32 % avec une distance de respectivement 1.91 et 0.64 cm [14]. Il est toutefois nécessaire de conserver une certaine distance car c'est l'effet Joule qui permet le maintien de la température dans la cuve d'électrolyse.

Enfin, les bénéfices technologiques résulteraient principalement de la baisse des coûts de production car il n'y aurait plus d'ajustements réguliers à faire afin de changer les anodes et de les repositionner en fonction de leur érosion, et les zones d'élaboration des anodes en carbone pourraient être tout bonnement supprimées. Cette nouvelle technologie induirait aussi la réduction des coûts d'infrastructure grâce au développement de nouvelles générations de cuves d'électrolyse à électrodes permanentes de configuration verticale plus compactes que les cellules de configuration horizontale actuelles.

1.1.4. Les différents types de matériaux d'anodes inertes

Les critères de sélection requis pour les matériaux susceptibles de pouvoir agir en tant qu'anode inerte dans un milieu cryolithique à haute température (960°C) et sous dégagement d'oxygène sont les suivants:

propriétés thermomécaniques élevées;

- conductivité électrique importante;
- stabilité face à l'oxydation et à la fluoration à haute température;
- Faible surtension anodique;
- Faible solubilité dans l'électrolyte;

Les critères ci-dessus représentent des conditions absolument nécessaires afin qu'un matériau puisse prétendre au statut d'anode inerte. Afin de rendre ces notions moins abstraites, le Département d'État à l'Énergie américain a posé des chiffres sur les critères suivants [15]:

- surtension de dégagement d'O₂ inférieure à 0,5 V à 0,8 A/cm²;
- conductivité électrique semblable à celle des anodes de carbone: 200-500 S/cm;
- vitesse d'érosion inférieure à 1 cm/an avec une densité de courant de 0,8 A/cm²;
- pureté de l'aluminium produit similaire à celle du procédé courant (99.5-99.8 %).

À ce jour, et en dépit des nombreuses études menées sur ce sujet, aucun matériau n'a démontré de viabilité à long terme dans un environnement aussi corrosif et à des températures si élevées. Les études se sont principalement concentrées sur trois familles de matériaux susceptibles de répondre aux critères ciblés : les céramiques (oxydes), les métaux (alliages) et les cermets (composites céramique-métal). Chaque famille de matériaux possède ses avantages et ses inconvénients.

Les céramiques

Les céramiques techniques comprennent quatre familles que sont : les nitrures, les carbures, les borures et les oxydes. Les trois premières possèdent une certaine instabilité en présence d'oxygène, c'est donc vers les oxydes que les études se sont orientées. Ces oxydes métalliques présentent une excellente résistance à l'oxydation à haute température. De plus, leur point de fusion est pour la plupart très élevé (> 2000°C) et ils se révèlent stable face aux agressions chimiques. Cependant, leurs qualités s'arrêtent là, et leurs défauts que sont leur faible résistance face aux gradients thermiques et leur faible conductivité électrique sont autant de freins à leur utilisation comme anodes inertes. À cela se rajoute leur mise en œuvre qui est difficilement envisageable à la grandeur industrielle (frittage délicat), étant donné la taille requise des anodes. Parmi les céramiques dignes d'intérêts, l'oxyde semi-conducteur d'étain SnO₂, qui possède par ailleurs une faible solubilité dans la cryolithe, a fait l'objet d'études poussées démontrant qu'après dopage sa conductivité électrique pouvait se montrer supérieure à celle d'anodes en carbone [16]. Le principal problème de ces anodes

provient de la pureté de l'aluminium produit, fortement compromise par la présence d'une grande quantité d'étain. Plus récemment, les oxydes recombinés de type spinelle (MM'₂O₄) et plus particulièrement les ferrites de nickel (NiFe₂O₄) se sont révélées être des candidats prometteurs de par leur faible solubilité dans l'électrolyte. Cela serait dû à la structure spinelle elle-même qui confère une importante énergie réticulaire aux composés et limiterait de la sorte les interactions avec l'électrolyte **[17]**.

Les cermets

Les cermets sont des composites composés d'une phase métallique (20 % maximum) englobée dans une matrice céramique. L'objectif de ces matériaux est de marier au mieux les qualités de ces deux familles afin de diminuer l'incidence de leurs défauts respectifs. La matrice céramique va conférer au matériau une excellente résistance à l'oxydation à haute température ainsi qu'une bonne stabilité chimique. La phase métallique va apporter la tenue mécanique et la conductivité électrique. Là aussi, maintes études ont vu le jour depuis les années 80. L'industriel Alcoa notamment participa activement à la recherche sur les cermets avec à la clé divers brevets déposés [18-22]. Cela a abouti à des cermets comprenant une matrice de ferrite de nickel (NiFe₂O₄) avec un excès de NiO et des inclusions de métaux tels que de l'argent, du nickel ou encore du cuivre. Cette famille de matériaux est prometteuse mais à ce jour, de trop nombreux défauts sont venus entacher les performances des cermets. La plupart des tests ont conduit à de l'aluminium excessivement contaminé ainsi qu'à de nombreux cas de fissuration des anodes. Qui plus est, ces matériaux nécessitent une synthèse particulièrement compliquée et onéreuse, et possèdent des structures complexes, ce qui pourrait poser problème pour leur emploi à grande échelle.

Les métaux

Les métaux représentent le premier choix évident de matériaux candidats à la substitution des anodes en carbone. Le grand éventail de métaux et d'alliages, ayant chacun leurs caractéristiques propres, en fait une option intéressante. Leurs grands avantages sont une conductivité électrique élevée pour la plupart, ainsi que la possibilité d'obtenir des propriétés mécaniques remarquables après alliage. En effet, leur conductivité électrique permettrait de compenser en partie l'augmentation du potentiel de décomposition de l'alumine dans le cas d'anodes inertes. Cependant, leur stabilité est toute relative à haute température, en milieu fluoré et à de fortes pressions partielles

 $\sim 15 \sim$

d'oxygène: ils ont une forte propension à former des espèces solubles ou non conductrices une fois sous polarisation anodique. Leur stabilité dépendra donc exclusivement du caractère protecteur ou non de la couche d'oxyde formée durant l'électrolyse. Cette couche doit rester mince afin de ne pas rendre l'anode trop résistive. La cinétique d'oxydation doit donc respecter un certain équilibre entre la formation de l'oxyde et sa dissolution dans la cryolithe afin de garder l'alliage protégé. Par ailleurs, l'éventualité d'utiliser des métaux nobles aux coûts démesurés a vite été abandonnée. Technologiquement parlant, la facilite d'élaboration des alliages ainsi que les coûts associés relativement faibles sont aussi des atouts incontestables. Les études scientifiques se sont donc principalement concentrés sur des alliages susceptibles de former des couches d'oxydes hautement protectrices, présentant une faible solubilité dans la cryolithe et à la conductivité électrique satisfaisante. En ce sens, les alliages aluminium bronze (base Cu-Al) ont fait l'objet d'études poussées révélant leur excellente stabilité électrochimique. Cela est attribué à la formation d'un oxyde riche en spinelle d'aluminate de cuivre (CuAl₂O₄) agissant comme une barrière active contre la corrosion [23,24]. De même, les superalliages Cu-Ni-Fe ont été étudiés et ont démontré une stabilité électrochimique remarquable, couplée à une pureté de l'aluminium produit nettement supérieure à celle obtenue avec les alliages aluminium bronze. Beck et al. [25,26] et Helle et al. [27] notamment ont prouvé qu'en optimisant la stocchiométrie de ces alliages et en les utilisant dans des électrolytes basse température (base sodium et base potassium respectivement), il était possible de produire un aluminium d'une pureté acceptable. Un point important à noter est que dans l'objectif de substituer les anodes en carbone par des anodes métalliques, et afin de diminuer la cinétique de corrosion des alliages, la plupart des études ont été menées dans des électrolytes basse température (entre 700 et 800°C).

I.1.5. Mécanisme de dégradation des anodes inertes métalliques

À la surface d'une anode métallique sous polarisation anodique et en présence d'anions donneur de O²⁻, les réactions simplifiées suivantes vont avoir lieu :

$$M \rightarrow M^{z+} + z e-$$
(Eq. 1.5)

$$M^{z^+} + z/2 O^{2^-}_{(diss)} \rightarrow MO_z \qquad (Eq. 1.6)$$

ce qui conduit à la formation d'une couche d'oxydes à la surface de l'anode dont le caractère protecteur dépendra de sa porosité, de son adhésion sur le métal et de sa solubilité dans l'électrolyte. Par ailleurs, cette couche devra être suffisamment conductrice pour ne pas engendrer une augmentation excessive de la chute ohmique.

Comme mentionné précédemment, tous les oxydes présentent une certaine solubilité dans la cryolithe. La dissociation d'un oxyde MO dans la cryolithe peut avoir lieu selon la réaction simplifiée:

$$3 \text{ MO} + 2 \text{ AIF}_{3 (cry)} \rightarrow 3 \text{ MF}_{2 (cry)} + \text{ AI}_2O_{3 (cry)}$$
 (Eq. I.7)

où $AIF_{3(cry)}$ représente les fluoroaluminates et $AI_2O_{3(cry)}$ les oxyfluororaluminates. Cette équation indique que la dégradation de l'anode dépend fortement de la stabilité des oxydes formés vis-à-vis des fluorures **[28]**.

Les fluorures métalliques ainsi formés peuvent alors réagir avec l'aluminium produit et conduire à sa contamination selon la réaction :

$$3 \text{ MF}_{2 (\text{cry})} + 2 \text{ Al} \rightarrow 3 \text{ M}_{(\text{Al})} + 2 \text{ AlF}_{3 (\text{cry})}$$
 (Eq. I.8)

La contamination de l'aluminium peut également avoir lieu par transfert cathodique selon la réaction :

$$M^{z^{+}} + z e^{-} \rightarrow M_{(AI)} \tag{Eq. I.9}$$

Les réactions décrites précédemment dépendent avant tout de la composition de l'anode mais aussi des conditions d'électrolyse (géométrie des électrodes, transfert de masse, courant appliqué, température et composition de l'électrolyte). L'érosion de l'anode et plus particulièrement la délamination de la couche d'oxydes externe par l'action mécanique des bulles d'oxygène et le mouvement de l'électrolyte par convection thermique doivent également être pris en considération dans le processus global de dégradation des anodes inertes.

I.1.6. Les électrolytes basse-température

Dans le procédé Hall-Héroult actuel, l'électrolyte est constitué d'une cryolithe de sodium NaF-AIF₃ au sein de laquelle est dissout une certaine quantité d'alumine. Malgré certaines évolutions sur le ratio cryolithique (CR, définissant le rapport molaire NaF/AIF₃), ainsi que sur l'ajout d'additifs (pour l'amélioration de la conductivité),

l'électrolyte couramment utilisé est globalement resté le même. De nos jours, l'électrolyte utilisé dans les alumineries a un CR situé entre 2,12 et 2,30.

Afin de maximiser la durée de vie des anodes inertes, une diminution de la température de l'électrolyte, qui va de concert avec une diminution de leur cinétique de corrosion, est une alternative prometteuse. Sur la base du diagramme d'équilibre du système NaF-AIF₃ (**Figure I-3**), il est théoriquement possible de réduire sensiblement la température d'utilisation en diminuant le CR (la portion rouge correspond au domaine d'utilisation conventionnel). En se positionnant au niveau du second point eutectique, à 47% molaire d'AIF₃, il serait possible de travailler aux alentours de 700°C.



Figure I-3. Diagramme d'équilibre du système NaF-AIF₃ [29]

Ceci étant, une diminution de la température de l'électrolyte engendre une diminution de sa conductivité associée à une baisse significative de la quantité d'alumine pouvant être dissout. Une étude de Solheim et al. a ainsi montré que la solubilité de l'alumine dans une cryolithe de sodium chute de 8 à 3 % en diminuant la température de 960 à 750°C [30]. De plus, le domaine liquide au-dessus du second point eutectique est relativement étroit (voir **Figure I-3**), ce qui signifie que la composition du bain doit

impérativement être contrôlée en permanence, ce qui est un inconvénient technologique majeur.

Ces obstacles ont conduit à la recherche de solutions alternatives. Ainsi, Yang et al. ont évalué des anodes inertes métalliques avec un électrolyte à bas point de fusion à base de cryolithe de potassium **[31,32]**. Ces expérimentations se sont avérées prometteuses. Le diagramme d'équilibre du système KF-AIF₃ (**Figure I-4**) permet ainsi de se rendre compte que le second point eutectique E_2 se trouve à approximativement 550°C, soit 150°C plus bas que dans un système NaF-AIF₃, et que le domaine liquide situé au-dessus couvre un domaine de composition élargi.



Figure I-4. Diagramme d'équilibre du système KF-AIF₃ [33]

Enfin, l'attrait principal de ce type d'électrolyte réside en la quantité d'alumine pouvant être dissout qui est largement supérieure au cas de la cryolithe de sodium comme le montre la **Figure I-5**. Par exemple, à 700°C et avec un CR de 1,3, la solubilité de l'alumine est de 5 % pds. dans la cryolithe de potassium contre seulement 1 % pds. dans la cryolithe de sodium **[34]**.



Figure I-5. Solubilité de l'alumine dans la cryolithe de sodium et de potassium à 700 et 1000°C pour différents CR [34]

Pour autant, ce type d'électrolyte n'est pas exempt de défauts. Premièrement, la conductivité électrique, essentiellement assurée par les cations K⁺, est légèrement moins élevée que dans le cas d'une cryolithe de sodium: 1,11 ohm⁻¹ cm⁻¹ [**35**] contre 1,27 ohm⁻¹ cm⁻¹ [**36**] à 750°C. Ceci peut toutefois être compensé par l'ajout d'additifs tel que du fluorure de lithium. Par ailleurs, l'incorporation du potassium dans le carbone de la cathode peut engendrer son gonflement conduisant à sa destruction prématurée. La modification progressive de la composition de l'électrolyte par le sodium provenant de l'alumine est également problématique.

Malgré ces défauts, l'utilisation de la cryolithe de potassium à basse température est une avenue prometteuse en permettant d'envisager l'utilisation d'anodes inertes métalliques qui ne pourraient être viables dans un électrolyte conventionnel à 960°C.

I.2. Le système Cu-Ni-Fe

Cette partie va se concentrer sur le système ternaire Cu-Ni-Fe. Les aspects qui nous ont motivés à choisir cette famille de matériaux comme base de travail dans le cadre de ma maîtrise seront mis en lumière.

