



HAL
open science

Mécanismes de dégradation d'anode de type cermet pour la production d'aluminium

Pauline Meyer

► **To cite this version:**

Pauline Meyer. Mécanismes de dégradation d'anode de type cermet pour la production d'aluminium. Génie chimique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30224 . tel-03920248

HAL Id: tel-03920248

<https://theses.hal.science/tel-03920248v1>

Submitted on 3 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Pauline MEYER

le vendredi 17 novembre 2017

Titre :

Mécanismes de dégradation d'anodes de type cermet pour la production d'aluminium

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique

Directeur/trice(s) de Thèse :

Pierre CHAMELOT - Mathieu GIBILARO

Jury :

Jean-Marc BASSAT, Directeur de Recherche, Université de Bordeaux, Bordeaux (rapporteur)

Michel VILASI, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy (rapporteur)

Armelle RINGUEDE, Chargée de Recherche, Chimie ParisTech, Paris (examinatrice)

Patrice SIMON, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse (examinateur)

Laurent MASSOT, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse (invité)

Sylvie BOUVET, Ingénieur RioTinto Aluminium, EMRA/Aluval, Voreppe (invitée)

Véronique LAURENT, Chef de service RioTinto Aluminium, EMRA/Aluval, Voreppe (invitée)

*A mes parents,
A mes grands-parents François, Henriette et Marie-Louise.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie Chimique de l'Université Paul Sabatier à Toulouse, dans l'équipe Sels Fondus du département Procédés Electrochimiques. Je remercie Pierre AIMAR, directeur, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire durant ces trois années de thèse. Je remercie également l'agence nationale de la recherche d'avoir financé ces travaux, ainsi que les partenaires de l'ANR MIMINELA pour tous les échanges que nous avons pu avoir.

Je tiens à remercier le Professeur Patrice SIMON, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse, mais aussi pour l'enseignement qu'il m'a dispensé durant mon parcours universitaire. Merci également au professeur Michel VILASI et à Jean-Marc BASSAT d'avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'à Armelle RINGUEDE de l'avoir examiné.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Pierre CHAMELOT. Merci de m'avoir fait confiance pendant ces trois années qui sont passées bien trop vite. Merci à toi pour tous tes conseils, en particulier informatiques (*ou pas !*), de m'avoir permis de présenter plusieurs fois mes travaux lors de conférences internationales, mais également de n'avoir jamais hésité à investir dans du matériel lorsque j'en avais besoin. J'ai conscience que tous les doctorants n'ont pas cette chance. A tes côtés, je me suis rendue compte que même après 30 ans d'université, on redécouvrait tous les jours la localisation des salles de cours, mais également l'intérêt d'un agenda électronique (*ou pas !*). Allez Pedro, il te reste encore 15 ans pour apprendre à utiliser Outlook agenda et connaître sur le bout des doigts où et surtout à quelle heure tu as réunion et TD ! Je me suis aussi rendue compte que je n'étais pas la seule à avoir un rire « discret » ... Qui reste quand même beaucoup plus plaisant ! Merci également pour ta grande générosité, de m'avoir fait découvrir le Mont d'Or (*j'attends le prochain !*), d'avoir partagé tes goûts musicaux (*Elmer Food Beat*), mais également pour tes explications et phrases que toi seul arrive à comprendre !

Je souhaite également remercier mon co-directeur de thèse, Mathieu GIBILARO. Merci pour tout ce que tu as pu m'apporter, autant humainement que scientifiquement. Merci pour le travail de correction de ma thèse et de mes publications, tes recettes de cuisine (*et leurs « superbes » odeurs d'ail*), nos discussions scientifiques (ou non !) autour de nos cafés matinaux (*il va falloir que tu trouves quelqu'un d'autre pour te les payer maintenant !*). Merci

pour tous les bons moments que l'on a pu passer, en France et ailleurs (*avec des wurst à Vienne, du gras aux USA, ou de la pluie à Orléans !*), ton tact légendaire, tes « gentils » commentaires et surtout tes phrases lourdes de sens (*vu qu'il y en a plus c'est qu'il n'y en a pas moins mais au moins il y en a !*). Merci pour tous les aller-retours au MHT et surtout merci d'avoir fait en sorte que chaque matin, j'arrivais avec le sourire au laboratoire.

J'associe mes remerciements à Laurent MASSOT, qui a fait partie intégrante de l'encadrement de cette thèse, à tous les précédents remerciements. Il me faudrait écrire un deuxième manuscrit si je voulais te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi. Merci de m'avoir transmis une partie de tes nombreuses connaissances scientifiques et techniques. Merci pour ta bonne humeur quotidienne, pour tes blagues pas (*toujours*) drôles, mais qui parfois m'ont quand même fait rire (*allez, je l'avoue !*). Merci également pour tes conseils en informatique, (*surtout Excel et les nombreux raccourcis claviers !*), pour ta patience, les nombreuses heures passées au MEB-FEG et tes compétences en mécanique auto (*notamment pour les ampoules ou... les pneus crevés !*). Merci également pour toutes les heures passées à corriger ma thèse et à la préparation de mes présentations orales et pour tes innombrables jeux de mots (*l'abbé tonière, elle est morte Adèle, je vais le faire ailleurs...*). Il ne te manque qu'une chose : t'améliorer au lancer de papiers. Mais n'abandonne pas, tu vas y arriver !

Merci à vous trois d'avoir permis que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions. J'ai vraiment eu de la chance d'avoir réalisé cette thèse à vos côtés et je n'oublierai jamais tout ce que vous m'avez apporté.

Merci également à Pierre TAXIL, grand chef d'équipe retraité (et passionné !), pour les nombreux échanges que nous avons eus au sujet de ces anodes « inertes ».

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Sels Fondus que j'ai pu côtoyer durant cette thèse : Mickaël et Raluca, qui m'ont beaucoup aidée à mes débuts au MHT, Laure, Sylvain, Julien, Delphine, Haitam, Hadrien et Anaïs. Je remercie particulièrement Amandine CALMET, post-doctorante, qui m'a supportée (*et inversement !*) durant environ la moitié de ma thèse. Merci pour toutes ces moqueries et ragots partagés, ces surnoms attribués (*Soprano, Ava...*) et ta bonne humeur quotidienne. Je n'oublierai pas ton rire d'hyène, ta ~~grande~~ taille, mais également nos épisodes « Facebook » ou encore nos jeux concours « 100% gagnants »

(Blagnac, Nocibé...). Je te souhaite le meilleur, autant personnellement que professionnellement.

Merci également à mes stagiaires Sabrina AZZOUZ et Alexandre DURAND, pour leur travail sur les couches d'oxyde.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres du département Procédés Electrochimiques, pour les échanges scientifiques ou non que nous avons pu avoir : David, Pierre, Fabien, Théo, André, Maurice. Je remercie plus particulièrement Karine SERRANO pour sa gentillesse mais également pour m'avoir appris quelques notions de spectroscopie d'impédance complexe.

Je tiens à saluer l'ensemble du personnel du laboratoire (professeurs, maîtres de conférences, ex-doctorants, doctorants, ingénieurs, techniciens, stagiaires...) que j'ai côtoyé pendant ces trois années. Merci en particulier à Sandrine DESCLAUX pour sa gentillesse, sa patience et ses histoires pas toujours intéressantes.

Je remercie aussi les deux secrétaires du laboratoire sur le site de Ranguel : Naïma KHOUJANE, pour son travail à propos des conventions de stage et des missions et Régine LEGOFF, pour les nombreuses commandes passées et pour ses histoires loufoques !

Je remercie mon entourage qui m'a toujours encouragée, à qui j'ai expliqué mon sujet de thèse en long en large et en travers et qui pour certains m'ont fait l'honneur d'assister à ma soutenance.

Je remercie celui qui partage ma vie depuis la soirée du 21 au 22 novembre 2012 et qui est toujours à mes côtés ce 17 novembre 2017. Merci à toi, Damien, pour ton amour, ta patience, de toujours être là pour moi et pour tout ce que tu m'apportes chaque jour.

Enfin je tenais à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents, qui se sont sacrifiés pour que je puisse réaliser les études que je souhaitais. Merci de m'avoir toujours soutenue et d'avoir toujours cru en moi. Aujourd'hui, je suis fière de pouvoir dire que si j'en suis arrivée là, c'est grâce à vous.

Sommaire

Sommaire	1
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 : Contexte et étude bibliographique	11
I. Electrolyse de l'aluminium par le procédé Hall-Héroult	11
<i>I.1) Métallurgie de l'aluminium</i>	11
<i>I.2) Le procédé Hall-Héroult</i>	12
<i>I.3) Les anodes de carbone actuelles</i>	15
II. Anodes à dégagement d'oxygène	15
<i>II.1) Principe</i>	15
<i>II.2) Critères de sélection des anodes inertes</i>	16
III. Principaux matériaux d'anodes inertes.....	16
<i>III.1) Les métaux</i>	16
<i>III.2) Les céramiques.....</i>	19
III.2.1) La structure spinelle	19
III.2.2) Les ferrites de nickel.....	22
<i>III.3) Les cermets.....</i>	24
IV. Conclusions	31
Références	33
Chapitre 2 : Matériaux d'étude et dispositifs expérimentaux	39
I. Matériaux sélectionnés pour une utilisation en tant qu'anode inerte ..	39
<i>I.1) Cermet (C201-65).....</i>	40
<i>I.2) Metcer (T601-C2).....</i>	41
II. Dispositifs expérimentaux	42
<i>II.1) Four et cellule de travail</i>	42

II.2) Electrodes et système de référence	44
II.3) Composition et traitement des bains cryolithiques	49
III. Techniques d'analyses électrochimiques et micrographiques	49
III.1) Techniques électrochimiques	49
III.1.1) Voltammétrie.....	50
III.1.2) Electrolyse.....	50
III.2) Préparation des échantillons.....	50
III.3) Techniques de caractérisation ex situ	51
III.3.1) Microscopie optique	51
III.3.2) Microscopie électronique à balayage et spectrométrie dispersive en énergie.....	53
IV. Formation de couches d'oxyde à la surface des matériaux	54
Références	56

Chapitre 3 : Formation d'aluminate de type $Ni_xFe_{3-x}Al_yO_4$ par immersion en milieu de sels fondus..... 59

I. Synthèse et mise en forme des spinelles Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$	60
II. Comportement hors polarisation du metcer T601-C2 en milieu de sels fondus	62
II.1) Immersions dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$	62
II.2) Immersions dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$	65
II.3) Etudes cinétiques de formation et dissolution.....	69
II.3.1) Vitesses de formation	69
II.3.2) Vitesses de dissolution	72
III. Comportement hors polarisation du cermet C201-65 en milieu de sels fondus	77
III.1) Immersions dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$	77
III.2) Immersions dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$	80
IV. Conclusions	83
Références	84

Chapitre 4 : Etude électrochimique de matériaux de type cermet	87
----------------------------------------------------------------------	----

I. Approches thermodynamique et expérimentale88

<i>I.1) Approche thermodynamique prédictive</i>	88
I.1.1) Formation de phases fluorures.....	88
I.1.2) Formation de phases oxydes	89
<i>I.2) Conditions opératoires d'électrolyses</i>	90
<i>I.3) Potentiels d'électrodes lors d'électrolyses à 0,8 A.cm⁻²</i>	91

II. Détermination des étapes élémentaires du mécanisme de dégradation sous polarisation93

<i>II.1) Zone 1 : formation de phases fluorures et monoxyde</i>	96
<i>II.2) Zone 2 : formation de Cu₂O</i>	103
<i>II.3) Zone 3 : formation de monoxyde (Ni, Cu, Fe)O</i>	107
<i>II.4) Dégradation totale du matériau T601-C2</i>	112

III. Conclusions115

Références118

Chapitre 5 : Transposition des mécanismes de dégradation en conditions industrielles et voie d'amélioration	121
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

I. Dégradation des matériaux cermet : des conditions expérimentales synthétiques aux conditions opératoires industrielles122

<i>I.1) Rappels : comportement des cermets dans un électrolyte synthétique sous atmosphère argon.....</i>	122
<i>I.2) Mélange cryolithique industriel avec 2%_{mass} d'aluminium métallique sous air (conditions opératoires industrielles)</i>	125
I.2.1) Hors polarisation	125
I.2.2) Electrolyses à 0,8 A.cm ⁻²	128
I.2.3) Etude comparative des conditions opératoires sur la vitesse de dégradation des anodes	131
I.2.4) Synthèse.....	132

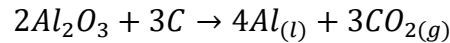
II. Voie d'amélioration : formation d'une couche protectrice.....133

<i>II.1) Protocole de formation de la couche.....</i>	133
<i>II.2) Effet de la couche lors d'expérimentations en conditions industrielles</i>	135

II.2.1) Hors polarisation	135
II.2.2) Electrolyses à 0,8 A.cm ⁻²	137
II.2.2.1) T601-C2 préoxydé.....	137
II.2.2.2) C201-65 préoxydé.....	138
<i>II.3) Etude comparative des matériaux bruts et préoxydés en milieu synthétique sous atmosphère argon.....</i>	<i>140</i>
II.3.1) Hors polarisation	140
II.3.2) Electrolyses à 0,8 A.cm ⁻²	142
II.3.2.1) T601-C2 préoxydé.....	142
II.3.2.2) C201-65 préoxydé.....	145
III. Conclusions	148
Références	151
Conclusions générales et perspectives	155
Annexes.....	169

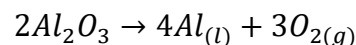
Introduction générale

Le procédé Hall-Héroult, utilisé à l'échelle industrielle pour la production de l'aluminium, est basé sur l'électrolyse de l'alumine dissoute dans un électrolyte à base de cryolithe fondue à 960 °C, selon la réaction globale :



L'aluminium produit forme une nappe de métal liquide au fond des cuves d'électrolyse, constituant la cathode. L'anode, en carbone, est consommée en produisant du dioxyde de carbone directement rejeté dans l'atmosphère. Le procédé Hall-Héroult est donc générateur de gaz à effet de serre, la production d'une tonne d'aluminium conduisant à l'émission de 650 m³ de dioxyde de carbone.

Depuis quelques dizaines d'années, de nombreux travaux ont été réalisés par les industriels du secteur, visant à élaborer un nouveau matériau d'anode qui permettrait de remplacer l'émission de CO₂ par du dioxygène selon la réaction :



En 2015, plus de 60 millions de tonnes d'aluminium ont été produites dans le monde et la conception d'une telle anode, désignée sous le terme d'anode inerte, représente donc un enjeu majeur dans l'optique de la réduction des émissions des gaz à effet de serre. Son utilisation permettrait également d'éviter les arrêts de production, engendrés par le remplacement des anodes en carbone consommées par la réaction anodique.

Dans ce contexte, Aluval (société RioTinto Aluminium) a initié en 2001 un projet dont l'objectif est la mise au point d'un matériau d'anode inerte. Pour être employé dans les conditions très agressives des cuves d'électrolyse industrielle, le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs critères : une résistance aux chocs thermomécaniques, une faible solubilité dans l'électrolyte, une stabilité dans le dégagement d'oxygène et une bonne conductivité électrique.

Les travaux de recherche antérieurs ont notamment mis en évidence les propriétés intéressantes des cermets à matrice spinelle (faible solubilité en milieu cryolithique et stabilité sous dégagement d'oxygène de la phase oxyde, bonne conductivité électrique grâce à la phase métallique). En 2014, le projet Miminela (*Mécanismes Interfaciaux et Matériaux d'anodes INertes pour l'Electrolyse de l'Aluminium*) a rassemblé des partenaires industriel (Aluminium Pechiney) et universitaires (CEMHTI, LGC, CIRIMAT, LGPM) dans le cadre d'un financement de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-13-RMNP-0012). Durant ce projet,

la diversité des sujets abordés a donné lieu à de nombreuses interactions et a permis une approche complémentaire des différents aspects du procédé de production de l'aluminium avec anode inerte.

Les travaux exposés dans ce manuscrit s'inscrivent dans cette ANR et ont pour objectif la compréhension des phénomènes de dégradation de deux matériaux de type cermet soumis aux conditions d'électrolyse dans les mélanges cryolithiques, en vue de qualifier leur utilisation en tant qu'anode inerte.

Le premier matériau retenu est un composite triphasé : deux phases céramiques à base de fer et de nickel ($\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4 + \text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}$) ainsi que d'une phase métallique alliée cuivre-nickel-fer. Le second matériau est biphasé, composé de Fe_3O_4 et d'un alliage cuivre-nickel-fer percolants. De manière à identifier le mécanisme global de dégradation des cermets, il a été décidé de travailler et d'étudier séparément la stabilité chimique et électrochimique des matériaux dans un milieu simplifié dit synthétique (électrolyte de grande pureté sous atmosphère contrôlée), selon une approche combinant les calculs thermodynamiques et les caractérisations chimiques et structurales. Cette démarche présente l'avantage de déterminer toutes les réactions de dégradation des cermets hors polarisation et sous polarisation, avant de transposer les mécanismes de dégradation dans les conditions industrielles d'électrolyse (électrolyte contenant des impuretés, sous air).

Le premier chapitre de cette étude est consacré à l'état de l'art, focalisé sur la présentation des différents aspects liés à la mise en place d'un procédé utilisant une anode inerte. Les différents matériaux d'anodes envisagés (métaux, oxydes, cermets) sont présentés et une place importante est faite aux travaux antérieurs réalisés sur le comportement des cermets. En particulier, ce chapitre permet de mettre en évidence que les mécanismes de dégradation des matériaux d'anodes sont peu connus à ce jour dans la bibliographie et que certains résultats sont contradictoires.

Le second chapitre présente les deux matériaux d'étude, le dispositif expérimental mettant en jeu le milieu cryolithique, ainsi que les techniques électrochimiques (voltammétrie, électrolyse à courant imposé) et de caractérisation chimique et structurale (MEB-EDX, microscopie optique métallographique).

Dans le troisième chapitre, l'étude de la stabilité chimique, hors polarisation, de spinelles purs Fe_3O_4 et NiFe_2O_4 (mis en forme par pressage de poudre) est détaillée dans deux mélanges de sels fondus, afin de comprendre la formation d'aluminate observée lors des

électrolyses. L'étude a été étendue aux deux matériaux cermets afin de vérifier si les mécanismes mis en évidence sur les spinelles purs sont transposables.

Le quatrième chapitre présente le mécanisme de dégradation électrochimique des deux matériaux cermets, déterminé dans un milieu synthétique sous atmosphère contrôlée. Après une approche thermodynamique prédictive des phases susceptibles d'être formées au sein de l'anode au cours des électrolyses, chaque étape de la dégradation de l'anode est détaillée en s'appuyant sur l'expérimentation, jusqu'à la fin de vie des matériaux.

Suite à la détermination des mécanismes de dégradation chimique et électrochimique des cermets en milieu synthétique, la transposition de ces derniers en conditions expérimentales industrielles est présentée dans le dernier chapitre de ce manuscrit. L'influence de chaque paramètre expérimental (atmosphère, pureté de l'électrolyte, présence d'aluminium métallique) sur la dégradation des cermets est étudiée et des perspectives d'amélioration sur la durée de vie de l'anode sont développées en dernière partie de ce chapitre.

Chapitre 1 :

Contexte et étude bibliographique

I. Electrolyse de l'aluminium par le procédé Hall-Hérault

1.1) Métallurgie de l'aluminium

L'aluminium est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre. Pour autant, il est resté inconnu sous sa forme métallique jusqu'au XIX^{ème} siècle. Wöhler, chimiste allemand, fut le premier à le synthétiser sous forme pure à partir de la réduction de son chlorure par le potassium en 1827. L'aluminium est alors considéré comme métal précieux au même titre que l'or, jusqu'à la mise au point du procédé d'électrolyse en sels fondus par Sainte-Claire Deville, s'inspirant des travaux de Robert Wilhelm Bunsen sur les alcalins et alcalino-terreux.

L'aluminium est devenu très populaire [1] pour son utilisation à la fois dans les alliages de structure et dans les matériaux de construction, concurrençant ainsi l'acier. Sa coulabilité, son point de fusion relativement bas (660,3 °C), sa faible masse volumique (2,7 g.cm⁻³) et sa résistance à la corrosion lui ont permis de multiplier les applications. Par exemple, l'industrie de l'emballage utilise 13% de l'aluminium produit dans le monde pour fabriquer des emballages légers, principalement pour sa ductilité et sa résistance à la corrosion. L'industrie automobile, aéronautique et aérospatiale profite de sa faible masse volumique pour alléger les structures.

En 1886, le français Paul-Louis Toussaint-Hérault et l'américain Charles Martin Hall, inspirés par un ouvrage publié par Sainte-Claire Deville, déposent, simultanément et indépendamment, un brevet sur la production d'aluminium par électrolyse de l'alumine Al₂O₃ dissoute dans de la cryolithe Na₃AlF₆ fondue à 960°C. Ce procédé, appelé Hall-Hérault, est à la base du développement de l'industrie de l'aluminium. La chaîne de production consiste en une extraction de la bauxite, dont est produite l'alumine (Al₂O₃) grâce au procédé Bayer, suivi d'une électrolyse. Les principaux stades de la fabrication de produits en aluminium sont présentés sur la Figure 1-1.

En 2015, dues aux multiples applications de l'aluminium, plus de 60 millions de tonnes ont été produites dans le monde [2].

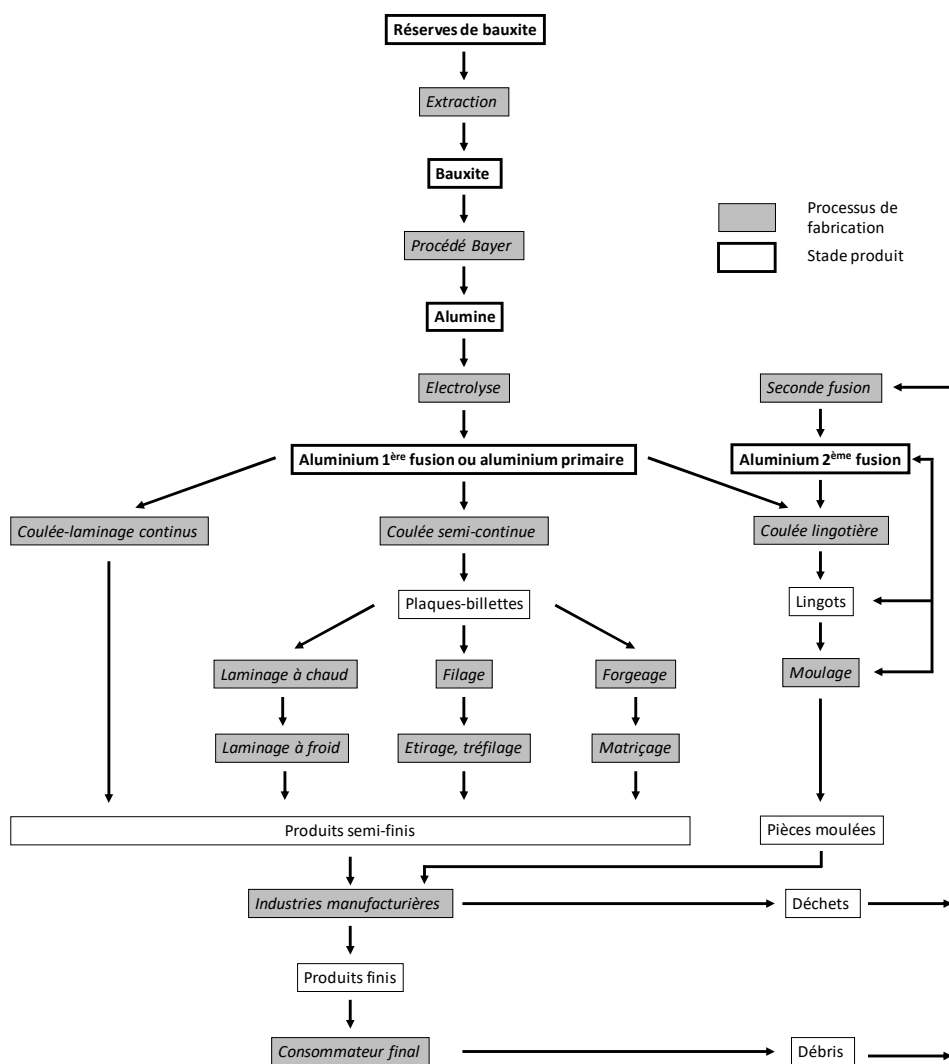


Figure 1-1 : Principaux stades dans la fabrication de produits en aluminium [3]

1.2) Le procédé Hall-Héroult

La réaction principale consiste en une décomposition électrolytique de l'alumine dans la cryolithe (cry) selon la réaction globale :



L'électrolyte utilisé pour la fabrication de l'aluminium est essentiellement composé de cryolithe Na_3AlF_6 dont le point de fusion est de $1010^\circ C$. Les bains industriels contiennent également :

- Un excès de fluorure d'aluminium AlF_3 , permettant d'abaisser le point de fusion du mélange et d'améliorer le rendement de l'électrolyse.

Sa composition est indiquée par le ratio cryolithique CR, défini par le rapport molaire :

$$CR = \frac{n(\text{NaF})}{n(\text{AlF}_3)} \quad (1-2)$$

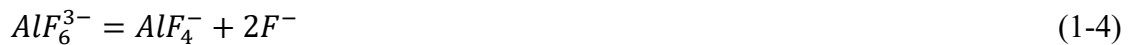
Dans les conditions opératoires industrielles, le CR est égal à 2,2.

- 5%_{mass} de CaF₂, qui contribue également à diminuer le point de fusion.
- Environ 2,5%_{mass} d'Al₂O₃, inférieure à sa solubilité maximale (8%_{mass} à 1000°C). Pour cette composition, la température de fusion est de 959°C [4] et la conductivité de l'électrolyte de 2,20 S.cm⁻¹ [5]. En outre, le contact entre la nappe d'aluminium et l'électrolyte implique une dissolution partielle de l'aluminium de l'ordre de 0,1%_{mass} à l'équilibre [6].

Actuellement, il n'existe aucun modèle pour décrire la composition ionique des mélanges NaF – AlF₃ [7]. Le schéma généralement adopté est une dissociation totale de la cryolithe lors de la fusion, tel que :



Dans le modèle le plus simple, les anions se dissocient partiellement selon l'équilibre :



Des études thermodynamiques [7] et par spectroscopie Raman [8] sur la présence d'alumine dans la cryolithe ont permis de proposer la formation d'oxyfluoroaluminates du type :



A l'anode, les ions oxyde réagissent avec le carbone pour former du dioxyde de carbone. Actuellement, la forme de l'oxyfluoroaluminate réagissant avec le carbone est inconnue et le mécanisme de réaction peut se résumer simplement sous la forme :



Il est donc important de réajuster en permanence la teneur en alumine en cours d'électrolyse afin de pouvoir assurer la réaction d'oxydation produisant du CO₂. Dans le cas d'une déplétion trop importante de la teneur en Al₂O₃ à l'interface bain/anode, un blocage de

la réaction, appelé « effet d'anode », est susceptible d'intervenir. Ce blocage est dû à la formation de perfluorocarbures (PFC) gazeux fortement adsorbés et non conducteurs à la surface de l'anode conduisant à un arrêt de production.

L'aluminium est obtenu à la cathode et forme une nappe liquide. De récents travaux menés par K. Machado *et al.* [9] ont confirmé que l'espèce Al(III) majoritaire dans les conditions industrielles est AlF_5^- . La réaction de cathode peut donc s'écrire :



Pour produire une tonne d'aluminium, la réaction requiert théoriquement 0,33 tonne de carbone, 1,88 tonnes d'alumine, tandis que 1,22 tonnes de dioxyde de carbone sont émises par la seule consommation des anodes [10]. En pratique, la consommation de carbone est généralement comprise entre 420 et 550 kg par tonne d'aluminium produite [11].

La cellule d'électrolyse permettant la production de l'aluminium est schématisée Figure 1-2.

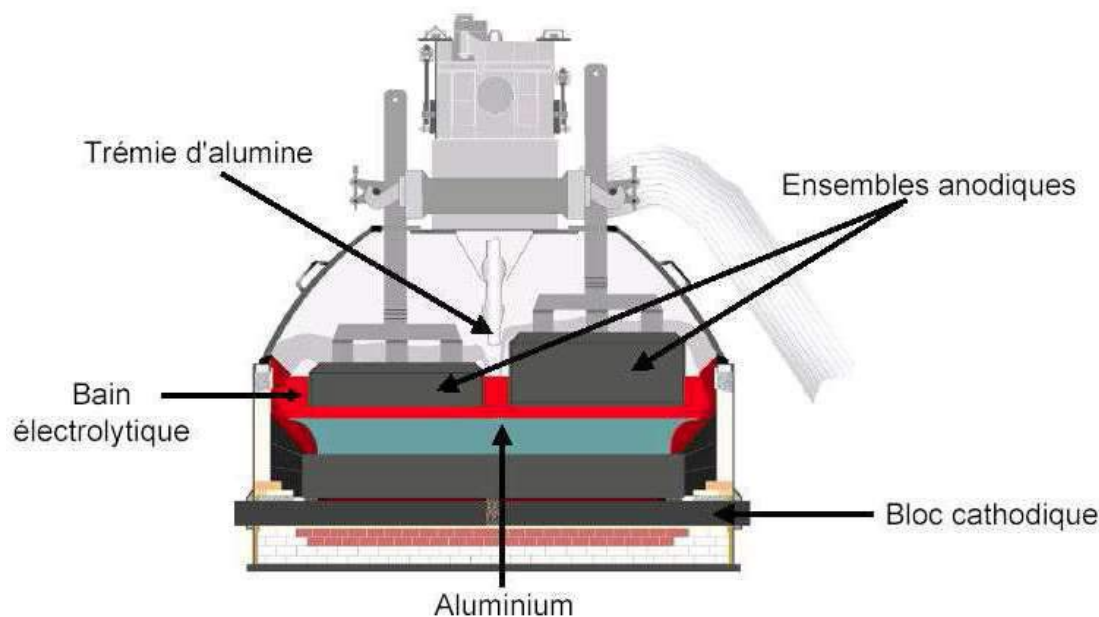


Figure 1-2 : Schéma simplifié d'une cuve d'électrolyse de l'aluminium

La circulation du courant dans un électrolyseur est assurée par une conduction électronique dans les amenées de courant, les électrodes et par une conduction ionique dans l'électrolyte. Aussi, la distance entre l'anode et la cathode est continuellement ajustée en tenant compte de l'érosion de l'anode, pour maintenir une tension aux bornes constante et éviter une chute ohmique trop importante, entraînant une augmentation de la résistance globale du procédé.

1.3) Les anodes de carbone actuelles

L'unité de fabrication des anodes constitue une partie très importante d'une usine de production d'aluminium.

Dans le procédé Hall-Héroult, des anodes en carbone sont actuellement utilisées. Leur conductivité élevée (200 S.cm^{-1}) à 1000°C leur confère un atout non-négligeable.

Cependant, deux facteurs constituent des inconvénients majeurs :

- La consommation des anodes en carbone, nécessitant leur remplacement environ tous les 28 jours, engendre la production de gaz à effet de serre tels que du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et des perfluorocarbures (PFC) responsables des « effets d'anodes » décrits précédemment.
- Le second facteur important est le coût de production : leur élaboration représente environ 25% du coût total de la production de l'aluminium [12].

Face aux exigences environnementales et économiques, un changement de technologie vers des anodes dites inertes est à l'étude depuis de nombreuses années et s'est traduit par le développement d'anodes à dégagement d'oxygène dimensionnellement stables ou dites inertes.

II. Anodes à dégagement d'oxygène

II.1) Principe

Les recherches se sont orientées vers des anodes permettant la décomposition de l'alumine afin de produire du dioxygène selon la réaction globale :



L'aspect énergétique constitue un défi majeur pour la transition vers une technologie à anode inerte. En effet, le potentiel thermodynamique de dégagement d'oxygène étant d'environ 1 V supérieur à celui du dégagement de $\text{CO}_{2(g)}$ à 1000°C , l'énergie théorique nécessaire à la réaction (1-9) est plus élevée [11]. Comparé au procédé actuel, la plus petite taille des bulles de dioxygène dégagées sur anode inerte [12] permettrait la diminution de la distance anode-cathode et donc de minimiser les pertes d'énergie par effet Joule [13].

II.2) Critères de sélection des anodes inertes

Les matériaux susceptibles d'être utilisés en tant qu'anode inerte dans un milieu très agressif (ions fluorures, présence d'oxygène, haute température) doivent satisfaire les critères suivants définis par le Département d'Etat à l'Energie américain (U.S. Department Of Energy, DOE) [14] :

- Propriétés thermomécaniques élevées (résistance aux chocs et aux gradients thermiques)
- Conductivité électrique équivalente à celle des matériaux carbonés (200 S.cm^{-1} à 1000°C)
- Stabilité face à l'oxydation et à la fluoration à haute température
- Faible surtension anodique ($< 0,5 \text{ V}$ à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$)
- Faible vitesse d'usure : $< 1 \text{ cm/an}$ pour une densité de courant de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$
- Pollution du métal équivalente à celle du procédé classique (teneurs maximales : $0,20\%_{\text{mass}} \text{ Fe}$ et $0,10\%_{\text{mass}} \text{ Si}$).

Réunir toutes ces conditions est un défi important, justifiant que les nombreuses recherches dans ce domaine n'aient pas encore abouti à une exploitation industrielle. Les études se sont principalement concentrées sur trois familles de matériaux considérés comme les plus prometteurs : les métaux, les céramiques (oxydes) et les cermets (matrice oxyde avec phase métallique).

III. Principaux matériaux d'anodes inertes

III.1) Les métaux

Les alliages métalliques ont été les premiers matériaux envisagés pour une application en tant qu'anode inerte. En effet, la conductivité électrique élevée combinée à de bonnes propriétés thermomécaniques et la facilité d'élaboration des alliages font des métaux des candidats prometteurs. Cependant, les métaux courants et peu chers tels le cuivre, le nickel ou le chrome se dégradent très rapidement sous polarisation anodique [15, 16]. Sous atmosphère d'oxygène à 1000°C , ils peuvent former des oxydes peu ou non conducteurs, voire solubles [17, 18].

En pratique, des échanges ont lieu entre le matériau d'anode et le bain. Dans le cas d'une anode constituée d'un ou plusieurs métaux réactifs (c'est-à-dire dont le potentiel d'oxydation est inférieur au potentiel de dégagement d'oxygène), la formation de produits de corrosion est

inévitables. L'objectif est de tirer avantage de cette dégradation, en formant une couche d'oxyde en surface dense, adhérente et conductrice. Les réactions entre le métal et le bain se font alors via cette couche qui est le lieu d'échanges ioniques, comme présenté sur la Figure 1-3.

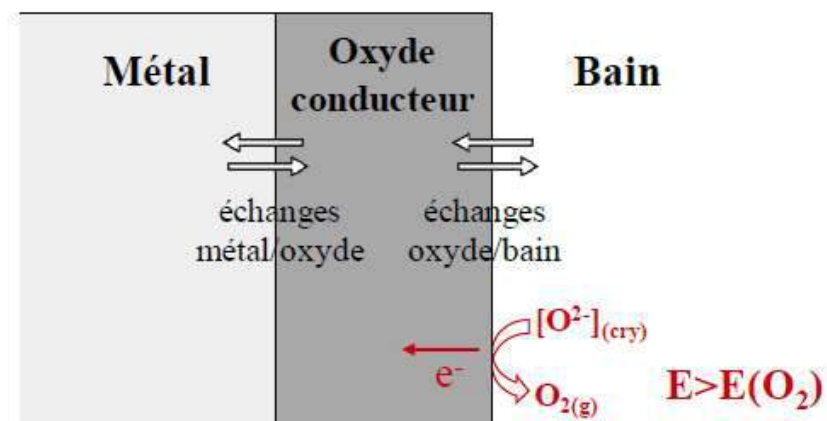


Figure 1-3 : Représentation schématique des échanges ioniques entre métal, couche d'oxyde et bain cryolithique

L'intérêt de cette couche d'oxyde est de protéger le métal afin qu'il ne soit pas directement en contact avec l'électrolyte et par conséquent d'empêcher sa dégradation. Idéalement, au cours de l'électrolyse, cette couche doit pouvoir se régénérer grâce à l'oxydation du métal et ainsi protéger le métal pendant toute la durée de l'électrolyse.

Les alliages contenant du cuivre, du nickel et du fer ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux compte tenu de leurs faibles coûts, mais l'étude des mécanismes de dégradation reste très récente. Dans le cas particulier des alliages Ni-Fe et Ni-Fe-Co, Chapman [19] a montré en 2012 que la composition de l'alliage ou encore la présence d'une couche d'oxyde pré-formée de ferrite de nickel à la surface de l'anode ont une influence importante sur les performances de ces matériaux.

Dans le but de former une couche d'oxyde protectrice à base de ferrite de nickel avant électrolyse, des recherches sur les conditions de formation de ces couches ont été entreprises dans le cadre des travaux de thèse de Magaly Oudot [20] au LGC.

- Une première étude sur plusieurs alliages Ni-Fe-Cu (de 20 à 90%_{mass} de Fe) a été menée *in situ* (dans l'électrolyte). L'objectif était de définir une composition d'alliage et les conditions de polarisation optimales permettant de former à la surface de l'électrode une couche de ferrite de nickel dense et adhérente. Les résultats ont montré que des différences majeures entre les alliages riches en fer et riches en nickel résident dans le rapport initial Fe/Ni qui

influence fortement les mécanismes d'oxydation mis en jeu. Cependant, aucune des conditions testées n'a permis de faire croître une couche protectrice de ferrite de nickel dense et adhérente à la surface de l'électrode.

- Suite aux résultats obtenus *in situ*, la deuxième étude s'est orientée vers des tests *ex situ* d'oxydation des métaux avant électrolyse. L'objectif était de pré-former en phase gaz et à haute température une couche d'oxyde à la surface de métaux purs et d'alliages. Trois atmosphères oxydantes ont été testées : l'air, un mélange (Ar + H₂O, 40 mbar), et le dioxyde de carbone. Les résultats montrent que :

- L'air n'a pas permis l'obtention d'une couche dense et adhérente, dû à une cinétique de croissance trop rapide.

- A l'inverse, le mélange (Ar + H₂O, 40 mbar) n'est pas suffisamment oxydant et entraîne la formation d'une couche de spinelle qui, en plus d'une adhérence médiocre, ne contient pas de nickel.

- Sous CO₂, une couche de ferrite de nickel adhérente d'environ 30 µm a été formée. Ces anodes ont ensuite été testées en électrolyse, mais la couche s'est enrichie en aluminium, conduisant à la formation d'un spinelle mixte (Al,Ni,Fe)₃O₄ soluble dans le bain cryolithique.

Les anodes pré-oxydées sous CO₂ et testées lors d'électrolyses à 0,8 A.cm⁻² ont montré que la teneur initiale de l'alliage en fer et nickel jouait un rôle important sur la stabilité de la couche :

- Lorsque l'alliage est riche en fer, la couche de ferrite de nickel pré-formée est riche en fer. Les joints de grain de la ferrite de nickel sont dégradés et génèrent des porosités ouvertes, à l'origine d'une pénétration de l'électrolyte jusqu'au métal. Bien que la couche d'oxyde reste présente en surface, le métal n'est plus entièrement protégé et une dégradation très importante de l'alliage se produit.

- Dans le cas des alliages riches en nickel, la couche de ferrite de nickel pré-formée est riche en nickel mais, au cours de l'électrolyse, la croissance de cette couche s'accompagne d'une création de porosités et d'une perte d'adhérence, ne protégeant plus le métal.

La stabilité de cette couche d'oxyde protectrice dans le bain pose donc un problème important [21]. En effet, si la couche se dégrade trop vite, le métal est directement en contact avec l'électrolyte et s'oxyde rapidement et à l'inverse, si la couche est trop épaisse, la conductivité et l'adhérence diminuent et l'électrolyse en conditions industrielles est impossible. Idéalement, la vitesse de formation de la couche par oxydation du métal doit être égale à sa vitesse de dégradation, impliquant une faible solubilité de la couche dans l'électrolyte.

Les alliages ayant les meilleures caractéristiques sont à base de Cu/Ni/Fe [21], mais leur dégradation à 950 - 1000°C reste cependant trop élevée pour envisager une utilisation en tant qu'anode inerte pour la production d'aluminium.

III.2) Les céramiques

Les études se sont essentiellement portées sur les céramiques de type « oxydes » en raison de leur stabilité à l'oxydation, en particulier SnO_2 . Toutefois, ces matériaux présentent généralement une faible conductivité électrique, une faible résistance face aux gradients thermiques et sont solubles dans la cryolithe, ne permettant pas leur utilisation (pollution importante de l'aluminium). Plus particulièrement, les spinelles ferrites de nickel (NiFe_2O_4) se sont révélés être des céramiques prometteuses de par leur faible solubilité dans l'électrolyte [22]. Le principal intérêt du spinelle réside dans sa structure, qui permet une conduction électronique entre les ions.

III.2.1) La structure spinelle

Les oxydes de fer tels que Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ou encore NiFe_2O_4 sont des dérivés isostructuraux du spinelle naturel MgAl_2O_4 . La structure spinelle est formée à partir d'un arrangement cubique d'ions oxygène et appartient au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, représentée sur la figure 1-4.

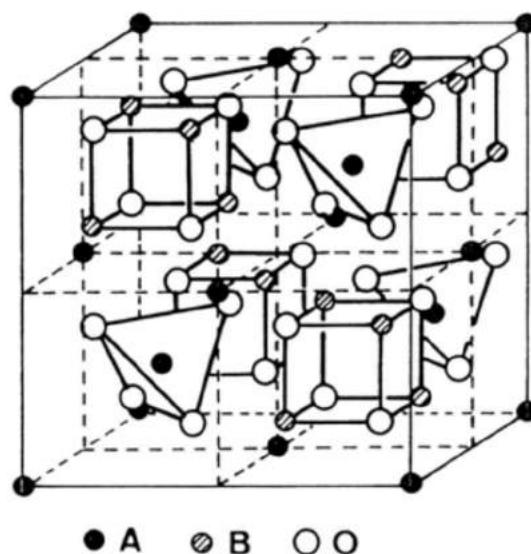
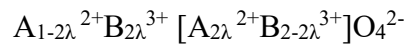


Figure 1-4 : Maille de la structure spinelle idéale

La maille élémentaire de cette structure est cubique à faces centrées de 32 oxygènes, à l'intérieur de laquelle se répartissent 64 sites tétraédriques (Td) et 32 sites octaédriques (Oh). Chaque maille comprend 8 unités formulaires $A[B_2]O_4$, où A et B représentent des ions métalliques de valence différente. Seuls 1/8 des sites Td et 1/2 des sites Oh sont occupés par les cations métalliques, engendrant des distributions ioniques variables entre ces sites non équivalents. Ces arrangements cationiques sont décrits par un terme appelé degré d'inversion λ . Ce dernier correspond, dans le cas d'un spinelle 2-3, au pourcentage d'ions divalents placés en sites octaédriques. La formule d'un spinelle 2-3 s'écrit de la façon suivante :



Par convention d'écriture, les sites octaédriques sont représentés entre crochets.

- Pour $\lambda = 0$, le spinelle est dit « normal » $A[B_2]O_4$ (cas de $FeAl_2O_4$)
- Pour $\lambda = 0,5$, le spinelle est dit « inverse » $B[AB]O_4$ (cas de Fe_3O_4)
- Pour $\lambda = 0,33$, le spinelle est statistiquement désordonné.

La valeur d'équilibre de λ dépend de la température et vérifie l'équation de Néel [23] :

$$\frac{(1-\lambda)(2-\lambda)}{\lambda^2} = \exp \frac{\Delta H(\lambda)}{kT} \quad (1-10)$$

Avec :

- $\Delta H(\lambda)$ l'enthalpie requise pour faire migrer un ion divalent d'un site Td vers un site Oh (J)
- k la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
- T la température absolue (K)

L'enthalpie $\Delta H(\lambda)$ est déterminée à partir de plusieurs paramètres correspondant aux différentes contributions de l'énergie interne du réseau, tels que la configuration électronique des ions ou encore leur rayon ionique. Navrotsky et Kleppa ont établi [24], à partir de degrés d'inversion expérimentaux et de l'énergie de stabilisation des cations, un diagramme de sites préférentiels pour quelques cations divalents, trivalents et tétravalents de la structure spinelle, présenté sur la figure 1-5.

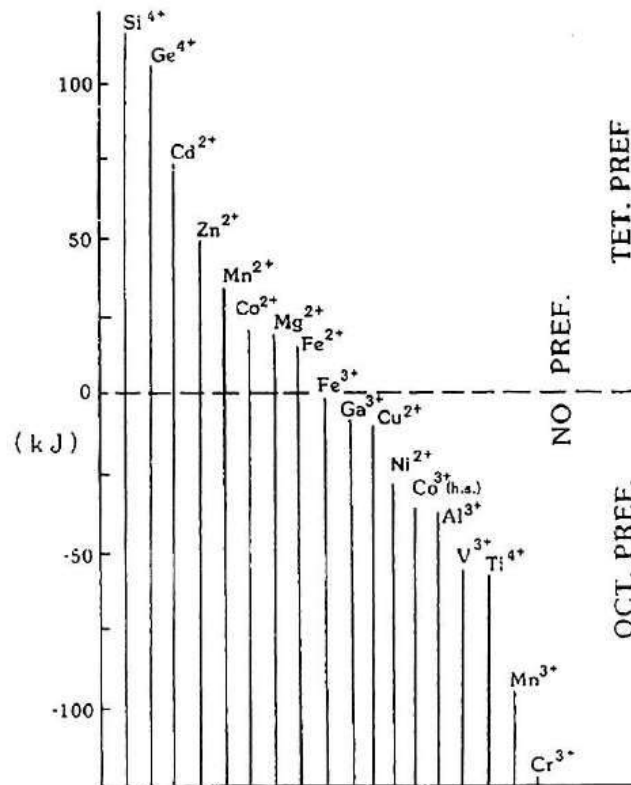


Figure 1-5 : Energies préférentielles d'occupation des sites pour quelques ions divalents, trivalents et tétravalents dans le réseau spinelle [24]

A partir de calculs d'énergie électrostatique du réseau, les auteurs ont montré que la préférence d'un cation pour un des sites dépend fortement de sa taille. Ainsi, pour les spinelles du type 2-3, le cation de rayon le plus important a tendance à se localiser sur les sites tétraédriques, alors que l'inverse est observé pour les spinelles 2-4.

Les spinelles sont caractérisés par un mode de conduction par hopping d'électrons [25]. Ce mode de conduction peut être assimilé à la conductivité d'un semi-conducteur de type n, où les porteurs de charge sont les électrons. Le saut d'un électron s'effectue de cation à cation de même nature, localisé sur un même sous-réseau mais dont la valence diffère d'une unité.

Pour les ferrites (spinelles inverses) tels que Fe_3O_4 , la conductivité s'effectue sur les sites octaédriques, entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} [26 – 27]. En revanche, des éléments de substitutions peuvent occuper les sites octaédriques et diminuer la probabilité de saut d'électron d'un cation Fe^{2+} sur un cation Fe^{3+} . C'est le cas pour NiFe_2O_4 ($\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$), où les ions Ni^{2+} remplacent les ions Fe^{2+} , rendant impossible le hopping d'électron se traduisant par une conductivité très faible non compatible pour un matériau d'électrode.

De Young [22] a cependant montré que la solubilité de la phase NiFe_2O_4 dans le bain cryolithique est bien plus faible que celle de Fe_3O_4 . Un des objectifs pour l'optimisation de la composition des ferrites de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, est de déterminer la teneur x la plus appropriée [28]. A titre de comparaison, la conductivité à 1000°C de Fe_3O_4 ($x = 0$) est de 200 S.cm^{-1} , plus grande que celle de NiFe_2O_4 ($0,8 \text{ S.cm}^{-1}$) pour $x = 1$ [29].

III.2.2) Les ferrites de nickel

Les premières études sur l'utilisation de ferrites de nickel en tant que matériaux d'anodes ont été réalisées par la société Alcoa dans les années 1980. Dans ces travaux, les ferrites de nickel sont souvent associées au monoxyde NiO afin de former des matériaux biphasés [30, 36].

La figure 1-6 présente le diagramme de phases du système Ni-Fe-O_2 à 1000°C établi sous air.

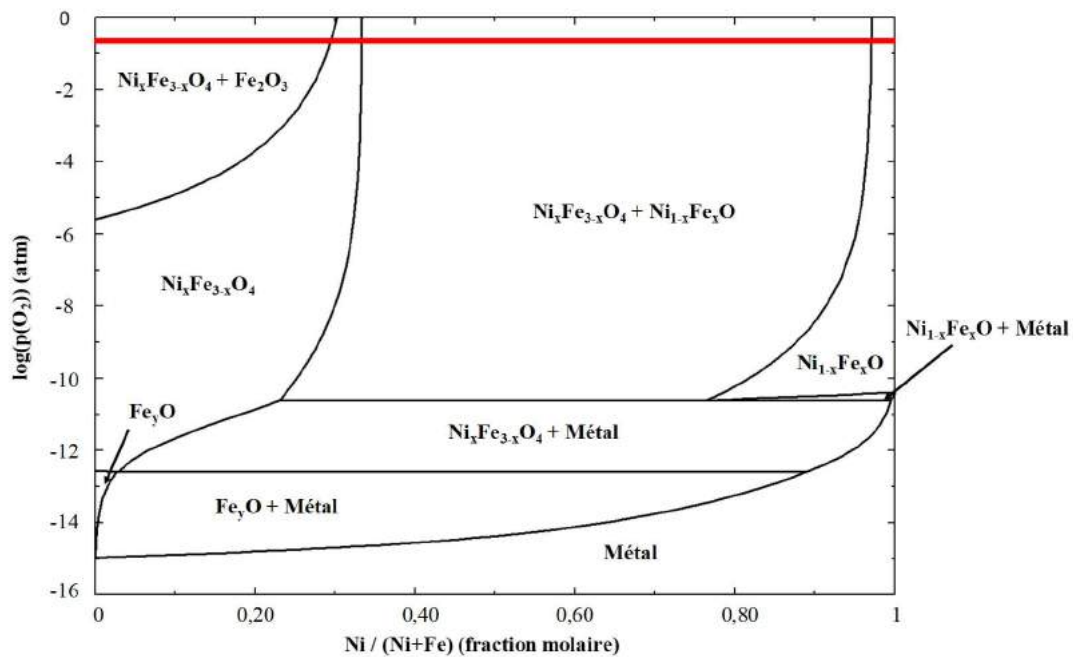


Figure 1-6 : Diagramme de phases du système Fe-Ni-O_2 à 1000°C (données Factsage)

Sous air ($pO_2 = 0,23$ atm), représenté par un trait rouge sur la figure 1-6, le domaine de stabilité des phases spinelles $Ni_xFe_{3-x}O_4$ nécessite des conditions de composition bien définies :

- Pour des rapports $Ni / (Ni + Fe)$ compris entre 0 et 0,30, les phases $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et Fe_2O_3 apparaissent.
- Pour des rapports $Ni / (Ni + Fe)$ compris entre 0,30 et 0,33, la phase $Ni_xFe_{3-x}O_4$ pure est obtenue.
- Lorsque le rapport $Ni / (Ni + Fe)$ est égal à 0,33, la ferrite de nickel stœchiométrique $NiFe_2O_4$ se forme. Pour des teneurs supérieures à 0,33, il est également possible de précipiter la phase $Ni_{1-x}Fe_xO$.

Comme cité précédemment, De Young [22] a déterminé la solubilité des oxydes de type spinelle dans la cryolithe et a mis en évidence la dissolution préférentielle du fer par rapport au nickel dans $NiFe_2O_4$. L'étude a ensuite été étendue aux monoxydes NiO et Fe_2O_3 et a montré que ces oxydes sont moins solubles que les spinelles dans la cryolithe. Les travaux poursuivis par Lorentsen [37], Christini [38] et Li [39] confirment les valeurs de solubilités déterminées par De Young.

Les oxydes de métaux de transition n'ayant pas une conductivité satisfaisante, l'ajout d'une phase métallique pour améliorer cette propriété a donc été envisagé. Ces matériaux sont nommés cermets. Il est intéressant de noter que dans les conditions d'utilisation de l'anode inerte ($980^\circ C$) et pour un rapport $Ni / (Ni + Fe)$ supérieur à 0,30, une phase ferrite $Ni_xFe_{3-x}O_4$ riche en nickel et une phase oxyde $Ni_xFe_{1-x}O$ sont à l'équilibre.

III.3) Les cermets

Ce type de matériau a été breveté par Alcoa en 1984 [40], avec un intérêt particulier porté aux cermets à base de ferrite de nickel. Ces matériaux ont été particulièrement étudiés au LGC à partir du début des années 2000 avec la thèse de L. Cassayre [41], suivie de celle de C. Honvault [42].

L. Cassayre s'est intéressé à un cermet constitué de trois phases (Figure 1-7) :

- Une phase spinelle de composition $\text{Ni}_{0,78}\text{Fe}_{2,21}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_4$,
- Un monoxyde $\text{Ni}_{0,78}\text{Fe}_{0,22}\text{O}$
- Une phase métallique $\text{Cu}_{0,68}\text{Ni}_{0,32}$

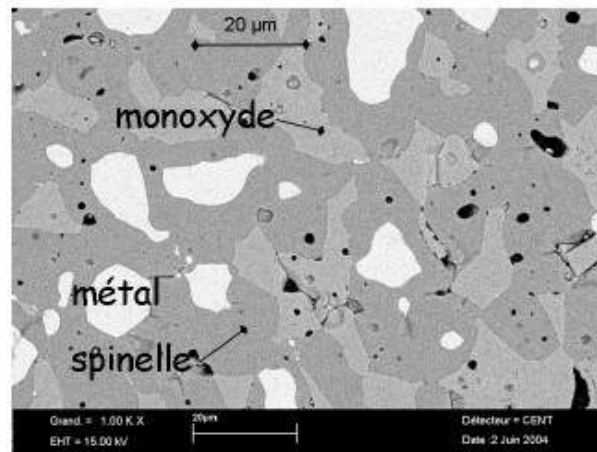


Figure 1-7 : Microstructure (MEB) du matériau cermet [41]

Afin de comprendre l'influence respective des différentes phases et compositions du cermet, le comportement sous polarisation de chaque phase a été étudié indépendamment avant de procéder à l'étude du matériau composite.

- Phase métallique

L'étude des phases métalliques a montré que dans les conditions industrielles d'électrolyse, les alliages Fe/Ni/Cu sont plus dégradés que les alliages Cu/Ni. Néanmoins, ces derniers subissent une dégradation notable avec une oxydation préférentielle du nickel, moins noble que le cuivre (Figure 1-8).

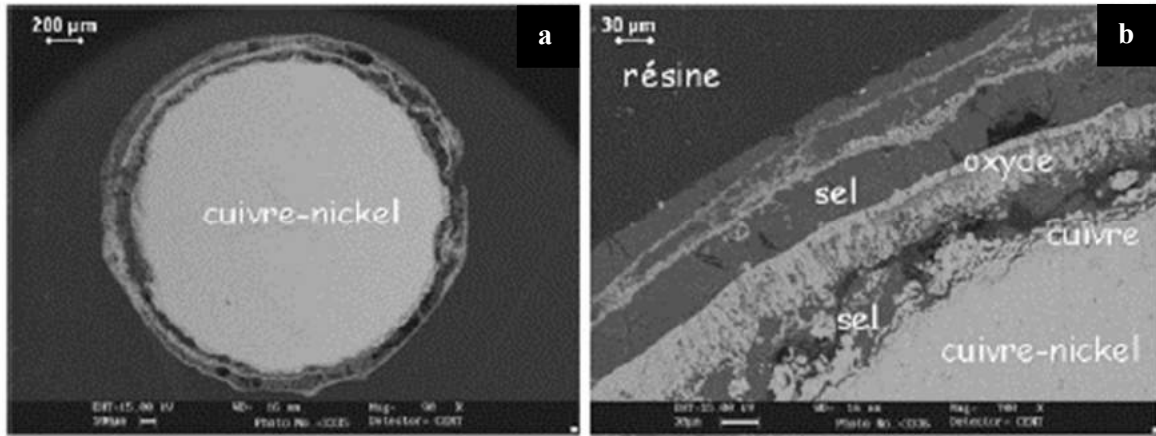


Figure 1-8 : Micrographies optiques a) et MEB b) de l'électrode de cuivre-nickel 70-30 après polarisation au potentiel $E = 2,35 \text{ V/AlF}_3/\text{Al}$ pendant 500 s [41]

Sur cette micrographie montrant l'observation en coupe polie d'un fil de Cu/Ni (70/30) après 500 s de polarisation à 2,35 V/AlF₃/Al dans le dégagement d'oxygène, une couche poreuse de cuivre et d'oxyde est observée à la surface de l'alliage Cu/Ni. Ces résultats confirment le fait que les alliages métalliques seuls ne sont pas adaptés pour une utilisation en tant qu'anode inerte pour l'électrolyse de l'aluminium.

- Phase spinelle

L'étude des ferrites de nickel a permis quant à elle de mettre en évidence un phénomène d'oxydation de Fe²⁺ dans le réseau spinelle. Le schéma présenté en figure 1-9 résume le mode de dégradation des ferrites de nickel, où différentes réactions se produisent selon un front d'oxydation qui se propage vers le cœur du matériau.

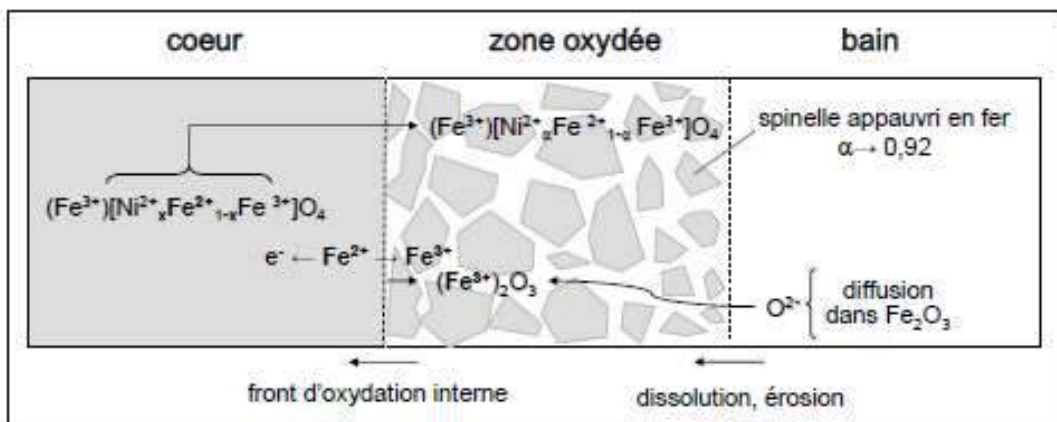


Figure 1-9 : Schéma de dégradation des ferrites de nickel [41]

Dans le cas des ferrites $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, deux comportements sont possibles, comme le montre le diagramme de stabilité de ce composé à 960°C présenté à la figure 1-10.

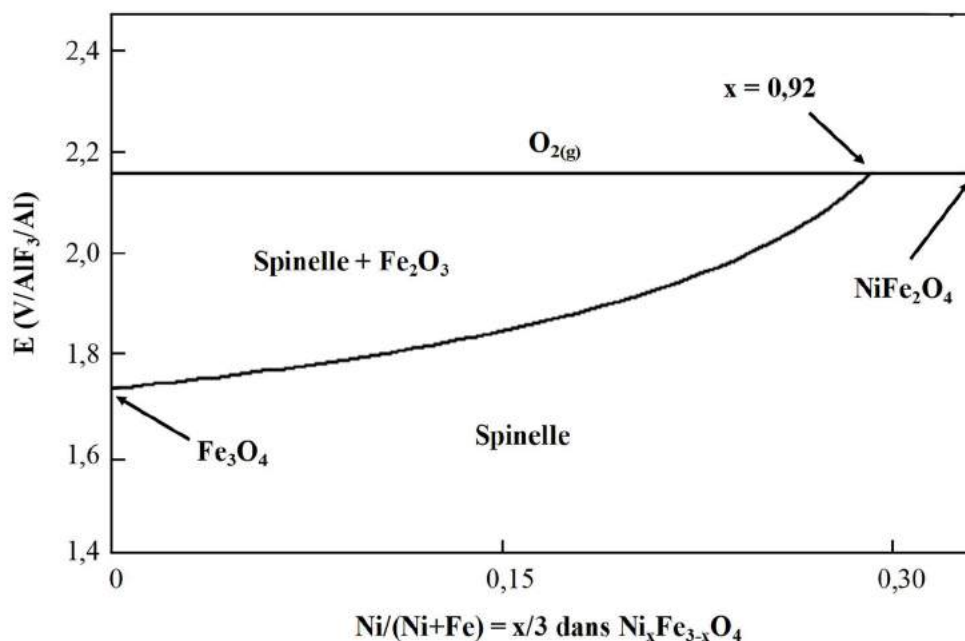


Figure 1-10 : Domaine de stabilité de la phase spinelle à 960°C (données FactSage)

- Pour $x < 0,92$, le produit d'oxydation est l'hématite Fe_2O_3 .
- Lorsque la quantité de nickel dans les ferrites est plus importante ($0,92 < x < 1$), le diagramme de stabilité indique que la phase spinelle est stable.

Cette gamme de composition ($x > 0,92$) a par ailleurs donné lieu au dépôt d'un brevet en 2004 par la compagnie américaine Alcoa. Cependant, la conductivité de ces ferrites est considérablement réduite ($\sigma \sim 10 - 20 \text{ S.cm}^{-1}$) et s'avère insuffisante par rapport aux critères requis ($\sigma \sim 200 - 500 \text{ S.cm}^{-1}$) [14].

Le mécanisme d'oxydation proposé par L. Cassayre du mélange des deux phases oxyde (spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et monoxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$) présenté sur la figure 1-11, montre que la réaction d'oxydation interne se traduit par une dissolution partielle du monoxyde dans la phase spinelle, dont la composition tend vers NiFe_2O_4 dans les conditions d'électrolyse.

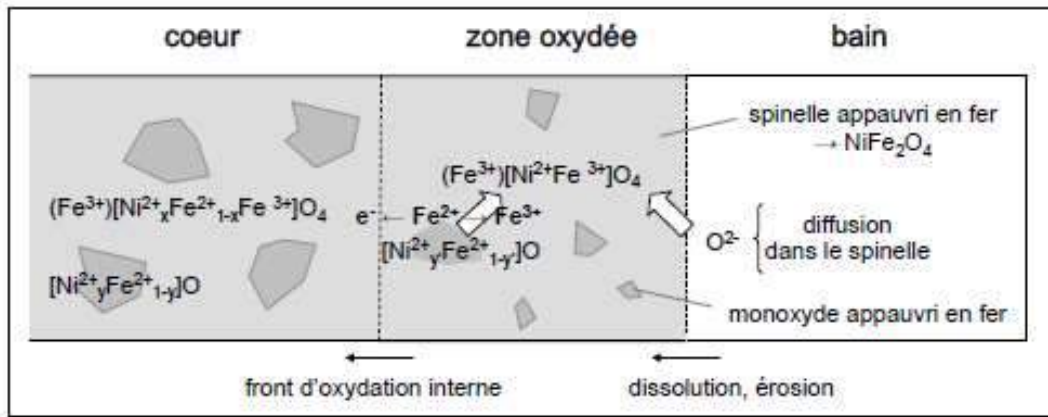


Figure 1-11 : Schéma de dégradation des phases spinelle ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) et monoxyde ($\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$) [41]

La phase monoxyde protège donc la phase spinelle de la formation d'hématite, mais conduit également à une diminution du nombre de couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et par conséquent de la conductivité du matériau (hopping).

De plus, l'insertion d'aluminium dans la phase spinelle à l'interface électrolyte/matériau pour former un aluminat de type $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ a été détectée. Cette phase aluminat présente une forte solubilité dans la cryolithe comparée aux spinelles et monoxydes, ce qui accélère la dégradation du matériau d'électrode.

Enfin, dans le cas du cermet, constitué des trois phases, un mécanisme global de dégradation schématisé sur la figure 1-12 a également été proposé.