Les alliages cupro-nickel sont des alliages à base cuivre et nickel auxquels on ajoute couramment des éléments d'addition tel que le fer ou le manganèse. Leur résistance exceptionnelle à la corrosion uniforme, localisée et à l'érosion, ou encore leur résistance à la rupture et à la corrosion intergranulaire, en font des matériaux très populaires dans de nombreux secteurs d'applications et en particulier en ingénierie marine. Nous retrouvons également les cupro-nickel dans des secteurs d'applications moins exigeants, tels que dans les pièces de monnaie. Leur popularité se reflète au travers d'une large gamme d'alliages commerciaux disponibles tels que les C70600, C71500 ou encore les C71640 qui se distinguent par un apport plus ou moins important de fer et de manganèse.

I.2.1. Diagramme de phase

En premier lieu, il est plus aisé de se pencher sur le diagramme binaire des deux éléments de base de l'alliage, soit le diagramme d'équilibre Cu-Ni. Ce diagramme est représenté en **Figure I-6**. Nous pouvons ainsi observer qu'une fois le solidus dépassé, il y a miscibilité totale des deux éléments aboutissant à une solution solide α (Cu,Ni) et ce sur toute la gamme de compositions. Cependant, une décomposition spinodale apparait durant le refroidissement, rendant l'alliage biphasé à l'équilibre thermodynamique. Cette décomposition spinodale se produit à 354°C et aboutit à une phase α 1 riche en cuivre tandis que la phase α 2 est riche en nickel.



Figure I-6. Diagramme d'équilibre du système Cu-Ni [37]

Une décomposition spinodale est un phénomène résultant d'une transformation de phase se produisant de manière continue, sans création initiale d'une interface et donc sans germination. Thermodynamiquement parlant, un système victime de décomposition

spinodale est un système peu stable qui va évoluer vers la stabilité, sans franchissement d'une barrière thermodynamique. Ce phénomène est donc régi par la diffusion

Le système ternaire Cu-Ni-Fe se rapproche du système binaire Cu-Ni. Une section à température ambiante du diagramme d'équilibre ternaire est présentée en **Figure I-7**.



Figure I-7. Section du diagramme d'équilibre Cu-Ni-Fe a l'ambiante [38]

La phase initialement formée à haute température est la solution solide cubique à faces centrées γ . Comme le montre la **Figure 1-7**, plusieurs domaines sont visibles à température ambiante. À droite, pour de fortes concentrations en cuivre ainsi que pour toutes les compositions en fer, nous observons un domaine biphasé (α + γ 2). Nous pouvons aussi visualiser la présence d'un domaine étroit triphasé (α + γ 1+ γ 2). L'imposant domaine de décomposition spinodale (γ 1 + γ 2) compose la partie centrale du diagramme, tandis que pour de fortes concentrations en nickel, la solution solide γ monophasée subsiste.

I.2.2. Solubilité en milieu cryolithique

Lors de leur oxydation à haute température (en oxydation sèche et durant l'électrolyse de l'aluminium), les alliages Cu-Ni-Fe forment des oxydes de cuivre, des

oxydes de fer et des spinelles du type NiFe₂O₄. Il est donc opportun de se focaliser sur ces oxydes, et notamment leur solubilité en milieu cryolithique.

Les oxydes de cuivre

Bien que le cuivre soit souvent utilisé comme élément d'addition dans les alliages d'aluminium (alliages à durcissement structural), sa présence au stade de la production dans l'aluminium primaire n'est pas souhaitée et se trouve être très réglementée. En effet, sa concentration dans l'aluminium ne doit pas excéder 0,1 % massique. Comme pour tous les oxydes, sa solubilité dépend beaucoup de la température du bain, de la quantité d'alumine en présence ou encore de la pression partielle d'oxygène. Le cuivre possède deux états d'oxydation couramment rencontrés: les ions cuivre(I) (cuivreux) vont donner naissance à la cuprite Cu₂O, tandis que les ions cuivre(II) (cuivrique) vont conduire à la formation de l'oxyde de cuivre CuO. Une étude de la solubilité de ces deux oxydes de cuivre en fonction de la teneur en alumine du bain a été réalisée par Lorentsen et al.[39] dans une cryolithe à 1020°C. Leurs résultats sont représentés sur le graphique en Figure I-8. L'augmentation de la teneur en alumine du bain en alumine, la solubilité de CuO se stabilise vers 0,4% massique et celle de Cu₂O est à 0,3% massique.



Figure I-8. Solubilité de CuO (sphère) et Cu₂O (carré) en fonction de la teneur en alumine dans une cryolithe Na₃AlF₆ à 1020°C [39]

L'oxyde de nickel

Au même titre que le cuivre, la présence de nickel dans l'aluminium primaire n'est pas désirée: le seuil de contamination maximal est de 0,03 % pds. En effet, la solubilité du nickel dans l'aluminium étant nulle à température ambiante, on s'expose à la précipitation d'intermétalliques de type Al₂Ni, ce qui n'est évidemment pas souhaitable. L'ion de nickel(II) est le principal état de valence rencontré. Il permet la formation de l'oxyde de nickel NiO. Une étude de la solubilité de NiO, obtenue dans les mêmes conditions que celle décrite précédemment sur la solubilité des oxydes de cuivre, a été réalisée par Christini et al. **[40]**. La **Figure I-9** montre ainsi que la solubilité de NiO diminue fortement avec l'augmentation de la teneur en alumine de l'électrolyte, passant de 0,6% massique pour une cryolithe pure, à moins de 0,03% massique à saturation en alumine du bain. D'une manière générale, la solubilité de NiO est donc très faible.



Figure I-9. Solubilité de NiO en fonction de la teneur en alumine dans une cryolithe Na₃AIF₆ à 1020°C [40]

Les oxydes de fer

Le seuil de tolérance du fer dans l'aluminium primaire est de 0,15 % massique. Tout comme dans le cas du nickel, la solubilité du fer dans l'aluminium à l'équilibre thermodynamique est nulle, ce qui va conduire à la formation de phases intermétalliques (typiquement FeAl₃). Le fer compte principalement deux degrés d'oxydation: l'ion fer(II) va former l'oxyde ferreux FeO, tandis que l'ion fer(III) va devenir l'oxyde ferrique Fe₂O₃. Il est à noter qu'il peut se former également Fe₃O₄ possédant une structure spinelle, via la
recombinaison de FeO et Fe₂O₃. Ceci étant, l'oxyde le plus recensé reste l'oxyde ferrique Fe₂O₃. En ce sens, Christini et. **[40]** ont également réalisé une étude de la solubilité de cet oxyde dans une cryolithe Na₃AlF₆ à 1020°C. La **Figure I-10** montre une diminution substantielle de solubilité de Fe₂O₃ avec l'augmentation de la teneur en alumine du bain augmente, pour atteindre environ 0,2 % massique à saturation.



Figure I-10. Solubilité de Fe_2O_3 en fonction de la teneur en alumine dans des cryolithes Na_3AIF_6 [40]

La ferrite de nickel

Un intérêt tout particulier a été porté sur les matériaux de structure spinelle et particulièrement les ferrites de nickel **[40,41]** qui possèdent une bonne conductivité électrique, attribuée aux sauts de polarons entre Fe²⁺/Fe³⁺, ainsi qu'une faible solubilité dans la cryolithe de par sa structure spinelle **[17]**. Le **Tableau I-2** regroupe les solubilités des oxydes de nickel et de fer simples, puis recombinés sous forme spinelle. La solubilité de l'oxyde une fois sous forme spinelle est ainsi nettement plus faible.

| Oxydes | Fe (% mass.) | Ni (% mass.) | | |
|----------------------------------|--|--|--|--|
| NIO / | | 0,016 [40] 0,020 [42] | | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,096 [40] 0,120 [42] | 1 | | |
| NiFe ₂ O ₄ | 0,066 [40] 0,058 [42] | 0,005 [40] 0,009 [42] | | |

Tableau I-2. Comparatif des solubilités de NiO, Fe₂O₃ et NiFe₂O₄ dans une cryolithe de sodium contenant 5 % Al₂O₃ avec un CR=2,2 à T=960°C [40,42]

1.2.3. Les alliages Cu-Ni-Fe en tant qu'anodes inertes

Beck et son équipe ont identifié un domaine de composition optimal pour les alliages Cu-Ni-Fe en tant qu'anodes inertes: Cu= 45-70 %, Ni = 25-48 % et Fe = 12-30 % massique **[25,26]**. Ces alliages élaborés par métallurgie conventionnelle présentent une bonne résistance à la corrosion, associée à une bonne conductivité électrique. Plus récemment, des études portant sur les phénomènes de corrosion **[43,44]** de ces composés ont vu le jour et démontré le coté néfaste de la décomposition spinodale, avec une corrosion sélective de la phase γ 2 riche en fer, mise en évidence par la formation de tunnels de corrosion de FeF₂. Ces dernières études ont aussi démontré que l'homogénéisation de l'alliage par un traitement thermique adéquat (chauffage à 1100°C suivi d'une trempe **[44]**) permettait de limiter la formation de ces tunnels de corrosion.

Sur la base des travaux de Beck, Helle et al. ont procédé à l'élaboration d'alliages Cu-Ni-Fe par mécanosynthèse afin d'en améliorer l'homogénéité chimique **[27]**. Cette technique de métallurgie non conventionnelle sera décrite plus en détail dans le chapitre suivant. L'étude de Helle et al. a ainsi démontré la possibilité de contourner le problème de la décomposition spinodale en aboutissant à des alliages monophasés sur une large gamme de composition. La cartographie élémentaire réalisée sur une électrode Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ (% mass.) et présentée en **Figure I-11** illustre la grande homogénéité des alliages obtenus par cette voie en comparaison d'un alliage Cu₇₀Ni₁₅Fe₁₅ obtenu par fusion **[44]**)



Figure II-11. (a) cartographie élémentaire d'un alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ obtenu par mécanosynthèse [27]; (b) micrographie d'un alliage Cu₇₀Ni₁₅Fe₁₅ obtenu par fusion montrant la présente de dendrites caractéristiques d'une décomposition spinodale [44]

Apres mise en forme des alliages par pressage et frittage, Helle et al. ont effectué des tests d'électrolyse de 20 h dans une cryolithe de potassium (KF-AIF₃) à 700°C. Ils ont ainsi démontré que la concentration en cuivre dans l'alliage Cu_xNi_{85-x}Fe₁₅ devait être supérieure à 60 % mass. pour obtenir une électrode stable, présentant un bon comportement électrochimique et maintenant une bonne tenue mécanique pendant l'électrolyse [27]. Ceci étant, pour des teneurs supérieures à 70% mass. de cuivre, il a été constaté une augmentation importante de la contamination en cuivre de l'aluminium produit comme le montre la **Figure I-12**.



Figure I-12. Évolution de la pollution en Cu en fonction de la concentration en cuivre de l'anode [27]

Sur la base de ces résultats et d'une étude complémentaire sur l'influence de la teneur en fer dans ces alliages **[45]**, Helle et al. ont défini la stœchiométrie optimale comme étant Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅, favorisant un bon compromis entre stabilité électrochimique et pureté de l'aluminium produit. Cette anode a ainsi permis de produire un aluminium d'une pureté de 99,3 % mass., ce qui est très encourageant mais reste inférieure à pureté minimale requise par l'industrie (99,7 % mass.). Les excellentes performances de cet alliage ont été attribuées à la formation d'une couche sub-surfacique riche en NiFe₂O₄ qui limite la diffusion du cuivre à la surface de l'électrode et donc sa dissolution dans l'électrolyte **[27]**.

Afin d'aller plus loin dans l'optimisation de ce matériau d'anode, l'alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ a été broyé sous atmosphère d'oxygène, conduisant à l'incorporation d'atomes d'oxygène au sein de la matrice Cu-Ni-Fe **[46]**. Lors du traitement thermique (consolidation) subséquent, les atomes d'oxygène réagissent préférentiellement avec le

~ 27 ~

fer pour former des précipités de Fe₂O₃ dont la quantité et la taille dépendent de la concentration en oxygène. Ainsi, il a été démontré qu'une électrode contenant 1,4 % pds. O présentait un taux d'érosion de 0.8 cm/an et permettait de produire un aluminium de pureté supérieure à 99,7 %. Ces résultats particulièrement prometteurs ont été attribués au fait que les précipités submicrométriques de Fe₂O₃ dispersés au sein de la matrice Cu-Ni-Fe accéléraient la formation de NiFe₂O₄ à la surface de l'électrode. Une fois cette couche formée, elle joue un rôle hautement protecteur du fait de sa faible solubilité dans la cryolithe tout en limitant la diffusion du cuivre vers la surface de l'électrode [**46**].

En résumé, les résultats obtenus avec les alliages Cu-Ni-Fe et Cu-Ni-Fe-O élaborés par mécanosynthèse sont très encourageants. Cependant, il a encore place pour l'amélioration de leur résistance à la corrosion en milieu cryolithique. En particulier, les plus récents travaux réalisés au laboratoire **[47]** ont mis en évidence l'infiltration de cryolithe dans la couche d'oxydes, conduisant à la formation progressive d'une couche de fluorures de fer à l'interface oxyde/alliage comme le montre la **Figure I-13**. Cette zone de corrosion pourrait être problématique pour la viabilité à long terme de l'anode en provoquant la délamination de la couche d'oxydes. C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente étude.



Figure I-13. Micrographie et cartographie élémentaire d'une section d'électrode Cu-Ni-Fe-O après 5 h d'électrolyse en milieu KF-AIF₃ à 700°C

Références du chapitre I

[1] Association de l'Aluminium du Canada, *Rapport 2010 de développement durable*, 2010

[2] History of Primary Aluminium Production in http://www.alueurope.eu/

[3] J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande and A. Sterten, *Aluminium electrolysis, fundamentals of the Hall-Héroult process,* 3rd ed., Aluminium-Verlag, Dusseldorf (2001).

[4] Primary Aluminum Production Processes in

http://www.metalpass.com/metaldoc/paper.aspx?docID=36

[5] A.A. Lindley, A. McCulloch, *Regulating to reduce emissions of fluorinated greenhouse gases*, *J. Fluor. Chem.* 126 (2005) 1457.

[6] Environnement Canada, - GHG - Rapport d'inventaire national 1990-2004 - Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada

[7] H. Kvande, W. E. Haupin, Inert anodes for Al smelters: Energy balances and environmental impact, JOM 53 (2001) 29.

[8] SNC-Lavalin, Evaluation of Feasibility and Roadmap for Implementing Aluminum Production Technologies that Reduce/Eliminate Greenhouse Gas and Other Emissions. Environment Canada (2002).