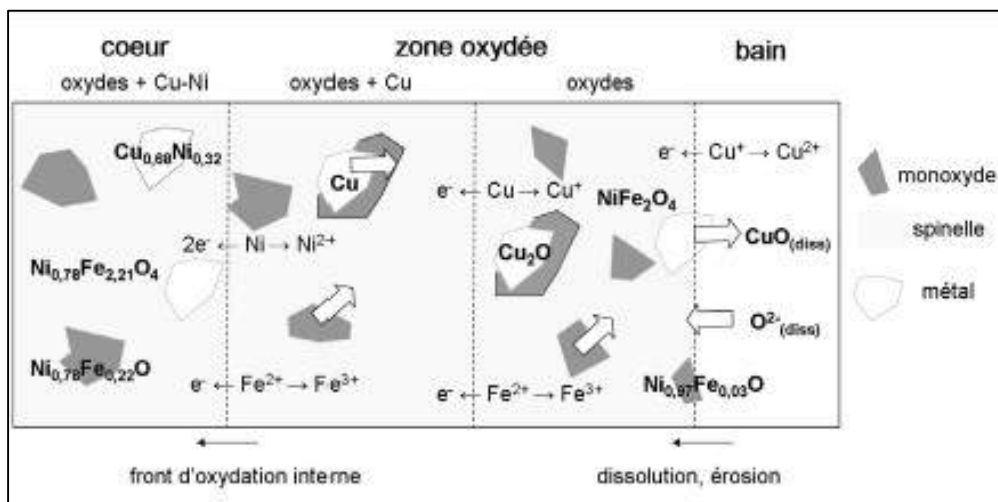


Figure 1-12 : Schéma global de dégradation du cermet [41]

Ce schéma met en évidence la propagation d'un front d'oxydation interne. Les mécanismes caractérisés lors de l'étude séparée des phases constitutives du cermet (oxydation sélective du nickel, dégradation de l'alliage cuivre-nickel à l'interface avec l'électrolyte, dissolution de la phase monoxyde dans la phase spinelle, formation d'aluminate) ont permis de comprendre les différentes réactions d'oxydation intervenant lors de la dégradation de la microstructure.

Suite à la mise en évidence de l'insertion d'aluminium dans la structure du spinelle, de l'aluminium a été introduit dans la phase spinelle dès son élaboration avec pour objectif de limiter la pénétration d'aluminium dans le cermet. Ce matériau a été étudié par C. Honvault [42] et correspond donc à un cermet composé d'un alliage nickel-cuivre $\text{Ni}_{0,76}\text{Cu}_{0,24}$, d'une phase monoxyde $\text{Ni}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{O}$ et d'une phase ferrite de nickel contenant initialement 7% molaire d'aluminium $\text{Ni}_{0,86}\text{Fe}_{1,65}\text{Al}_{0,49}\text{O}_4$.

Après électrolyse de 6h dans le dégagement d'oxygène, l'étude de la microstructure a montré la présence de quatre zones dans le cermet (Figure 1-13) :

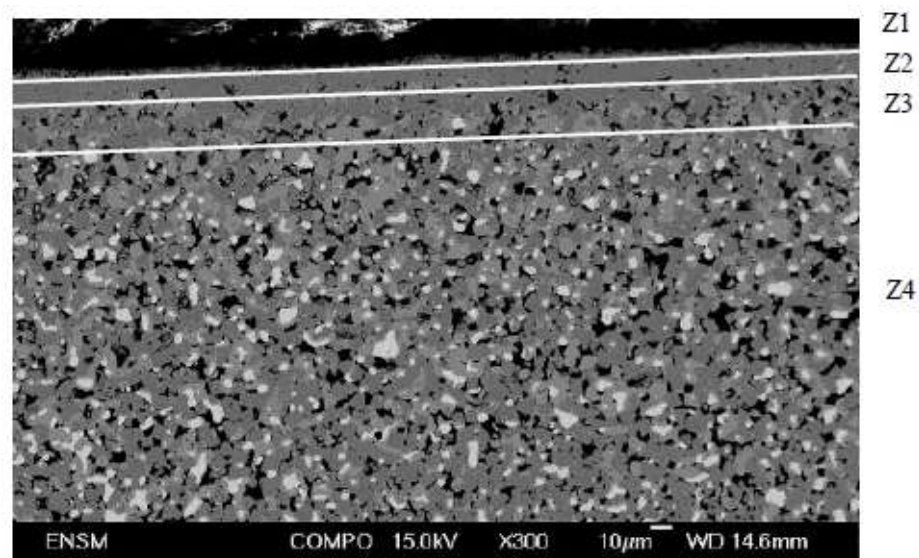
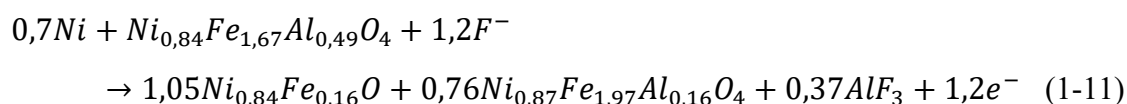


Figure 1-13 : Micrographie du cermet après 6h d'électrolyse dans un bain CR 2,2 avec 5%_{mass} d'alumine et 5%_{mass} de CaF_2 à 1000°C [42]

- Une zone peu dense de 5 μm en surface (Z1)
- Une couche dense essentiellement composée de spinelle de 15 μm (Z2)
- Une zone biphasée plus poreuse, avec deux phases oxydes (monoxyde et spinelle) dépourvue de métal, de 30 μm (Z3).
- Une zone corrodée triphasée, plus poreuse que le matériau à cœur (Z4)

Des manipulations effectuées avec de l'oxygène isotopique ^{18}O , introduit dans le bain sous forme de Mg^{18}O , confirment que l'élément oxygène du bain est transporté au sein du matériau et participe à l'oxydation de la phase métallique du cermet.

Les analyses ont également mis en évidence la présence de fluor au sein du matériau responsable de la formation d' AlF_3 (1-11) selon la réaction :



Ces travaux montrent que le fluor est le principal responsable de la dégradation du spinelle et par conséquent du cermet. Celui-ci est transporté par les joints de grain sur des distances plus importantes, plus en amont que le front de réaction avec O^{2-} : pour une électrolyse de 3h, le front d'oxydation est situé à 200 μm de l'interface cermet/électrolyte, tandis que le fluor est observé à plus de 2 mm de l'interface.

Les mécanismes de dégradation des deux cermets diffèrent principalement en un point : l'aluminium présent initialement dans le cermet est à l'origine d'une dégradation très importante du cermet au cours de l'électrolyse, du fait de sa réactivité avec les fluorures. Le transport du fluor étant plus rapide que celui de l'oxygène, une vitesse de dégradation plus importante a alors été constatée.

En parallèle aux travaux du LGC, d'autres études ont également été menées sur des cermets de compositions différentes. Lai *et al.* [43] ont tout d'abord étudié la dégradation d'un cermet composé d'une phase ferrite de nickel NiFe_2O_4 , d'une phase monoxyde NiO et d'une phase métallique contenant du nickel pur. Les électrolyses effectuées à $0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans un bain saturé en alumine à 960°C confirment une oxydation préférentielle de la phase métallique, se traduisant par la formation de porosité. Cette porosité permet à l'électrolyte de s'infiltrer et engendre la dissolution de la phase oxyde par réaction avec l'aluminium métallique. Tian *et al.* [44] ont complété les études de Lai *et al.* [43] en faisant varier la proportion de nickel métallique dans le cermet (de 0 à $20\%_{\text{mass}}$). Les résultats montrent que le cermet contenant $5\%_{\text{mass}}$ de nickel

métallique présente la meilleure résistance à la dégradation ainsi qu'une conductivité électrique satisfaisante.

Suite aux brevets déposés par Alcoa sur des cermets contenant une phase métallique uniquement constituée de cuivre [17], Liu *et al.* ont orienté leurs recherches vers un cermet comportant un alliage cuivre/nickel (90/10). Les études menées à 960°C et une polarisation à 1 A.cm⁻² dans un bain saturé en alumine montrent une oxydation préférentielle du cuivre de l'alliage, en opposition aux résultats obtenus par L. Cassayre. Les auteurs observent également la formation d'une couche dense composée de NiFe₂O₄ dont l'épaisseur augmente avec la durée d'électrolyse.

En comparant les microstructures obtenues après électrolyses des cermets composés de cuivre métallique et d'un alliage cuivre/nickel, He *et al.* [45] montrent, en accord avec Lai *et al.*, une oxydation préférentielle de la phase métallique et la création de porosité ouverte. Le fer contenu dans la phase spinelle NiFe₂O₄ est dissout préférentiellement et une couche dense composée de FeAl₂O₄ et NiAl₂O₄ est formée à l'interface anode/électrolyte. Cette couche, formée par réaction entre NiFe₂O₄ et l'alumine Al₂O₃ du bain, joue le rôle de couche protectrice, diminuant fortement la dégradation du cermet. Ces résultats divergent de ceux obtenus par L. Cassayre et C. Honvault, qui montrent que la formation d'aluminate du type FeAl₂O₄ ou NiAl₂O₄ accélère la dégradation du matériau, du fait de sa forte solubilité dans le bain. Les études menées par He *et al.* concluent que le cermet composé d'un alliage cuivre/nickel et des phases oxyde NiFe₂O₄ et NiO est le plus prometteur pour une utilisation en tant qu'anode inerte.

Afin de minimiser la vitesse de dégradation des cermets NiFe₂O₄ / NiO / Cu-Ni, les recherches se sont tournées vers des électrolytes à plus basse température, tel que Na₃AlF₆ – K₃AlF₆ – AlF₃ – Al₂O₃ étudié par Tian *et al.* à 900°C. Comme les résultats de He *et al.* et Liu *et al.*, une couche dense composée de FeAl₂O₄, NiAl₂O₄ et CuAl₂O₄ est formée, protégeant le cermet. Ce dernier montre une dégradation moins importante du fait de la diminution de température, mais reste cependant conséquente pour une application industrielle. De plus, la tension de vapeur élevée du fluorure de potassium diminue la stabilité des bains, rendant la maîtrise du procédé plus délicate sur le long terme.

IV. Conclusions

A l'heure actuelle, aucun matériau ne résiste suffisamment aux conditions extrêmes imposées par l'électrolyse. Trois types de matériaux ont été particulièrement étudiés, mais se dégradent très rapidement pour une utilisation en tant qu'anode inerte :

- Les alliages métalliques, qui possèdent une conductivité électrique satisfaisante, mais dont la formation de bulles d'oxygène à l'interface lors de la polarisation engendre la formation d'oxydes peu conducteurs, voire solubles. Des études sur la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du métal avant électrolyse ont été développées, mais n'ont à ce jour pas permis d'obtenir une couche protectrice dense, conductrice et adhérente.
- Les oxydes spinelles riches en nickel, bien que résistants à l'oxydation et aux hautes températures, ne sont quant à eux pas suffisamment conducteurs pour maintenir une polarisation à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$
- Les cermets qui, grâce au couplage des propriétés apportées par la phase oxyde et la phase métallique, semblent être les matériaux les plus prometteurs pour une utilisation industrielle.

Il a été montré dans ce chapitre que les cermets les plus étudiés sont essentiellement triphasés, composés d'une phase métallique à base de cuivre, nickel et fer, ainsi que de deux phases oxydes de type monoxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ et spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Cependant, lors de la polarisation anodique, ces différentes phases réagissent avec l'électrolyte et engendrent une dégradation importante du matériau :

- Les études menées par L. Cassayre ont montré que les espèces O(-II) présentes dans l'électrolyte sont transportées dans le composite et oxydent la phase métallique, formant des composés peu conducteurs du type $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$.
- Egalement, les études effectuées par C. Honvault sur un cermet contenant de l'aluminium dans la phase spinelle ($\text{Ni}_{0,84}\text{Fe}_{1,67}\text{Al}_{0,49}\text{O}_4$) ont mis en évidence le transport des ions F^- au sein du cermet, responsables d'une forte dégradation du composite.

Ces études ont révélé que sous polarisation, les cermets forment des phases solubles et/ou peu conductrices en réagissant avec l'électrolyte. A ce jour, aucun mécanisme de dégradation complet des cermets n'est proposé. Ces travaux de thèse consistent donc à identifier

et déterminer les étapes de dégradation chimique et électrochimique de deux matériaux composites cermets.

Le premier composite étudié est un metcer dénommé T601-C2. Ce matériau est un composite biphasé, composé à 48%_{vol} d'une phase spinelle Fe_3O_4 et 52%_{vol} d'alliage Cu/Ni/Fe percolants. Le deuxième matériau est un cermet triphasé, appelé C201-65, constitué de 82%_{vol} de phase oxyde (74%_{vol} de spinelle $\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ percolant et 7%_{vol} de monoxyde $\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}$) et de 18%_{vol} d'alliage Cu/Ni/Fe. Le matériau T601-C2, de par ses deux phases percolantes ainsi que sa proportion importante de phase métallique, est le matériau le plus conducteur.

La présence de ces multiples phases induisant un mécanisme de dégradation complexe, les comportements chimique et électrochimique des cermets sont étudiés séparément. Ainsi, dans un premier temps, une étude de stabilité chimique des cermets face à l'électrolyte a été menée. Des tests d'immersions ont été effectués sur des spinelles purs et les mécanismes de dégradation ont été ensuite transposés aux cermets. Puis, l'étude du comportement électrochimique des cermets sous polarisation a été effectuée grâce à des électrolyses à intensité imposée, jusqu'à la fin de vie de chaque matériau. Enfin, la dernière partie de ces travaux concerne la transposition des mécanismes de dégradation déterminés dans un milieu dit synthétique (électrolyte de haute pureté, sans aluminium métallique et sous atmosphère contrôlée) vers les conditions industrielles réelles. Des voies d'amélioration sur la durée de vie de l'anode, en particulier la formation d'une couche d'oxyde à la surface sont également détaillées.

Références

- [1] **R. Guillot**, *L'aluminium et ses alliages*, 1er Ed. Presse Universitaire de France, (1984).
- [2] <http://www.aluminium.fr/aluminium/production-bauxite-alumine-aluminium> (2015).
- [3] **M. Colombié**, *Matériaux industriels - Matériaux métalliques*, Dunod, Paris (2000).
- [4] **A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Stoen, A. Sterten, T. Store**, *Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis*, Metall. Mater. Trans. B, 27b, 739-744 (1996).
- [5] **X. Wang, R.D. Peterson, A.T. Tabereaux**, *A multiple regression equation for the electrical conductivity of cryolitic melts*, Light Metals, 247-255 (1993).
- [6] **J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, A. Sterten**, *Aluminium electrolysis, fundamentals of the Hall-Héroult process*, 3rd ed. Aluminium- Verlag, Dusseldorf (2001).
- [7] **A. Sterten**, *Structural entities in NaF – AlF₃ melts containing alumina*, Electrochim. Acta, 25, 1673-1677 (1980).
- [8] **Gilbert, E. Robert, E. Tixhon, J.E. Olsen, T. Ostvold**, *Acid-Base Properties of Cryolite Based Melts with CaF₂, MgF₂ and Al₂O₃ Additions*, Light Metals 181-194 (1995).
- [9] **K. Machado, D. Zanghi, V. Sarou-Kanian, S. Cadars, M. Burbano, M. Salanne, C. Bessada**, *Study of NaF–AlF₃ Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory, and NMR Measurements*, J. Phys. Chem. C, 121, 19, 10289–10297 (2017).
- [10] **SNC-Lavalin**, *Evaluation of Feasibility and Roadmap for Implementing Aluminum Production Technologies that Reduce/Eliminate Greenhouse Gas and Other Emissions*, Environment Canada, (2002).
- [11] **K.C. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, J. Thonstad**, *Aluminium electrolysis: the chemistry of the Hall-Heroult process*, Aluminium Verlag, Düsseldorf, (1977).
- [12] **L. Cassayre, T. Utigard, S. Bouvet**, *Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes*, J. Miner. Met. Mat. Soc. 54, 41-45 (2002).
- [13] **H. Kvande, W. Haupin**, *Inert anodes for Al smelters: Energy balances and environmental Impact*, JOM, 29-33 (2001).
- [14] **U.S. Department of Energy**, *Inert anode roadmap*, Report of The Aluminium Association Inc. (1998).
- [15] **A.I. Belyaev, Y.E. Studentsov**, *Electrolysis of alumina in fused cryolite with oxide anodes*, Legkie Metaly, 6, 3 17-24 (1937).

- [16] **M.L. Kronenberg**, *Gas depolarized graphite anodes for aluminum electrowinning*, J. Electrochem. Soc., 116, 8 1160-1164 (1969).
- [17] **J. D. Weyand, D.H. Deyoung, S.P. Ray, G.P. Tarcy, F.W. Baker**, *Inert anodes for aluminium smelting*, Aluminium Company of America (1986).
- [18] **G.P. Tarcy**, *Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-type electrolytes*, Light Metals, 309-320 (1986).
- [19] **V. Chapman**, *Nickel-iron-based metallic inert anodes for aluminium electrolysis*, thèse, University of New South Wales Sydney, Australia, (2012).
- [20] **M. Oudot**, *Mécanismes de formation, dégradation et régénération de couches d'oxydes à la surface d'électrodes métalliques sous polarisation en milieu cryolithique*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2014).
- [21] **T.R. Beck**, *A non-consumable metal anode for production of aluminum with low temperature fluoride melts*, Light metals, 355-359 (1995).
- [22] **D.H. De Young**, *Solubilities of oxides for inert anodes in cryolithe-based melts*, Light Metals, 299-307 (1986).
- [23] **L.Néel**, *Aimantation à saturation de certains ferrites*, C.R. Acad. Sciences, 190-192 (1950).
- [24] **A. Navrotsky, O.J. Kleppa**, *The thermodynamics of cation distribution in simple spinels*, J. Inorg. Nucl., 29, 2701-2714 (1967).
- [25] **E.J.M. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeijn**, *Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures – II. Electronic conductivity*, J. Chem. Phys., 15, 4, 181-187 (1947).
- [26] **R.R. Heikes, W.D. Johnston**, *Mechanism of conduction in Li-substituted transition metal oxides*, J. Chem. Phys., 26, 3, 582-587 (1957).
- [27] **S.E. Dorris, T.O. Mason**, *Electrical properties and cation valencies in Mn₃O₄*, J. Am. Ceram. Soc., 71, 5, 379-385 (1988).
- [28] **A.D. McLeod, J.S. Haggerty, D.R. Sadoway**, *Inert anode materials for hall cells*, Light Metals, 453-456 (1995).
- [29] **H. Zhang, V. De Nora, J.A. Sekhar**, *Materials used in the Hall-Héroult cell for aluminum production*, TMS, Warrendale, Pennsylvania (1994).
- [30] **M.C. Trinel-Dufour, G. Pouillard, P. Perrot**, *Le système Fer-Nickel-Oxygène à 1273 K*, J. Chem. Research (M), 2401-2423 (1979).

- [31] **P.J.L. Reijnen**, *Sintering behaviour and microstructures of aluminates and ferrites with spinel structure with regard to deviation from stoichiometry*, Science of ceramics, 4, 169-188 (1968).
- [32] **C.O. Augustin, L.K. Srinivasan, K.S. Srinivasan**, *Inert anodes for environmentally clean production of aluminium - Part I*, Bull. of Electrochem., 9, 502-503 (1993).
- [33] **L.G. Van Uitert**, *DC resistivity in the Nickel and Nickel Zinc ferrite system*, J. of Chem. Phys., 23, 10, 1883-1887 (1955).
- [34] **L.G. Van Uitert**, *High resistivity nickel ferrites – the effects of minor additions of manganese or cobalt*, J. of Chem. Phys., 24, 2, 306-310 (1956).
- [35] **T.E. Whall, N. Salerno, Y.G. Proykova, V.A.M. Brabers**, *The concentration dependences of the electrical conductivity and ordinary Hall coefficient of nickel ferrous ferrite*, Phil. Mag B, 33, 5, 67-74 (1985).
- [36] **B.A. Griffiths, D. Elwell, R. Parker**, *The thermoelectric power of the system $NiFe_2O_4$ - Fe_3O_4* , Phil. Mag 22, 163-174 (1970).
- [37] **O. Lorentsen**, *Behaviour of nickel, iron and copper by application of inert anodes in aluminium production*, thèse, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, (2000).
- [38] **R.A. Christini, R.K. Dawless, S.P. Ray, D.A. Weirauch**, *Advanced anodes and cathodes utilized in energy efficient aluminium production cells*, Alcoa Technical Center, Pennsylvania (2001).
- [39] **J. Li, Y.Q. Lai, K.C. Zhou, Z.Y. Li, Y.X. Liu**, *Preparation and preliminary testing of cermet inert anode for aluminium electrolysis*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 13, 3, 663-670 (2003).
- [40] **S. P. Ray, R. A. Rapp**, *Composition suitable for use as inert electrode having good electrical conductivity and mechanical properties*, US Patent 4454015, (1984).
- [41] **L. Cassayre**, *Mécanismes de dégradation électrochimique de matériaux d'anodes pour l'électrolyse de l'aluminium*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2005).
- [42] **C. Honvault**, *Etude de la dégradation de nouveaux matériaux pour l'industrie de l'aluminium*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2010).
- [43] **Y.Q. Lai, Z.L. Tian, J. Li, S.L. Ye, Y.X. Liu**, *Preliminary testing of $NiFe_2O_4$ - NiO - Ni cermet as inert anode in Na_3AlF_6 - AlF_3 melts*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16 654-658 (2006).

- [44] **Z.L. Tian, Y.Q. Lai, J. Li, Y.X. Liu**, *Effect of Ni content on corrosion behaviour of Ni/10NiO-90NiFe₂O₄) cermet inert anode*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18 361-365 (2008).
- [45] **H.B. He, Y. Wang, J.J. Long, Z.H. Chen**, *Corrosion of NiFe₂O₄-10NiO-based cermet inert anodes for aluminium electrolysis*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23 3816-3821 (2013).

Chapitre 2 :

Matériaux d'étude et dispositifs
expérimentaux

Ce chapitre s'articule autour de quatre parties. La première partie présente les matériaux composites étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse : un cermet, nommé en interne « C201-65 » et un metcer nommé « T601-C2 ».

La deuxième partie concerne la description du dispositif expérimental en sels fondus, la préparation des électrodes, la composition ainsi que la préparation des bains cryolithiques.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à la description des techniques électrochimiques et de caractérisations microstructurales utilisées lors de cette étude.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente le matériel employé pour la formation de couches d'oxyde à la surface des matériaux composites sous air.

I. Matériaux sélectionnés pour une utilisation en tant qu'anode inerte

Dans le cadre du projet, deux matériaux composites ont été étudiés : le cermet C201-65 et le metcer T601-C2, tous deux constitués des éléments fer, nickel, cuivre et oxygène. Ces matériaux, à matrice céramique, contiennent deux à trois phases : un monoxyde, un spinelle et un alliage. Suivant la proportion de chacune de ces phases, ils sont nommés cermet ou metcer. Ces matériaux sont fabriqués au sein de Aluval par frittage de poudre et traitement thermique [1].

1.1) Cermet (C201-65)

La figure 2-1 présente une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse par EDX (Spectroscopie dispersive en énergie) du cermet C201-65.

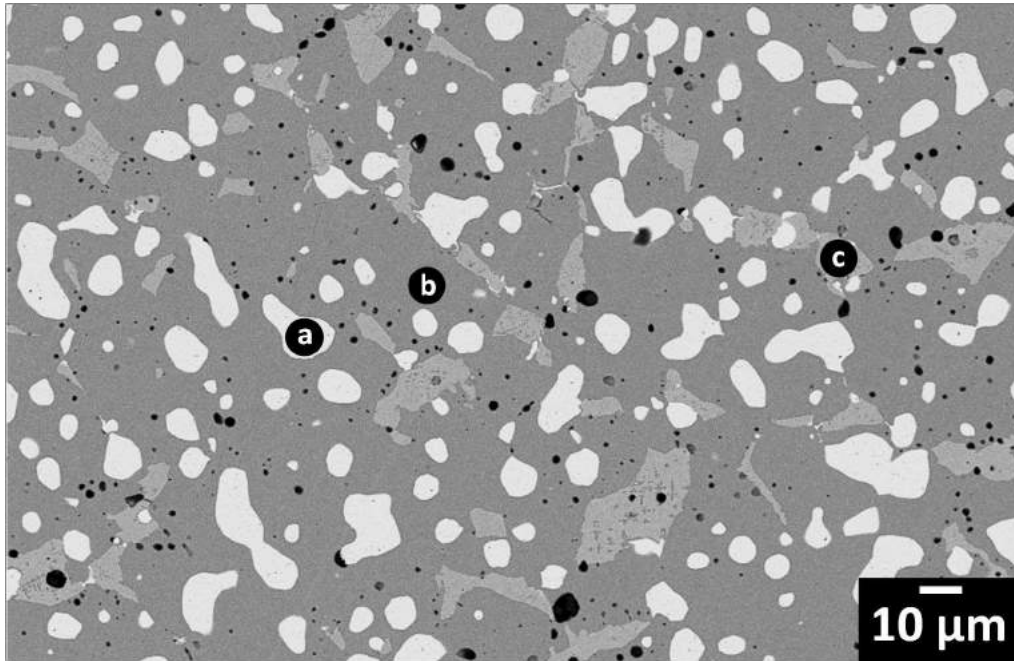


Figure 2-1 : Micrographie en électrons rétrodiffusés du cermet C201-65 : a) métal (blanc), b) spinelle (gris foncé), c) monoxyde (gris clair)

Le cermet C201-65 est un matériau triphasé, composé d'une phase spinelle, d'une phase monoxyde et d'une phase métallique. La phase spinelle, qui entoure les grains métalliques et les grains de monoxyde, est la phase percolante du matériau. La composition du C201-65 est la suivante :

- Phase métallique (17%_{vol} du matériau) : $\text{Cu}_{0,20}\text{Ni}_{0,76}\text{Fe}_{0,04}$
- Phase spinelle (74%_{vol}) : $\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$
- Phase monoxyde (7%_{vol}) : $\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}$
- Porosité : 2%_{vol}

1.2) Metcer (T601-C2)

L'image MEB du metcer T601-C2 est présentée en figure 2-2.

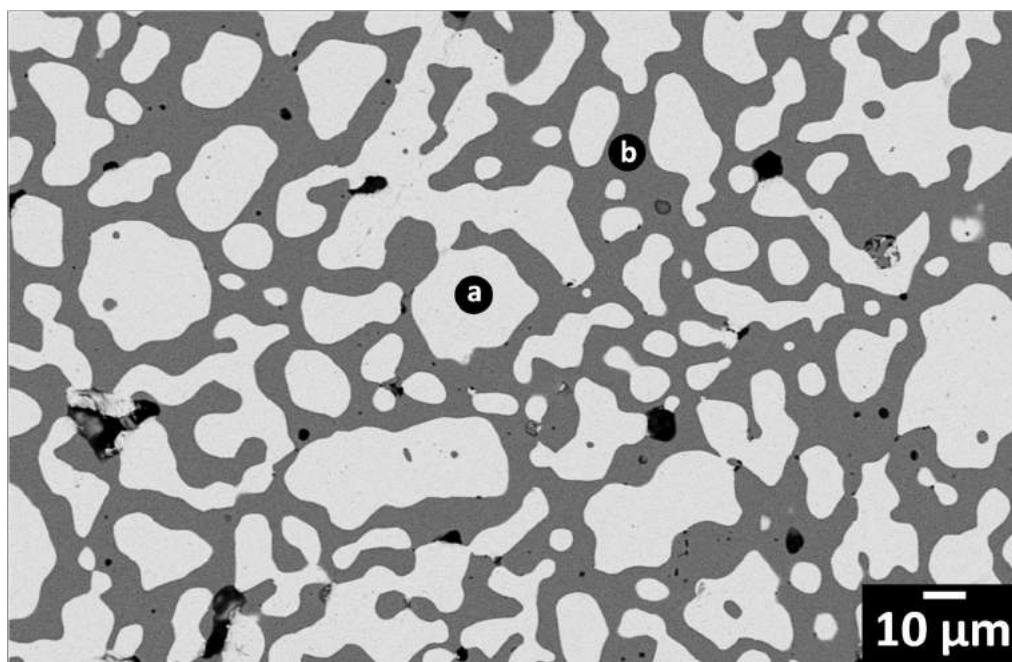


Figure 2-2 : Micrographie en électrons rétrodiffusés du metcer T601-C2 : a) métal, b) spinelle

Le metcer est un matériau biphasé, composé d'une phase métallique et d'une phase spinelle, toutes deux percolantes.

La composition du T601-C2 est la suivante :

- Phase métallique (48%_{vol}) : $\text{Cu}_{0,46}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,09}$
- Phase spinelle (44%_{vol}) : Fe_3O_4
- Porosité : 8%_{vol}

Le T601-C2 est donc plus conducteur que le C201-65, grâce à sa phase métallique présente en plus grande quantité et percolante, ainsi qu'une phase spinelle plus conductrice (*cf* chapitre 1).

II. Dispositifs expérimentaux

Le laboratoire de Génie Chimique de Toulouse est spécialisé dans l'étude de milieux fluorures fondus depuis une trentaine d'années [2-6] et a ainsi développé un montage adapté à cet environnement corrosif à hautes températures.

II.1) Four et cellule de travail

Le four puits (AET Technologies) est constitué d'un cylindre tubulaire à résistor de Kanthal de diamètre intérieur 16 cm et de hauteur 50 cm, entouré d'un matériau isolant. La température est contrôlée par un régulateur Eurotherm (West 2050) et la zone de chauffe assure une température maximale de 1200°C. Le régulateur est associé à un thermocouple platine/platine rhodié gainé dans un tube d'alumine placé à mi-hauteur du four contre la paroi externe de la cellule.

La cellule, décrite sur les figures 2-3 a) et b), est placée à l'intérieur du four. Elle est réalisée en acier réfractaire à base nickel (NS30) et ses dimensions sont : un diamètre intérieur de 8,2 cm et une hauteur de 40 cm.

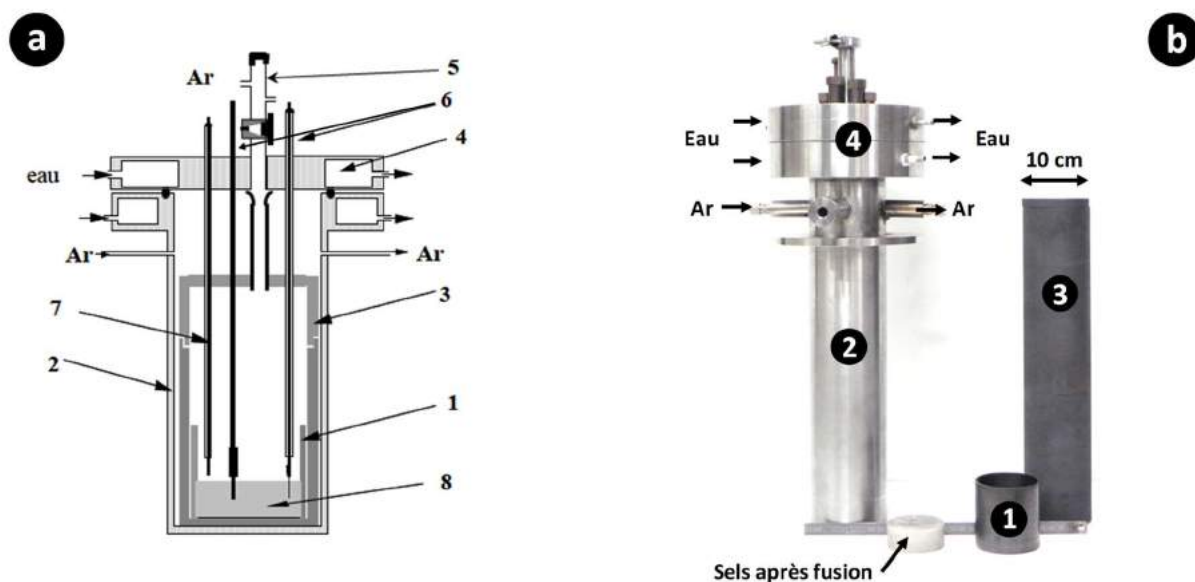


Figure 2-3 : Schéma a) et photographie b) de la cellule
1 : creuset en carbone vitreux ; 2 : corps de cellule en acier inoxydable ; 3 : rehausse en graphite et creuset de garde ; 4 : tête de cellule ; 5 : sas d'introduction ; 6 : amenées de courant ; 7 : thermocouple ; 8 : mélange de sels fondus

Ce cylindre (2), fermé à l'extrémité inférieure, est soudé au sommet à une bride en acier inoxydable refroidie par une circulation d'eau (4). Il est également équipé d'une entrée et d'une sortie d'argon.

La tête de cellule (4) constitue le couvercle du corps de la cellule, également en acier inoxydable. Elle comporte six passages étanches destinés à l'introduction des amenées de courant et répartis symétriquement autour d'un tube central de diamètre 16 mm permettant l'introduction de solutés ou d'électrodes de travail. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint torique logé dans une gorge entre les deux pièces métalliques. Le tout constitue un réacteur étanche, dans lequel la température et l'atmosphère sont contrôlées. A l'intérieur de la cellule, un creuset de garde, une rehausse et un couvercle en graphite (3) permettent le confinement d'une grande partie des vapeurs issues des sels fondus, protégeant ainsi l'acier composant la cellule. Un creuset en carbone vitreux (1) (Carbone Lorraine V25), placé dans le creuset de garde, est utilisé pour contenir le mélange de sels. La quantité de sels utilisée est d'environ 200 g, représentant une hauteur de bain de l'ordre de 3 cm dans le creuset. L'utilisation de carbone vitreux non poreux et non mouillant vis-à-vis des sels fondus permet de retirer facilement les sels refroidis après expérimentation.

Le circuit de gaz utilisé dans cette étude est présenté sur la figure 2-4.

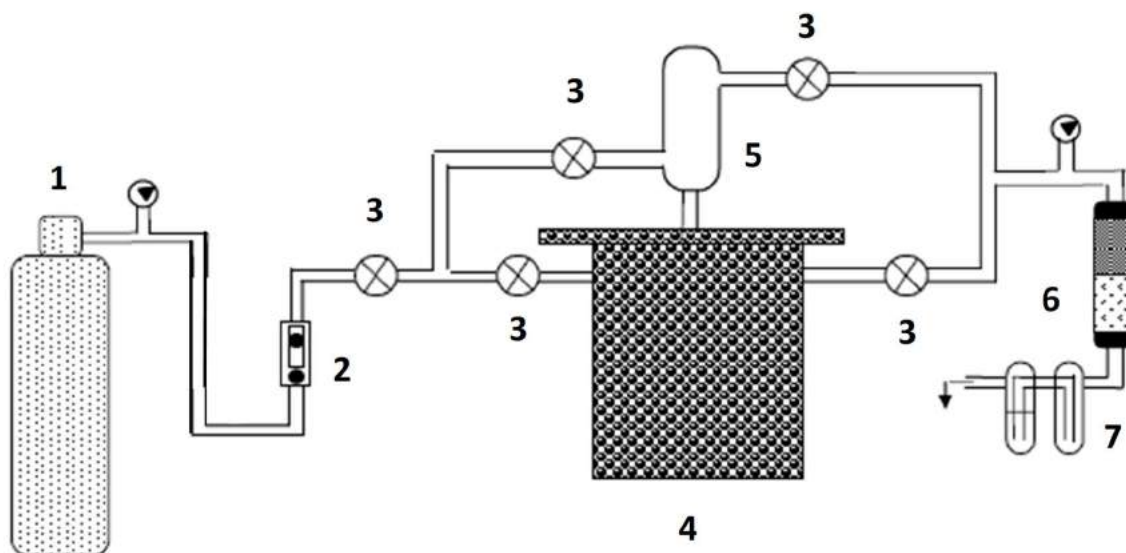


Figure 2-4 : Schéma du circuit de gaz

1 : bouteille d'argon ; 2 : débitmètre ; 3 : vannes ; 4 : cellule ; 5 : sas d'introduction ; 6 : cartouche contenant le silicagel et les zéolithes ; 7 : système anti-retour

En cours d'étude, la cellule est maintenue en légère surpression (+0,3 bar) sous atmosphère d'argon (qualité 4.5, Linde gas), de manière à éviter toute entrée d'oxygène (1-2). Les tubes sont constitués de nickel ou de Téflon. En sortie de cellule (3), une cartouche contenant du silicagel et des zéolithes (5) permet d'empêcher l'humidité susceptible de pénétrer dans la cellule à contre-courant des effluents (6).

Dans le cadre de ce travail, des électrolyses ont également été réalisées sous air afin de se rapprocher des conditions industrielles. Les éléments en carbone n'étant pas adaptés pour une étude sous air à haute température, ils ont été remplacés par des éléments en alumine. Pour réaliser les études électrochimiques, un montage à trois électrodes a été utilisé. La nature de chaque électrode est détaillée dans les paragraphes suivants.

II.2) Electrodes et système de référence

- Contre-électrode

Les figures 2-5 a) et b), obtenues grâce au logiciel Matlab, présentent la répartition des vecteurs courant (flèches) et des lignes équipotentielles lorsque la contre-électrode est insérée dans le système (a) et lorsque le creuset est utilisé comme contre-électrode (b).

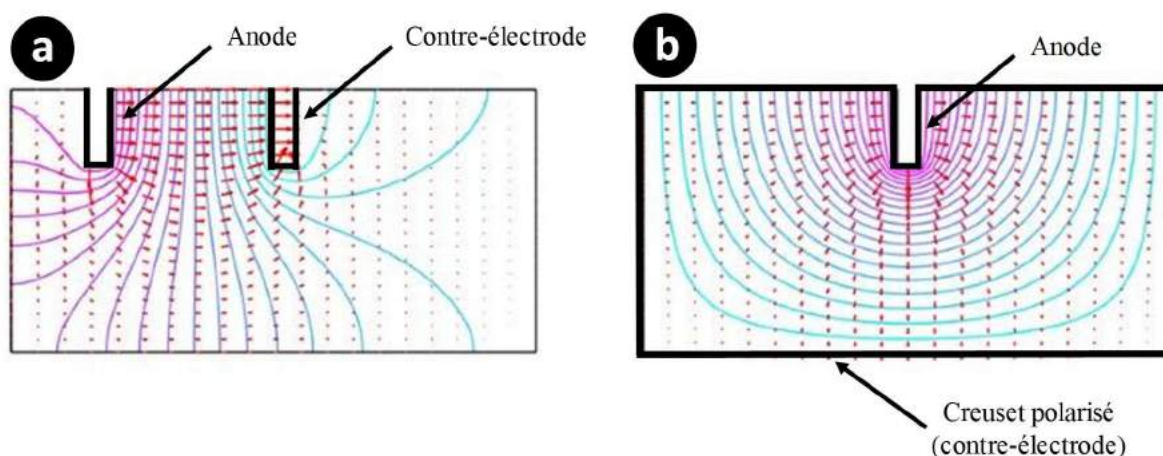


Figure 2-5 : Répartition des lignes de courant (Matlab) : a) contre-électrode insérée dans le système, b) creuset polarisé

Ces figures montrent que lorsque le creuset est polarisé, la répartition du courant autour de l'anode est uniforme et engendre donc une dégradation homogène, permettant ainsi son observation en coupe *ex situ*, contrairement à une contre-électrode insérée dans le milieu. De ce fait, dans cette étude, le creuset a été utilisé comme contre-électrode, ce qui permet également d'avoir une plus grande surface comparée à celle de l'électrode de travail.

- Electrode de quasi-référence

L'électrode de quasi-référence (Figure 2-6) est constituée d'un fil de molybdène de 0,5 mm de diamètre immergé dans le sel fondu, contenu dans un compartiment en nitrure de bore. Ce montage permet de maintenir la stabilité du potentiel de l'électrode de référence.

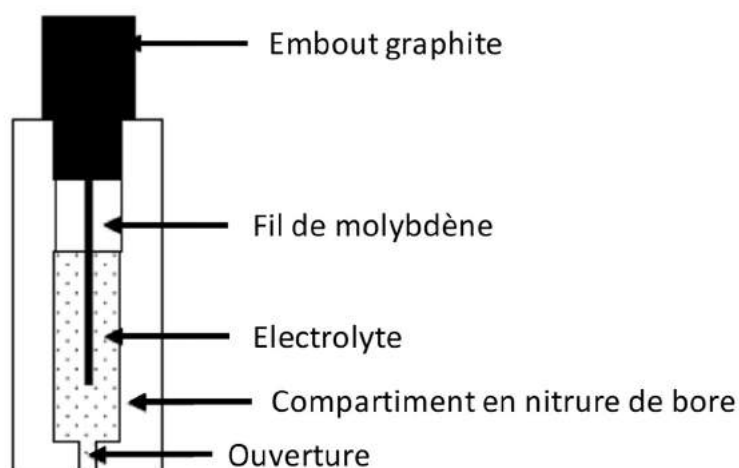


Figure 2-6 : Schéma de l'électrode de référence

L'électrolyte contenu dans le compartiment en nitrure de bore est en contact ionique avec l'électrolyte par une ouverture de 0,2 mm de diamètre et de 4 mm de long.

L'ensemble est fixé à l'amenée de courant au moyen d'un embout en graphite. Cette électrode est immergée dans l'électrolyte 24 h avant le début des tests électrochimiques afin d'assurer la stabilisation de son potentiel. Ainsi, son potentiel varie de moins de 50 mV après plusieurs électrolyses réalisées sur une semaine, dans un même électrolyte.

- Système de référence : l'aluminium

Comme toute grandeur exprimant le niveau d'énergie d'un système, le potentiel électrochimique est défini par rapport à un système redox de référence. Par convention, il a été

choisi dans ce travail de référencer les valeurs de potentiel par rapport au couple de l'aluminium AlF_3/Al .

La demi-réaction électrochimique du couple $AlF_3/Al_{(l)}$ s'écrit :



Le potentiel d'équilibre relatif à cette demi-réaction correspond au potentiel pris par un mélange cryolithique de composition donnée en équilibre thermodynamique avec l'aluminium liquide. Ce potentiel s'écrit :

$$E_{(AlF_3/Al)} = E_{(AlF_3/Al)}^0 + \frac{2,303RT}{3F} \log \left[\frac{a(AlF_3)}{a(Al)a^3(F^-)} \right] \quad (2-2)$$

où l'activité de l'aluminium liquide $a(Al)$ est égale à 1 (phase pure) et $E_{(AlF_3/Al)}^0$ est le potentiel standard de la demi-réaction (2-1).

Dans la suite de ce travail, le potentiel $E_{(AlF_3/Al)}$ relatif à l'équation (2-2) est défini comme le potentiel de référence du système. Il est à noter que, du fait des valeurs des activités de AlF_3 et F^- qui apparaissent dans cette équation, ce potentiel de référence dépend de la composition du bain.

La notation employée ici pour écrire les potentiels par rapport à cette référence est : V/réf.

- Electrode de travail

Les matériaux composites sont livrés par Aluval sous forme de barreaux d'environ 10 cm de long et de diamètre pouvant varier entre 20 mm et 25 mm selon les matériaux. Pour réaliser les électrodes, les barreaux sont découpés en parallélépipèdes de 3 mm de côté. L'utilisation d'électrodes réalisées à partir d'un même barreau permet de limiter les risques d'inhomogénéité de composition pouvant avoir lieu lors de l'élaboration.

Le système de fixation permettant de maintenir les barreaux est présenté sur les figures 2-7 a – c).



Figure 2-7 : Photographies du système d'attache des électrodes composites :
a) fil de 0,5 mm, b) fil de 1mm, c) « gaine » en feuille de cuivre

Les barreaux sont tout d'abord entourés d'un fil de cuivre de 0,5 mm de diamètre (a), puis un fil de cuivre de 1 mm est ajouté grâce à une boucle (b). Ceux-ci sont ensuite entourés d'une feuille de cuivre afin de protéger l'attache des vapeurs fluorées, jouant ainsi le rôle d'une « gaine » (c). Le tout est fixé à l'amenée de courant au moyen d'un embout en graphite. L'électrode n'est ainsi jamais en contact direct avec l'embout en graphite, évitant toute réaction entre les phases oxydes des matériaux étudiés et le graphite.

Le système final, facile à mettre en œuvre pour des parallélépipèdes de petite taille, permet alors de réaliser des expériences de plusieurs heures.

➤ Amenée de courant

La figure 2-8 présente le schéma de montage des amenées de courant et des électrodes. Les électrodes sont fixées à des amenées de courant, constituées d'une tige en inconel (3) (Inconel 600) de diamètre 4 mm, taraudée à une extrémité et placée à l'intérieur d'une gaine en alumine (2) (AL23, Umicore) de diamètre externe 8 mm servant d'isolant électrique. Le maintien et l'étanchéité entre la tige et la gaine sont assurés par un collage à l'Araldite (1). Le maintien et l'étanchéité entre la tige et la gaine sont assurés par un collage à l'Araldite (1).

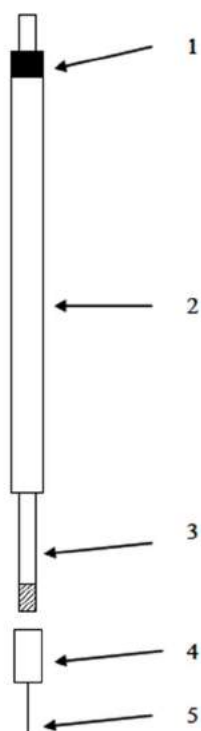


Figure 2-8 : Schéma de montage des amenées de courant et des électrodes
1 : colle Araldite ; 2 : tube d'alumine ; 3 : tige en Inconel 600 ; 4 : embout (graphite ou inconel) vissé sur la tige ; 5 : électrode

La connexion des anodes métalliques avec l'amenée de courant est réalisée grâce à un embout en Inconel (4) ou en graphite, vissé à l'extrémité de l'amenée de courant et le fil métallique (5) est alors coincé dans l'embout.

II.3) Composition et traitement des bains cryolithiques

Deux bains électrolytiques de pureté différente ont été utilisés au cours des différentes études. Le premier, appelé « électrolyte synthétique », est réalisé à partir de sels de haute pureté (99,99 %). Le second, de moindre pureté et appelé « électrolyte industriel », est quant à lui préparé à partir des sels utilisés pour le procédé industriel.

Pour les deux bains, le ratio cryolithique est de 2,2 contenant également du CaF_2 et saturé en alumine. Les proportions de chacun des constituants sont les suivantes :

- 76%_{mass} de cryolithe Na_3AlF_6
- 11%_{mass} de fluorure d'aluminium AlF_3
- 5%_{mass} de CaF_2
- 8%_{mass} d'alumine Al_2O_3

Les sels utilisés pour les bains industriels sont fournis par Aluval (Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2) ou issus de l'usine de Saint-Jean de Maurienne (Al_2O_3). La principale impureté est le soufre, présent entre 300 et 600 ppm.

Avant la fusion du mélange, les sels sont placés durant 24 h dans une étuve à 200°C, puis introduits dans la cellule sous balayage d'argon afin d'éliminer la présence d'eau résiduelle à l'intérieur de la cellule, pouvant entraîner la formation de gaz HF lors de la montée en température. La température est augmentée progressivement jusqu'à la température de fusion (960°C) par paliers de 200°C par jour.

III. Techniques d'analyses électrochimiques et micrographiques

III.1) Techniques électrochimiques

Les différentes techniques électrochimiques mises en œuvre sont présentées dans les paragraphes suivants.

Un potentiostat (Autolab PGSTAT302N) associé à un booster capable de délivrer des courants de 10 A a été utilisé. Le logiciel NOVA 2.1 permet d'assurer le pilotage du potentiostat.

III.1.1) Voltammétrie

La voltammétrie cyclique est la technique électrochimique systématiquement utilisée au cours de cette étude afin de contrôler la pureté du mélange électrolytique. Elle consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps, et à enregistrer l'évolution du courant correspondant [7]. Le voltammogramme qui en résulte permet de mettre en évidence les éventuelles réactions électrochimiques qui ont lieu dans la gamme de potentiel étudiée.

III.1.2) Electrolyse

Le fait de maintenir une électrode sous polarisation, à courant ou potentiel imposé pendant une durée plus ou moins longue, permet d'étudier la dégradation du matériau. Lorsque les durées de polarisation excèdent quelques secondes et qu'un régime quasi-stationnaire est atteint, l'opération est appelée macro-électrolyse.

L'électrolyse à courant imposé consiste à appliquer un courant constant, anodique dans le cas de ce travail, à travers la cellule en mesurant le potentiel de l'électrode en fonction du temps. Les différentes réactions ayant lieu durant la polarisation peuvent alors être mises en évidence par des variations de potentiel.

III.2) Préparation des échantillons

Afin de caractériser les matériaux, ceux-ci ont été au préalable enrobés puis polis.

Les échantillons sont placés dans un ressort de maintien et introduits dans des moules en Téflon, puis dans une enrobeuse à froid Polyvac (PRESI). L'enrobage est composé du mélange d'une résine liquide (méthyl méthacrylate MMA) et d'un catalyseur en poudre (dibenzyle peroxyde méthyl méthacrylate). L'utilisation de ce catalyseur permet d'obtenir une dispersion de carbone dans l'enrobé, apportant la conduction nécessaire pour effectuer des analyses par MEB. Une attente d'environ trente minutes sous air est nécessaire afin de permettre au mélange de polymériser et donc de durcir.

Le polissage des échantillons est ensuite réalisé à l'eau, avec dans un premier temps des disques en SiC (de 320 à 1200 grains/cm²) puis avec des tissus de polissage associés à des suspensions diamantées jusqu'à la granulométrie 1 µm, sur une polisseuse automatique Mecatech (PRESI). La durée de polissage est adaptée pour chaque granulométrie en fonction de l'état de surface de l'échantillon obtenu.

III.3) Techniques de caractérisation *ex situ*

Après électrolyses, les échantillons sont analysés en coupe, comme schématisé sur la figure 2-9.

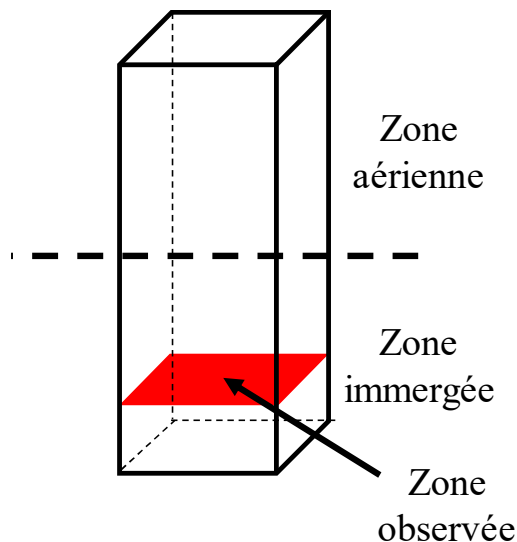


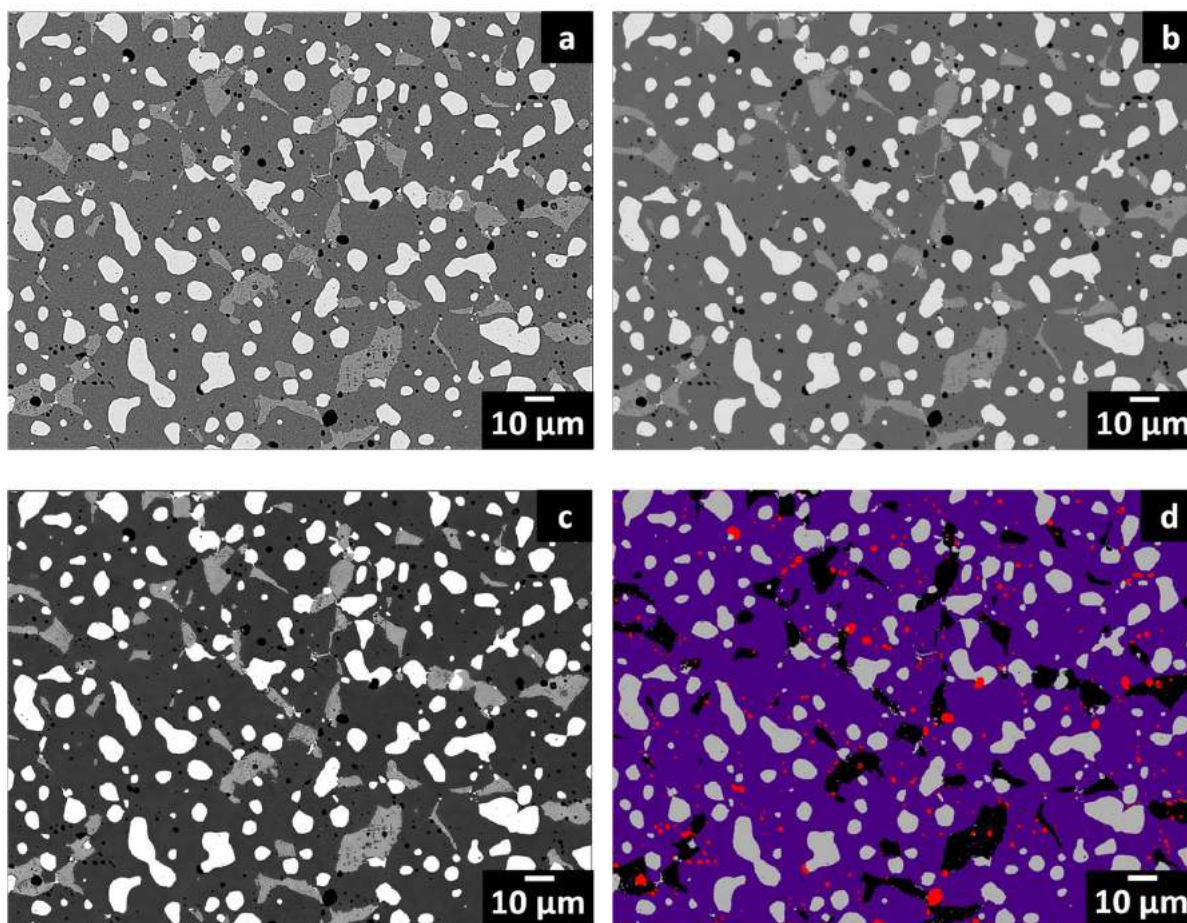
Figure 2-9 : schéma indiquant la zone analysée lors des caractérisations *ex situ*

III.3.1) Microscopie optique

La microscopie optique permet une observation directe et rapide des échantillons dans un domaine de grossissement allant de x20 à x1000 avec une résolution de l'ordre du micron. Le microscope utilisé est l'AXIO Image M.2m (ZEISS) équipé d'une caméra numérique et d'un système d'acquisition vidéo informatisé. Le porte-échantillon est motorisé selon le plan (x,y) et un facteur correctif est appliqué sur la hauteur z, afin de rectifier la planéité sur l'ensemble de l'échantillon. Un des avantages du microscope optique est qu'il permet de visualiser les électrodes sur la section entière, par reconstruction d'images. Une série de plusieurs images est réalisée sur l'ensemble de l'échantillon et sont ensuite assemblées, en corrigeant les défauts de planéité et l'alignement de chaque image entre elles. Grâce à cette reconstruction, des mesures de surface ou d'épaisseur de couches peuvent être réalisées et moyennées sur la totalité de l'échantillon.

Le microscope optique permet également d'effectuer de l'analyse d'image, en particulier du comptage de phases. Pour cela, une procédure d'automatisation a été réalisée spécifiquement pour les anodes cermet et permet de déterminer la proportion surfacique des phases au sein d'un même échantillon.

Au préalable, plusieurs étapes de traitement d'images sont nécessaires et sont présentées sur les figures 2-10 a – d).



**Figure 2-10 : Traitement d'images effectué avant le comptage de phases :
a) image brute – b) image lissée – c) image aux contrastes forcés – d) image avec les quatre phases indexées par couleur (rouge : porosité, violet : phase spinelle, noir : phase monoxyde, gris : métal)**

L'image brute (a) étant constituée de nombreux niveaux de gris différents, un premier réglage de la luminosité, du contraste et du gamma est effectué. Ensuite, l'image est lissée (b), en corrigeant le facteur de seuil et le facteur de contour de chacune des phases. Une fois que le nombre de niveaux de gris est considérablement réduit, les contrastes sont forcés au maximum (c), afin d'obtenir quatre niveaux de gris (un niveau de gris par phase). Enfin, une couleur est attribuée à chacune des phases (d) et le comptage de phases est réalisé en mesurant le nombre de pixels colorés en fonction du nombre total de pixels de la zone à analyser.

Tous ces préréglages ont été introduits dans le programme, afin que l'intégralité des étapes préliminaires au comptage de phases soient réalisées automatiquement et un tableau récapitulatif du pourcentage surfacique de chaque phase est généré (tableau 2-1) :

Image Name	Phase Name	AreaSum (Pixel²)	AreaPercent (%)	AreaFrame (Pixel²)
C201-65 brut	Métal	150 906	17,1	882 491
C201-65 brut	Spinnelle	649 690	74,1	882 491
C201-65 brut	Monoxyde	60 586	6,8	882 491
C201-65 brut	Porosité	17 719	2,0	882 491

Tableau 2-1 : proportions surfaciques des phases obtenues par analyse d'image

Le rapport du nombre de pixel d'une phase (AreaSum) sur le nombre de pixel total de l'image (AreaFrame) permet d'obtenir la proportion surfacique de chaque phase sur l'image (AreaPercent). Cette approche a pour avantage de quantifier les phases formées ou disparues au sein des matériaux au cours des électrolyses.

III.3.2) Microscopie électronique à balayage et spectrométrie dispersive en énergie

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface de l'échantillon à caractériser avec un faisceau d'électrons. L'analyse des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image haute résolution du contraste atomique de l'échantillon, c'est-à-dire de sa composition. Les électrons rétrodiffusés ont une énergie relativement élevée et peuvent être émis depuis une profondeur allant jusqu'à 5 μm . La résolution atteinte est de l'ordre du micromètre [8].

Un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) JEOL JSM 7100F TTLS couplé à un Spectromètre à Dispersion d'Énergie EDX Oxford a été utilisé. Contrairement au MEB classique qui possède une source d'électrons thermoionique, le MEB-FEG a une source d'électrons à émission qui produit les électrons lorsqu'un champ électrique est appliqué. Le principal avantage des canons à émission de champ est une brillance théorique

qui peut être cent fois plus importante que celle des cathodes classiques. Le courant disponible est également plus élevé.

Un second microscope de paillasse PhenomWorld XL a été employé, couplé à un EDX, détectant également les éléments légers tels que l'oxygène ou le fluor. En couplant les observations faites au MEB-FEG et au MEB, il est possible de différencier les phases contenant de l'oxygène et de déterminer s'il s'agit d'un monoxyde MO, d'une phase spinelle M_3O_4 ou d'une phase corindon M_2O_3 .

IV. Formation de couches d'oxyde à la surface des matériaux

Afin de préparer *ex situ* des couches d'oxydes à la surface des matériaux, des tests d'oxydation sous air ont été réalisés.

Les tests d'oxydation sous air ont été effectués sur les deux matériaux C201-65 et T601-C2 dans un four à moufle CARBOLITE CSF1100 avec le cycle thermique suivant (figure 2-11) :

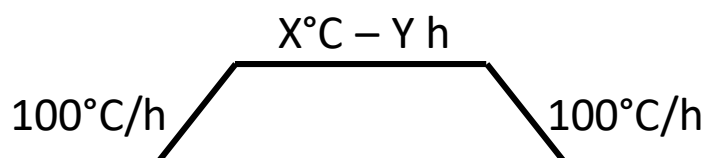


Figure 2-11 : Cycle thermique adopté lors des préoxydations des électrodes sous air

Les matériaux découpés en parallélépipèdes sont fixés verticalement sur des supports en mullite, eux-mêmes placés dans le four à moufle.

Différents paramètres temps (Y) / température (X) de palier ont été testés autour des conditions opératoires actuellement employées en industrie (930°C / 9h) [9-10] et sont résumés dans le tableau 2-2.

Durée \ Température	830°C	880°C	930°C	980°C	1030°C	1080°C
30min	✓	✓				
1h	✓	✓				
2h	✓	✓				
3h	✓	✓	✓	✓	✓	✓
6h	✓	✓	✓		✓	
9h	✓	✓	✓	✓		
12h			✓			
15h	✓	✓				
21h		✓				

Tableau 2-2 : paramètres temps/température adoptés lors des préoxydations des électrodes sous air

Références

- [1] **C. Barthelemy, S. Bouvet, G. Armand, V. Laurent, A. Marmottant**, *Matériau d'électrode et son utilisation pour la fabrication d'anode inerte*, FRPatent1401435 ; 3022917, (2014).
- [2] **P. Taxil**, *Dépôts électrolytiques de tantale et de niobium en milieu de sels fondus - Obtention d'alliages de surface : analyse des procédés et des possibilités d'application en électrochimie*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1986).
- [3] **P. Chamelot**, *Dépôt électrolytique de niobium en sels fondus : électrocristallisation, contrôle et conduite du procédé par les techniques électrochimiques impulsionnelles*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1994).
- [4] **L. Massot**, *Elaboration de carbure de tantale par voie électrolytique en milieu fluorures alcalins fondus*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2002).
- [5] **L. Cassayre**, *Mécanismes de dégradation électrochimique de matériaux d'anodes pour l'électrolyse de l'aluminium*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2005).
- [6] **M. Gibilaro**, *Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus ; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2008).
- [7] **A. Bard, L. Faulkner**, *Electrochemical methods: principles and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [8] **J. Ruste**, *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*, Techniques de l'ingénieur - Techniques d'analyse par imagerie, référence P865 (2013).
- [9] **J. Duruz, N. Vittorio De**, *Multi-layer non-carbon metal-based anodes for aluminium production cells*, WO 2000006800 patent, (2000).
- [10] **T. Nguyen, N. Vittorio De**, *Surface oxidised nickel-iron metal anodes for aluminium production*, WO2003078695 patent, (2003).

Chapitre 3 :

Formation d'aluminate de type $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ par immersion en milieu de sels fondus

La présence de plusieurs phases dans les cermets induit un mécanisme de dégradation complexe. La composition initiale de chaque phase (alliage, spinelle et monoxyde) ainsi que leurs proportions sont des paramètres clés influençant le comportement en dégradation du composite. Comme décrit dans le chapitre 1, les travaux antérieurs mettent en évidence la formation d'un aluminate $Ni_xFe_{3-x-y}Al_yO_4$, produit d'une réaction entre le spinelle et l'aluminium de l'électrolyte. Cependant, aucun processus réactionnel n'est proposé à ce jour.

L'objectif de ce chapitre est de simplifier le système et d'étudier le comportement des phases spinelles pures dont la composition est identique ou proche de celles des deux composites. De ce fait, les comportements de la magnétite pure Fe_3O_4 , présente à 45%_{vol} dans le metcer T601-C2 ainsi que $NiFe_2O_4$ pur, dont la composition est proche de $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$ présent à 65%_{vol} dans le cermet C201-65 ont été étudiés. En effet, comme il n'a pas été possible d'obtenir une phase spinelle pure de composition $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$, la phase $NiFe_2O_4$ a été choisie pour l'étude. L'étude a ensuite été transposée aux deux matériaux multiphasés.

Dans un premier temps, la synthèse et la mise en forme des pastilles de Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$ pure sont développées.

Dans un second temps, la stabilité du spinelle pur Fe_3O_4 et du metcer T601-C2 hors polarisation est étudiée grâce à des tests d'immersion dans deux électrolytes à 960°C :

- $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$, où la formation d'un aluminate soluble a été constatée
- $LiF - CaF_2 - AlF_3$ afin de déterminer la composition finale de l'aluminate formé. Cet électrolyte, qui a l'avantage de ne dissoudre que très peu d'oxyde, possède une fluoroacidité similaire à la cryolithe et permet de travailler à 960°C [1].

Une étude cinétique a été menée afin de déterminer la vitesse de formation de l'aluminate dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$ ainsi que sa vitesse de dissolution dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$.

La même étude a également été effectuée sur le spinelle pur $NiFe_2O_4$ et sur le cermet C201-65 et constitue la dernière partie de ce chapitre.

I. Synthèse et mise en forme des spinelles Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$

Les céramiques Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$ ont été élaborées à partir de poudres d'hématite α - Fe_2O_3 (Alfa Aesar, 99,5%) et de ferrite de nickel (Orrion Chemicals Metalchem, 99,9%) respectivement. Afin de faciliter la mise en forme et le frittage, le grossissement des grains de chaque poudre, appelé chamottage, est effectué dans un four sous air à $800^\circ C$ pendant 1h.

Les poudres d'oxydes sont ensuite associées à un liant, une solution à 4% d'alcool polyvinylique (APV) qui favorise une répartition homogène de la poudre lors du compactage et permet d'assurer la cohérence de la pastille. Ce mélange est placé dans une étuve à $80^\circ C$ pendant quelques heures afin d'éliminer l'eau et la poudre contient alors entre 3 et 3,5% d'extrait sec d'APV. La poudre « liantée » est ensuite compactée sous forme de pastilles de diamètre 20 mm sous une pression uniaxiale de 200 MPa.