[9] Y. X. Liu, J. Thonstad, Oxygen overvoltage on SnO2-based anodes in NaF-AlF3- Al_2O_3 melts. Electrocatalytic effects of doping agents, Electrochim. Acta 28 (1983) 113.

[10] J. Thonstad, A. Kisza, J. Hives, *Anode Overvoltage on Metallic Inert Anodes in Low-Melting Bath*, Light Metals (2006) 373.

[11] A. D. McLeod, J. S. Haggerty, D. R. Sadoway, *Inert anode materials for Hall cells*, Light Metals (1986) 269.

[12] L. Cassayre, T. Utigard, S. Bouvet, Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes. J. Miner. Met. Mat. Soc. 54 (2002) 41.

[13] L. Cassayre, G. Plascencia, T. Marin, S. Fan, T. Utigard, *Gas Evolution on Graphite and Oxygen Evolving Anodes During Aluminium Electrolysis,* Light Metal (2006) 379.

[14] N. Jarrett, *Future Developments in the Bayer-Hall-Héroult Process in Production of Aluminium and Alumina*, ed A. R. Burkin, John Wiley and Sons, New York (1987) pp.188.

[15] U.S. Department of Energy, *Inert anode roadmap*, Report of The Aluminium Association Inc. (1998).

[16] H. Alder, *Process for the electrolysis of a molten charge using inconsumable bipolar electrodes*, US Patent 3,930,967 (1976).

[17] S. Corso, Elaboration et caractérisation de céramiques à base de ferrites de nickel. Etude de leurs propriétés en vue de la conception d'anodes inertes de type oxydes ou cermets destinées à l'électrolyse de l'aluminium, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2004).

[18] S. P. Ray, Composition for inert electrodes, US patent 4,399,008 (1983).

[19] S. P. Ray, R. W. Woods, R. K. Dawless, R. B. Hosler, *Inert electrode containing metal oxides, copper and noble metal*, US patent 6,126,799 (2000).

[20] S. P. Ray, R. W. Woods, R. K. Dawless, R. B. Hosler, *Electrolysis with inert electrode containing a ferrite, copper and silver*, US patent 5,865,980 (1999).

[21] S. P. Ray, X. Liu, D. A. J. Weirauch, *Cermet inert anode for use in the electrolytic production of metals*, patent WO0331090A1 (2001)

[22] S. P. Ray, X. Liu, F. E. Phelps, J. M. Dynys, D. A. J. Weirauch, *Cermet inert anode materials and method of making same*", US patent 2002/0153627 A1 (2002).

[23] J.N. Hryn and D.R. Sadoway, *Cell testing of metal anodes for aluminum electrolysis*, Light Metals (1993) 475.

[24] S. Helle, B. Brodu, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Ball-milled Cu–Al based material as inert anode for aluminum production in KF–AIF3 low-temperature electrolyte*, Light Metals (2010) 935.

[25] T. R. Beck, R. J. Brooks, Non-consumable anode and lining for aluminum electrolytic reduction cell, US patent 5,284,562 (1994).

[26] T. R. Beck, A non-consumable metal anode for production of aluminum with low temperature fluoride melts, Light Metals (1995) 355.

[27] S. Helle, M. Pedron, B. Assouli, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Structure and high-temperature oxidation behavior of Cu–Ni–Fe based alloys prepared by high-energy ball milling for application as inert anodes in aluminum electrolysis*, Corros. Sci. 52 (2010) 3348.

[28] A. D. McLeod, J.M. Lihrman, J.S. Haggerty, D. R. Sadoway, Selection and testing of inert anode materials for Hall cells, Light Metals (1987) 357.

[29] <u>http://www.peter-entner.com/e/theory/EIProp/EIProp-1.aspx</u>

[30] 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, Metal. Mater. Trans B 27(1996) 739.

[31] 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) 321.

[32] J. Yang, J. N. Hryn, G. K. Krumdick, *Aluminum electrolysis tests with inert anodes in KF-AIF3-based electrolytes*, Light Metals (2006) 421.

[33] R. Chen, G. Wu, Q. Zhang, *Phase Diagram of the System KF-AIF*₃, J. Am. Ceramic Soc. 83 (2000) 3196.

[34] L. Cassayre, P. Palau, P. Chamelot, L. Massot, *Properties of Low-Temperature Melting Electrolytes for the Aluminum Electrolysis Process: A Review*, J. Chem. & Eng. Data 55 (2010) 4549.

[35] 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) 409.

[36] J. Híves, J. Thonstad, *Electrical conductivity of low-melting electrolytes for aluminium smelting*, Electrochim. Acta 49 (2004) 5111.

[37] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, ASM Publishing (1992).

[38] W. K Oster, W. Dannohl, *The system Copper-Nickel-Iron,* Z. Metallkd. 27 (1935) 220.

[39] 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 Cu2O*, Metal. Mater. Trans. B 38(2007) 833.

[40] R.A. Christini, R.K. Dawless, S.P. Ray and D.A. Weirauch, *Advanced anodes and cathodes utilized in energy efficient aluminium production cells*, Alcoa Technical Center, Pennsylvania (2001).

[41] J. Li, Y.Q. Lai, K.C. Zhou, Z.Y. Li and Y.X. Liu, Preparation and preliminary testing of cermet inert anode for aluminum electrolysis, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 13 (2003) 663.

[42] D.H. DeYoung, Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts, Light Metals (1986) 299.

[43] T. Beck, C. Macrae, N. Wilson, Metal. Mater. Trans. B 42 (2011) 807.

[44] I. Gallino, M.E. Kassner, R. Bush, Oxidation and corrosion of highly alloyed Cu-Ni-Fe as inert anode material for aluminum electrowinning in as-cast and homogenized conditions, Corr. Science 63 (2012) 293.

[45] S. Helle, B. Brodu, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Influence of the iron content in Cu-Ni based inert anodes on their corrosion resistance for aluminium electrolysis,* Corros. Sci. 53 (2011) 3248.

[46] S. Helle, M. Tresse, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Mechanically alloyed Cu-Ni-Fe-O based materials as oxygen-evolving anodes for aluminum electrolysis*, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) E62.

[47] G. Goupil, S. Helle, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Anodic behavior of mechanically alloyed Cu-Ni-Fe and Cu-Ni-Fe-O electrodes for aluminum electrolysis in low-temperature KF-AIF3 electrolyte*, Electrochim. Acta, accepté.

Chapitre II: LA MECANOSYNTHESE

Chapitre II: La Mécanosynthèse

La mécanosynthèse est un procédé de métallurgie des poudres non conventionnel permettant d'obtenir des composés nanostructurés, métastables (hors-équilibre) et hautement homogènes sans l'apport d'énergie thermique. Le processus d'alliage par mécanosynthèse résulte de réactions à l'état solide rendues possibles par l'apport d'énergie mécanique. Ce procédé développé à la base par J.S. Benjamin [1] en 1966 était destiné à la production de superalliages base nickel renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) pour des applications dans le secteur de l'aérospatiale. Depuis lors, cette technique a été appliquée à la synthèse d'une multitude de matériaux (alliages, céramiques, composites...) à partir de poudres élémentaires ou pré-alliées pour diverses applications [2-4].

À ce jour, l'utilisation de la mécanosynthèse à l'échelle industrielle demeure marginale. On la retrouve principalement pour l'élaboration de pièces spécifiques de faibles dimensions dans des secteurs d'application de haute technologie comme l'aéronautique. Ces contraintes dimensionnelles ne proviennent pas de la technique de synthèse puisque des broyeurs industriels ont des capacités volumiques allant jusqu'à 100 gallons. Ces contraintes viennent plutôt de la mise en forme des poudres alliées qui se fait dans la grande majorité des cas par pressage ou extrusion à basse température (afin de ne pas perdre leur caractère nanostructuré ou métastable) et les condamne donc à la fabrication de pièces de petites/moyennes dimensions. L'avènement de nouvelles techniques de déposition de poudres à basse température telle que la projection à froid (cold spray) **[5,6]** pourrait renverser prochainement la tendance et faciliter leur emploi dans l'industrie.

II.1. Processus d'alliage

Durant le broyage, de nombreuses collisions billes/poudres et billes/poudres/paroi du creuset ont lieu. Les particules de poudres vont être ainsi écrasées, fracturées et soudées de manière répétée. Dans un premier temps, des particules lamellaires des éléments constitutifs vont se former et avoir tendance à former des agglomérats grossiers. Par la suite, un mécanisme de fatigue va permettre de favoriser la fracturation au détriment du soudage et ainsi réduire la taille moyenne des particules. Puis en prolongeant encore le broyage, un équilibre entre soudage et fracturation des particules, dépendant de la ductilité des éléments, va se mettre en place. Lors du broyage, un grand nombre de défauts cristallins sont introduits dans la structure (lacunes, dislocations, joints de grains), qui vont engendrer la fracturation des particules mais aussi faciliter la diffusion des éléments afin de former un alliage. À la fin du broyage, la poudre est généralement de taille micrométrique mais présente une structure nanocristalline (typiquement, taille des cristallites d'une dizaine de nm). Le matériau obtenu est également chimiquement homogène, chaque particule étant de composition identique. De plus, s'agissant d'une méthode de synthèse hors équilibre et s'effectuant à température ambiante, la mécanosynthèse permet d'obtenir des alliages métastables qui ne peuvent être obtenus par métallurgie conventionnelle. Par exemple, la mécanosynthèse permet de former des solutions solides sursaturées (hors-équilibre) par extension des limites de solubilité des éléments. Ceci est essentiellement dû à la densité élevée de joints de grains qui jouent un rôle primordial en favorisant l'interdiffusion des éléments. La Figure II-1 illustre la différence du ratio grains/joints de grains entre une microstructure classique obtenue par fusion-solidification et une nanostructure obtenue par broyage mécanique. Ainsi, dans le cas d'un matériau nanostructuré avec des grains de 10 nm de diamètre, les joints de grains occuperont environ 30 % du volume du matériau contre seulement 0,3 % dans le cas d'un matériau ayant des grains de 1 µm de diamètre.



Figure II-1. Proportion de joints de grains entre: a) nanostructure et b) microstructure classique

II.2. Les paramètres de broyage

En mécanosynthèse, l'énergie apportée pour la formation d'alliages est mécanique. Ceci impose de gérer certains paramètres de broyage qui vont entre autres conditionner la fréquence et la puissance des impacts bille-poudre et donc l'efficacité du broyage.

II.2.1. Les différents types de broyeurs

Les broyeurs du type attriteur sont utilisés principalement dans l'industrie du fait de leur capacité de production importante (jusqu'à 100 gallons de poudre par broyage). Dans un attriteur, le creuset est fixe et l'agitation des billes et de la poudre est assurée par un arbre central comportant des pales tournant à haute vitesse (typiquement, quelques centaines de tours/min). Récemment, de nombreuses optimisations visant à améliorer l'homogénéité des composés broyés ainsi que l'efficacité des chocs mécaniques ont vu le jour. Cependant, du fait de la vitesse modérée des billes (moins de 1 m/s), ce type de broyeur est beaucoup moins énergétique (et donc moins efficace) que les broyeurs vibrants ou planétaires où les billes ont des vitesses jusqu'à dix fois plus élevées.

Les broyeurs planétaires sont couramment utilisés en laboratoire, et représentent un moyen efficace pour la synthèse de quelques dizaines de grammes de poudres nanostructurées par broyage. Ces broyeurs sont basés sur le principe de la force centrifuge. Un plateau principal est animé par un mouvement de rotation. Sur ce plateau, des creusets contenant la poudre tournent en sens inverse autour de leur propre axe. Ceci occasionne d'importants chocs et frottements entre la poudre, les billes ainsi que les parois du creuset. Les contraintes élevées de cisaillement et de compression subies par la poudre rendent ce procédé particulièrement efficace.

Les broyeurs vibratoires de la firme américaine SPEX sont fréquemment rencontrés dans le domaine de la recherche. Leur faible capacité de production (quelques dizaines de grammes maximum par broyage) les condamne à une utilisation en laboratoire. Le SPEX 8000M que nous utilisons est représenté en **Figure II-2**. Son fonctionnement est basé sur l'agitation à haute fréquence (1060 agitations/min) du creuset dans les trois directions de l'espace selon un mouvement décrivant un huit. Ceci confère aux billes une vitesse élevée (environ 5 m/s) et occasionne une haute fréquence d'impact (typiquement, 200 Hz). De fait, son énergie de broyage est supérieure aux autres types de broyeur ce qui permet la synthèse de composés nanostructurés plus rapidement.

~ 36 ~



Figure II-2. Photographie d'un SPEX 8000M avec ses outils de broyage

II.2.2. Creuset et billes

L'outillage de broyage (creuset et billes) se doit de posséder une dureté élevée, et ce pour deux raisons principales:

- transmettre avec un minimum de pertes l'énergie générée par le broyeur;

- limiter l'usure de l'outillage et réduire ainsi la contamination de la poudre.

En ce sens, le matériau le plus fréquemment utilisé pour l'outillage de broyage est l'acier au chrome durci par un traitement thermique de trempe. Néanmoins, pour des applications spécifiques nécessitant des caractéristiques encore plus élevées (ex : broyage de céramiques), une large gamme de matériaux sont disponibles. Cela va du carbure de tungstène à l'alumine en passant par le nitrure de silicium ou encore la zircone.

Hormis leur composition, la forme du creuset et la taille des billes ont également une influence directe sur l'efficacité du broyage.

II.2.3. L'atmosphère de broyage

Comme mentionné précédemment, le broyage mécanique engendre de nombreuses fracturations. Ces surfaces fraiches produites en continu durant le broyage sont hautement réactives vis à vis de leur environnement. En ce sens, l'atmosphère de broyage nécessite d'être contrôlée. Pour la synthèse d'alliages, une atmosphère inerte (argon) est de rigueur. En fonction des applications, le broyage en présence de gaz réactifs peut aussi être souhaité: le broyage sous oxygène mènera à la formation d'oxydes tandis que l'azote permettra la formation de nitrures et l'hydrogène la formation d'hydrures.

II.2.4. Le rapport massique billes/poudres

Le rapport massique billes/poudres (ball-to-powder mass ratio, BPR) va directement influencer l'énergie du broyage et donc son efficacité. En augmentant la quantité de billes par rapport à la masse de poudre, la fréquence de collisions sera plus élevée tandis que l'augmentation de la taille des billes augmentera la puissance des impacts. En général, l'augmentation du BPR engendre un processus d'alliage des poudres plus court, ainsi que la formation de phases plus cristallines du fait d'une augmentation de la température au sein du creuset.

Le BPR varie selon le type de composé broyé, ainsi que du type de broyeur utilisé. Dans le cas de broyeurs vibratoires, il se trouve généralement compris entre 2:1 et 20:1.

II.2.5. Le temps de broyage

Il s'agit d'un paramètre clé dont va dépendre la structure ainsi que la morphologie de l'alliage. La détermination du temps de broyage optimal, propre à chaque composé et variable selon les conditions de broyage, nécessite un suivi via des caractérisations morphologiques et structurales à des temps de broyage définis. Que ce soit pour la formation d'alliages, de composites ou autre, il est impératif de passer par ce processus expérimental pour obtenir le composé souhaité.

II.2.6. L'agent de contrôle du procédé

L'agent de contrôle du procédé (process control agent, PCA) est un tensioactif ayant pour objectif de diminuer la tension superficielle entre deux surfaces. Il est utilisé en mécanosynthèse afin d'optimiser l'équilibre soudure-fracturation menant à la formation de l'alliage. Dans le cas du broyage d'éléments ductiles, le taux de soudure risque en effet de prendre le pas sur le taux de fracturation ce qui affecte l'efficacité du broyage. L'ajout d'un PCA permet aussi de limiter le collage des poudres sur le creuset et les billes, ce qui augmente le rendement du broyage. De plus, en cas de soudage préférentiel d'un des éléments d'alliage, un écart important par rapport à la stœchiométrie nominale pourrait être observé.

Les PCA utilisés sont généralement des composés organiques tels que l'acide stéarique ou le méthanol. Le taux de PCA est dépendant des paramètres de broyage, des caractéristiques des composés broyés, et de la morphologie des poudres souhaitées. Il se situe généralement entre 0,5 et 2 % massique. Un excès de PCA peut engendrer une contamination excessive de la poudre ainsi qu'une décroissance de l'efficacité du broyage.

En résumé chaque paramètre énuméré ci-dessus joue un rôle crucial dans le bon fonctionnement du procédé au regard des attentes et objectifs ciblés. De même que pour des voies d'obtention d'alliages conventionnelles par fusion, la gestion rigoureuse de ces paramètres sera garante de l'efficacité du procédé.

Références du chapitre II

[1] J. S. Benjamin, Metall. Trans. 1(1970) 2943

[2] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1.

[3] P.R. Soni, *Mechanical Alloying. Fundamentals and applications*, Cambridge International Science Publishing (1991).

[4] L. Lu, M.O. Lai, Mechanical Alloying, Kluwer Academic Publishers (1998).

[5] A. Papyrin, V.M. Fomin, A. Alkhimov, S. Klinkov, and V. Kosarev, *Cold Spray Technology*, Elsevier, Amsterdam (2006).

[6] G. Goupil, S. Helle, E. Irissou, D. Poirier, J.G. Legoux, D. Guay, L. Roué, *Cold Spray deposition of mechanically alloyed Cu-Ni-Fe material for application as inert anodes for aluminum production,* Light Metals (2013)1283.

Chapitre III: METHODOLOGIE

Chapitre III: Méthodologie

III.1. Synthèse des matériaux

III.1.1. Élaboration des alliages par broyage mécanique

L'alliage sur lequel est basée l'étude est le composé Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅. Afin d'améliorer ses propriétés, celui-ci a été dopé avec divers éléments M (Al, Co, Y) pour former les alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}M_x avec *x* variant de 0.3 à 10. La mécanosynthèse à partir de poudres métalliques élémentaires a été l'unique procédé d'élaboration retenu. Pour ce faire, nous avons utilisé un broyeur vibratoire SPEX 8000M. Dans un premier temps, les poudres élémentaires ont été pesées en vu d'obtenir les stœchiométries désirées, et ce dans une boite à gants sous argon afin d'éviter tout risque d'oxydation. Le **Tableau III-1** indique les principales caractéristiques des poudres métalliques élémentaires utilisées dans cette étude. Le rapport massique (BPR) billes/poudres optimal a été défini dans les études antérieures de Helle et al. comme étant 2:1 soit 22,7 g de billes pour 11,35 g de poudres. Au mélange a été ajouté 0,5% mass. d'acide stéarique, œuvrant comme agent de contrôle du procédé (PCA). Le tout a finalement été scellé dans un creuset cylindrique parfaitement étanche en acier trempé et d'une capacité totale de 55 ml. Les durées de broyage requises pour chaque système (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}M_x seront dévoilées dans le chapitre suivant consacré aux résultats expérimentaux.

| Éléments | Granulométrie | Pureté (%) | Fournisseur |
|----------|---------------|------------|-------------|
| Cu | -325 mesh | 99,5 | Cerac |
| Ni | -325 mesh | 99,9 | Cerac |
| Fe | -325 mesh | 99,9 | Cerac |
| AI | -325 mesh | 99,5 | Alpha-Aesar |
| Со | -100 mesh | 99,9 | Aldrich |
| Y | -40 mesh | 99,9 | Alpha-Aesar |

Tableau III-1. Caractéristiques des poudres métalliques élémentaires

III.1.2. Mise en forme

Afin d'obtenir des échantillons denses présentant une bonne tenue mécanique et pouvant ainsi être évalués en tant qu'anode inerte, un protocole de mise en forme a dû être mis en place. Il consiste en quatre étapes:

- Tamisage des poudres: ne sont récupérées que les particules entre 20-75 μm.

- Recuit d'adoucissement des contraintes: montée en température à 1000°C.

- Pressage à froid sous une pression isostatique de 26 t/cm². Maintien de 10 min.

- Frittage: maintien à 1000°C pendant 1h.

Les traitements thermiques se font sous une atmosphère réductrice constituée d'un mélange $Ar+5\%H_2$.

Les pastilles ainsi obtenues ont un diamètre de 11 mm et une épaisseur d'environ 5 mm. Leur porosité est déterminée en comparant la masse volumique théorique des composés en fonction de leur masse volumique mesurée et calculée, selon la formule suivante:

$$P(\%) = [(\rho_{th}-\rho_{exp}) / \rho_{th}] \times 100$$
 (Eq. III.1)

ou ρ_{th} est la masse volumique théorique définie en fonction de la masse volumique de chaque constituant et de leur teneur dans l'alliage, et ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale calculée à partir de la masse et des dimensions de la pastille.

III.2. Caractérisations physico-chimiques

Afin de suivre les changements morphologiques et structuraux des matériaux à chaque étape de cette étude, les techniques de caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisées.

III.2.1. Diffraction des rayons X

Des analyses par DRX ont été effectuées après chacune des quatre étapes clés de l'étude, soit:

- Synthèse des alliages.
- Mise en forme.
- Oxydation à haute température.
- Électrolyse.

Un diffractomètre Brüker AXS D8 Advance représenté en **Figure III-1** a été utilisé. Ce dernier est équipé d'une source de rayons X en cuivre de longueur d'onde $k_{\alpha} = 1,54$ Å.



Figure III-1. Diffractomètre de rayons-X Brüker AXS D8 Advance

Les caractéristiques structurales des matériaux tels que la taille de cristallite, le paramètre de maille, et le taux de contrainte ont été déduites de différents paramètres mesurés par le biais des spectres de diffraction: la largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) et angles de diffraction des pics (2 Θ).

Les angles de diffraction des pics permettent notamment de déterminer la distance entre plans réticulaires associés aux réflexions et le paramètre de maille, selon la relation de Bragg. La relation ci-dessous s'applique pour les phases cubiques que l'on retrouve dans les échantillons synthétisés dans cette étude:

$$a_{\rm m} = \frac{\lambda_{\rm Cu}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta}$$
(Eq. III.2)

avec : a_m : paramètre de maille (nm); λ_{Cu} : rayonnement du cuivre; *h*, *k*, *l* : indices de Miller; θ : position du pic (radian)

La largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) permet de déterminer la taille de cristallite, par la relation de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM.cos\theta}$$

(Eq. III.3)

avec : D : taille de cristallite (nm) et FWHM : largeur à mi-hauteur (radian)

Cependant, la méthode Debye-Scherrer ne tient pas compte de l'effet des microcontraintes qui induisent également un élargissement de la FWHM et qui ont besoin d'être considérés ici du fait des nombreux défauts introduits dans les alliages par le broyage mécanique. Via la relation de Williamson-Hall (Eq. III. 4), il est possible de différencier les effets de la taille de cristallites de ceux liés aux micro-contraintes:

$$FWHM.\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\eta.\sin\theta$$
(Eq. III. 4)

avec η : taux de micro-contraintes (%)

En traçant FWHM.cos0 en fonction de sin0, on obtient une droite dont la pente et l'ordonné à l'origine permettent respectivement de déterminer le taux de déformation et la taille des cristallites.

III.2.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'analyse morphologique des échantillons est effectuée sur un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6300F représenté sur la **Figure III-2**. Le canon à électrons est un canon thermo-ionique constitué d'un filament de tungstène. Ce microscope est couplé à un système de spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX) de la compagnie OXFORD permettant de déterminer la composition chimique (hormis les éléments légers tels que l'hydrogène, l'oxygène...). Il est également possible de réaliser des cartographies ainsi que des profils de concentration des éléments en présence.



Figure III-2. Microscope électronique a balayage de type JEOL JSM-6300F

III.3. Comportement en oxydation haute-température

III.3.1. Analyse thermogravimétrique

Cette méthode permet d'évaluer la résistance à l'oxydation des composés étudiés. C'est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température sous atmosphère oxydant (corrosion sèche).

Les tests ont été conduits sur un appareil thermogravimétrique Thermo Scientific THERMAX 500 (**Figure 1II-3**). Les analyses sont réalisées sur les poudres d'alliage traitées thermiquement au préalable. En premier lieu la poudre est introduite dans un creuset en quartz. L'enceinte est ensuite chauffée sous argon à 10°C/min jusqu'à atteindre un pallier situé à 700°C. Une fois ce pallier atteint un mélange Ar+20%O₂ est envoyé dans l'enceinte et la variation massique de l'échantillon est mesurée durant 20 h.



Figure III-3. Appareil thermogravimétrique Thermo Scientific THERMAX 500

Les courbes de variation de masse obtenues permettent de retranscrire la cinétique d'oxydation de l'échantillon. Les lois cinétiques les plus simples sont :

- Loi linéaire: $\Delta m = k_1 t$ (Eq. III.5) où Δm est le gain de masse par unité de surface, k_l la constante d'oxydation linéaire et tle temps d'oxydation.

- Loi parabolique: $\Delta m^2 = k_p t$ (Eq. III. 6)

où k_p est la constante d'oxydation parabolique

Ces lois vont ainsi révéler les phénomènes limitant la réaction d'oxydation. Une loi linéaire est synonyme d'une croissance d'une couche d'oxyde non-protectrice, et une loi parabolique représente une croissance limitée par la diffusion des anions O²⁻ vers l'intérieur de la couche ou des cations métalliques Mⁿ⁺ vers l'extérieur de la couche.

Ceci étant, dans la réalité ces fonctions se révèlent être généralement plus complexes et suivent rarement des lois simples. Cela dépend fortement de la température, des changements de composition des couches superficielles ou encore de la morphologie de l'oxyde (fissuration, délamination).

III.4. Électrolyses

Les anodes (pastilles d'un diamètre de ~11 mm et d'une épaisseur de ~5 mm) sont percés sur la tranche puis taraudés afin d'y intégrer une tige en Inconel 718 ou en C63000 qui servira de connexion électrique. Un ciment d'alumine est ensuite appliqué sur la connexion afin de limiter sa dissolution dans le bain cryolithique. L'autre extrémité de la connexion est vissée dans une tige de graphite faisant le lien avec le support de l'anode constitué d'une tige filetée en acier protégée par un tube d'alumine frittée. La photographie en **Figure III-4** illustre le montage de l'anode.





Les tests d'électrolyse ont été menés dans une cuve spécialement conçue à cet effet (**Fig. III.5**). Cette cellule en acier permet de mener trois tests d'électrolyse simultanément. Pour ce faire, trois creusets en alumine fritté d'une capacité de 50 cl sont employés. La cuve est fermée par un couvercle bénéficiant d'un circuit de refroidissement à l'eau. Ce couvercle comporte quatre entrées par creuset permettant l'insertion d'une anode et d'une cathode à une distance de 2,3 cm et d'une électrode de référence (non utilisée dans la présente étude), le dernier orifice servant aux prélèvements d'électrolyte ou à l'installation d'un thermocouple. La cellule est ensuite placée dans un four permettant de maintenir la température de l'électrolyte à 700°C. L'électrolyse est conduite sous un débit d'argon constant, via les entrées et sorties prévues à cet effet. Finalement les électrodes sont connectées à un potentiostat/galvanostat multivoies VMP3 permettant de contrôler indépendamment chaque cellule électrochimique.



Figure III-5. Représentation du montage employé pour les tests d'électrolyse

III.4.1. Mesures électrochimiques

L'analyse du comportement des anodes inertes en électrolyse repose sur des mesures chronopotentiométriques. Il s'agit d'imposer un courant constant et de suivre l'évolution du potentiel de cellule en fonction du temps. La totalité des tests ont été menés à une densité de courant anodique de 0,5 A/cm². La surface géométrique des anodes étant d'environ 4 cm², le courant imposé est approximativement de 2 A. Les cathodes sont des barreaux de graphite dont la surface immergée dans l'électrolyte est de 13 cm³. L'électrolyte est composé d'un mélange de 45% mass. de KF anhydre (American Chemical), 50% mass. de AIF₃ industriel (Alcan) et 5% mass. d'alumine Al₂O₃ (American Chemical). Ceci engendre donc un ratio cryolithique CR=1,3. Aucun ajout d'alumine n'est effectué durant l'électrolyse, sa consommation étant compensée par la dissolution du creuset en alumine.

Une fois la montée en température à 700°C effectuée, la cellule est laissée au repos durant 24 h afin de maximiser l'homogénéisation de l'électrolyte fondu. Les anodes sont ensuite placées au-dessus du bain pour environ 15 min puis elles sont immergées dans l'électrolyte durant 10 min en circuit ouvert. Passé ce délai, le courant est appliqué et l'électrolyse démarre pour une durée de 20 h. A la fin de la mesure, les anodes sont immédiatement retirées du bain et refroidies à température ambiante.

III.4.2. Détermination du taux de pollution

L'aluminium produit est extrait de l'électrolyte après refroidissement complet de ce dernier. Comme mentionné plus tôt, deux types de connexion ont été utilisées pour chaque matériau testé, et ce, afin qu'elles n'interfèrent pas avec la contamination causée par l'anode. Ainsi, une première connexion en Inconel 718 (riche en Ni et Fe) va permettre de mesurer la contamination en Cu tandis qu'une seconde connexion en C63000 (riche en Cu) va servir à déterminer la contamination en Ni et en Fe. De cette manière, il est assuré que la pollution mesurée provienne uniquement de l'anode.