Avant de procéder au frittage, il est nécessaire d'éliminer sous air le liant contenu dans la pastille. En effet, si le déliantage a lieu sous atmosphère inerte, les gaz dégagés peuvent induire une réduction locale de l'oxyde et rendre la céramique hétérogène (formation de phase monoxyde de type $Ni_{1-x}Fe_xO$). De ce fait, un traitement préalable de déliantage sous flux d'air est réalisé à $600^\circ C$ pendant 5h. Afin de permettre la densification des céramiques et procéder à des caractérisations cristallographiques, les cycles thermiques de frittage retenus sont les suivants :

- Fe_3O_4 : réduction à $1150^\circ C$ pendant 2h (vitesse de montée $100^\circ C/h$) et frittage à $1350^\circ C$ pendant 10h sous atmosphère argon.
- $NiFe_2O_4$: frittage à $1350^\circ C$ pendant 5h sous air [2]. Afin de prévenir la formation de phase monoxyde, les pastilles de $NiFe_2O_4$ sont ensuite traitées à $1150^\circ C$ pendant 10h sous atmosphère d'argon.

La vitesse de refroidissement appliquée pour les deux oxydes est de $120^\circ C/h$.

La figure 3-1 représente les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les deux pastilles Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$ après traitements thermiques.

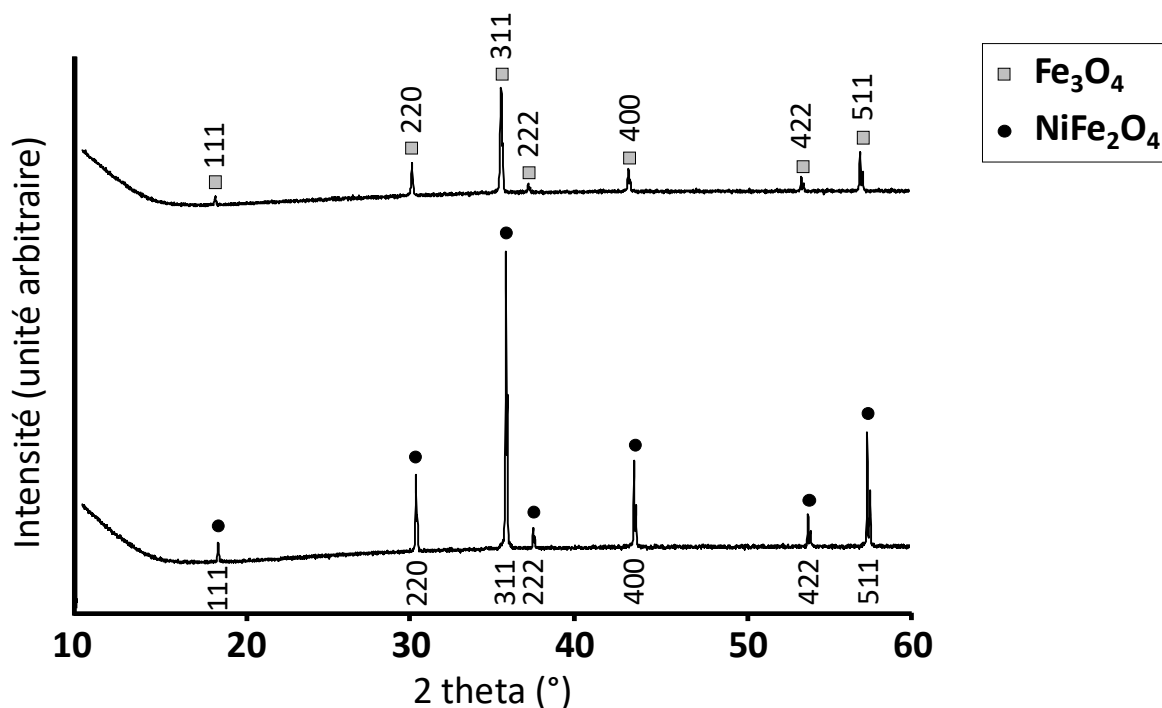


Figure 3-1 : Diffractogrammes de rayons X des pastilles de Fe_3O_4 (JCPDS 01-075-1372) et $NiFe_2O_4$ (JCPDS 00-054-0964). Les pics de Bragg ainsi que les indices de Miller correspondants sont indiqués pour les deux structures cubiques appartenant au groupe d'espace $Fd-3m$

Seuls les pics caractéristiques des phases spinelles cubiques Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$ sont observés, montrant qu'aucune phase parallèle n'a été formée au cours des différents traitements thermiques. Le paramètre de maille de chaque spinelle est déterminé grâce aux distances interréticulaires obtenues sur les diffractogrammes :

- Pour Fe_3O_4 , le paramètre de maille est $a = 8,40910 \text{ \AA}$, conformément à la littérature ($a = 8,39580 \text{ \AA}$ [3])
- Pour $NiFe_2O_4$, le paramètre de maille déterminé est $a = 8,33467 \text{ \AA}$, également en accord avec les données théoriques ($a = 8,33673 \text{ \AA}$ [4]).

II. Comportement hors polarisation du metcer T601-C2 en milieu de sels fondus

La phase spinelle du T601-C2 étant composée de Fe_3O_4 , une étude préliminaire sur Fe_3O_4 pur est effectuée.

II.1) Immersions dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$

Afin d'étudier le comportement de Fe_3O_4 seul dans le mélange cryolithique, celui-ci est immergé pendant 4h sans polarisation à $960^\circ C$. La figure 3-2 représente la micrographie de la pastille obtenue par MEB après immersion.

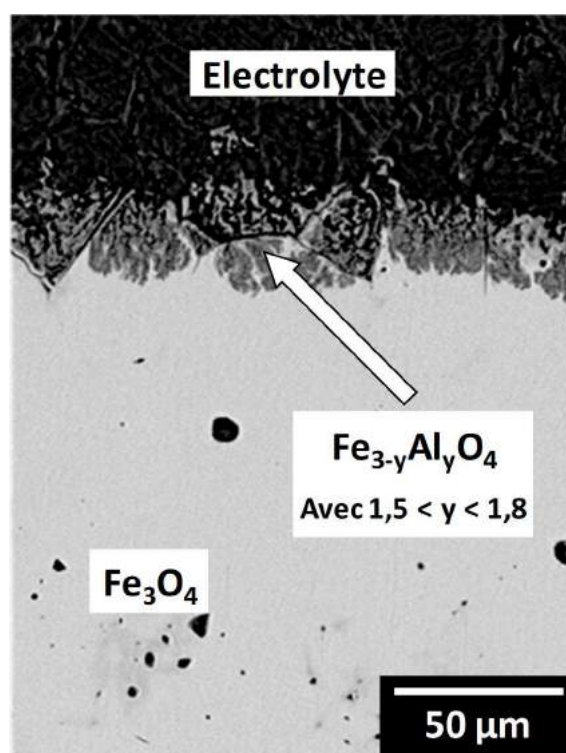
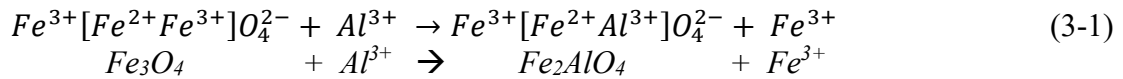


Figure 3-2 : Micrographie MEB de la pastille de Fe_3O_4 après immersion dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ pendant 4h à $960^\circ C$

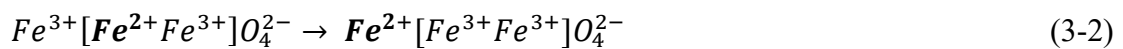
A l'interface oxyde/électrolyte, une couche d'environ $20 \mu m$ d'épaisseur est formée et l'analyse par EDX montre la formation d'un aluminat $Fe_{3-y}Al_yO_4$ avec une teneur en Al^{3+}

comprise entre $y = 1,5$ et $y = 1,8$. Le spinelle pur Fe_3O_4 est observé dans le reste du matériau. La formation d'aluminates de différentes compositions à haute température peut s'expliquer par la structure cristallographique du spinelle, décrite au chapitre 1.

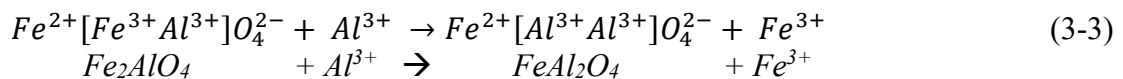
Dans le réseau cubique à faces centrées du spinelle, coexistent des sites tétraédriques et octaédriques, engendrant une distribution cationique variable, décrite par le degré d'inversion λ . A haute température, un phénomène de substitution au sein du spinelle normal ($\lambda = 1$) $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ peut se produire entre les ions Fe^{3+} de l'oxyde et Al^{3+} de l'électrolyte. En effet, Navrotsky *et al.* [5] ont montré que les ions Fe^{3+} et Al^{3+} respectent les conditions d'une substitution : valence identique (+3), rayon ionique similaire (56 pm pour Fe^{3+} et 57 pm pour Al^{3+} [6]) et stabilité thermodynamique dans un même site cristallographique. La réaction correspondant à ce phénomène est proposée ci-après (3-1) :



Le composé Fe_2AlO_4 n'étant pas détecté par l'analyse EDX, cette seule explication ne suffit pas à justifier une quantité d'ion Al^{3+} supérieure à $y = 1$. Les travaux menés par Gillot *et al.* [7] sur la substitution par l'aluminium dans Fe_3O_4 montrent qu'un aluminat avec une composition $FeAl_2O_4$ ($y = 2$) peut être obtenu. En effet, à haute température, un changement du degré d'inversion λ est possible, permettant le passage d'un spinelle normal ($\lambda = 1$) à un spinelle inverse ($\lambda = 0$). De plus, comme démontré par Navrotsky *et al.* [5], l'ion Fe^{3+} est à la fois thermodynamiquement stable dans les sites tétraédriques et octaédriques, permettant l'inversion de sites entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} du spinelle selon la réaction (3-2) :

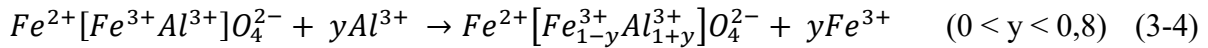


Ce changement de degré d'inversion permet au Fe^{3+} du produit de la réaction (3-2) d'être substitué en totalité dans la structure de Fe_3O_4 pour former l'aluminat $FeAl_2O_4$ (3-3) :



Cependant, la teneur détectée en Al^{3+} est comprise entre 1,5 et 1,8 ($FeAl_2O_4$ n'est jamais détecté) ; ce qui montre que les réactions (3-2) et/ou (3-3) ne sont pas totales.

La réaction correspondant aux observations devient alors (3-4) :



Des mesures dimensionnelles de la pastille ont été effectuées avant et après immersion par microscopie optique. Une diminution de la taille de l'échantillon est constatée, signifiant qu'une partie de Fe_3O_4 initial est dissoute après 4h d'immersion. Le fait que $FeAl_2O_4$ ne soit jamais détecté montre que la substitution de l'ion Fe^{3+} par Al^{3+} provenant du bain s'effectue progressivement jusqu'à atteindre une valeur $y > 1,8$, valeur pour laquelle l'aluminate formé se solubilise dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$.

Afin de vérifier si le contact entre la phase Fe_3O_4 et la phase métallique, toutes deux percolantes dans le T601-C2 influence la substitution Fe^{3+}/Al^{3+} , la même méthodologie a été transposée au metcer.

Une première immersion de 4h du metcer T601-C2 dans les mêmes conditions expérimentales a été effectuée et la micrographie en coupe obtenue est présentée sur la figure 3-3.

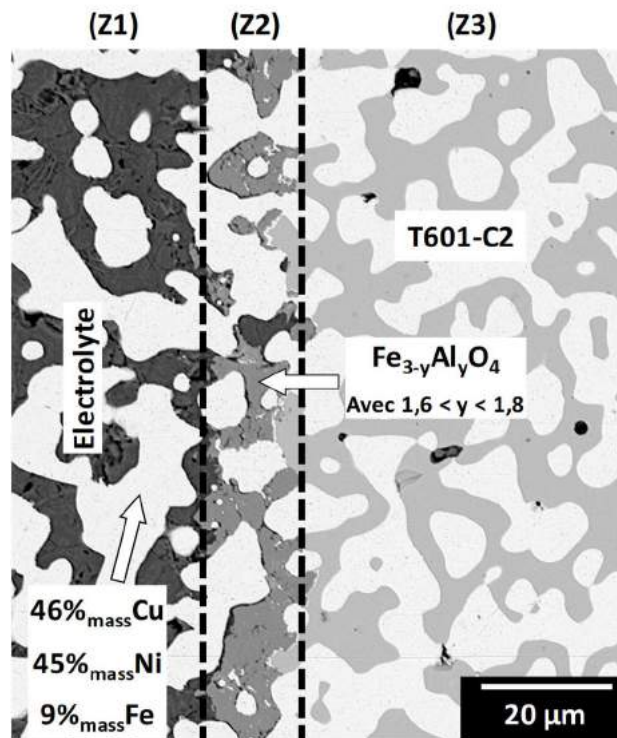


Figure 3-3 : Micrographie MEB du barreau de T601-C2 en coupe après immersion dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ pendant 4h à $960^\circ C$

Trois zones distinctes sont clairement visibles :

- La zone (Z1) est constituée uniquement d'électrolyte et de métal à la même composition qu'au cœur du matériau.
- La deuxième zone (Z2) est composée d'une couche d'environ 10 μm d'épaisseur. Cette couche comporte une phase métallique de composition inchangée et une deuxième phase correspondant à un aluminat $Fe_{3-y}Al_yO_4$, avec une teneur en Al^{3+} comprise entre 1,6 et 1,8.
- La troisième zone (Z3) est constituée des phases initiales du metcer.

Dans ces trois zones, la proportion volumique de phase métallique, obtenue par analyse d'image (microscopie optique), est identique à l'initiale, prouvant que ce dernier ne réagit pas avec l'électrolyte lors de l'immersion.

Comme pour Fe_3O_4 pur, la phase spinelle est dissoute par formation d'un aluminat soluble, la teneur maximum en aluminium de l'aluminat détectée étant comprise entre 1,6 et 1,8.

II.2) Immersions dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$

Afin de vérifier si la composition $FeAl_2O_4$ peut être atteinte (équations 3-2, 3-3 et 3-4), soit une substitution totale de Fe^{3+} ($y = 2$), des tests d'immersions de Fe_3O_4 ont été effectués dans un autre électrolyte : $LiF - CaF_2$. Ce mélange possède une fluoroacidité similaire à celle de $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$, permet également de travailler à la même température 960°C ($T_{\text{fusion}} = 740^\circ\text{C}$) [1] mais présente la caractéristique de ne pas dissoudre les oxydes à base de fer ou d'aluminium [8].

Cette propriété a tout d'abord été vérifiée en réalisant une immersion d'une durée de 14h dans l'électrolyte LiF – CaF₂ à 960°C. La micrographie obtenue est présentée en figure 3-4.

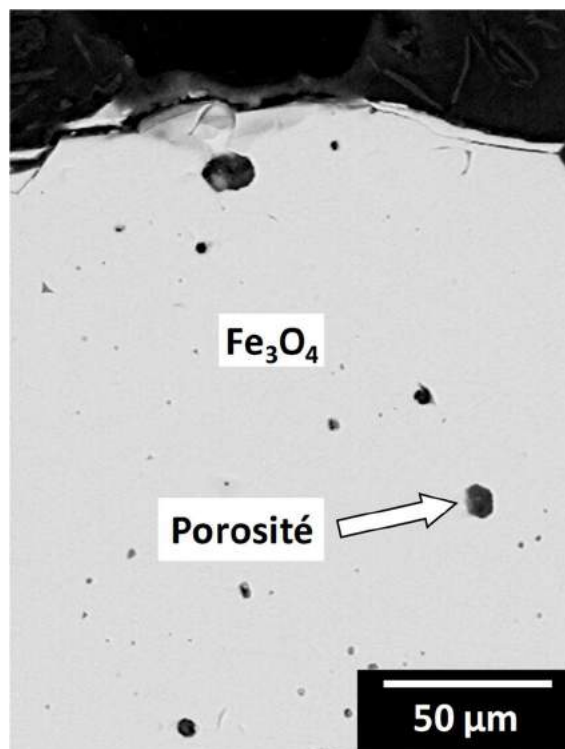


Figure 3-4 : Micrographie MEB de la pastille de Fe₃O₄ après immersion dans l'électrolyte LiF – CaF₂ pendant 14h à 960°C

La dimension initiale de la pastille n'a pas été modifiée et aucune nouvelle phase ne s'est formée, montrant que LiF – CaF₂ n'a aucun effet sur le matériau Fe₃O₄.

Une source d'ions Al³⁺ sous forme d'AlF₃ est ensuite ajoutée comme soluté dans l'électrolyte. La teneur en AlF₃ choisie nécessite d'être en excès d'ions Al³⁺ dans le bain afin de permettre une substitution totale ($y = 2$). Pour une pastille de Fe₃O₄ de 20 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur densifiée à 100%, la quantité d'ions Fe³⁺ est de 0,0423 mol ; 0,06 mol d'AlF₃ (2,5%_{mass}) ont donc été ajoutés au sein de l'électrolyte, représentant une quantité de matière environ 1,5 fois supérieure à celle de Fe³⁺.

La figure 3-5 présente la micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'une pastille de Fe_3O_4 immergée pendant 14h dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) à 960°C.

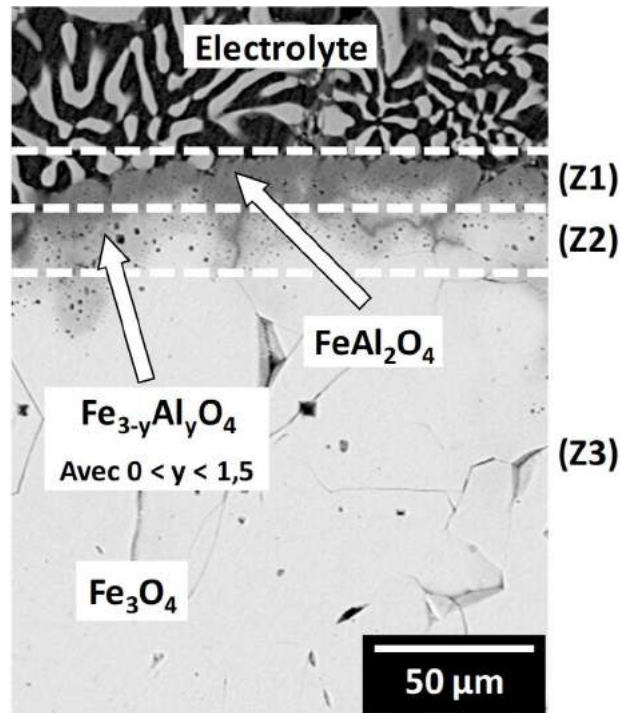


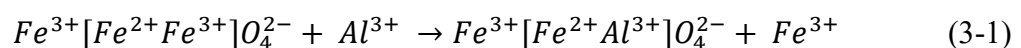
Figure 3-5 : Micrographie MEB de la pastille de Fe_3O_4 après immersion dans l'électrolyte $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) pendant 14h à 960°C

Une couche dense et homogène de $FeAl_2O_4$ (Z1) d'épaisseur 15 μm est observée à l'interface oxyde/bain. Dans la deuxième zone (Z2), une deuxième phase est détectée, correspondant à l'aluminate $Fe_{1,50}Al_{1,50}O_4$. Fe_3O_4 est observé à partir de 55 μm de profondeur dans le matériau (Z3).

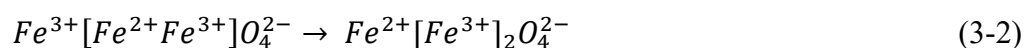
L'observation de ces deux nouvelles phases confirme l'enrichissement progressif de la phase spinelle en Al^{3+} jusqu'à une teneur de $y = 2$, soit $FeAl_2O_4$. Les mêmes phénomènes de substitution et d'inversion de sites sont constatés dans les deux bains à 960°C.

Le mécanisme global de formation de $FeAl_2O_4$ est résumé ci-après :

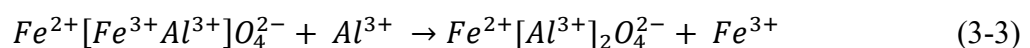
- Substitution Fe^{3+}/Al^{3+} :



- Inversion de sites Fe^{2+}/Fe^{3+} :



- Substitution Fe^{3+}/Al^{3+} :



Une expérience d'immersion similaire à Fe_3O_4 a été effectuée avec le metcer T601-C2 pendant 14h dans l'électrolyte $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) à 960°C. L'analyse MEB en coupe couplée à une analyse par EDX est présentée sur la figure 3-6.

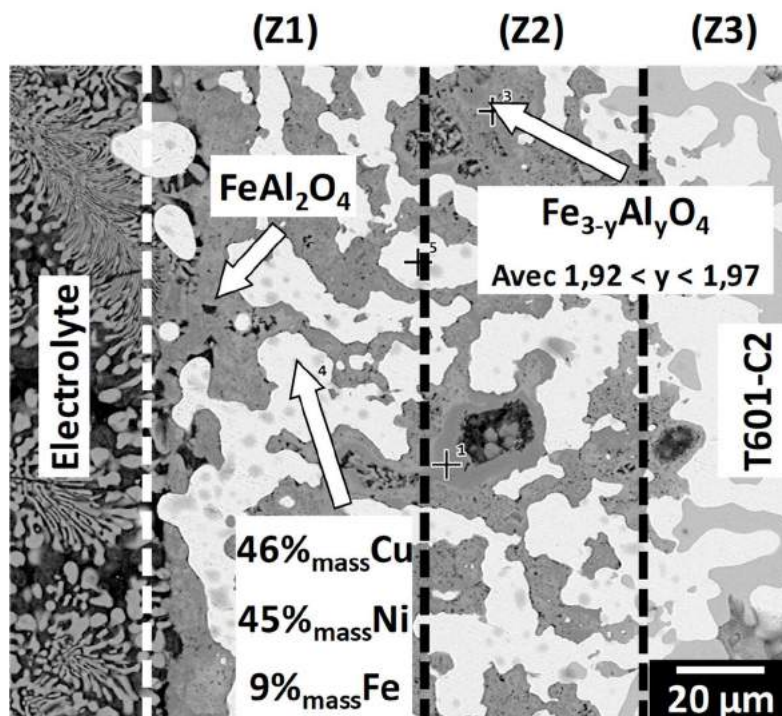


Figure 3-6 : Micrographie MEB du barreau de T601-C2 en coupe après immersion dans l'électrolyte $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) pendant 14h à 960°C

La micrographie montre que le metcer est dégradé jusqu'à une profondeur d'environ 90 μm et que la zone modifiée est divisée en trois parties, comme pour Fe_3O_4 seul (figure 3-5) :

- La première zone (Z1), à 45 μm environ de l'interface électrolyte/metcer, est composée de l'aluminat $FeAl_2O_4$
- La seconde zone (Z2), de 45 μm à 90 μm , est composée d'un aluminat avec une teneur en aluminium y comprise entre 1,92 et 1,97.
- La troisième zone (Z3) correspond au metcer initial.

Dans les zones de dégradation (Z1) et (Z2), l'analyse de la phase métallique montre une composition inchangée, soit : 46%_{mass}Cu, 45%_{mass}Ni et 9%_{mass}Fe. La phase métallique est par conséquent stable dans l'électrolyte et seule la phase spinelle est dégradée, comme attendu.

Les résultats montrent tout d'abord que la phase Fe_3O_4 a le même comportement, qu'elle soit pure ou en présence de métal dans le T601-C2. Une substitution progressive de Fe^{3+} par

Al^{3+} a été mise en évidence dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$ jusqu'à la composition limite de $FeAl_2O_4$. Cependant, dans le mélange cryolithique, il a été montré que, pour une teneur en Al^{3+} dans le spinelle $Fe_{3-y}Al_yO_4$ supérieure à 1,8, l'aluminate est rapidement dissous, entraînant une dégradation importante du matériau.

Ces deux observations peuvent s'expliquer par une compétition entre la cinétique des réactions : la vitesse de formation de l'aluminate est plus faible que la vitesse de dissolution de Fe_3O_4 , expliquant pourquoi la composition limite $FeAl_2O_4$ n'est jamais détectée après immersion dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$.

Afin de vérifier cette hypothèse, une étude cinétique comparative de la formation de l'aluminate et de la dissolution de Fe_3O_4 a été réalisée.

II.3) Etudes cinétiques de formation et dissolution

Les études ont été menées à la même température et en excès d'ions Al^{3+} dans les deux électrolytes. Ainsi, seul le solvant utilisé sera le facteur influençant les vitesses de réaction.

II.3.1) Vitesses de formation

Afin d'évaluer la vitesse de formation de $Fe_{3-y}Al_yO_4$, des études cinétiques ont été menées dans l'électrolyte $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) à 960°C. Dans un premier temps, des pastilles de Fe_3O_4 ont été immergées pendant 2h, 5h, 7h et 14h dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$. Les quantités de Fe_3O_4 restantes et de $FeAl_2O_4$ formées ont été déterminées par une mesure de surface (en coupe polie) en microscopie optique où la zone transformée est homogène le long de la pastille (vérifié expérimentalement). La taille initiale de la pastille étant connue, un volume de Fe_3O_4 restant peut être estimé et une quantité de matière calculée grâce au volume molaire de Fe_3O_4 à 960°C (44,56 cm³.mol⁻¹, donnée FTOfid FactSage 7.1).

L'évolution de la quantité de matière de Fe_3O_4 restante en fonction de la durée d'immersion dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) à 960°C est représentée sur la figure 3-7.

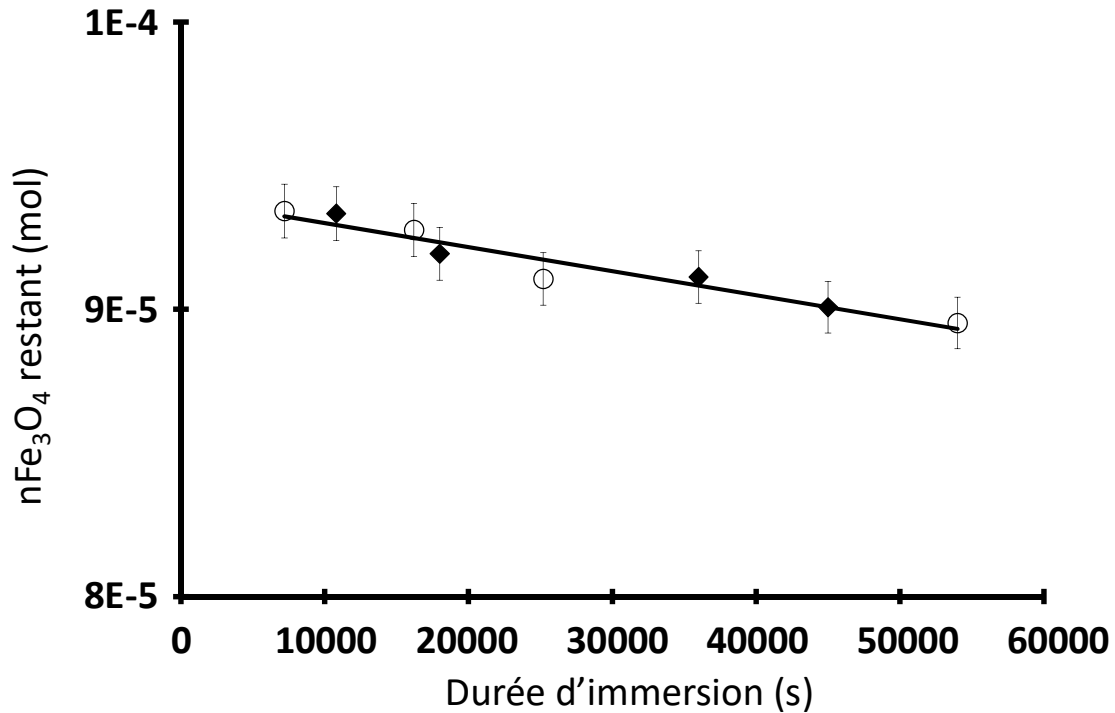


Figure 3-7 : Variation du nombre de moles de Fe_3O_4 restant en fonction de la durée d'immersion dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$ à $960^\circ C$: ○ 2,5%_{mass} AlF_3 - ◆ 5%_{mass} AlF_3

Une droite est obtenue, dont l'équation est :

$$n_{Fe_3O_4(mol)} = 9,4 \cdot 10^{-5} - 8,4 \cdot 10^{-11} t_{(s)} \quad (3-5)$$

Ce résultat permet de conclure que la réaction de formation de $FeAl_2O_4$ suit une cinétique d'ordre zéro dont la constante cinétique de formation à $960^\circ C$, déterminée par la pente de la droite, est $k_{FeAl_2O_4 \text{ formation}} = 8,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Cet ordre zéro montre que la formation d'aluminates ne dépend pas de la quantité de soluté dans le milieu, c'est-à-dire de la quantité de Al^{3+} présent dans l'électrolyte.

Des tests d'immersions ont également été effectués dans un électrolyte contenant 5% massique d' AlF_3 et les résultats sont comparés aux précédents sur la figure 3-7. Quelle que soit la teneur en Al^{3+} , la cinétique de formation est identique, confirmant l'hypothèse d'un ordre zéro.

La même méthodologie a été appliquée au metcer pour les mêmes durées d'immersion dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) à $960^\circ C$. La quantité restante de Fe_3O_4 a été calculée comme

précédemment en prenant en compte un facteur correctif de 0,42, correspondant à la proportion volumique du spinelle au sein du composite. L'évolution de la quantité de Fe_3O_4 restante au sein du composite en fonction de la durée d'immersion est présentée sur la figure 3-8. Les dimensions initiales de la pastille de Fe_3O_4 et du composite étant différentes, le nombre de moles initial de Fe_3O_4 a été ramené arbitrairement à une même valeur ($9,4 \cdot 10^{-5}$ mol) pour les deux matériaux.

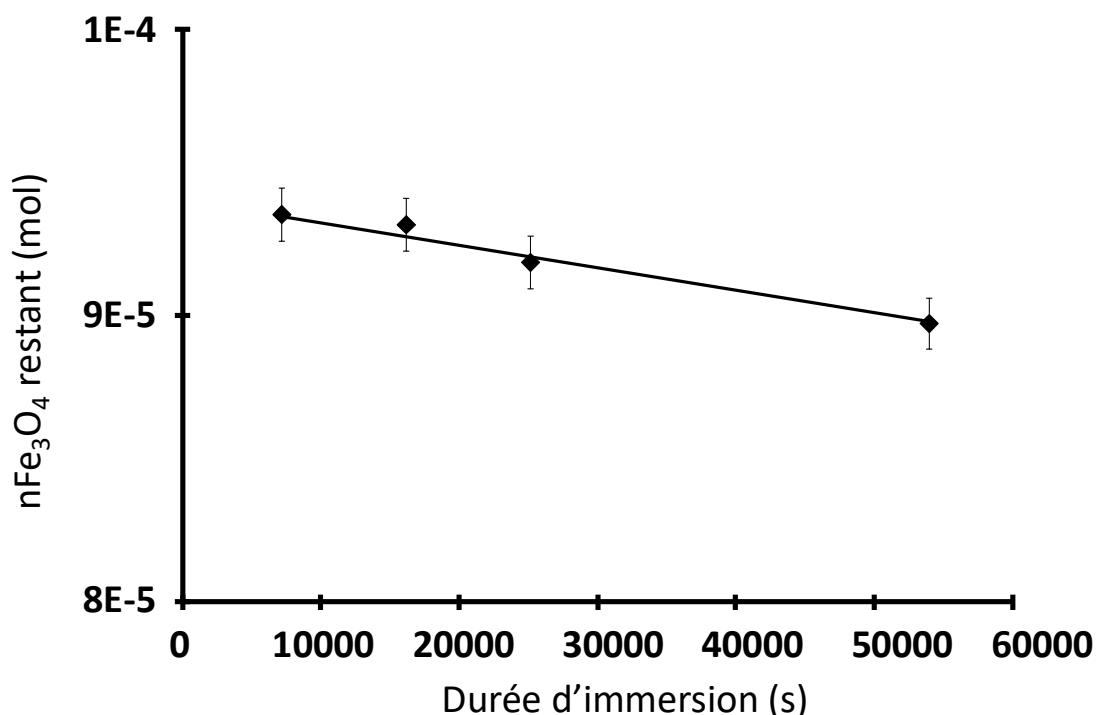


Figure 3-8 : Variation du nombre de moles de Fe_3O_4 restant dans le metcer en fonction de la durée d'immersion dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$ à $960^\circ C$

Une régression linéaire est obtenue, avec une équation de droite telle que :

$$n_{Fe_3O_4(mol)} = 9,4 \cdot 10^{-5} - 7,8 \cdot 10^{-11} t_{(s)} \quad (3-6)$$

L'obtention d'une droite montre également une cinétique d'ordre zéro avec une constante de vitesse de substitution jusqu'à une teneur de $FeAl_2O_4$ à $960^\circ C$ de $7,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}$. Cette valeur est quasi-identique à celle obtenue pour le spinelle pur ($8,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}$) : la phase spinelle du metcer est donc transformée en aluminate $FeAl_2O_4$, avec une vitesse identique à celle de la magnétite pure. Ces valeurs très proches confirment que la présence de la phase métallique n'influe pas sur la cinétique de formation de l'aluminate. De plus, la proportion de phase

métallique reste inchangée lors des immersions, prouvant ainsi que seule cette phase est stable vis-à-vis de l'électrolyte $LiF - CaF_2 - AlF_3$ à $960^\circ C$.