Des échantillons de l'aluminium produit (sous forme de particules sphériques de taille variable) ont été découpés, polis puis envoyés à l'École Polytechnique de Montréal au laboratoire SLOWPOKE, pour y subir une analyse par activation neutronique. L'analyse consiste en l'irradiation de la matière par un flux de neutrons. Les réactions nucléaires induites vont amener à la formation d'isotopes instables. Les rayons gamma émis vont ainsi être détectés et quantifiés en fonction des éléments. Cette méthode analytique, disposant d'un seuil de détection de l'ordre du ppm, est parfaitement adaptée échantillons d'aluminium. de pureté de nos à la mesure du degré

Chapitre IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre IV: Résultats expérimentaux

IV.1. Système quaternaire Cu-Ni-Fe-Al

IV.1.1. Introduction

Comme indiqué dans le chapitre I (voir section I.2.3), l'alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ synthétisé par broyage mécanique a déjà fait ses preuves en démontrant une bonne stabilité électrochimique lors d'une électrolyse de 20 h et en permettant de produire un aluminium présentant une pureté de 99,3% [1]. Cette bonne performance résulte principalement de la formation d'une couche protectrice riche en ferrite de nickel (NiFe₂O₄) à la surface de l'électrode. Sa résistance à la corrosion reste cependant insuffisante pour assurer sa viabilité en milieu industriel.

Afin d'améliorer sa résistance à la corrosion, l'approche proposée dans la première partie de cette étude est de doper cet alliage prometteur avec de l'aluminium afin de favoriser la formation de la spinelle d'aluminate de cuivre (CuAl₂O₄), que Helle et al. ont précédemment identifié comme étant responsable de la bonne résistance à la corrosion d'anodes à base de Cu-Al [2]. En ce sens, réussir à faire coexister les spinelles de ferrite de nickel et d'aluminate de cuivre à la surface de l'anode pourrait accroitre sa résistance à la corrosion et diminuer la contamination de l'aluminium produit.

Dans cette étude, les alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Al_x$ (avec x = 0, 2, 5 et 10) ont été préparés par broyage mécanique. Leur structure a été étudiée par diffraction des rayons-x (DRX). Leur comportement en oxydation a été évalué par thermogravimétrie (ATG) sous Ar+20% O₂ à 700°C. Enfin, leur comportement comme anode inerte pour la production d'aluminium a été étudié dans un électrolyte basse température (700°C) à base potassium KF-AlF₃.

IV.1.2. Résultats et discussion

Rendement de broyage

L'évolution du rendement de broyage en fonction de la teneur en aluminium des alliages est représentée sur la **Figure IV-1**. Ce rendement est défini comme étant le rapport entre la quantité de poudre récupérée à l'issue du broyage et celle initialement insérée dans le creuset. Il permet avant tout de détecter un éventuel phénomène de soudage à froid des poudres sur les outils de broyage.



Figure IV-1. Évolution du rendement de broyage des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x

La diminution du rendement de broyage observée sur la Fig. IV-1 peut s'expliquer par le caractère très ductile de l'aluminium qui est susceptible de favoriser durant les premières heures de broyage le soudage à froid de la poudre sur les billes et les parois du creuset. En effet, l'aluminium possède une dureté de 1.5 (échelle de Mohs), tandis que le cuivre, le nickel et le fer se situent respectivement à 3, 4 et 4.

Composition

La composition des alliages synthétisés a été déterminée par analyse EDX. Les résultats sont présentés dans le **Tableau IV-1** et sont comparés aux compositions nominales.

| Composition nominale | Cu | Ni | Fe | AI |
|-----------------------|------|------|------|------|
| Cu65Ni20Fe15Al0 | 62,1 | 19,5 | 18,4 | - |
| Cu63.5Ni19.6Fe14.7Al2 | 60,7 | 18,7 | 18,5 | 2,1 |
| Cu61Ni19Fe14.3Al5 | 57,9 | 18,9 | 17,7 | 5,5 |
| Cu58.5Ni18Fe13.5Al10 | 56,3 | 17,6 | 16,5 | 10,3 |

Tableau IV-1. Composition (% massique) des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x broyés déterminée par analyse EDX

Les teneurs en Cu, Ni et Al sont globalement en accord avec les compositions nominales (écart inférieur à 5%). En revanche, le taux de fer est de 20-25% supérieur au taux nominal soit un enrichissement en fer d'approximativement 3-4% pds. pour chaque composition étudiée. Cet enrichissement résulte de l'érosion des outils de broyage (creuset + billes) qui sont dans le cas présent en acier trempé.

Morphologie-granulométrie des poudres

Les alliages synthétisés présentent une morphologie similaire, typique de composés élaborés par mécanosynthèse. Le cliché MEB en **Figure IV-2** montre des particules d'alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ rugueuses, non sphériques et ayant une granulométrie autour de la centaine de µm.



Figure IV-2. Image MEB d'un alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ obtenu après un broyage de 10 h

La répartition granulométrique des poudres de chaque composition a été déterminée par tamisage selon différentes fractions (**Figure IV-3**). Il ne semble pas y avoir de réelle contribution de Al au niveau de la granulométrie des poudres obtenues. Seul fait notable, la quantité de particules fines (20 μ m) augmente avec le taux d'Al, passant de 2 % pour x = 0 à 10 % pour x = 10. Cela est probablement dû à l'accroissement du temps de broyage avec le taux d'aluminium (voir plus loin).



Figure IV-3. Répartition granulométrie des poudres en fonction de leur teneur en Al

Analyse structurale des poudres broyées avant et après mise en forme

La **Figure IV-4** montre les diffractogrammes RX des poudres broyées. Notons que le temps de broyage a dû être ajusté selon la teneur en Al afin d'inclure la totalité de l'aluminium additionné au sein de la solution solide γ (Cu-Ni-Fe) et aboutir ainsi à la structure monophasée désirée. Ainsi 10 h de broyage sont nécessaire pour l'élaboration d'un alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ monophasé, tandis qu'il faut broyer 12 h pour les alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₈Al₂ et (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₅Al₅ et 25 h pour l'alliage (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₀Al₁₀.

Une focalisation sur la zone $2\theta = 40-52^{\circ}$ est présentée sur la **Figure IV-5**. Un décalage vers les faibles angles des pics DRX caractéristiques de la solution solide γ est constaté en augmentant la teneur en aluminium dans l'alliage, indiquant l'augmentation de son paramètre de maille. Ceci peut s'expliquer par le rayon atomique plus élevée de Al (1.43 Å), comparé à ceux de Cu, Ni et Fe (1.28, 1.24, et 1.26 Å respectivement). Le paramètre de maille a donc été calculé à partir de la position du pic (111). La **Figure IV-6** indique un accroissement linéaire du paramètre de maille avec la teneur en Al, en accord avec la loi de Vegard et confirmant l'insertion de l'aluminium au sein de la phase γ .



Figure IV-4. Spectres DRX des poudres broyées (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x



Figure IV-5. Spectres DRX focalisée sur la zone 2θ = 40-52° des poudres broyées (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x



Figure IV-6. Évolution du paramètre de maille de l'alliage (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x en fonction du taux d'Al

Une augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics DRX est également observée avec l'augmentation de la teneur en aluminium. En utilisant la méthode Williamson-Hall, cet élargissement peut être attribuable à une diminution de la taille des cristallites qui passe de 13 nm pour une teneur nulle en Al à 9 nm pour x = 10. Le taux de micro-contrainte interne reste stable, avec une valeur tournant autour de 0,5% pour tous les alliages.

Comme mentionné au chapitre précédent, les poudres broyées subissent ensuite un protocole de mise en forme incluant un recuit d'adoucissement, un pressage à froid puis un frittage. La **Figure IV-7** représente les spectres DRX obtenus pour chaque stœchiométrie après mise en forme. La **Figure IV-8** compare les spectres DRX avant et après consolidation sur la zone $2\theta = 40-52^{\circ}$. La largeur à mi-hauteur des pics a sensiblement diminué, reflétant une augmentation de la taille de cristallites ainsi qu'une diminution des micro-contraintes. Sur la base d'une analyse par la méthode Williamson-Hall, le taux de micro-contraintes est de 0,2% tandis que la taille des cristallites est d'environ 30 nm pour toutes les teneurs en Al. L'apparition d'une seconde phase est également observée à partir d'une teneur x= 5. Il s'agit de la phase AlNi, nommée k III dans la littérature **[3]**. Sa formation résulte des traitements thermiques de mise en forme qui tendent à redonner au matériau son état thermodynamiquement stable.



Figure IV-7. Spectres DRX des composés (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x après consolidation



Figure IV-8. Comparaison des spectres DRX focalisée sur la zone 2θ = 40-52° des composés (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x avant et après consolidation

La diminution significative du paramètre de maille de la phase γ des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}AI_x$ (avec x = 2, 5 et 10) après consolidation (**Figure IV-9**) est en accord avec leur appauvrissement en Al du fait de la formation de la phase AlNi. La contraction du paramètre de maille pour x = 2 est cependant en contradiction avec l'absence de pics DRX associées à la formation de AlNi (**Figure IV-8**). Ceci peut être dû à la faible proportion et à la taille nanométrique des précipités de AlNi pour x = 2, non détectables par DRX. On notera par ailleurs qu'une certaine proportion d'aluminium persiste dans la phase γ après consolidation (plus particulièrement pour le composé avec x = 10) puisque son paramètre de maille reste supérieur à celui de l'alliage $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$.



Figure IV-9. Comparaison de l'évolution du paramètre de maille des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x avant et après consolidation

Par ailleurs, un affinement Rietveld a été effectué afin de détecter une éventuelle décomposition spinodale de la phase γ lors de la procédure de consolidation. L'analyse réalisée sur un spectre de diffraction d'un alliage contenant 2% d'Al (**Figure IV-10**) ne montre aucun indice de décomposition spinodale (normalement visible par un épaulement des pics aux grands angles du spectre).



Figure IV-10. Affinement Rietveld du composé $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{98}AI_2$ consolidé (A), et zoom aux grands angles du spectre (B)

Les images MEB (section) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) présentées en **Figure IV-11** confirment la formation de précipités AlNi (gris foncé) répartis de manière homogène au sein de la matrice γ (gris clair). Leur taille augmente avec la concentration en Al dans l'alliage. Ils sont de taille submicrométrique pour x = 2 et entre 1-3 µm pour *x* = 5 et 10. Leur composition atomique, déterminée par EDX, est bien de l'ordre de Al₅₀Ni₅₀. La fraction volumique de précipités AlNi a été évaluée à l'aide du logiciel d'analyse d'image Image-J des clichés MEB-BSE. Pour *x* = 5, l'analyse indique environ 10 % de précipités tandis que pour *x* = 10, le taux se situe à environ 20 % (± 3 %).

La **Figure IV-11** montre également la présence de larges pores (en noir) pour x = 10. L'analyse de l'évolution de la porosité avec *x* (**Figure IV-12**) confirme une nette augmentation de la porosité des échantillons consolidées avec l'augmentation de leur teneur en AI (taux de porosité de 6% pour x = 0 à 20% pour x = 10). Ceci indique que la précipitation d'un intermétallique tel que AINi joue un rôle néfaste sur la formabilité des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x.


Figure IV-11. Images MEB-BSE en section des alliages consolidés Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ (A), (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₈AI₂ (B), (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₅AI₅ (C) et (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₀AI₁₀ (D)



Figure IV-12. Évolution de la porosité des pastilles (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x en fonction de leur teneur en Al

Comportement en oxydation sèche à haute température

La **Figure IV-13** montre les courbes de gain de masse obtenues à 700°C sous 1 atm Ar + 20 % O₂ pour les différents alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Al_x$. Le gain de masse est exprimé en pourcentage de la masse initiale. A noter que ces essais ont été réalisés sur des échantillons sous forme de poudre (traitées thermiquement mais non consolidées) afin que les résultats ne soient pas biaisés par une différence de porosité des pastilles comme vu précédemment. La surface effective des différentes poudres traitées thermiquement est assumée être du même ordre de grandeur.

Comme le montre la Figure **IV-13**, $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ s'oxyde très rapidement, en suivant une loi parabolique à deux étages. Son gain de masse maximal de 28 % correspond à l'oxydation de l'intégralité de la poudre, considérant la formation de CuO, NiO et Fe₂O₃ (ou NiFe₂O₄). Les composés contenant de l'aluminium, quant à eux, présentent un taux maximal d'oxydation bien moindre (< 1.5 %), en suivant une loi de type logarithmique.



Figure IV-13. Courbes ATG des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x réalisées à 700°C sous 1 atm Ar + 20 % O₂

La cinétique parabolique de x = 0 reflète un phénomène d'oxydation limité par la diffusion. Le processus d'oxydation d'alliages Cu-Ni-Fe a été étudié en détail par Haugsrud et al. [4] et peut être décrit comme suit. Le cuivre diffuse rapidement à la

surface de l'alliage pour réagir avec l'oxygène et former une couche d'oxydes de cuivre non-protectrice qui croit avec le temps. Par la suite, l'oxydation interne de Ni et Fe conduit à la formation de NiO et Fe₂O₃ qui réagissent entre eux pour former NiFe₂O₄. La formation de NiFe₂O₄ limite la diffusion externe de Cu ce qui ralentit la cinétique d'oxydation de l'alliage. On notera cependant que l'oxydation de l'alliage se poursuit puisqu'après 18 h d'oxydation, la poudre de Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ est totalement oxydée.

Les cinétiques d'oxydation logarithmiques pour x = 2, 5, et 10 reflètent la formation d'une couche d'oxyde mince passivante. Ainsi, l'aluminium, qui s'oxyde instantanément en Al₂O₃, forme une couche de passivation fine et compacte à la surface des alliages Cu-Ni-Fe-Al, ce qui réduit quasiment à néant la diffusion externe du cuivre et la diffusion interne de l'oxygène. Le dopage avec l'élément aluminium a donc une grande influence sur la résistance à l'oxydation de l'alliage comme le montre la **Figure IV-13**. À noter que le gain de masse pour x = 10 est légèrement plus élevé (1,2 %) que pour x = 2 et 5 (~0,6 %). Ceci est probablement dû à une couche passivante d'Al₂O₃ légèrement plus élevée.

Les spectres DRX des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Al_x$ après analyse ATG apparaissent en **Figure IV-14**. Dans le cas de l'alliage $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$, les oxydes détectés sont CuO et NiFe₂O₄. Aucun pic attribuable à la phase γ n'est observé. A l'opposé, pour x = 2, 5, et 10, les pics détectés sont essentiellement ceux de la phase γ (Cu-Ni-Fe-Al). Il est en effet peu aisé d'identifier les pics d'oxydes sur ces derniers, hormis une faible quantité de CuO. Ceci confirme la très faible épaisseur des couches d'oxydes formés sur ces alliages, la limite de détection de l'appareil DRX (de l'ordre de la centaine de nanomètres) étant pratiquement atteinte.

Ces résultats encourageants ne garantissent pas une amélioration de la résistance à la corrosion des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Al_x$ en milieu cryolithique. En effet, l'oxydation sous O_2 n'est pas représentative des conditions d'électrolyse et la couche d'oxyde formée sous O_2 pourrait être différent de celle formée pendant l'électrolyse de l'aluminium. Par exemple, la présence d'une couche de Al_2O_3 à la surface des électrodes est peu probable, car elle doit se dissoudre dans le bain d'électrolyse. La formation de fluorures est également un phénomène qui doit être pris en considération. De fait, la résistance à la corrosion des alliages doit être évaluée dans des conditions d'électrolyse, comme indiqué dans la section suivante.



Figure IV-14. Spectres DRX des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x après analyse ATG

Électrolyse de l'aluminium

Les alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x ont été évalués en tant qu'anode inerte dans un électrolyte KF-AIF₃ (CR=1.3) saturé en alumine à 700°C. Les expériences ont été répétées deux fois pour chaque composition afin de confirmer leur reproductibilité. Sur la base des courbes chronopotentiométriques, mesurées à une densité de courant anodique de 0.5A/cm², des comportements électrochimiques distincts ont été observés selon la composition de l'anode (**Figure IV-15**).



Figure IV-15. Évolution du potentiel de cellule en fonction du temps d'électrolyse avec les anodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x

- Pour x = 0, le potentiel de cellule est relativement stable à 4.3 ± 0.2 V durant les vingt heures d'électrolyse. L'aspect visuel de l'électrode après électrolyse n'indique aucune dégradation majeure de l'anode, excepté la présence d'une fine couche d'oxyde en surface.

- Pour x = 2, le potentiel de cellule se stabilise à ~4 V dès les premiers instants de la mesure, pour y rester durant l'intégralité des 20 h d'électrolyse. L'état final de l'électrode demeure bon et relativement similaire à celui l'alliage sans aluminium

Pour x = 5, une légère augmentation continue du potentiel pendant toute la durée de la mesure pour atteindre 4.3 V après 20 h d'électrolyse. Là aussi, l'état de l'électrode est satisfaisant et l'on y observe un film mince d'oxyde en surface.

-Pour x = 10, le potentiel est instable et atteint 5 V en fin d'électrolyse. Les oscillations visibles sur la courbe chronopotentiométrique à partir de 5 h sont certainement dues à une perte d'intégrité mécanique de la couche d'oxyde. L'état final de l'électrode présente cette fois ci quelques craquelures mais reste acceptable.

La Figure IV-16 montre les images MEB-BSE en section des électrodes après 20 h d'électrolyse. Une délamination partielle à l'interface métal/oxyde est observée sur la plupart des échantillons. Elle est probablement due au choc thermique subi par l'électrode lors de sa sortie de la cellule d'électrolyse. Typiquement, trois couches distinctes (L1, L2 et L3) peuvent être observées à la surface des anodes. La composition et la morphologie de ces couches dépendent fortement de la composition de l'alliage.



Figure IV-16. Images MEB-BSE en section des anodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x après 20 h d'électrolyse

La composition des couches formées à la surface des anodes a été déterminée par DRX (après polissages successifs afin de révéler les différentes couches) et par profilométrie et cartographie EDX (voir **Annexe 1**). Sur la base de ces analyses, une représentation schématique des oxydes de surface de l'anode est établie en **Figure IV-17** pour les différents alliages. - Pour x = 0, la couche externe L1 fait ~200 µm d'épaisseur et est principalement constituée de cuprite Cu₂O. La présence d'inclusions de NiO et de FeO_x est également notable. La couche intermédiaire L2, d'une épaisseur de ~150 µm, est composée d'un mélange de Cu₂O + NiFe₂O₄. De l'électrolyte est également observé en quantité importante dans cette zone interne. Cette morphologie résulte de l'oxydation externe du cuivre et de l'oxydation interne de Ni et Fe en NiO et Fe₂O₃, qui se recombinent en spinelle NiFe₂O₄ [1]. La porosité interne crée par la diffusion du cuivre vers la surface de l'anode favorise l'infiltration progressive de l'électrolyte dans cette couche intermédiaire. L'électrolyte s'y accumule et vient réagir avec l'alliage pour former préférentiellement des fluorures de fer [5]. En effet, à l'interface oxyde/alliage, une couche (L3) riche en fluorures de fer FeF₂ (~150 µm) est clairement observée.

- Pour x = 2, la couche d'oxyde externe L1 (~250 µm) est constituée d'un mélange de CuO (majoritaire) et de spinelle d'aluminate de cuivre CuAl₂O₄. La formation de CuAl₂O₄ émane de la réaction entre CuO et Al₂O₃. La couche intermédiaire L2 (~120 µm) est toujours constituée principalement de ferrite de nickel et d'électrolyte. Finalement, la présence d'inclusions de FeF₂ à l'interface métal/oxyde (L3, ~80 µm) est toujours perceptible. De L'électrolyte est également présent dans cette couche. Le mécanisme de diffusion et de formation des oxydes reste donc inchangé, hormis le fait qu'une certaine quantité de CuAl₂O₄ se soit formée à la surface de l'électrode. On notera également une présence moins marquée de FeF₂ que dans le cas précédent.

-Pour x = 5 et x = 10, une quantité importante d'électrolyte est détectée dans la couche d'oxydes L1+L2 mais aussi au sein de l'alliage à proximité de l'interface métal/oxyde (L3). Cette infiltration d'électrolyte peut s'expliquer par la porosité initialement élevée de ces deux électrodes mais surtout par leur inhomogénéité microstructurale (présence de nombreux précipités de AlNi) conduisant à la formation de AlF₃ au sein de l'alliage. La composition de la couche d'oxydes, poreuse et contenant de l'électrolyte, est dans les deux cas très similaire: la partie externe L1 est riche en CuO et CuAl₂O₄ tandis que la zone intermédiaire L2 est riche en NiFe₂O₄. Son épaisseur totale est d'environ 250 μ m. La présence d'inclusions de AlF₃ dans l'alliage est observée jusqu'à une profondeur d'environ 500 μ m.



Figure IV-17. Représentation schématique des couches formées à la surface des électrodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x après 20h d'électrolyse

Les résultats de pureté de l'aluminium produit après 20 h l'électrolyse, obtenus par activation neutronique, sont présentés en **Figure IV-18**. Il apparaît que l'addition d'aluminium dans l'anode permet de diminuer le taux de contamination de l'aluminium produit (typiquement d'un facteur 1,5 à 2 pour les 3 éléments Cu, Ni et Fe). L'aluminium présentant la plus faible contamination est produit avec les anodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₅Al₅ et (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₀Al₁₀. La pureté de l'aluminium dans ces cas-ci est de 99,6% pds. Cela représente une amélioration de la pureté de 0,3% pds par rapport à celui produit avec l'anode Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅. La formation de CuAl₂O₄ à la surface de l'anode semble donc limiter la dissolution de l'anode malgré une infiltration importante d'électrolyte.



Figure IV-18. Évolution de la contamination en Cu, Ni et Fe dans l'aluminium produit en fonction de la teneur en Al de l'anode

IV.1.3 Conclusion

L'objectif principal de cette étude était de déterminer l'influence de l'addition d'aluminium sur la résistance à la corrosion en milieu cryolithique de l'alliage Cu-Ni-Fe. Pour ce faire, les alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x avec x = 0, 2, 5 et 10 ont été élaborés par mécanosynthèse. Cette technique de synthèse a permis de former des alliages monophasés pour les différentes teneurs en Al étudiées. Cependant, les traitements thermiques subséquents nécessaires à la mise en forme des poudres conduisent à la formation de précipités AINi dont la taille augmente avec la teneur en AI, affectant négativement la formabilité des composés. La porosité accrue de ces électrodes et leur inhomogénéité microstructurale ont eu une incidence directe sur leur comportement en électrolyse, conduisant à la formation d'une couche d'oxydes poreuse où l'électrolyte peut s'infiltrer facilement pour produire des fluorures d'aluminium au sein de l'alliage. Malgré tout, une amélioration du taux pureté de l'aluminium produit est observée. Il semblerait donc que la formation de CuAl₂O₄ à la surface des anodes limite leur dissolution. En perspective, il serait très intéressant d'utiliser des techniques de mise en forme alternatives, telle que la projection à froid (cold spray), afin d'obtenir des électrodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x denses et monophasées ce qui permettrait de maximiser le rôle protecteur de la spinelle CuAl₂O₄.

IV.2 Système quaternaire Cu-Ni-Fe-Co

IV.2.1. Introduction

Le choix du cobalt comme élément d'addition est basé sur les travaux de Chapman et al. portant sur le système Ni-Fe-Co **[6,7]**. Pour une concentration massique en Co comprise entre 10 et 30 %, ils ont démontré que le cobalt améliorait la résistance à l'oxydation (sous air à 800°C) des alliages Ni-Fe-Co en limitant la formation de Fe₂O₃ au profit d'une spinelle (Ni,Co)_xFe_{3-x}O₄ **[6]**. On doit cependant noter que les tests d'électrolyse réalisés en milieu NaF-AlF₃ à 960°C avec des anodes Ni-Fe-Co préoxydées n'ont pas donné de résultats concluants du fait de la faible adhésion et de la dissolution rapide de la couche d'oxydes surfacique **[7]**. A l'opposé, l'entreprise Moltech a développé des anodes métalliques NiFe recouvertes d'un dépôt protecteur de Ni_xCo_{1-x}O qui présentent une excellente résistance à la corrosion en milieu cryolithique à 960°C avec un taux de dissolution de 3 mm/an **[8]**. De fait, il nous semblait pertinent d'étudier l'influence de l'ajout de Co dans Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ sur sa résistance à la corrosion.

A cet effet, des alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_x$ (avec x = 0, 2, 5 et 10) ont été synthétisés par broyage mécanique. Leur structure a été caractérisée par DRX, leur comportement en oxydation a été étudié par ATG sous Ar+20% O₂ à 700°C et leur comportement comme anode inerte a été évalué en milieu KF-AIF₃ à 700°C.

IV.2.2. Résultats et discussion

Rendement de broyage

Contrairement à l'aluminium, le cobalt de structure hcp est un métal dur peu déformable qui ne favorise pas la soudure à froid durant le broyage. De fait, le rendement de broyage est aux alentours de 90 % quelle que soit la teneur en Co

Composition

La composition des poudres broyées, déterminée par analyse EDX, est présentée dans le **Tableau IV-2** et est comparée à leur composition nominale. La stœchiométrie nominale est globalement respectée pour l'ensemble des compositions. On observe cependant systématiquement un léger surplus en Fe (de 1 à 3 %) découlant de l'érosion de l'outillage de broyage.

| Composition nominale | Cu | Ni | Fe | Со |
|-----------------------|------|------|------|---------|
| Cu65Ni20Fe15 | 62,1 | 19,5 | 18,4 | 94 1 |
| Cu63.7Ni19.6Fe14.7Co2 | 62,5 | 20,1 | 15,7 | 1,7 |
| Cu61.7Ni19Fe14.3Co5 | 60,7 | 17,2 | 16,7 | 5,4 |
| Cu58.5Ni18Fe13.5Co10 | 53,9 | 18,4 | 16,1 | 11,6 |

Tableau IV-2. Composition (% pds.) des poudres (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Co_x broyées déterminée par analyse EDX

Granulométrie des poudres

La répartition granulométrique (obtenue par tamisage) des poudres broyées en fonction de leur teneur en Co est présentée sur la **Figure IV-19**.



Teneur en Co (% pds.)



Au vu de ces résultats, il semblerait que l'apport de cobalt ait une influence sur la taille des particules. En effet, la proportion massique de particules inférieures à 75 μ m passe de 55 % pour x = 0 pour atteindre 75 % pour x = 10. Ce phénomène est possiblement attribuable à la dureté importante du Co qui favorise la fracturation des particules durant le broyage. Le cobalt semble donc jouer un rôle d'affineur de particules.

Analyse structurale des poudres broyées avant et après mise en forme

La **Figure IV-20** montre les spectres DRX pour les différentes compositions. Le temps de broyage de référence (10 h) a pu être conservé. En effet, contrairement à l'aluminium, le rayon atomique du cobalt (1.25 Å) est comparable à ceux de Cu, Ni et Fe (1.28, 1.24, et 1.26 Å respectivement), son insertion dans la maille γ (Cu-Ni-Fe) n'impose donc aucune majoration du temps de broyage. Comme le montre la **Figure IV-20**, une seule série de pics attribuable à la phase γ Cu(Ni,Fe,Co) de structure cfc est observée, confirmant que la réaction d'alliage est complète après 10 h de broyage. Du fait que le rayon atomique du Co soit très proche de celui des 3 autres éléments constitutifs de l'alliage comme indiqué précédemment, la position des pics de la phase γ varie peu avec l'augmentation de sa teneur en Co. Un léger décalage des pics vers les grands angles est cependant perceptible témoignant d'une faible décroissance du paramètre de maille. Ce dernier a été calculé à partir de la position du pic (111). La **Figure IV-21** confirme la très faible décroissance du paramètre de maille de l'alliage avec l'augmentation de sa teneur en Co



Figure IV-20. Spectre DRX des poudres (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Co_x broyées 10 h

~ 72 ~





La méthode de calcul Williamson-Hall, via la largeur à mi-hauteur des pics, a une fois de plus été employée afin de déterminer la taille des cristallites et leur taux de micro-contraintes qui sont respectivement de ~10 nm et ~0,6 %, pour tous les alliages.