II.3.2) Vitesses de dissolution

Dans un deuxième temps, l'étude cinétique a concerné la dissolution de Fe_3O_4 dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$. Pour cela, des pastilles de Fe_3O_4 ont été immergées pendant 30min, 45min, 2h, 4h, 5h, 7h et 14h. Le calcul de la quantité de moles de Fe_3O_4 restantes à partir de l'observation par microscopie optique suit le même protocole que précédemment.

L'évolution de la quantité de Fe_3O_4 restante en fonction de la durée d'immersion est présentée ci-après (3-9) :

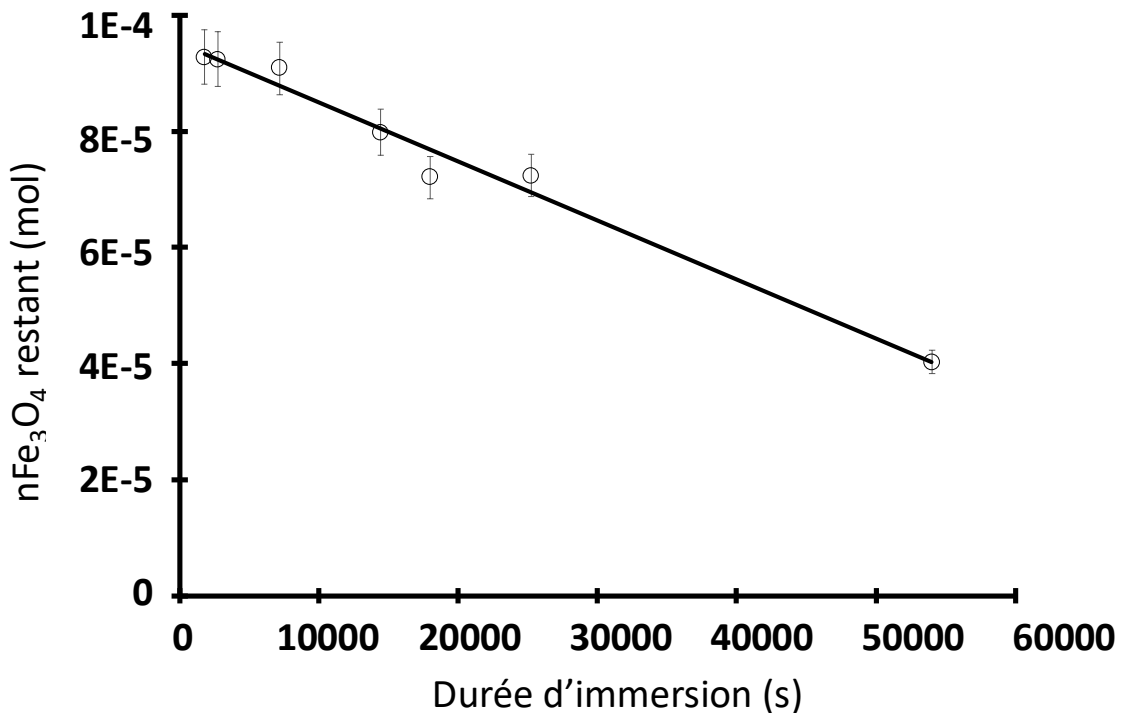


Figure 3-9 : Variation du nombre de moles de Fe_3O_4 restant en fonction de la durée d'immersion dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$

Une droite est obtenue, avec l'équation suivante :

$$n_{Fe_3O_4}(mol) = 9,4. 10^{-5} - 1,6. 10^{-9}t_{(s)} \quad (3-7)$$

L'obtention de cette droite met également en évidence une cinétique d'ordre zéro : la vitesse de dissolution de Fe_3O_4 dans le mélange cryolithique ne dépend pas de la quantité initiale d'ions Al^{3+} dans le solvant, mais uniquement de la durée d'immersion.

La constante cinétique de dissolution de Fe_3O_4 est donnée par la pente de la droite :

$$k_{Fe_3O_4 \text{ dissolution}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Pour comparer les vitesses de dissolution de Fe_3O_4 pur et du metcer T601-C2, les mêmes tests ont été effectués avec le T601-C2. Des barreaux de metcer ont été immergés dans le mélange cryolithique pendant 30min, 45min, 2h, 4h, 5h, 7h et 14h. Les images obtenues par microscopie optique sur ces barreaux sont présentées sur les figures 3-10 a – g).

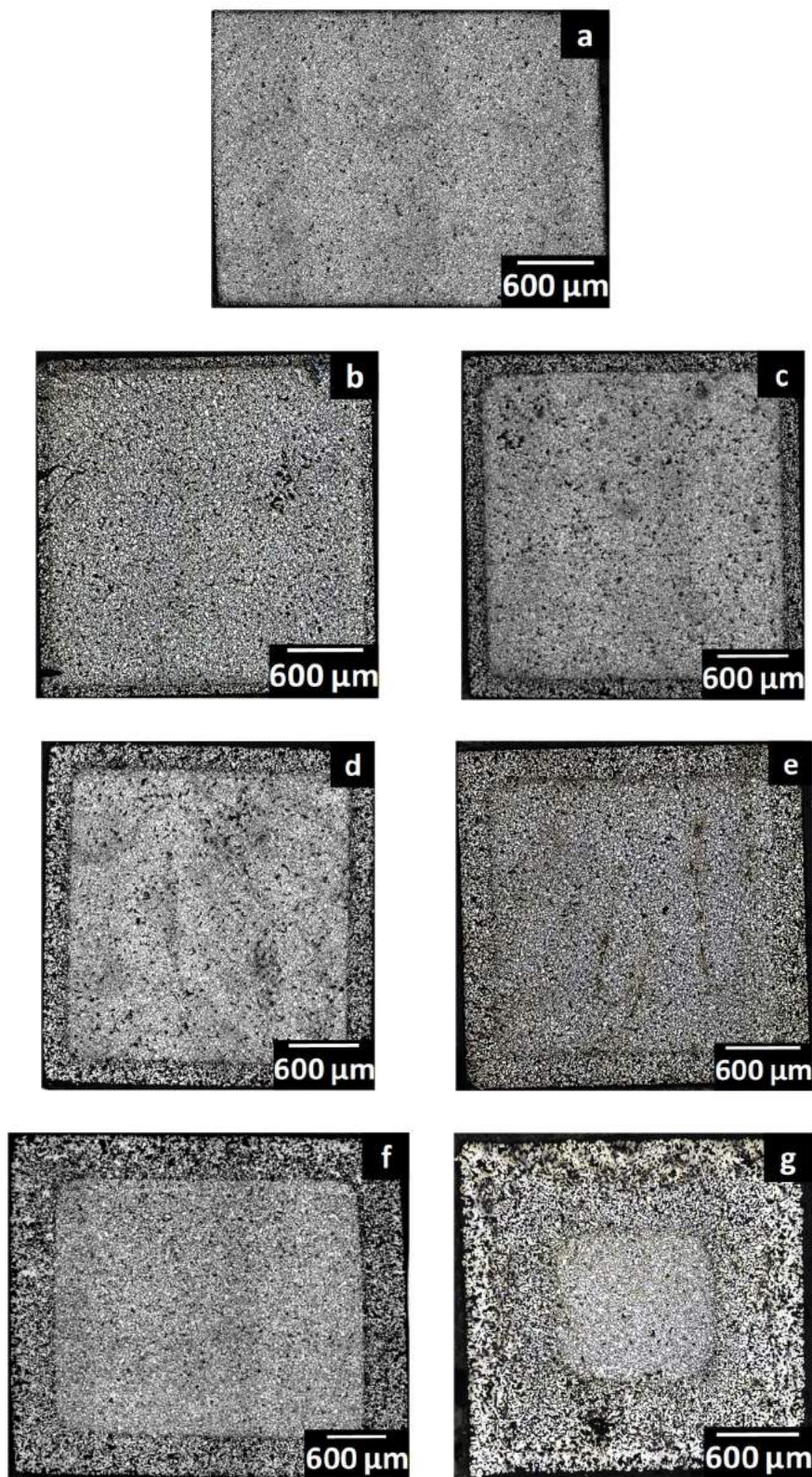


Figure 3-10 : Images obtenues par microscopie optique des barreaux de T601-C2 en coupe après immersions dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$ pour différentes durées. a) 30min – b) 45min – c) 2h – d) 4h – e) 5h – f) 7h – g) 14h

Ces clichés montrent clairement une zone externe, où uniquement la phase métallique est présente. Egalement, ces analyses montrent que plus la durée d'immersion est longue, plus la phase spinelle est dissoute.

L'évolution de la quantité de Fe_3O_4 restante au sein du metcer et du Fe_3O_4 pur précédemment réalisé, en fonction de la durée d'immersion est présentée sur la figure 3-11.

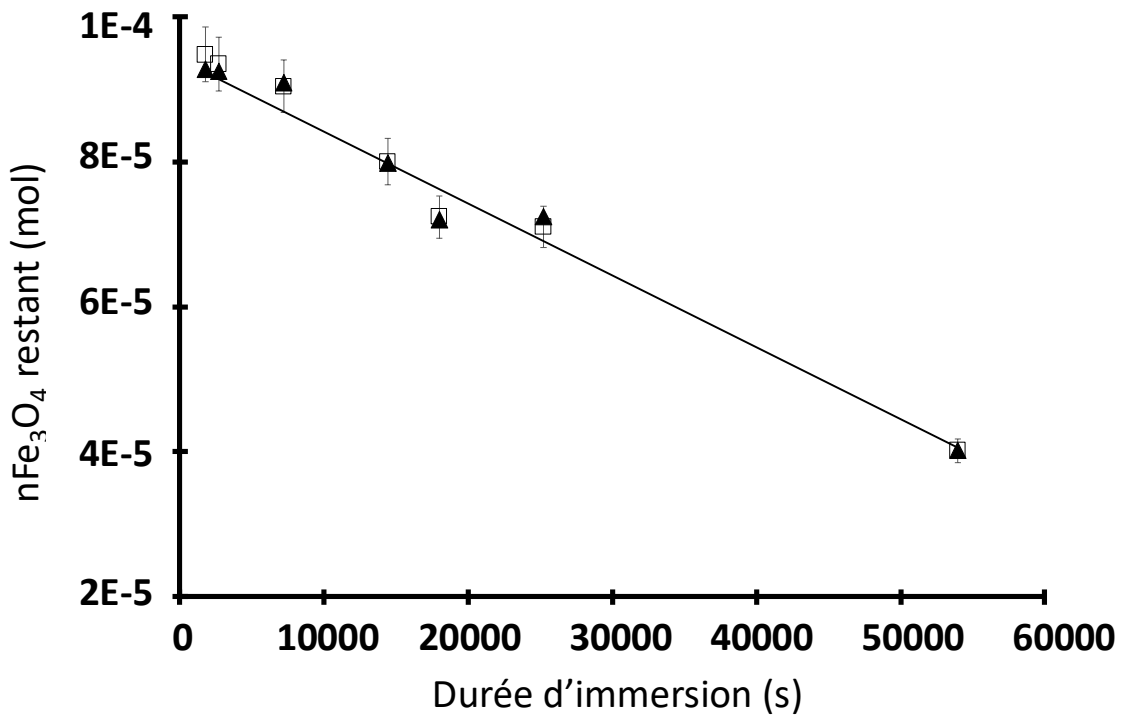


Figure 3-11 : Variation du nombre de moles de Fe_3O_4 restant en fonction de la durée d'immersion dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$: \blacktriangle Fe_3O_4 pur - \square metcer T601-C2

Ici encore, une droite est obtenue avec l'équation suivante :

$$n_{Fe_3O_4(mol)} = 9,4 \cdot 10^{-5} - 1,02 \cdot 10^{-9} t_{(s)} \quad (3-8)$$

La pente de cette droite ($1,02 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour la magnétite pure ($1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$). La vitesse de dissolution du metcer dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$ est donc très proche de celle du spinelle pur, confirmant une fois encore que la présence de métal n'a pas d'influence sur la vitesse de dissolution de Fe_3O_4 .

Dans les deux cas, lorsque la magnétite Fe_3O_4 est plongée dans un électrolyte contenant Al^{3+} , l'aluminate $FeAl_2O_4$ est spontanément formé à l'interface oxyde/bain en suivant deux étapes :

- i) Substitution entre Al^{3+} du bain et le Fe^{3+} du spinelle
- ii) Inversion de sites Fe^{2+}/Fe^{3+}

L'étude cinétique a permis la détermination des constantes de vitesse de substitution Fe^{3+}/Al^{3+} et de dissolution de Fe_3O_4 :

$$k_{FeAl_2O_4 \text{ formation}} = 8,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}$$

$$k_{Fe_3O_4 \text{ dissolution}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}$$

Leur comparaison montre que la vitesse de dissolution est vingt fois supérieure à celle de formation à $960^\circ C$, expliquant pourquoi $FeAl_2O_4$ n'est jamais détecté dans la cryolithe. Seules les compositions proches ($1,5 < y < 1,8$) sont observées et la zone transformée est toujours faible (quelques micromètres).

L'étude de stabilité du metcer T601-C2 effectuée dans les mêmes conditions que pour le spinelle pur dans les deux électrolytes à $960^\circ C$ montre que la présence de la phase métallique n'a pas d'influence sur le mécanisme de formation et sur les cinétiques de réaction.

Afin d'éviter la formation de l'aluminate, il est essentiel d'inhiber l'une des deux étapes de sa formation (équations 3-2 et 3-3). Les deux étapes de substitutions étant impossibles à maîtriser, c'est l'inversion de site représentée par la réaction (3-2) qui doit être empêchée. Cette dernière est induite par la stabilité de l'ion Fe^{2+} à la fois en sites tétraédrique et octaédrique. L'une des solutions envisagées est de remplacer l'ion Fe^{2+} par un ion de même valence, mais stable uniquement en site octaédrique, comme Ni^{2+} . Ce point est développé dans le paragraphe suivant.

III. Comportement hors polarisation du cermet C201-65 en milieu de sels fondus

Les études menées par Navrotsky *et al.* [5] montrent que l'ion de valence(II) le plus stable thermodynamiquement en site octaédrique est Ni^{2+} . Afin de prévenir l'inversion de site entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} entraînant la formation d'un composé soluble, Ni^{2+} est ajouté dans la structure spinelle, formant ainsi la ferrite de nickel $NiFe_2O_4$. Cette composition étant proche de celle de la phase spinelle du C201-65, une transposition de l'étude de $NiFe_2O_4$ seul peut être effectuée.

III.1) Immersions dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$

Des tests d'immersions ont été effectués sur des pastilles de $NiFe_2O_4$ dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$. La figure 3-12 présente une micrographie MEB de la pastille de $NiFe_2O_4$ immergée pendant 14h.

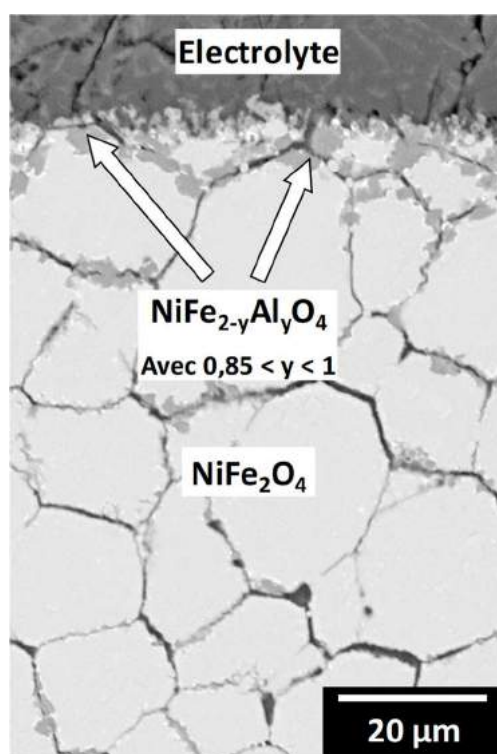
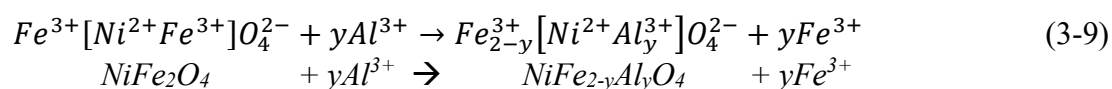


Figure 3-12 : Micrographie MEB de la pastille de $NiFe_2O_4$ après immersion dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ pendant 14h à $960^\circ C$

Les analyses EDX effectuées sur cette pastille montrent qu'à l'interface oxyde/bain, une nouvelle phase $NiFeAlO_4$ est détectée. Cette phase est également observée dans les joints de grains (révélés au polissage) où l'électrolyte a pénétré. Comme attendu, l'aluminate $NiAl_2O_4$ n'est pas formé, prouvant ainsi que l'inversion de site est inhibée.

De plus, les mesures dimensionnelles effectuées sur la pastille après immersion montrent que sa taille reste constante. Par conséquent, le Ni^{2+} introduit dans les sites de la structure spinelle limite également la quantité d'ion Al^{3+} dans la phase ferrite à une valeur telle qu'elle ne se dissout pas, en empêchant l'inversion de sites.

La réaction de substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} à l'origine de la formation de l'aluminate $NiFe_{2-y}Al_yO_4$ est la suivante (3-9) :



La phase spinelle du cermet C201-65 contenant du nickel ($Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$), la même méthodologie que pour $NiFe_2O_4$ a été employée et des tests d'immersions de différentes durées dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$ ont été réalisés. L'analyse par MEB/EDX d'un barreau après immersion dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$ d'une durée de 7h est présentée sur la figure 3-13.

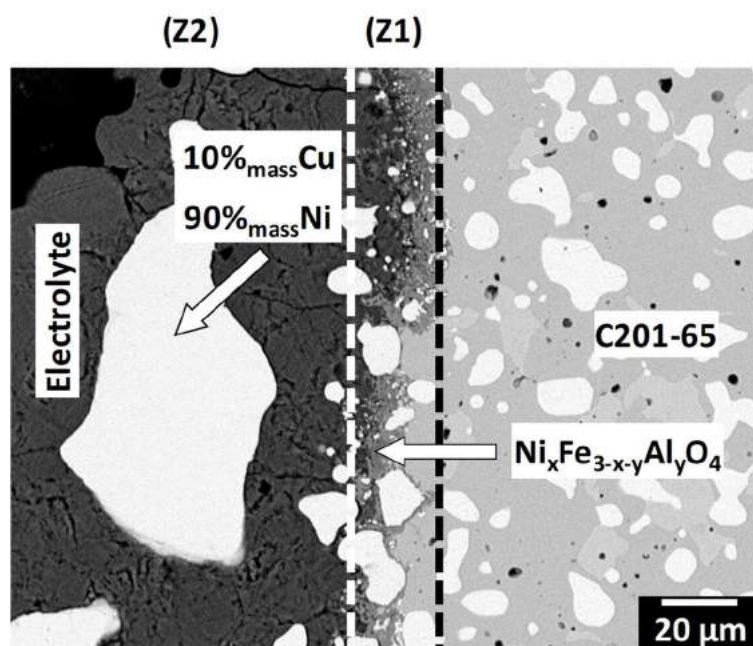


Figure 3-13 : Micrographie MEB du barreau de C201-65 après immersion dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ pendant 7h à $960^\circ C$

Deux zones peuvent être identifiées sur la micrographie :

- Une couche fine d'aluminate d'environ $10\ \mu\text{m}$ est observée dans la première zone (Z1). Les dimensions étant trop faibles, les compositions n'ont pu être déterminées par EDX.
- Au sein de la deuxième zone (Z2), deux phases sont présentes : l'électrolyte et un alliage métallique de composition $10\%_{\text{mass}}\ \text{Cu}$ et $90\%_{\text{mass}}\ \text{Ni}$. La phase spinelle $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$ est absente, montrant que la teneur limite en Al^{3+} permettant la dissolution est atteinte. En effet, les ions Ni^{2+} n'occupant pas la totalité des sites octaédriques de la structure, une inversion de site entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est possible et la phase spinelle $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$ est dissoute dans l'électrolyte.

La figure 3-13 met également en évidence l'absence de monoxyde $Ni_{0,75}Fe_{0,25}O$ ainsi qu'une proportion de métal plus importante dans la zone 1. De plus, comme le montre les figures 3-14 a – d) présentant des images par microscopie optique des barreaux de C201-65, la proportion d'alliage est plus importante lorsque le temps d'immersion est long.

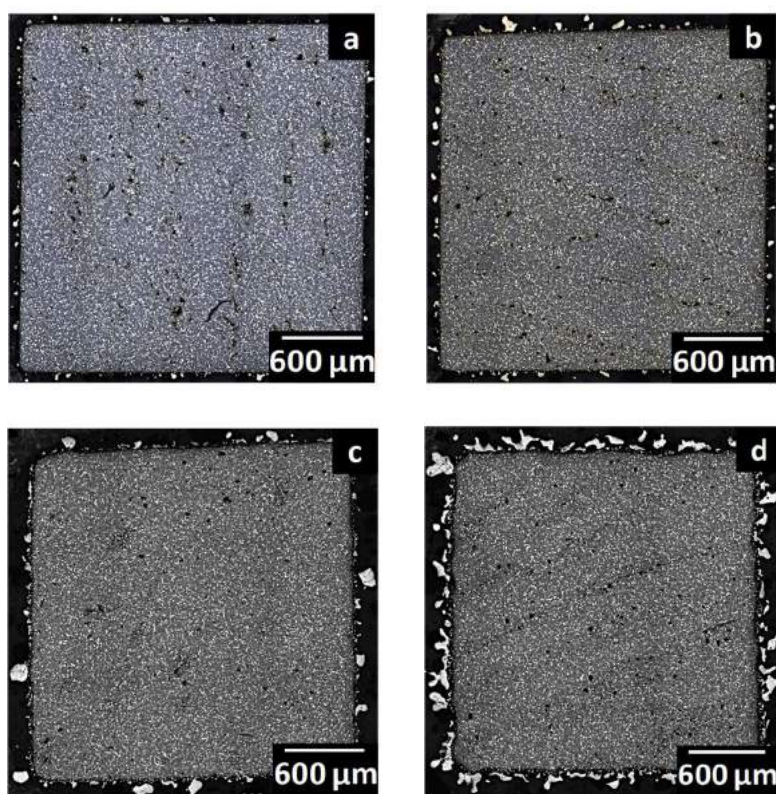


Figure 3-14 : Images obtenues par microscopie optique des barreaux de C201-65 en coupe après immersions dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à 960°C pour différentes durées. a) 30min – b) 2h – c) 4h – d) 7h

L'analyse d'image effectuée sur la zone Z1 (figure 3-13) donne une proportion de 60%_{surf} d'électrolyte pour 40%_{surf} de métal. Les proportions initiales du cermet C201-65 étant 70%_{vol} d'oxyde (60%_{vol} de spinelle et 10%_{vol} de monoxyde) et 30%_{vol} de métal, ces changements de proportion laissent présager une réduction du monoxyde $Ni_{0,75}Fe_{0,25}O$ du cermet. De plus, l'analyse par EDX de la phase métallique montre un enrichissement en nickel et les études effectuées par L. Cassayre ont également affirmé que les monoxydes de type $Ni_{1-x}Fe_xO$ ne se dissolvaient pas dans l'électrolyte [9]. Toutes ces observations laissent donc présager une réduction de la phase monoxyde lors d'immersions dans $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$.

III.2) Immersions dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$

Les immersions des pastilles de $NiFe_2O_4$ ont ensuite été effectuées dans l'électrolyte $LiF - CaF_2 - AlF_3$ à 960°C afin de vérifier que la composition limite $NiFeAlO_4$ est atteinte.

Comme le montre la figure 3-15 présentant la micrographie d'une pastille de $NiFe_2O_4$ après 14h d'immersion, une phase $NiFe_{2-y}Al_yO_4$ est détectée jusqu'à la valeur limite $y = 1$. Comme dans le mélange cryolithique, Ni^{2+} empêche donc l'inversion de site et par conséquent la substitution par Al^{3+} jusqu'à une teneur $y = 2$ correspondant à $FeAl_2O_4$.

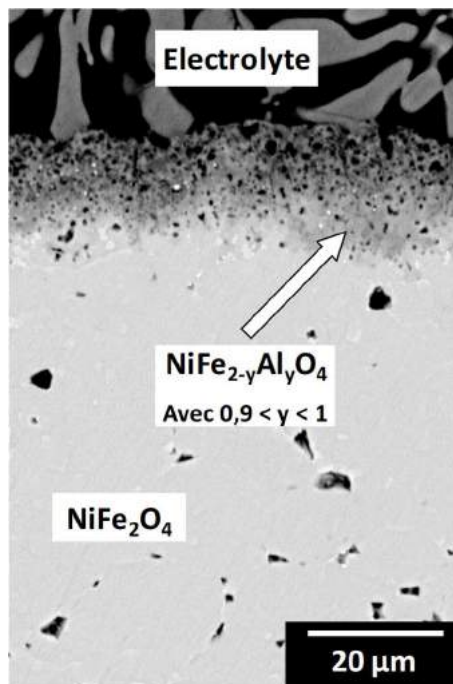


Figure 3-15 : Micrographie MEB de la pastille de $NiFe_2O_4$ après immersion dans l'électrolyte $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) pendant 14h à 960°C

La transposition a été ensuite menée sur le cermet C201-65. La figure 3-16 représente la micrographie de ce dernier, obtenue après 14h d'immersion dans $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) à 960°C.

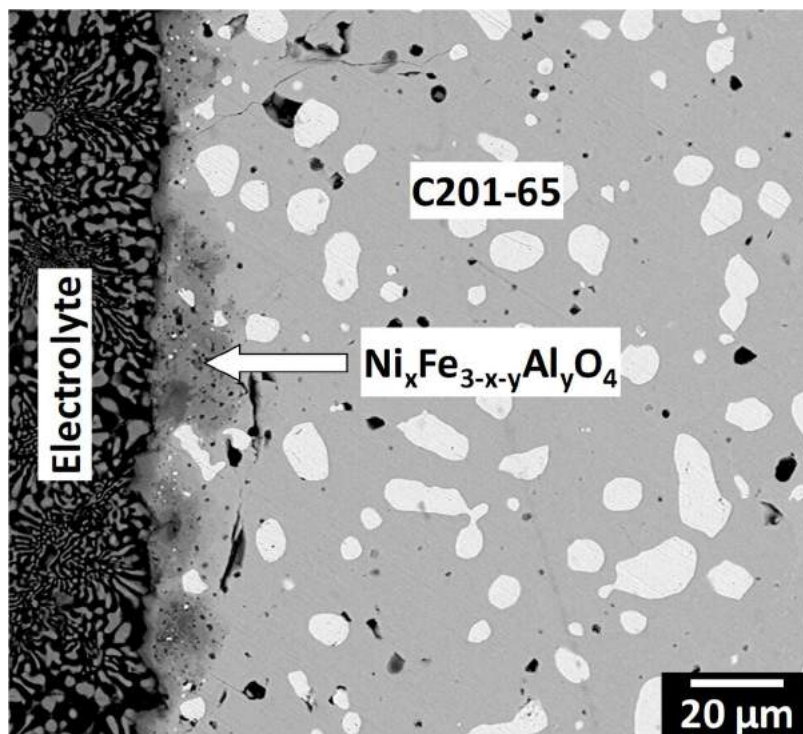
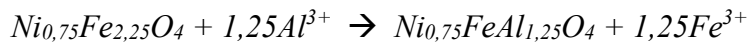
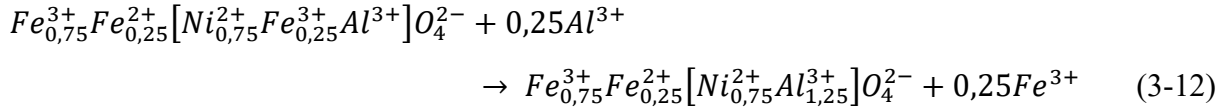
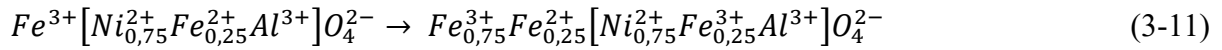
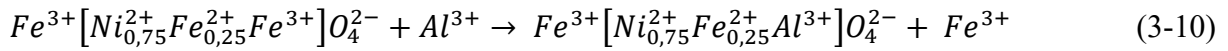


Figure 3-16 : Micrographie MEB du barreau de C201-65 en coupe après immersion dans l'électrolyte $LiF - CaF_2 - AlF_3$ (2,5%_{mass}) pendant 14h à 960°C

Les résultats montrent que le matériau est très peu dégradé et une nouvelle phase est formée uniquement à l'interface composite/électrolyte. Cependant, ces zones ayant une surface très faible, seule une analyse qualitative peut être effectuée : les éléments nickel, fer, oxygène et aluminium sont détectés, caractéristiques d'un aluminate. De plus, comme observé sur la ferrite de nickel pure, le matériau C201-65 n'est pas dissous dans l'électrolyte, les dimensions de l'échantillon étant identiques.

Le cermet C201-65, ayant une composition de phase spinelle proche de $NiFe_2O_4$, montre également la formation d'un aluminate, sans toutefois permettre de déterminer sa composition exacte.

Cependant, à partir des résultats précédents, un mécanisme de formation de l'aluminate peut être proposé à partir du spinelle $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$, selon les réactions suivantes :



La composition limite supposée de l'aluminate serait donc $Ni_{0,75}FeAl_{1,25}O_4$.

Contrairement à $NiFe_2O_4$ pur, le spinelle $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$ du cermet est soluble dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à 960°C. Toutefois, la vitesse de dissolution de ce dernier est beaucoup plus faible que celle de la magnétite Fe_3O_4 et ne peut faire l'objet d'une étude cinétique. L'hypothèse de formation d'un aluminate de composition $Ni_{0,75}FeAl_{1,25}O_4$ n'a donc pas été confirmée par analyse EDX, mais montre que la présence de nickel dans la phase spinelle augmente sa stabilité dans le bain : plus la quantité de nickel augmente, plus le spinelle est stable. Le cermet C201-65 est donc plus stable en immersion sans polarisation que le metcer T601-C2 dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à 960°C.

IV. Conclusions

Pour la première fois, un mécanisme de dissolution couplé à des études cinétiques a été proposé et les études de stabilité chimique par immersion des matériaux dans des mélanges de sels fondus ont mis en évidence deux types de comportements :

- La phase spinelle du T601-C2 est dissoute, provoquée par la formation de l'aluminate $Fe_{3-y}Al_yO_4$ ($y > 1,8$), soluble dans le mélange cryolithique. Le ratio entre la dissolution de $FeAl_2O_4$ et sa formation est d'environ 20, justifiant ainsi la forte dégradation du T601-C2 dans le mélange cryolithique hors polarisation.
- Le spinelle $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$ du cermet C201-65 est quant à lui peu soluble dans l'électrolyte $Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3$ à $960^\circ C$. La présence de nickel dans la phase spinelle augmente la résistance à la corrosion : plus la quantité de nickel augmente, plus le spinelle est stable.

Le cermet C201-65 est donc plus stable que le metcer T601-C2 lors d'immersions sans polarisation dans les milieux de sels fondus. Cependant, l'ajout de nickel(II) dans le spinelle diminue la quantité d'ions Fe^{2+} et par conséquent le nombre de couples Fe^{2+}/Fe^{3+} . Fe_3O_4 est donc l'oxyde le plus conducteur et $NiFe_2O_4$ le plus isolant. Comme précisé par De Young [10], une composition intermédiaire est nécessaire afin d'assurer un bon compromis conductivité/résistance à la corrosion. Cette étude montre que malgré l'ajout de Ni^{2+} dans la structure, le spinelle $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$ n'est pas assez résistant à la dissolution. Les études faites par L. Cassayre sur les ferrites de nickel montrent que la phase thermodynamiquement stable se formant lors des électrolyses est $Ni_{0,90}Fe_{2,10}O_4$ [9] et apparaît donc comme étant le meilleur compromis conductivité/résistance à la corrosion. Les deux matériaux composites ont donc fait l'objet d'une étude de stabilité électrochimique, présentée en chapitre 4.