Une comparaison des spectres DRX des alliages avant et après consolidation est présentée en **Figure IV-22**. Comme attendu, la largeur à mi-hauteur des pics a diminué du fait de l'augmentation de la taille des cristallites et de la relaxation des microcontraintes de l'alliage. Ainsi, la taille des cristallites est de 30 nm et le taux de micro-contraintes est de ~0,4% après consolidation. En outre, après consolidation, on observe une décomposition spinodale des alliages Cu-Ni-Fe-Co (visible par un dédoublement des pics aux grands angles), qui prend de l'ampleur lorsque le taux en Co dans l'alliage augmente. Cela a été confirmé par une analyse Rietveld (non montrée) qui démontre la cohabitation de deux phases aux paramètres de maille très proches. On notera cependant que cette décomposition spinodale n'est pas visible sur les images MEB-BSE des alliages consolidés (**Fig. IV-23**) ce qui semble indiquer que cette démixtion ne porte pas préjudice à l'homogénéité chimique des alliages, du moins à l'échelle micrométrique. Une analyse par microscopie électronique à transmission serait requise pour caractériser plus en détail leur microstructure.



Figure IV-22. Comparaison des spectres DRX des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Co_x avant et après consolidation avec focalisation sur la zone 2θ = 88-98°



Figure IV-23. Images MEB-BSE en section des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Co_x consolidés

La Figure IV-23 montre également la présence de micropores (en noir) dont le nombre semble augmenter avec la teneur en Co. Les mesures de densité des échantillons consolidés confirment une augmentation de leur porosité avec l'augmentation de leur teneur en Co (**Figure IV-24**). Elle reflète une diminution de la formabilité des alliages qui peut s'expliquer par le durcissement de l'alliage par insertion du cobalt dans la solution solide γ .



Figure IV-24. Évolution de la porosité (%) des pastilles consolidées (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Co_x en fonction de leur teneur en Co

Comportement en oxydation sèche à haute température

La **Figure IV-25** présente les courbes ATG des différents alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_x$ obtenues à 700°C sous 1 atm Ar + 20 % O₂. Comme dans le cas des alliages dopés à l'aluminium, ces essais ont été réalisés sur des échantillons sous forme de poudre (traitées thermiquement mais non consolidées). Les différents échantillons présentent globalement la même cinétique d'oxydation et sont totalement oxydés après environ 15 h d'oxydation. Ceci indique que la présence du Co dans l'alliage n'améliore aucunement sa résistance à l'oxydation.

Les spectres DRX des alliages après ATG apparaissent en **Figure IV-26**. Les spectres sont quasi identiques et sont uniquement composés d'oxydes métalliques. La phase majoritaire est CuO. Les pics caractéristiques de la phase NiFe₂O₄ sont également visibles. Il semble également y avoir un léger excès de NiO. Dans le cas des alliages contenant du Co, aucun pic attribuable aux composés tels que CoO, Co₃O₄ ou (Ni,Co)_xFe_{3-x}O₄ n'est clairement visible. Leur formation ne doit cependant pas être exclue car leurs pics DRX sont difficilement différentiables de ceux des autres oxydes détectés de par leur proche position et leur plus faible proportion.



Figure IV-25. Courbes TGA des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Co_x réalisées à 700°C sous 1 atm Ar+20% O₂



Figure IV-26. Spectres DRX des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Co_x après ATG avec positions attendues des pics d'oxydes susceptibles d'être formés

Électrolyse de l'aluminium

La **Figure IV-27** compare l'évolution du potentiel de cellule avec les différentes anodes $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_x$ lors d'une électrolyse de 20 h en milieu KF-AIF₃ à 700°C. Il apparaît clairement que les anodes contenant du Co sont moins stables que l'anode $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ et que cette instabilité s'accentue avec l'augmentation de la teneur en Co. L'augmentation progressive du potentiel reflète une augmentation de la résistivité électrique de l'anode attribuable à la croissance d'une couche d'oxydes non conductrice. On observe également de brusques chutes du potentiel au cours de l'électrolyse (plus particulièrement pour x = 10) probablement dues à des phénomènes de délamination de la couche d'oxydes.



Figure IV-27. Évolution du potentiel de cellule avec les différentes anodes $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_x$ lors d'une électrolyse de 20 h en milieu KF-AIF₃ à 700°C

La **Figure IV-28** montre les images MEB-BSE en section des anodes après 20 h d'électrolyse. En premier lieu, on peut noter une augmentation importante de l'épaisseur de la couche d'oxydes avec la teneur en Co de l'alliage (passant de ~350 μ m pour x = 0 à ~1000 μ m pour x = 10). A cela se rajoute la présence de nombreuses zones de

délamination pour x = 5 et 10. On peut également noter que ces deux anodes ne présentent aucune porosité au voisinage de l'interface métal/oxyde qui serait le signe d'une diffusion des éléments vers l'extérieur pour former la couche d'oxydes. La croissance de la couche d'oxydes semble donc se faire vers l'intérieur de l'électrode.



Figure IV-28. Clichés MEB-BSE en section des anodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Co_x après 20 h d'électrolyse

Afin de déterminer la composition de ces couches d'oxydes, nous avons réalisés des analyses DRX et des cartographies-profilométries EDX (voir **Annexe 2**). Cependant, la présence en quantité importante d'électrolyte dans ces couches ainsi que leur composition complexe et désordonnée rendent leur analyse difficile. Le fait le plus marquant est certainement l'impossibilité d'identifier clairement la présence d'une couche d'oxydes riche en NiFe₂O₄ ou (Ni,Co)_xFe_{3-x}O₄ pour les anodes contenant du cobalt. Ainsi, pour x = 5 et 10, outre une première strate (~200-400 µm) composée massivement d'électrolyte, la couche interne (~600 µm) est un mélange d'oxydes où

CuO est majoritaire. On y retrouve aussi du NiO et de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 . Des traces de CoO et de Co₃O₄ ont également été détectées. Le fait que ces oxydes de cobalt ne soient pas clairement identifiables laisse à penser qu'ils sont dilués au sein des autres oxydes ou qu'ils ont été dissouts dans l'électrolyte.

IV.2.3. Conclusion

Cette étude a permis de démontrer la possibilité d'incorporer par broyage mécanique du cobalt au sein de la phase Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅. Cependant, le comportement de ces alliages en oxydation sèche à haute température a mis en lumière l'inefficacité du cobalt à entraver le processus d'oxydation des alliages. Les tests d'électrolyse n'ont pas été plus convaincants, le potentiel de cellule augmentant fortement avec la teneur croissante en cobalt. Cette augmentation s'explique par la formation d'une couche d'oxydes dont l'épaisseur et la porosité/délamination augmentent fortement avec la teneur en Co dans l'alliage. Par ailleurs, contrairement à l'anode sans cobalt, sa croissance se fait vers l'intérieur de l'anode et de plus, elle ne conduit pas à la formation d'une couche protectrice riche en NiFe2O4. Ceci est très dommageable pour l'électrode qui va se corroder à cœur. Le fait que l'addition de Co engendre un tel processus reste à clarifier. Il est possible que l'addition du Co induise la formation d'un oxyde sousstœchiométrique en oxygène dont les lacunes anioniques vont favoriser la diffusion interne de l'oxygène. La dissolution rapide des oxydes de cobalt dans la cryolithe (solubilité non répertoriée) et la faible adhérence de la couche d'oxydes sont également des phénomènes qui peuvent expliquer les résultats obtenus.

IV.3 Système quaternaire Cu-Ni-Fe-Y

IV.3.1. Introduction

Le but de cette partie finale de l'étude est de doper l'alliage de référence $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ avec une terre rare. Une des caractéristiques des terres rares (Sc, Y, La, Ce...) est qu'ils ont un rayon atomique élevé comparé à celui des métaux de transition. Le broyage mécanique ne devrait donc pas conduire à l'insertion d'un élément terre rare dans la phase γ Cu(Ni,Fe) mais plutôt à sa ségrégation aux joints de grains de l'alliage. Il est attendu que leur présence aux joint de grains, qui sont des sites de diffusion préférentiels, pourrait entraver la diffusion des cations métalliques vers la surface de l'anode et des anions oxygène vers l'intérieur de l'alliage [9]. Ils sont également reconnus pour améliorer l'adhérence des couches d'oxydes [10]. Dans des composés nanocristallins tels que ceux nous élaborons par mécanosynthèse, où les joints de grains sont en proportion importante, cette approche nous semble particulièrement pertinente. Le choix de l'yttrium comme élément d'addition est motivé par le fait qu'il est représentatif de la famille des terres rares, que son coût demeure abordable et qu'il a démontré son efficacité pour améliorer la résistance à l'oxydation de nombreux alliages.

Dans cette étude, les alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Y_x$ (où x = 0.3, 1, 3 et 5) ont été préparés par broyage mécanique. Comme pour les études précédentes, leur évolution structurale a été étudiée par DRX, leur comportement en oxydation par ATG sous Ar+20% O₂ à 700°C et leur comportement comme anode inerte pour la production d'aluminium a étudié en milieu KF-AIF₃ à 700°C

IV.3.2. Résultats et discussion

Analyses morphologique et structurale des poudres broyées avant et après mise en forme

La **Figure IV-29** compare les spectres DRX des composés ($Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$)_{100-x}Y_x obtenus après 10 h de broyage. Ils montrent uniquement les pics caractéristiques de la phase γ Cu(Ni,Fe), hormis pour le composé x= 5 où deux pics de faible intensité sont également perceptibles à ~31° et ~82°. Ils correspondent aux pics caractéristiques les plus intenses de l'yttrium élémentaire et révèlent donc que l'yttrium ne se dissout pas dans la phase γ Cu(Ni,Fe). Le fait que les pics DRX de l'yttrium non alliée ne soient pas clairement visibles pour x= 0.3, 1 et 3 est dû à la faible proportion d'yttrium ajoutée ainsi qu'à leur structure nanocrystalline. La non insertion de l'yttrium est également confirmée par l'absence de décalage des pics caractéristiques de la phase γ , indiquant un paramètre de maille de la phase γ stable (**Figure IV-30**). Ceci peut aisément s'expliquer par l'imposant rayon atomique de l'yttrium (1,78 Å), comparé à ceux du cuivre, du nickel et du fer (1.28, 1.25 et 1.24 Å, respectivement) qui empêche son insertion au sein de la phase γ .



de broyage





Après traitement de consolidation des poudres (**Figure IV-31**), aucune décomposition spinodale de la phase γ n'est observée. Un affinement des pics est observable. Cette décroissance est synonyme d'un grossissement de la taille des cristallites et d'une baisse du taux de micro-contraintes au sein de l'alliage. Sur la base d'une analyse Williamson-Hall, la taille des cristallites est de ~30 nm et le taux de micro-contraintes de ~0.3 % après consolidation, comparés à ~10 nm et ~0.8% avant consolidation. De plus, à partir de x=3, une nouvelle série de pics fait son apparition vers $2\theta = 27-37^{\circ}$, tandis que les pics caractéristiques de l'yttrium pur ont disparu. Ces nouveaux pics de diffraction sont attribués à la précipitation d'une phase intermétallique Y-Ni.





Les images MEB-BSE en section présentées sur la **Figure IV-32** confirment la formation de précipités à partir de x=3 (gris foncé) au sein de la matrice γ (gris clair). Pour x = 3, les précipités sont submicrométriques, se répartissant de manière homogène dans la matrice, tandis que pour x = 5 les précipités sont plus grossiers et en partie coalescés. Leur taille est comprise typiquement entre 0,2 et 2 µm. Leur composition déterminée par une analyse EDX est Y₃Ni₂ (**Figure IV-33**). La formation de précipités Y₃Ni₂ pour les composés x = 0.3 et x = 1 doit probablement avoir lieu également mais leurs faibles proportion et taille ne permettent pas de les détecter par MEB. Une analyse à plus haute résolution par MET serait requise pour confirmer leur formation.



Figure IV-32. Images MEB-BSE en section des alliages (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Y_x consolidés



Figure IV-33. Profilométrie et cartographie élémentaire EDX d'un alliage (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₅ Y₅ consolidé

~ 83 ~

Comportement en oxydation sèche à haute température

La Figure IV-34 montre les courbes ATG réalisées à 700°C sous Ar:O₂ (80:20) avec les différentes échantillons (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Y_x.



Figure IV-34. Courbes ATG de $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Y_x$ réalisées à 700°C sous 1 atm Ar+20% O₂

Il apparaît clairement que l'addition d'yttrium diminue significativement la cinétique d'oxydation de l'alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅. Le meilleur résultat est obtenu avec x = 1. Ainsi, l'oxydation rapide observée durant les premiers heures d'oxydation sur l'alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ (due principalement à la formation de CuO) ne survient plus. Ceci indique que le flux des cations de cuivre diffusant vers la surface de la poudre pour réagir avec l'oxygène est fortement ralenti par la présence de l'yttrium. Le fait que le meilleur résultat soit obtenu avec x=1 peut être attribué à la présence de précipités Y₃Ni₂ plus fins (non visibles par MEB) bénéficiant d'une répartition plus homogène à l'échelle nanométrique dans la matrice γ que pour x = 3 et 5 où les précipités sont de taille micrométrique. Leur efficacité pour ralentir la diffusion du cuivre est donc accrue.

Les patrons DRX des poudres après ATG (**Figure IV-35**) confirment l'oxydation totale de $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ en CuO et NiFe₂O₄. En revanche, l'oxydation des alliages ayant au moins 1% pds. d'yttrium est incomplète car les pics caractéristiques de l'alliage sont clairement visibles. Le meilleur résultat observé en ATG avec x=1 est également confirmé puisque l'intensité des pics des oxydes est plus faible par rapport à x = 3 et 5. Dans ces cas-ci, les oxydes sont principalement CuO et NiFe₂O₄. Il y a également des

traces de Cu₂O et probablement de Y₂O₃ (pic à ~29°). A noter également que la présence de NiO n'est pas exclue car ses pics caractéristiques se superposent à ceux de NiFe₂O₄.



Figure IV-35. Spectres DRX des composés (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Y_x après ATG

Électrolyse de l'aluminium

La **Figure IV-36** présente les évolutions du potentiel de cellule obtenues avec les anodes $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Y_x$ (avec x = 0, 1, 3 et 5) durant une électrolyse de 20 h en milieu KF-AIF₃ à 700°C à une densité de courant anodique de 0.5A/cm². Globalement, les différentes anodes présentent un comportement stable au cours de l'électrolyse. Aucune variation brusque du potentiel, signe de délamination de la couche d'oxydes, n'est observée. On notera cependant que pour x= 3, l'anode n'atteint pas un potentiel stable après 20 h d'électrolyse, indiquant que l'équilibre croissance/dissolution de la couche d'oxydes n'est pas atteint.



Figure IV-36. Évolution du potentiel de cellule avec les anodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Y_x

La **Figure IV-37** présente les images MEB-BSE en section des électrodes après 20h d'électrolyse. La morphologie des couches d'oxydes de surface varie selon la teneur en yttrium dans l'alliage. Leur composition a été établi sur la base d'analyses DRX et EDX (voir **Annexe 3**). Une représentation schématique des couches formées à la surface des anodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Al_x est présentée en **Figure IV-38**.