Références

- [1] **M. Kergoat**, *Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2014).
- [2] **S. Corso, P. Tailhades, I. Pasquet, A. Rousset, V. Laurent, A. Gabriel, C. Condolf**, *Preparation conditions of pure and stoichiometric $Ni_xFe_{3-x}O_4$ bulk ceramics*, Solid State Sci., 6, 791-798 (2004).
- [3] **B.A. Wechsler, D.H. Lindsley, C.T. Prewitt**, *Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ($Fe_{3-x}Ti_xO_4$)*, Am. Mineral, 69, 754-770 (1984).
- [4] **R. Langley, A. Mouton, F. Stephen**, *Private Communication*, Austin State Univ., Nacogdoches, TX, USA., (2003).
- [5] **A. Navrotsky, O. J. Kleppa**, *The thermodynamics of cation distributions in simple spinels*, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2701-2714 (1967).
- [6] **B. Gillot, J. Tyranowicz, A. Rousset**, *Etude de la cinétique d'oxydation de magnétites finement divisées – Influence de la substitution par l'aluminium*, Mat. Res. Bull. 10, 775-782 (1975).
- [7] **B. Gillot, A. Rousset**, *On the limit of aluminium substitution in Fe_3O_4 and $\gamma-Fe_2O_3$* , Phys. Stat. sol.(a) 118, K5-K8 (1990).
- [8] **P. Chamelot**, *Dépôt électrolytique de niobium en sels fondus : électrocristallisation, contrôle et conduite du procédé par les techniques électrochimiques impulsives*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1994).
- [9] **L. Cassayre**, *Mécanismes de dégradation électrochimique de matériaux d'anodes pour l'électrolyse de l'aluminium*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2005).
- [10] **D.H. De Young**, *Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts*, Light Metals 2, 299-307 (1986).

Chapitre 4 :

Etude électrochimique de matériaux
de type cermet

Les travaux existants sur la dégradation électrochimique de matériaux de type cermet ont été décrits dans le chapitre 1. Sous polarisation, les auteurs mettent en évidence l'oxydation des phases métallique et spinelle du cermet, pour former à la fois des phases fluorures et oxydes. Cependant, les études n'aboutissent pas aux mêmes conclusions et aucun mécanisme complet de dégradation n'a pu être proposé à ce jour.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer toutes les réactions de dégradation électrochimique ayant lieu au sein des deux matériaux lors d'électrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$. Afin de maîtriser tous les paramètres d'étude, les électrolyses ont été effectuées dans l'environnement synthétique décrit au chapitre 2 (atmosphère d'argon, sans aluminium métallique et haute pureté de l'électrolyte). Après électrolyse, les anodes ont été analysées par MEB-EDX afin d'identifier les nouvelles phases formées et ainsi écrire leurs réactions de formation.

Dans un premier temps, une approche thermodynamique a été effectuée à partir des calculs de potentiels standards, afin de prédire les phases susceptibles de se former au sein des anodes durant l'électrolyse. Ensuite, les conditions d'électrolyses ainsi que les potentiels pris par les électrodes lors d'une polarisation à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ sont présentés.

Le mécanisme de dégradation global des anodes est présenté dans la deuxième partie de ce chapitre. Chaque réaction électrochimique de dégradation est identifiée, jusqu'à la fin de vie des deux matériaux. Une comparaison avec l'approche thermodynamique prédictive est également effectuée et un bilan sur les similitudes et les différences de comportement entre les deux cermets est développé.

I. Approches thermodynamique et expérimentale

1.1) Approche thermodynamique prédictive

Afin de prédire les compositions des nouvelles phases oxydes ou fluorures susceptibles d'être formées au cours des électrolyses par oxydation de la phase métallique, des calculs thermodynamiques d'enthalpies libres à 960°C ont été réalisés avec le logiciel FactSage 7.1, grâce aux bases de données FactPS, FTOxid, SGTEa et FTHall. Les couples $F_{2(g)}/F^-$ et $O_{2(g)}/O(-II)$ ont été utilisés comme référence pour réaliser les calculs de potentiel standard des phases fluorées et oxydes respectivement, tels que :



O(-II) représente les anions susceptibles de réagir à l'anode pour former le dioxygène, soit O^{2-} , $Al_2OF_6^{2-}$ et $Al_2O_2F_4^{2-}$.

Comme présenté au chapitre 2, il a été choisi dans ce travail de référencer les valeurs de potentiels par rapport au système de l'aluminium AlF_3/Al ($E^\circ_{(AlF_3/Al)} = -4,16 \text{ V} / F_{2(g)}/F^-$). Les potentiels standards correspondant aux couples $O_{2(g)}/Al_2O_3$ et $F_{2(g)}/F^-$ sont respectivement $E^\circ_{(O_2/Al_2O_3)} = 2,20 \text{ V} / AlF_3/Al$ et $E^\circ_{(F_2/F^-)} = 4,16 \text{ V} / AlF_3/Al$.

1.1.1) Formation de phases fluorures

En présence d'ions fluorure F^- , les éléments fer, nickel et cuivre sont susceptibles de s'oxyder et de former les espèces FeF_2 , NiF_2 et CuF_2 .

Par exemple, l'oxydation du fer métallique en FeF_2 est représentée par l'équation électrochimique suivante :



L'équation thermodynamique correspondante à cette réaction est obtenue en couplant les réactions 4-1 et 4-3 :



L'enthalpie libre standard déterminée pour la réaction (4-4) à 960°C, à l'aide du logiciel FactSage, est $\Delta rG^\circ = -535,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Le potentiel standard E° du couple $\text{FeF}_2(\text{s})/\text{Fe}(\text{s})$ peut ainsi être calculé grâce à la formule (4-5) :

$$\Delta rG^\circ = nFE^\circ \quad (4-5)$$

Avec n le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday ($96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$).

Pour le couple FeF_2/Fe , la valeur du potentiel standard obtenue est $E^\circ_{(\text{FeF}_2/\text{Fe})} = -2,80 \text{ V} / \text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-$ soit $E^\circ_{(\text{FeF}_2/\text{Fe})} = 1,36 \text{ V} / \text{AlF}_3/\text{Al}$.

Ces calculs ont également été effectués pour les couples NiF_2/Ni et CuF_2/Cu et les valeurs de potentiels standards déterminées sont $E^\circ_{(\text{NiF}_2/\text{Ni})} = 1,74 \text{ V} / \text{AlF}_3/\text{Al}$ et $E^\circ_{(\text{CuF}_2/\text{Cu})} = 2,10 \text{ V} / \text{AlF}_3/\text{Al}$.

1.1.2) Formation de phases oxydes

Par réaction avec les ions $\text{O}(-\text{II})$ de l'électrolyte, les oxydes susceptibles d'être formés à partir des éléments de la phase métallique sont FeO , NiO , Cu_2O et CuO .

Les équations électrochimique et thermodynamique de formation de FeO par oxydation du fer métallique s'écrivent :



L'enthalpie libre standard de la réaction déterminée pour l'équation (4-6b) à 960°C est $\Delta rG^\circ = -184,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur se traduit par un potentiel standard de $E^\circ_{(\text{FeO}/\text{Fe})} = -0,88 \text{ V} / \text{O}_{2(\text{g})}/\text{O}(-\text{II})$, soit $E^\circ_{(\text{FeO}/\text{Fe})} = 1,32 \text{ V} / \text{AlF}_3/\text{Al}$.

Les potentiels déterminés pour les oxydes NiO , Cu_2O et CuO sont $E^\circ_{(\text{NiO}/\text{Ni})} = 1,60 \text{ V} / \text{AlF}_3/\text{Al}$, $E^\circ_{(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu})} = 1,86 \text{ V} / \text{AlF}_3/\text{Al}$ et $E^\circ_{(\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O})} = 2,22 \text{ V} / \text{AlF}_3/\text{Al}$.

Les échelles de potentiels standards des phases fluorures et des phases oxydes peuvent donc être établies et sont présentées sur la figure 4-1.

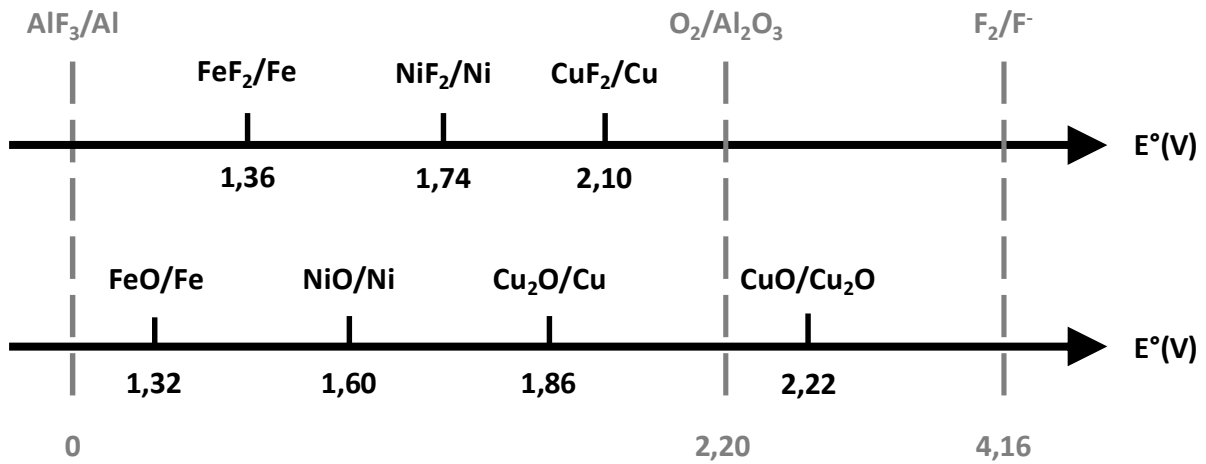


Figure 4-1 : échelles de potentiels standards déterminés à 960°C

Les prédictions thermodynamiques montrent que, sous polarisation, le fer est l'élément qui s'oxyde le premier en FeO et/ou FeF₂, suivi du nickel en NiO ou NiF₂ et enfin le cuivre en Cu₂O, CuF₂ et CuO. La nature prédictive de cette approche thermodynamique concernant la nature des phases formées a été confrontée aux caractérisations MEB et EDX des anodes après électrolyses.

1.2) Conditions opératoires d'électrolyses

Pour pouvoir déterminer chaque étape du mécanisme de dégradation des anodes composites, il est essentiel de maîtriser tous les paramètres du milieu d'étude. Pour cela, les électrolyses ont été effectuées dans un environnement synthétique et les paramètres industriels de l'électrolyse ont été adaptés.

Tout d'abord, l'aluminium métallique, servant de cathode en conditions industrielles, n'a pas été introduit dans le bain car ce dernier, soluble à hauteur de 0,1%_{mass} dans l'électrolyte [1] peut influencer la dégradation de l'anode. Par conséquent, le creuset en carbone vitreux utilisé comme contre-électrode a été recouvert d'une feuille de nickel, afin de piéger l'aluminium sous forme d'un alliage solide.

L'électrolyte employé au sein du Laboratoire de Génie Chimique est composé d'un mélange de sels de laboratoire d'une pureté de 99,99%, afin d'éliminer d'éventuelles interactions entre l'anode et les impuretés présentes dans l'électrolyte industriel (essentiellement le soufre).

Enfin, l'atmosphère au-dessus de l'électrolyte est contrôlée par balayage d'argon dans une cellule étanche, afin d'éviter que l'oxygène présent dans l'air n'interfère sur la dégradation du matériau.

La température de travail (960°C), la composition de l'électrolyte (CR = 2,2, 5%_{mass} CaF₂, saturé en alumine) ainsi que la densité de courant (0,8 A.cm⁻²) sont quant à elles identiques à celles employées au sein de Aluval.

1.3) Potentiels d'électrodes lors d'électrolyses à 0,8 A.cm⁻²

Comme décrit dans les chapitres précédents, l'utilisation d'une anode inerte permet la formation de dioxygène par oxydation des ions oxyde provenant de l'alumine, telle que :



Les études effectuées par L. Cassayre [2], présentées dans le chapitre 1, ont montré que les métaux de transitions tels que le fer, le nickel, le cuivre ou encore le cobalt ne sont pas stables dans les conditions d'électrolyses et s'oxydent. Par conséquent, afin de déterminer la valeur du potentiel expérimental de dégagement de dioxygène, le choix de l'électrode s'est porté sur le matériau ayant le potentiel d'oxydation le plus élevé, l'or.

La figure 4-2 présente le voltammogramme linéaire tracé à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur électrode d'or, cermet C201-65 et metcer T601-C2 dans un bain à CR 2,2 contenant $5\%_{\text{mass}}$ de CaF_2 et saturé en alumine à 960°C . Le changement de pente observé à 2 V/réf pour les trois voltammogrammes correspond à l'apparition de la réaction de dégagement de dioxygène.

Sur les voltammogrammes des deux cermets, deux zones se distinguent :

- La première, comprise entre 1,55 V/réf et 2 V/réf, correspond à l'oxydation du matériau d'électrode.
- La seconde, à partir de 2 V/réf, représente l'oxydation de l'anode et le dégagement d'oxygène.

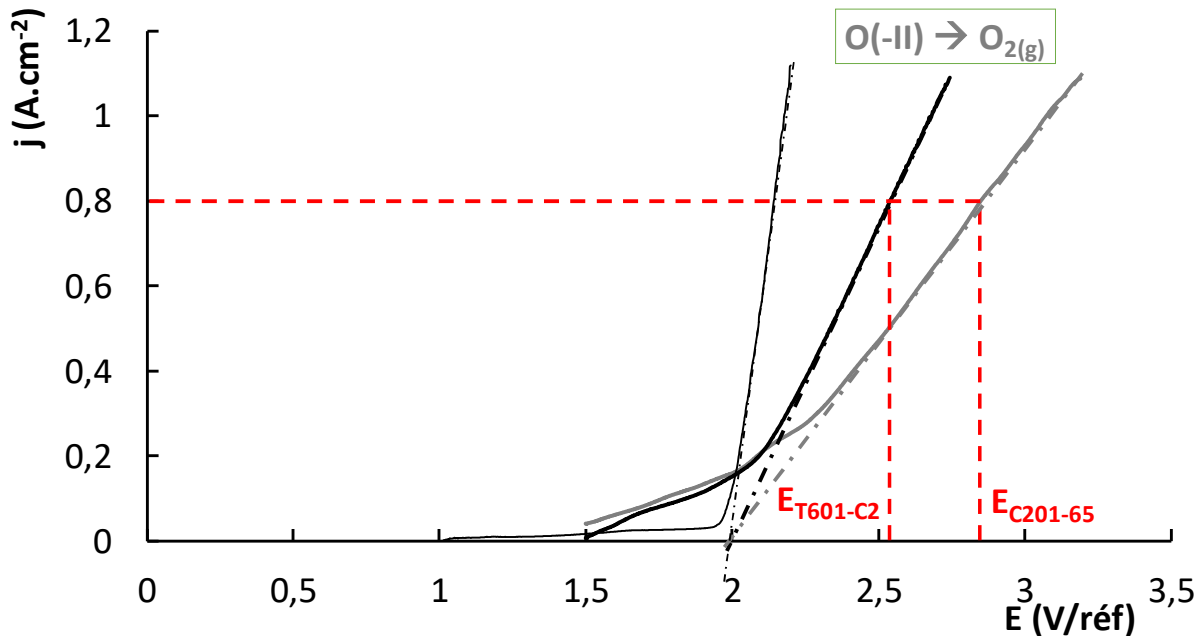


Figure 4-2 : voltammogrammes linéaires ($v_b = 0,050 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) tracés sur électrode d'or (trait fin), sur cermet C201-65 (courbe grise) et metcer T601-C2 (courbe noire) en bain cryolithique (CR = 2,2, CaF_2 $5\%_{\text{mass}}$, saturé en Al_2O_3 , $T = 960^\circ\text{C}$).

Les électrolyses s'effectuant à $0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, le potentiel pris par les électrodes composites (C201-65 et T601-C2) pour une densité de courant de $0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a été déterminé à partir des voltammogrammes linéaires présentés sur la figure 4-2 et les valeurs obtenues sont d'environ 2,8 V/réf pour le C201-65 contre 2,55 V/réf pour le T601-C2. Ces deux valeurs étant

supérieures à 2 V/réf, la réaction anodique sera donc un couplage entre la formation d'oxygène à l'interface et l'oxydation du matériau d'électrode.

De plus, la valeur du potentiel obtenue pour le C201-65 est supérieure à celle du T601-C2, montrant que le C201-65 est plus résistif que le T601-C2. En effet, le cermet est constitué d'environ 80%_{vol} de phases oxydes peu conductrices, contrairement au metcer qui n'en contient que 44%_{vol}. Cette différence de conductivité est mise en évidence par la différence de pente observée entre les deux matériaux sur les voltammogrammes.

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude des mécanismes de dégradation du C201-65 et T601-C2 lors d'électrolyses à 0,8 A.cm⁻².

II. Détermination des étapes du mécanisme de dégradation sous polarisation

Les travaux précédents menés à la fois par L. Cassayre et C. Honvault au Laboratoire de Génie Chimique ont montré de manière générale que la dégradation des cermets est due à une succession de plusieurs étapes conduisant à la formation de nouvelles phases fluorures et oxydes. Le cermet étant un matériau complexe de par son nombre de phases et sa composition, la démarche adoptée pour la détermination des différentes étapes de dégradation pour les deux composites est la suivante :

- Electrolyses à 0,8 A.cm⁻² et analyse par microscopie électronique à balayage de la coupe transversale de l'anode afin d'identifier chaque phase formée, modifiée ou disparue pour différentes durées de polarisation.
- Analyse par EDX pour déterminer les compositions des nouvelles phases créées et/ou des phases transformées.

Les courbes d'électrolyses globales, d'une durée de 8h, sont présentées sur les figures 4-3 a) pour le T601-C2 et 4-3 b) pour le C201-65.

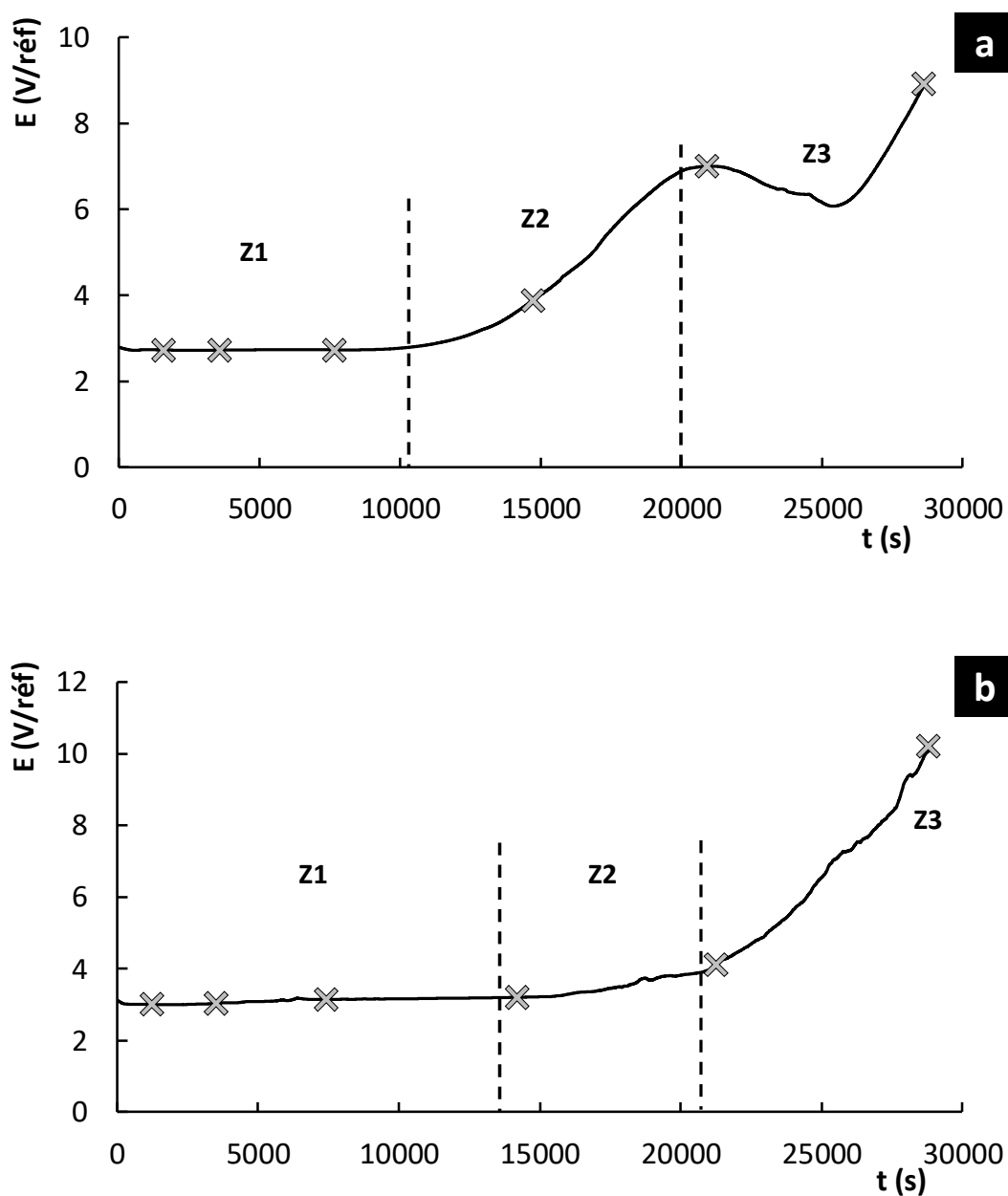


Figure 4-3 : Courbes d'électrolyses à 0,8 A.cm⁻² des matériaux composites dans un bain à CR = 2,2 saturé en alumine avec 5%_{mass} de CaF₂ à 960°C : a) T601-C2 – b) C201-65.

X : durées testées.

Les courbes d'électrolyses obtenues avec les matériaux T601-C2 (a) et C201-65 (b), mettent en évidence trois zones :

- Dans la zone Z1, le potentiel mesuré est stable, en accord avec les potentiels attendus, mesurés précédemment par voltammétrie linéaire.
- Une augmentation significative du potentiel est ensuite constatée dans la zone 2 (Z2).
- Dans la zone 3 (Z3), le potentiel augmente fortement jusqu'à environ 10 V/réf pour le C201-65. Pour le T601-C2, le potentiel diminue légèrement avant d'augmenter fortement jusqu'à environ 9 V/réf.

La dégradation progressive des deux matériaux se traduit par une augmentation du potentiel, jusqu'à une valeur proche de 10 V/réf. Afin d'en identifier chaque étape, des électrolyses ont été effectuées dans chaque zone (représentées par des croix sur les figures 4-3 a – b) et les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce chapitre.

II.1) Zone 1 : formation de phases fluorures et monoxyde

Les figures 4-4 a) et b) montrent les caractérisations par MEB/EDX de l'interface (de 0 à 150 μm) et de la zone allant de 150 μm à 300 μm de profondeur du T601-C2 obtenues après 30 min d'électrolyse (Z1).

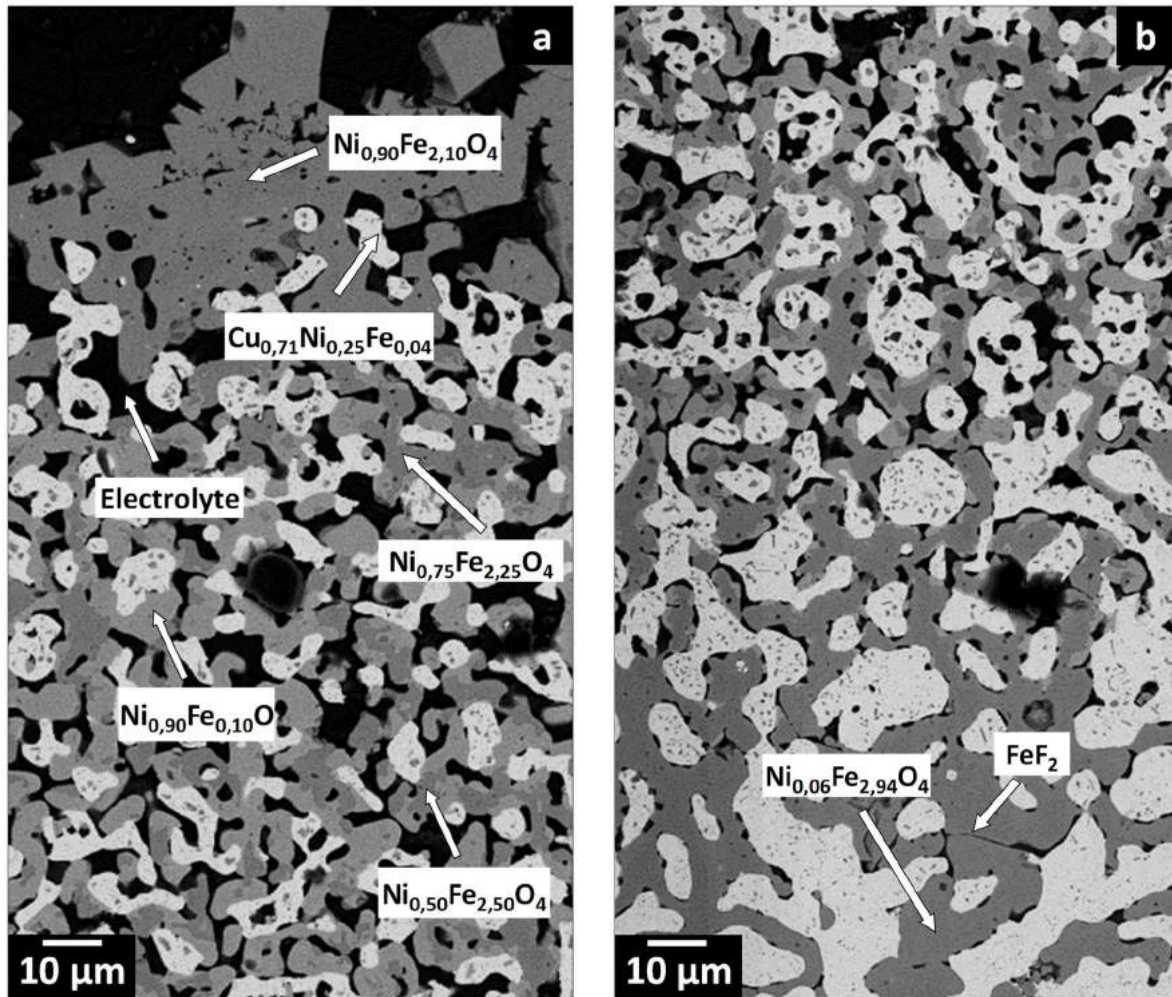


Figure 4-4 : Images MEB et analyses EDX de l'interface du metcer T601-C2 après électrolyse de 30 min à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ dans un bain à $\text{CR} = 2,2$, saturé en Al_2O_3 avec 5%_{mass} CaF_2 à 960°C : a) interface – b) 150 μm à 300 μm de profondeur

Les électrolyses effectuées sur les matériaux composites engendrent la formation de nouvelles phases ainsi que la modification des compositions des phases initiales. Plus la durée d'électrolyse est longue, plus le matériau est dégradé en profondeur et les phases initialement formées à l'interface se déplacent de proche en proche vers le cœur de l'anode. De ce fait, l'évolution de chacune des phases a été étudiée séparément.

L'observation de ces micrographies montre tout d'abord que la proportion de phase métallique est de plus en plus faible lorsque l'on se rapproche de l'interface anode/bain (21% contre 48% initialement), avec la présence de zones grises à l'intérieur des grains métalliques, montrant que cette phase est en cours d'oxydation. De plus, un gradient en nickel métallique est observé dans toute la zone dégradée avec une teneur beaucoup plus faible à l'interface (depuis $\text{Cu}_{0,46}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,09}$ à cœur jusqu'à $\text{Cu}_{0,71}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_{0,04}$). Ces observations résultent de plusieurs phénomènes :

- Une nouvelle phase FeF_2 est détectée au contact des grains métalliques, à une profondeur de 450 μm environ. La formation de FeF_2 ne peut résulter que de l'oxydation du fer(0) en présence d'ions fluorure, selon la réaction :



Ces résultats sont en accord avec l'approche thermodynamique, qui montre que le fer est le premier élément à être oxydé.

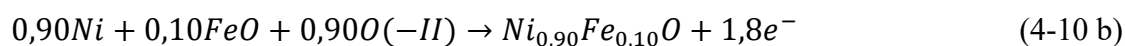
- Une autre phase est observée proche de l'interface, correspondant à un monoxyde de composition $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$.

D'après les échelles thermodynamiques, en présence d'oxyde, le fer et le nickel sont les premiers éléments à être oxydés, en FeO et en NiO . Cependant, un seul monoxyde mixte de fer et de nickel est observé par EDX. Une hypothèse selon laquelle le composé se formerait en deux étapes peut être établie :

- En accord avec l'approche thermodynamique, du fer de la phase métallique présent à l'interface avec l'électrolyte peut s'oxyder en FeO , tel que :



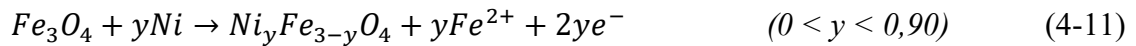
- Le FeO formé est dissout dans le NiO , formé à son tour par oxydation du nickel métallique, selon la réaction globale :



Les analyses montrent également :

- La présence, à l'interface anode/électrolyte, d'une couche poreuse de composition $Ni_{0,90}Fe_{2,10}O_4$ et d'une épaisseur moyenne d'environ 10 μm , correspondant à la composition thermodynamiquement stable dans le milieu d'étude [2].

- Un enrichissement progressif en nickel de la phase spinelle depuis la composition initiale (Fe_3O_4) encore observée à 300 μm de profondeur jusqu'à la couche externe ($Ni_{0,90}Fe_{2,10}O_4$). Cet enrichissement peut s'expliquer par une substitution des ions Fe^{2+} par des ions Ni^{2+} , provenant de l'oxydation du nickel de la phase métallique. La réaction proposée est la suivante :



Fe^{2+} produit réagit alors avec les ions F^- pour former FeF_2 , tel que :



L'observation des anodes après 1h et 2h d'électrolyse prouve que les fronts de formation des fluorures et des oxydes progressent de façon continue dans le matériau. Au bout de deux heures d'électrolyse, le centre de l'anode est atteint et le gradient en nickel dans le spinelle s'étend donc du cœur de l'anode vers l'interface.

Le front de formation de phases fluorures progresse plus rapidement que celui des phases oxydes vers le cœur du matériau et la profondeur de détection des phases fluorures peut donc servir d'indicateur de progression de la dégradation des anodes. Le tableau 4-1 résume les profondeurs de dégradation mesurées au sein de l'anode par microscopie optique pour les électrolyses de 30min, 1h et 2h. Ces valeurs donnent une estimation de la vitesse de dégradation des anodes.

Durée d'électrolyse	Profondeur de dégradation (μm)
30min	680
1h	1170
2h	1500 (cœur de l'anode)

Tableau 4-1 : profondeur de dégradation du matériau T601-C2 en fonction de la durée d'électrolyse

Proche de l'interface, FeF_2 n'est jamais détecté, supposant une solubilisation dans l'électrolyte. En effet, dans cette zone, la pénétration de l'électrolyte est mise en évidence par la détection des éléments (Na, Al, F, Ca) dans les pores. L'électrolyte dissout ainsi FeF_2 , engendrant une porosité supplémentaire et donc la pénétration de l'électrolyte.

Pour résumer, le front de dégradation des anodes est constitué de deux phénomènes distincts : un front de formation de phases fluorures, lié au transport des ions F^- de l'électrolyte dans le matériau et un front de formation de phases oxydes, induit par la présence d'électrolyte au contact du métal. Pour toutes ces électrolyses, les analyses micrographiques montrent une oxydation plus importante à l'interface, due à la réaction anodique produisant de l'oxygène gazeux et formant ainsi une couche de spinelle, avec une teneur en nickel la plus élevée ($\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$).

Afin d'établir des corrélations entre le comportement des deux composites, des électrolyses dans la zone 1 (Z1, figure 4-3 b) ont été effectuées pour le matériau C201-65 dans les mêmes conditions que le T601-C2.

Les interfaces électrolyte/cermet pour des électrolyses de 30min, 1h et 2h sont présentées sur les figures 4-5 a, b et c).