Figure IV-37. Sections MEB-BSE des électrodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x} Y_x après 20h d'électrolyse

- Pour x = 1, l'épaisseur totale de la couche d'oxydes est d'environ 300 µm soit une épaisseur proche de celle observée sur l'anode sans Y (~350 µm). La couche d'oxydes est principalement composés de 3 strates (indiquées L1, L2 et L3 sur la **Fig.IV-37**) ayant une composition très similaire, riche en CuO et NiFe₂O₄. Ce qui les différencie est qu'il y a un gradient de porosité entre ces strates. La couche externe L1 est poreuse et laisse place à une infiltration importante d'électrolyte tandis que la couche L3 au contact de l'alliage est dense et contient peu d'électrolyte. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la couche d'oxydes mette plus de temps à croître avec x = 1, ce qui permet à l'électrolyte de s'infiltrer dans la couche superficielle. Par contre, la diffusion externe du cuivre étant plus limitée, elle ne conduit pas à la formation d'une couche interne poreuse (pauvre en cuivre) contenant de l'électrolyte. Ainsi, la couche L3 est dense et bloque l'infiltration d'électrolyte. De fait, la couche (L4) riche en FeF₂ est beaucoup plus fine (~50 µm) que dans le cas de l'anode x = 0 (~150 µm).

- Pour x = 3, la couche d'oxydes a une épaisseur totale d'approximativement 300 μ m. La couche externe (~60 μ m) est composée principalement d'électrolyte figé et de CuO. La couche intermédiaire L2 (~120 μ m) est composée dans sa grande majorité de CuO tandis que la couche interne L3 (~100 μ m) est riche en NiFe₂O₄. Contrairement au cas précédent, la couche L3, du fait de son appauvrissement en cuivre, est poreuse et contient une quantité non négligeable d'électrolyte. Ce dernier réagit avec l'alliage pour former une couche L4 riche en FeF₂ deux fois plus épaisse (~100 μ m) que pour x = 1. Ceci confirme que cet alliage (x=3) est moins efficace que le précèdent (x=1) pour ralentir la diffusion externe du cuivre.

- Pour x = 5, la couche d'oxydes d'une épaisseur de ~200 µm est constituée de deux strates. La couche externe L1 (~120 µm) est principalement composée de CuO et de Fe₃O₄. La détection de Fe₃O₄ en lieu de NiFe₂O₄ indique que la recombinaison de NiO et Fe₂O₃ en NiFe₂O₄ est moins favorable dans le cas présent. La couche interne L2, plus fine (~80 µm) est majoritairement composée de NiFe₂O₄ et contient une quantité importante d'électrolyte. Comme dans les cas précédents, une couche L3 contenant des précipités de FeF₂ est observée à l'interface oxyde/alliage mais sur une profondeur plus importante (~300 µm).

A noter que dans tous les cas, des précipités de Y_2O_3 (résultant de l'oxydation des précipités de Y_3Ni_2) sont observés dans les couches d'oxydes (plus particulièrement, dans la couche intermédiaire L2).



Figure IV-38. Représentation schématique des couches formées à la surface des électrodes (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)_{100-x}Y_x après 20 h d'électrolyse

Les taux de contamination en Cu, Ni et Fe dans l'aluminium produit après 20 h l'électrolyse, obtenus par activation neutronique, sont présentés sur la **Figure IV-39**. A noter que l'yttrium n'apparait pas dans les résultats car sa détection par activation neutronique n'a pas été possible. L'ajout d'yttrium (x= 1, 3) permet de diminuer considérablement la contamination en cuivre, mais aussi celle en Ni et Fe. Pour x= 5, une augmentation notable de la contamination en Fe est observée. Cette hausse peut facilement être reliée à l'inhibition de la formation de NiFe₂O₄ au profit de Fe₃O₄ qui est plus soluble que NiFe₂O₄ dans la cryolithe. Ainsi, les anodes contenant 1 et 3 % pds. d'yttrium permettent de produire de l'aluminium d'une pureté de 99.7% (comparé à 99,3 et 99,4 % pour x = 0 et 5, respectivement).



Figure IV-39. Évolution de la contamination en Cu, Ni et Fe dans l'aluminium produit en fonction de la teneur en Y de l'anode

Finalement, pour les anodes avec x = 1 et 3, des échantillons d'électrolyte prélevés à la fin de l'électrolyse ont aussi été analysés par activation neutronique afin de déterminer leur taux de contamination en Cu, Ni et Fe (**Figure IV-40**).



Figure IV-40. Taux de contamination en Cu, Ni et Fe de l'électrolyte après 20 h d'électrolyse avec les anodes contenant 1 et 3 % pds. d'yttrium

En considérant que la totalité des contaminants dissouts se retrouvent soit dans l'électrolyte, soit dans l'aluminium produit, il est possible de définir le taux d'érosion annuel de l'anode suivant la relation:

$$Vitesse \ d'érosion \ (cm. an^{-1}) = \frac{(m_b w_b + m_a (w_a) \times 365 \times 24)}{10 \times \rho_a \times S_a \times t}$$
(Eq. IV.1)

avec m_b la masse d'électrolyte (g), w_b la fraction massique des contaminants contenus dans l'électrolyte (% pds.), m_{al} la masse d'Al produit (g), w_{al} la fraction massique des contaminants de l'Al produit (% pds.), ρ_a la masse volumique de l'anode (g/cm³), S_a sa surface (cm²) et *t* la durée de l'électrolyse (h).

Ainsi, les taux d'érosion annuel estimés via la formule (Eq.IV.1) sont de 2,2 cm/an pour x = 1 et 1,4 cm/an pour x = 3. En dépit des excellents résultats de pureté de l'aluminium produit (99,7 %), ces taux d'érosion sont trop élevés pour satisfaire la norme établie par l'industrie de l'aluminium (1 cm/an). On doit cependant noter que ces taux d'érosion annuels sont certainement surestimés car basés sur des durées d'électrolyse de courte durée où l'anode subi un taux de dissolution important du fait de son état transitoire.

IV.3.3. Conclusion

Nos travaux ont permis de démonter la possibilité d'élaborer des composites (Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ + Y) par broyage mécanique. Les traitements thermiques et frittage subséquents ont mis en évidence la précipitation d'un intermétallique Y₃Ni₂. Ces inclusions ont prouvé leur caractère bénéfique en diminuant drastiquement la cinétique d'oxydation de l'alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ en limitant la diffusion externe du cuivre. Le meilleur résultat a été obtenu avec le composite contenant 1% de Y où les précipités de Y₃Ni₂ sont répartie de manière homogène (à l'échelle nanométrique) au sein du matériau. Les tests d'électrolyse ont montré la formation d'une couche d'oxydes interne moins poreuse et donc moins sensible à l'infiltration d'électrolyse avec cette anode. Logiquement, la pureté de l'aluminium produit s'en est trouvée accrue, permettant d'atteindre une pureté de 99.7 %, correspondant aux standards de l'industrie de l'aluminium. Cependant, son taux d'érosion reste encore trop élevé (2,2 cm/an). Des électrolyses de plus longues durées devront être réalisées pour confirmer ces résultats qui restent malgré tout encourageants.

Références du chapitre IV

[1] S. Helle, M. Pedron, B. Assouli, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Structure and high-temperature oxidation behavior of Cu–Ni–Fe based alloys prepared by high-energy ball milling for application as inert anodes in aluminum electrolysis*, Corros. Sci. 52 (2010) 3348.

[2] S. Helle, B. Brodu, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Ball-milled Cu–Al based material as inert anode for aluminum production in KF–AlF3 low-temperature electrolyte*, Light Metals (2010) 935.

[3] Calvin V. Hyatt, *Review of literature related to microstructural development during laser surface engineering of nickel aluminium bronze*, Défense Nationale, Bureau de recherche et développement, Technical Memorandum 96/227 (1997).

[4] R. Haugsrud, T. Norby, P. Kofstad, *High-temperature oxidation of Cu–30 wt.%Ni–15 wt.% Fe*, Corros. Sci. 43 (2001) 283.

[5] S. Helle, B. Brodu, B. Davis, D. Guay, L. Roué, *Influence of the iron content in Cu-Ni* based inert anodes on their corrosion resistance for aluminium electrolysis, Corros. Sci. 53 (2011) 3248.

[6] V. Chapman, B.J. Welch, M. Skyllas-Kazacos, *High temperature oxidation behaviour* of *Ni-Fe-Co anodes for aluminium electrolysis*, Corros. Sci. 53 (2011) 2815.

[7] V. Chapman, B. Welch, M. Skyllas-Kazacos, *Influence of cobalt additions on the electrochemical behaviour of Ni-Fe-based anodes for aluminium electrowinning*, Light Metals (2011) 1123.

[8] T. Nguyen, V. de Nora, *De nora oxygen evolving inert metallic anode*, Light Metals (2006) 385.

[9] J. Wu, L. Zhang, J. Zhou, Y. Xu, S. Zhang, *Oxidation behavior of Fe-Ni-Co based superalloys and influence of yttrium addition*, J. Mater. Sci. Technol. 16 (2000) 509.

[10] T. A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D. P. Leta, *The influence of yttrium on oxide scale growth and adherence,* Oxid. of Metals 29 (1988) 445.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le principal objectif de ce mémoire était d'élaborer de nouveaux matériaux d'anode inerte pour l'électrolyse de l'aluminium qui soient résistants à la corrosion dans un électrolyte basse température (700°C) à base de potassium (KF-AIF₃). Sur la base des travaux antérieurs de notre laboratoire, l'alliage Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅ a été pris pour référence et nous avons tenté d'en d'améliorer la résistance à la corrosion par l'ajout d'un 4^{ème} élément (AI, Co, Y).

Dans un premier temps, le système Cu-Ni-Fe-Al a été étudié. Pour ce faire, les composés ($Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$)_{100-x}Al_x avec x = 0, 2, 5 et 10 ont été élaborés par mécanosynthèse ce qui a permis de former des alliages monophasés pour les différentes teneurs en Al étudiées. Cependant, la consolidation des poudres pour former des anodes a induit la formation de précipités AlNi dont la taille augmente avec la teneur en Al et qui affectent la densification de l'anode. Leur porosité élevée et leur inhomogénéité microstructurale conduisent à la formation d'une couche d'oxydes poreuse à la surface de l'anode lors de l'électrolyse de l'aluminium. Ceci favorise l'infiltration d'électrolyte et la formation de fluorures d'aluminium au sein de l'alliage. Malgré tout, un aluminium de pureté de 99.6 % a pu être produit. Ceci est attribué à la formation d'une couche superficielle riche en CuAl₂O₄. L'augmentation de la porosité des électrodes avec l'addition d'Al pourrait facilement être contournée par des méthodes de mise en forme plus avancées telle que la déposition par cold spray. Cette dernière méthode est d'ailleurs en cours d'évaluation pour la mise en œuvre d'électrodes testées à l'échelle pilote.

Par la suite, nous avons étudié le système Cu-Ni-Fe-Co. Le broyage mécanique a permis une fois de plus l'obtention d'alliages $(Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15})_{100-x}Co_x$ (avec x = 0, 2, 5 et 10) nanostructurés et monophasés. Cependant, l'addition de cobalt semble favoriser leur décomposition spinodale lors de la procédure de consolidation et accentue leur porosité. Après que les tests d'oxydation sèche à haute température n'aient montré aucun bénéfice relié à l'addition de cobalt, les électrolyses se sont également montrées décevantes. En effet, on observe un front d'oxydation se déplaçant vers l'intérieur de l'anode. En résulte des couches d'oxydes proche du millimètre après seulement 20h d'électrolyse. La formation de lacunes anioniques par l'addition de Co pourrait expliquer un tel résultat.

Ces résultats nous ont poussés à trouver une approche différente en vu d'améliorer la résistance à la corrosion des anodes. En ce sens nous avons décidé d'y incorporer l'élément terre rare yttrium. L'objectif était de faire ségréger l'yttrium aux joints de grains de l'alliage, qui sont des chemins de diffusion privilégiés (surtout dans des nanomatériaux), pour diminuer la cinétique de corrosion des anodes. L'yttrium qui précipite sous forme d'intermétallique Y_3Ni_2 lors des traitements de consolidation a permis de ralentir sensiblement la cinétique d'oxydation lors de tests d'oxydation sèche. Les électrolyses ont mis en évidence la formation d'une couche interne d'oxydes dense limitant l'infiltration d'électrolyte pour le composé contenant 1 % d'yttrium du fait d'un ralentissement de la diffusion externe du cuivre. Les électrodes contenant 1 et 3 % pds. d'yttrium ont permis de produire un aluminium pur à 99,7%. Sur la base de ces derniers résultats prometteurs, nous avons pu réaliser une estimation de la vitesse d'érosion annuelle des anodes qui se situe à 1,4 cm/an pour x = 3. Ce taux d'érosion est encore trop élevé mais ces travaux ont tout de même permis de révéler la pertinence de cette approche.

Finalement, même si les résultats obtenus n'ont pas dépassé le stade du laboratoire, certains d'entre eux se sont montrés prometteurs, notamment ceux portant sur le dopage à l'yttrium. Le prochain défi prévu à ce jour sera de tester ces électrodes à l'échelle pilote sur des durées prolongées (100 h). Pour ce faire, la méthode de déposition par cold spray a été privilégiée et des tests sont actuellement en cours en vu d'améliorer la qualité et l'efficacité de déposition de ces alliages.

ANNEXE 1

Caractérisations post-électrolyses des anodes Cu-Ni-Fe-Al

1) Cartographie EDX












2) Profilométrie EDX











3) DRX

Cu65Ni20Fe15



(Cu65Ni20Fe15)98Al2



(Cu65Ni20Fe15)95Al5



~ 105 ~

(Cu65Ni20Fe15)90Al10



ANNEXE 2

Caractérisations post-électrolyses des anodes Cu-Ni-Fe-Co

1) Profilométrie-cartographie EDX



(Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₈ Co₂

(Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₅ Co₅





(Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₀ Co₁₀





2) DRX



(Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₅ Co₅



(Cu₆₅Ni₂₀Fe₁₅)₉₀ Co₁₀



ANNEXE 3

Caractérisations post-électrolyses des anodes Cu-Ni-Fe-Y

1) Profilométrie - Cartographie EDX



[Y] = 1 % pds.

[Y] = 3 % pds.



[Y] = 5 % pds.



2) DRX



[Y] = 1 % pds.

[Y] = 3 % pds.





[Y] = 5 % pds.