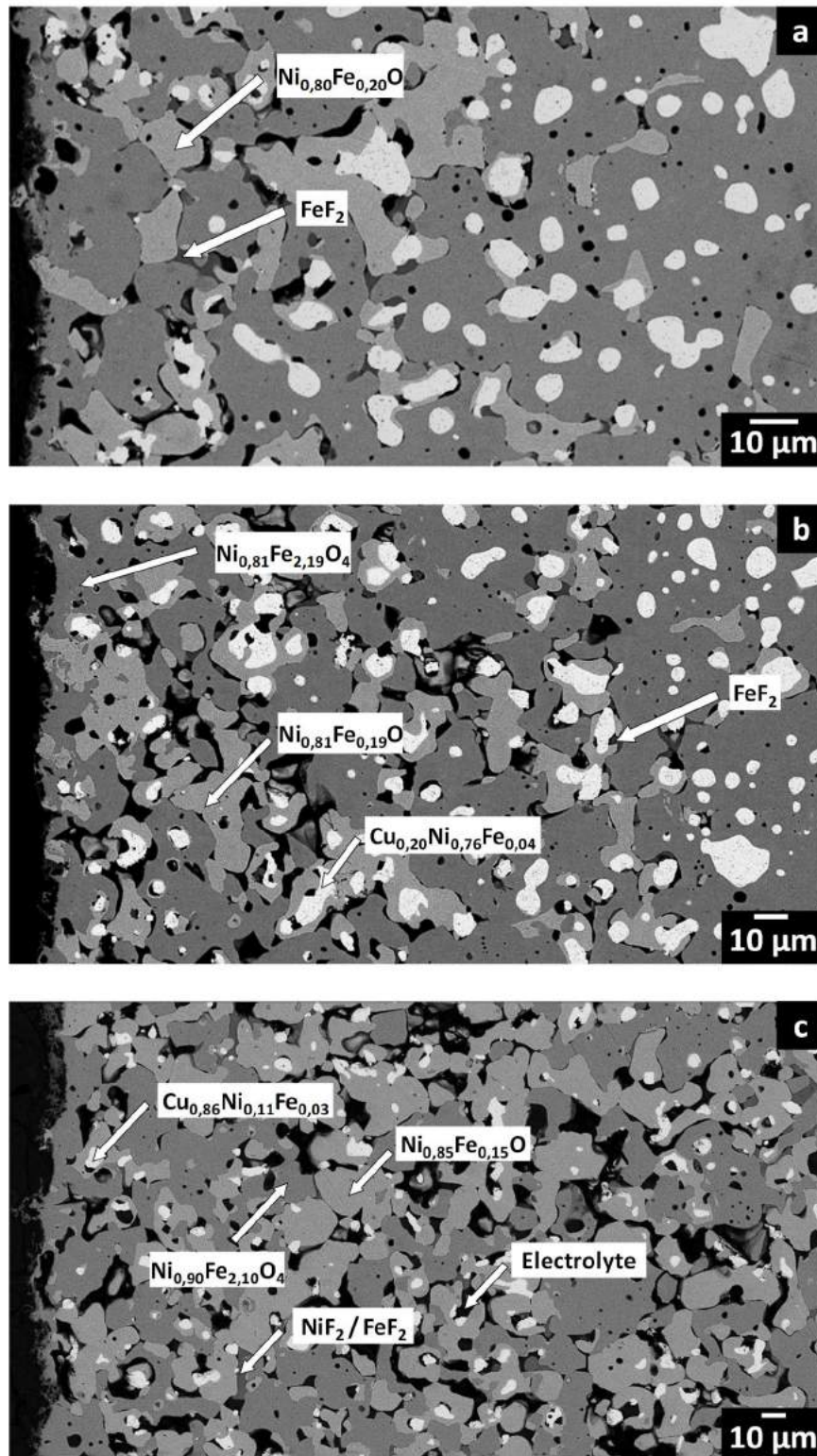


Figure 4-5 : Micrographies MEB de l'interface du cermet C201-65 après électrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ dans un bain à $\text{CR} = 2,2$, saturé en Al_2O_3 avec $5\%_{\text{mass}} \text{CaF}_2$ à 960°C : a) 30min – b) 1h – c) 2h.

Ces observations mettent tout d'abord en évidence des similitudes avec le comportement du T601-C2 :

- Une diminution de la proportion de phase métallique dans l'intégralité de la zone dégradée depuis le centre de l'anode vers l'interface anode/électrolyte.
- La formation de FeF_2 au contact des grains métalliques par oxydation du fer en présence d'ions fluorure.
- La dissolution de FeF_2 proche de l'interface, due à la pénétration de l'électrolyte dans les porosités.
- L'oxydation du nickel et du fer en monoxyde $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}$ en présence d'électrolyte.
- Un gradient de la teneur en nickel dans le spinelle jusqu'à atteindre la composition $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ après 2h d'électrolyse.

Cependant, des différences de comportement entre les deux matériaux ont pu être montrées :

- Après 2h d'électrolyse (figure 4-5 c), à 45 μm de l'interface, la phase fluorure détectée ne contient plus uniquement FeF_2 mais un mélange de FeF_2 et NiF_2 . A cette étape, la quantité de fer métallique restante étant faible (5% contre 17% à l'initiale) et les phases oxydes ayant atteint une composition thermodynamiquement stable, le produit NiF_2 provient de l'oxydation du nickel métallique, en présence d'ions fluorure, en accord avec l'approche thermodynamique présentée en début de chapitre, selon la réaction :



- Les teneurs en nickel dans les monoxydes sont légèrement différentes entre les deux composites, mais les travaux de L. Cassayre sur la stabilité des oxydes montrent qu'ils tendent à se stabiliser à une teneur de 0,90 en nickel. Il est donc probable que comme pour le metcer, le monoxyde s'enrichisse en nickel jusqu'à la composition $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ au plus proche de l'interface.
- Les fronts de formation des phases fluorures et oxydes semblent se situer à la même profondeur sur le C201-65, contrairement au T601-C2, où une différence de profondeur de 150 μm environ entre les deux fronts est observée. Les travaux de C. Honvault montrent que les ions fluorure F^- sont transportés à travers les joints de grain.

Une hypothèse selon laquelle la présence de deux phases percolantes conductrices ($\sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} : 200 \text{ S.cm}^{-1}$; $\sigma_{\text{alliage}} : \sim 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$) au sein d'un matériau favorise le transport des ions peut alors être établie, favorisant l'avancée des phases fluorures dans le matériau T601-C2. Le matériau C201-65 n'ayant qu'une seule phase spinelle percolante peu conductrice ($\sigma_{\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4} : \sim 20 \text{ S.cm}^{-1}$), le transport des ions F^- n'est pas privilégié et les deux fronts se situent à la même profondeur.

- Le matériau T601-C2 est plus poreux que le cermet C201-65 après 30 min d'électrolyse (26%_{surf} contre 16%_{surf}). Comme montré précédemment, la porosité est créée à la fois par la dissolution de FeF_2 et de la phase spinelle lors de la pénétration de l'électrolyte. Le T601-C2 contenant initialement quatre fois plus de fer métallique que le C201-65, une quantité plus importante de FeF_2 est formée au sein du T601-C2, laissant place à une porosité plus importante suite à sa dissolution. De plus, comme démontré dans le chapitre 3, la phase spinelle Fe_3O_4 est plus soluble qu'une phase spinelle contenant du nickel ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). L'électrolyte pénétrant plus facilement dans le metcer grâce à la dissolution des fluorures de fer, il dissout le Fe_3O_4 présent et augmente la porosité. Il y a donc une compétition entre la dissolution du spinelle et sa stabilisation du fait de son enrichissement en nickel. Suite à ces conclusions, le C201-65 est moins poreux car une quantité plus faible de phase FeF_2 est formée et la phase spinelle initiale est moins soluble.

De manière analogue au T601-C2, les profondeurs de dégradation, (profondeur de détection des phases fluorures) mesurées au sein de l'anode pour les trois durées d'électrolyse sont regroupées dans le tableau 4-2.

Durée d'électrolyse	Profondeur de dégradation (μm) C201-65	Profondeur de dégradation (μm) T601-C2 (rappel)
30min	180	680
1h	250	1170
2h	590	1500 (cœur de l'anode)

Tableau 4-2 : profondeur de dégradation du matériau C201-65 et du T601-C2 (rappel) en fonction de la durée d'électrolyse

Comme pour le T601-C2, plus la durée d'électrolyse est longue, plus la dégradation est importante. Toutefois, la profondeur de dégradation reste significativement plus faible pour le cermet que pour le metcer.

II.2) Zone 2 : formation de Cu_2O

Des électrolyses ont ensuite été effectuées dans la zone 2 (figure 4-3) avec les deux matériaux composites

Les figures 4-6 a) et b) présentent les caractérisations MEB et EDX de l'interface (a) et du cœur (b) du T601-C2 après 4h d'électrolyse. Afin de faciliter l'identification des phases formées, une cartographie élémentaire EDX a été réalisée sur le cœur de l'anode et est présentée en Annexe 1.

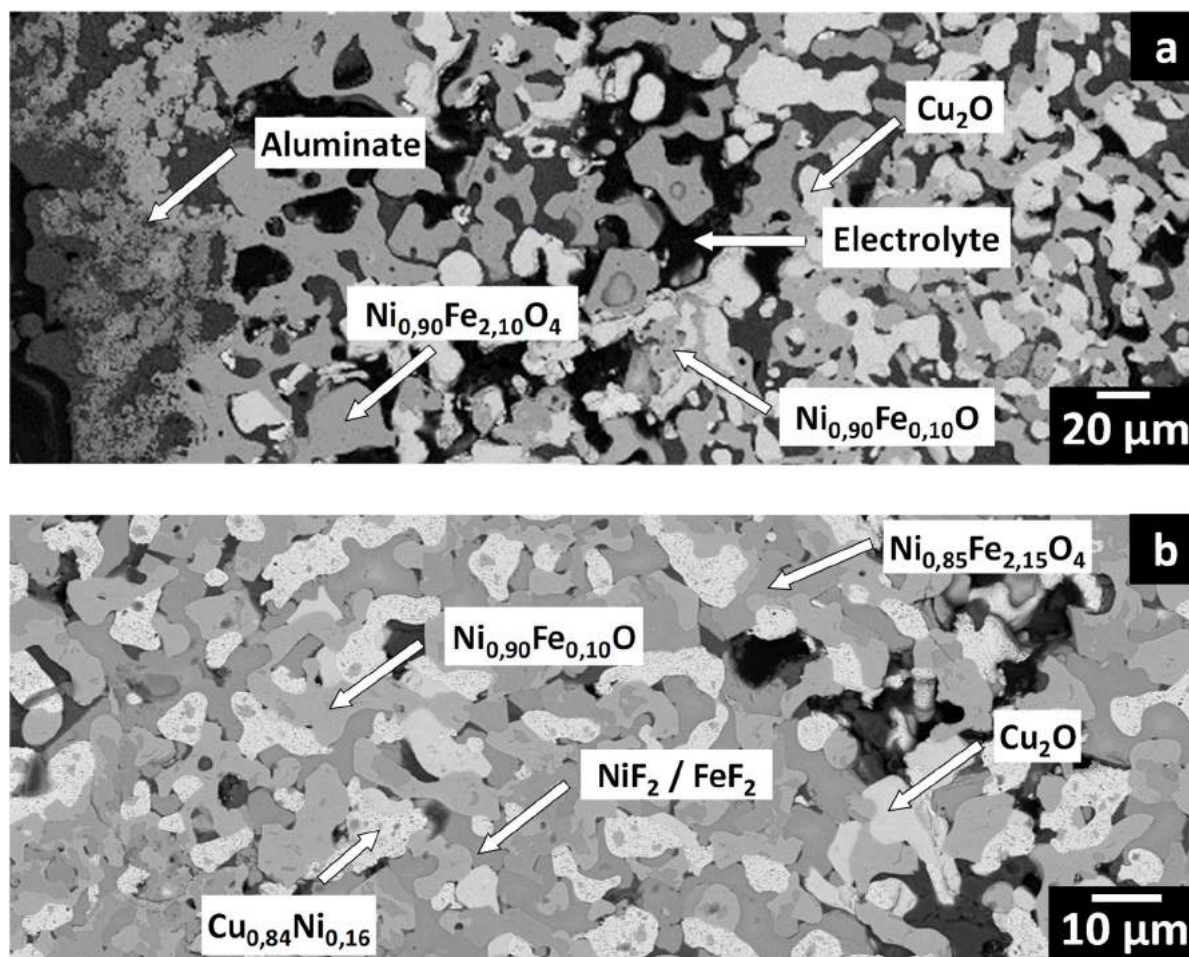


Figure 4-6 : Micrographies MEB du T601-C2 après électrolyse de 4h à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ dans un bain à $\text{CR} = 2,2$, saturé en Al_2O_3 avec $5\%_{\text{mass}} \text{CaF}_2$ à 960°C : a) interface – b) cœur

La phase métallique du T601-C2 n'est présente qu'à partir de 1000 μm de profondeur environ en 4h d'électrolyse. Jusqu'à 1000 μm de profondeur, le matériau est essentiellement composé de Cu_2O et de $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$.

A l'interface (figure 4-6 a), une couche poreuse de spinelle $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$ d'épaisseur environ 140 μm est observée avec, sur le bord extérieur, une phase aluminate confirmant que le processus de dissolution décrit au chapitre 3 a lieu de façon continue. Cette couche de spinelle est donc partiellement dissoute par l'électrolyte, expliquant sa morphologie.

A cœur (figure 4-6 b), l'électrolyte est également présent et l'oxydation continue montre que le matériau est composé :

- D'une phase spinelle avec une composition proche de $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$.
- D'un monoxyde $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$
- D'une phase correspondant à un mélange NiF_2 et FeF_2 , tel qu'observé sur le C201-65 après 2h d'électrolyse.

Le Cu_2O détecté est formé par oxydation du cuivre métallique en présence d'ions oxyde, selon la réaction :



Ces résultats sont en accord avec l'approche thermodynamique qui montre que le cuivre est plus noble que le fer et le nickel. Le fer métallique n'étant plus présent et les oxydes ayant atteint une composition thermodynamiquement stable, le nickel métallique s'oxyde alors préférentiellement en fluorure NiF_2 tandis que le cuivre s'oxyde pour former Cu_2O .

Toutes ces observations justifient donc l'augmentation de potentiel dans la zone 2 (figure 4-3 a), la phase métallique étant oxydée en phases peu conductrices. Les différents fronts se déplaçant continuellement de l'interface de l'anode jusqu'au cœur, la poursuite de l'électrolyse engendre des dégradations notables dans tout le matériau.

La figure 4-7 présente l'interface (a) et le cœur (b) du C201-65 après 4h d'électrolyse.

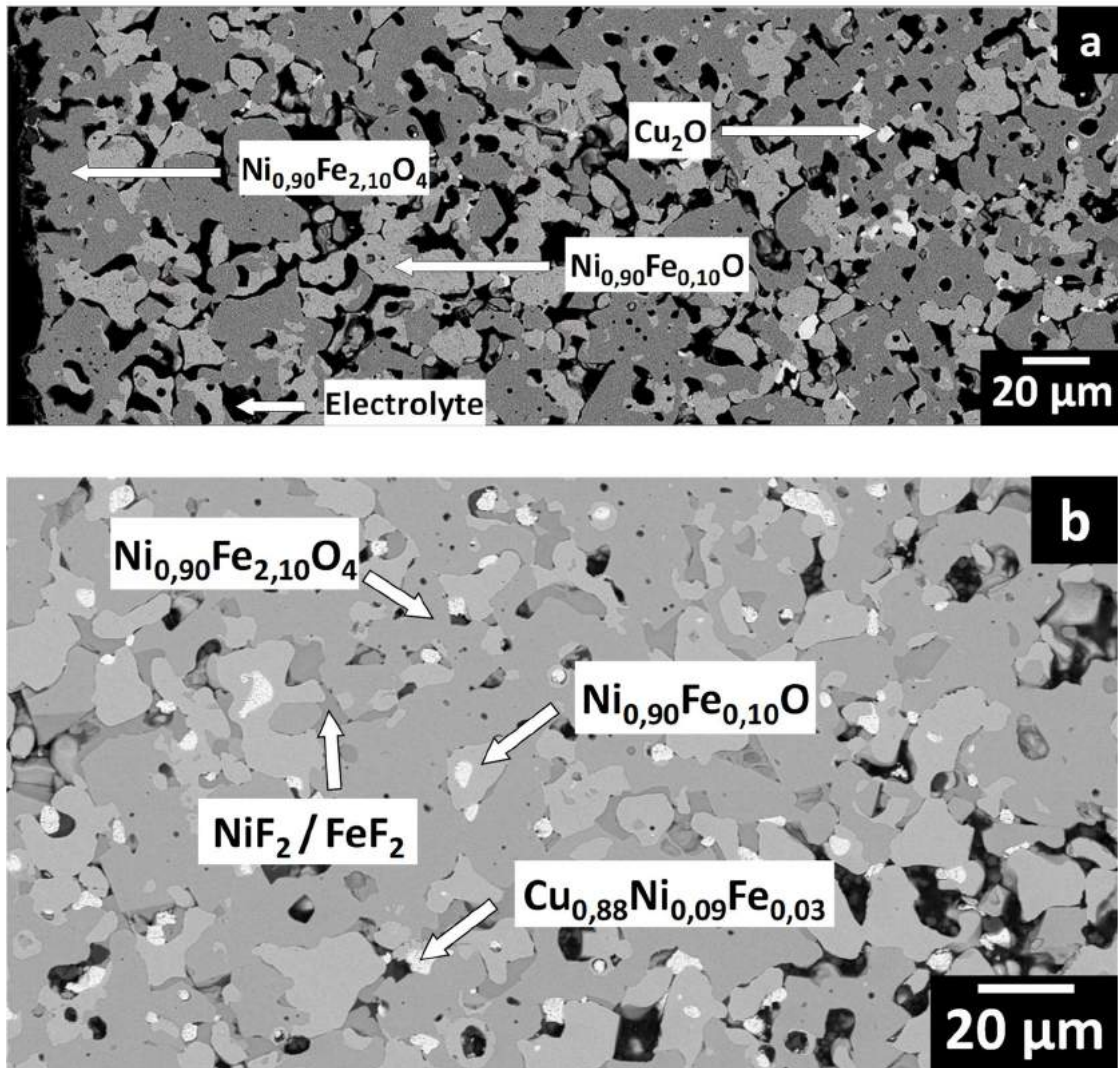


Figure 4-7 : Micrographies MEB du C201-65 après électrolyse de 4h à 0,8 A.cm² dans un bain à CR = 2,2, saturé en Al₂O₃ avec 5%_{mass} CaF₂ à 960°C : a) interface – b) cœur

De l'interface électrolyte/anode à 400 µm de profondeur (figure 4-7 a), le métal est entièrement oxydé : le C201-65 est uniquement composé des oxydes $Ni_{0,90}Fe_{0,10}O$, $Ni_{0,90}Fe_{2,10}O_4$ et Cu_2O , identique au T601-C2 (équation 4-14). L'électrolyte est également présent dans les porosités, participant ainsi à la dissolution des fluorures formés.

Les phases observées à l'interface électrolyte/cermet lors de l'électrolyse de 2h sont désormais présentes à cœur (figure 4-7 b), dues à la progression continue du front de dégradation vers le cœur de l'anode. A cœur, le métal est quasiment absent (3% contre 17% initialement), les phases NiF_2 et FeF_2 sont formées et les oxydes ont atteint les compositions

stables avec la teneur en nickel de l'ordre de 0,90. Par conséquent, la formation de ces phases et la diminution de la proportion de métal à cœur justifient l'augmentation du potentiel mesuré (figure 4-3 b).

La phase spinelle $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$ étant très peu soluble et le métal présent à 3%, la porosité du matériau ne devrait pas augmenter lors d'électrolyses plus longues.

Après comparaison des électrolyses dans la zone 2 pour les deux matériaux, le metcer T601-C2 est beaucoup plus poreux que le cermet C201-65, lié à la formation d'une quantité importante de phases fluorures solubles. A ce stade, le T601-C2 est plus dégradé que le C201-65 : la phase spinelle est absente jusqu'à 1000 μm de profondeur et le dernier élément métallique présent, Cu, est oxydé en Cu_2O à cœur. Pour les deux matériaux, l'oxydation est de plus en plus importante et se traduit donc par une diminution de la conductivité de l'électrode et une augmentation du potentiel d'électrolyse.

II.3) Zone 3 : formation de monoxyde (Ni, Cu, Fe)O

La figure 4-8 présente les micrographies des interfaces du matériau T601-C2, obtenues après 6h (a) et 8h (b) d'électrolyse (zone 3).

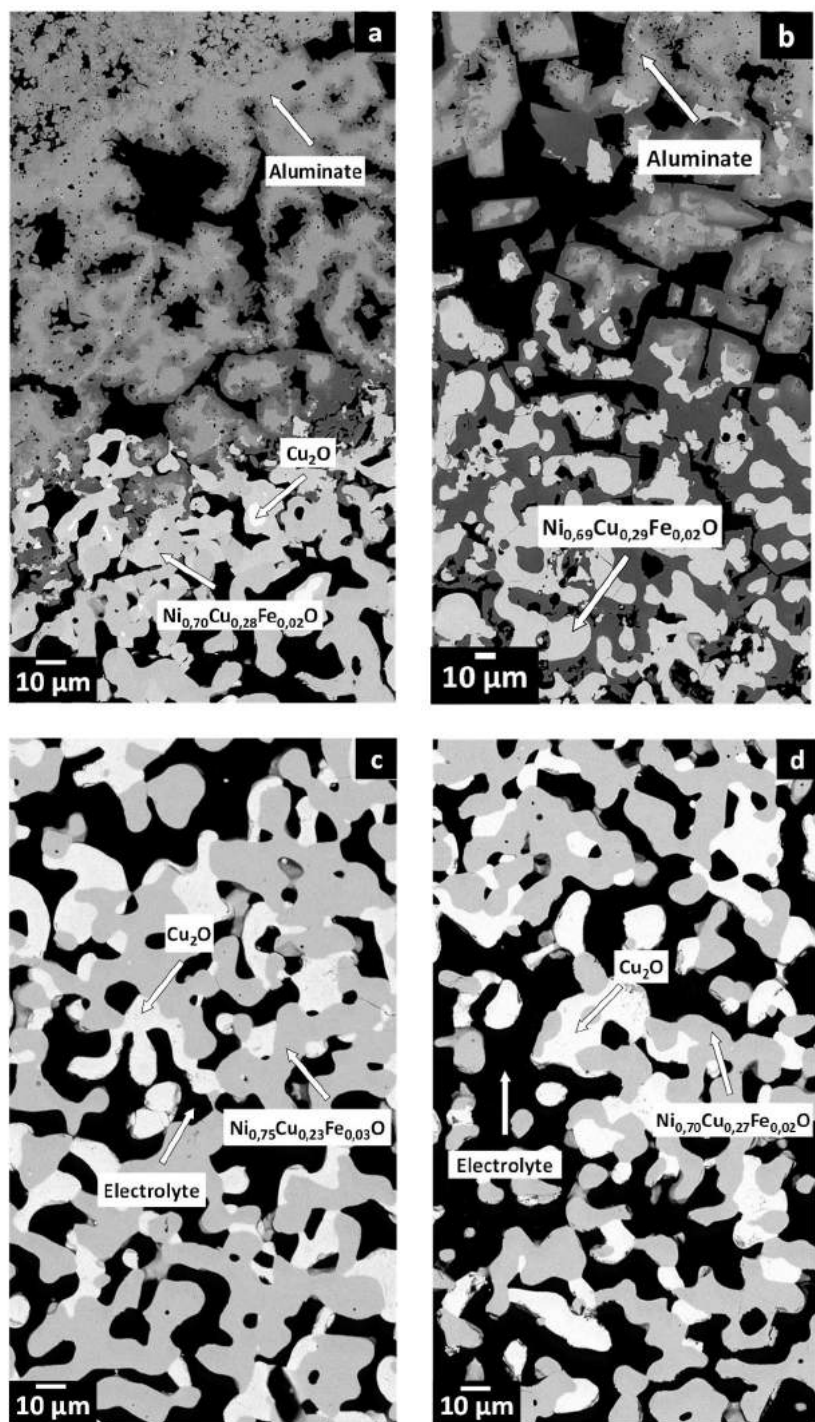
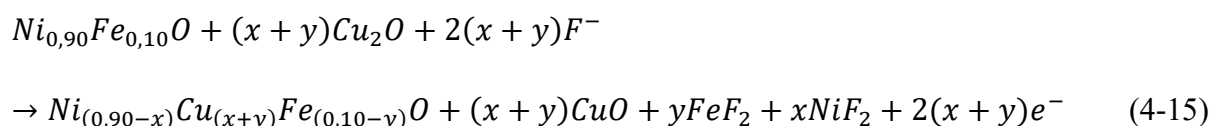


Figure 4-8 : Micrographies MEB du metcer T601-C2 après électrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ dans un bain à $\text{CR} = 2,2$, saturé en Al_2O_3 avec $5\%_{\text{mass}} \text{CaF}_2$ à 960°C : a) et b) Interfaces après 6h et 8h d'électrolyse, c) et d) Cœurs après 6h et 8h d'électrolyse

La figure 4-8 montre qu'après 6h et 8h d'électrolyse, les interfaces sont divisées en deux zones :

- Une première zone composée de phase spinelle en cours de dissolution dans l'électrolyte par formation d'aluminate.
- Une seconde zone où le matériau est composé d'électrolyte et de monoxyde (Cu,Ni,Fe)O.

Après 6h d'électrolyse, Cu₂O représente 2% de la structure à l'interface (figure 4-8 a). La composition du monoxyde n'est plus Ni_{0,90}Fe_{0,10}O mais Ni_{0,70}Cu_{0,28}Fe_{0,02}O. Le cuivre (I) du Cu₂O est donc oxydé en cuivre (II) et se substitue partiellement au nickel et au fer dans Ni_{0,90}Fe_{0,10}O. La création d'un monoxyde de trois métaux de transition Cu/Ni/Fe libère alors CuO ainsi que Ni²⁺ et Fe²⁺, formant FeF₂ et NiF₂ dissous dans l'électrolyte telle que :



Après 8h d'électrolyse, Cu₂O est entièrement oxydé à l'interface et le matériau n'est désormais composé que de monoxyde Ni_{0,69}Cu_{0,29}Fe_{0,02}O.

A cœur (figure 4-8 c et d), le métal est entièrement oxydé pour les deux électrolyses effectuées dans la zone 3 et seules les deux phases monoxyde Cu₂O et (Cu, Ni, Fe)O sont présentes. Le tableau 4-3 regroupe les proportions de monoxyde et de porosité au cœur des anodes T601-C2 après 6h et 8h d'électrolyse.

	T601-C2 : 6h d'électrolyse	T601-C2 : 8h d'électrolyse
Proportion surfacique de Cu₂O (%)	9%	6%
Proportion surfacique de (Cu,Ni,Fe)O (%)	51%	41%
Proportion surfacique de porosité (%)	40%	53%

Tableau 4-3 : Proportions surfaciques de Cu₂O, (Cu,Ni,Fe)O et de porosité à l'interface des anodes T601-C2 après électrolyse de 6h et 8h dans les conditions opératoires synthétiques

La porosité est plus importante après 8h d'électrolyse et la quantité de cuivre (II) dans le monoxyde (Cu,Ni,Fe)O est plus élevée (de 0,23 à 0,28), prouvant que le Cu(I) de Cu₂O continue d'être oxydé en Cu(II) et de se substituer au nickel et au fer. Les deux monoxydes possédant une faible conductivité (NiO : 0,5 S.cm⁻¹ ; Cu₂O proche de 0), la résistivité globale du matériau augmente fortement et se traduit par l'augmentation brusque du potentiel observée dans la zone 3 de la figure 4-3 a).

De manière identique, des électrolyses ont été effectuées dans la zone 3 sur le cermet C201-65 et les micrographies MEB des interfaces obtenues après 6h et 8h d'électrolyses sont présentées sur les figures 4-9 a) et b).

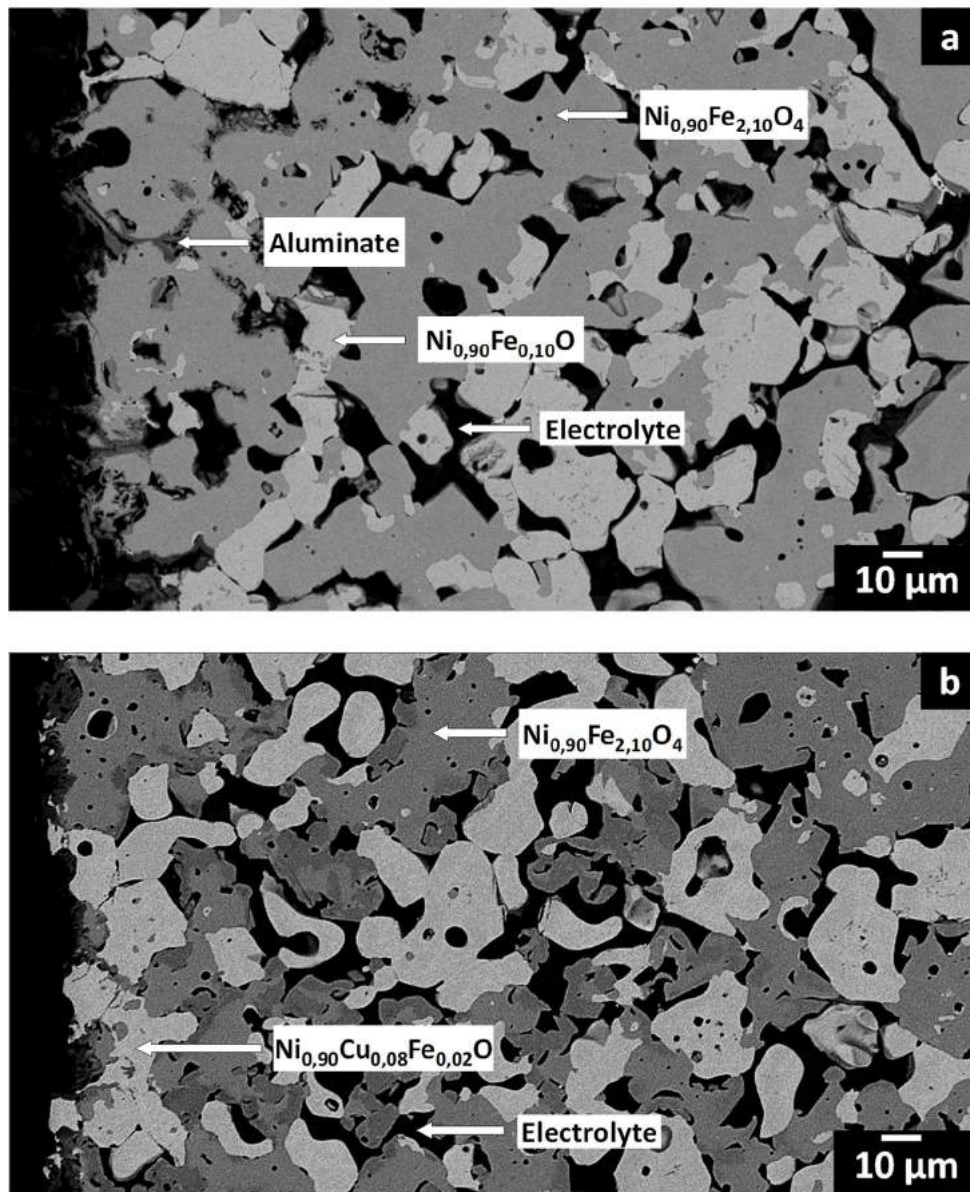


Figure 4-9 : Micrographies de l'interface du C201-65 après électrolyses à 0,8 A.cm⁻² dans un bain à CR = 2,2, saturé en Al₂O₃ avec 5%_{mass} CaF₂ à 960°C : a) 6h – b) 8h

Après 6h et 8h d'électrolyse, le matériau n'est composé que des phases oxydes $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$, Cu_2O et de l'électrolyte. Par analogie avec le T601-C2, Cu_2O s'oxyde en présence de monoxyde $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ pour former un monoxyde de type $(\text{Cu Ni,Fe})\text{O}$. La teneur en cuivre dans le monoxyde augmente de 0 à 0,07 et la porosité est plus élevée pour l'électrolyse de 8h (X_{6h} : 31% contre X_{8h} : 37%). Les figures 4-10 a) et b) montrent que comme pour le metcer T601-C2, le C201-65 est oxydé à cœur après électrolyses dans la zone 3 (figure 4-3 a et b).

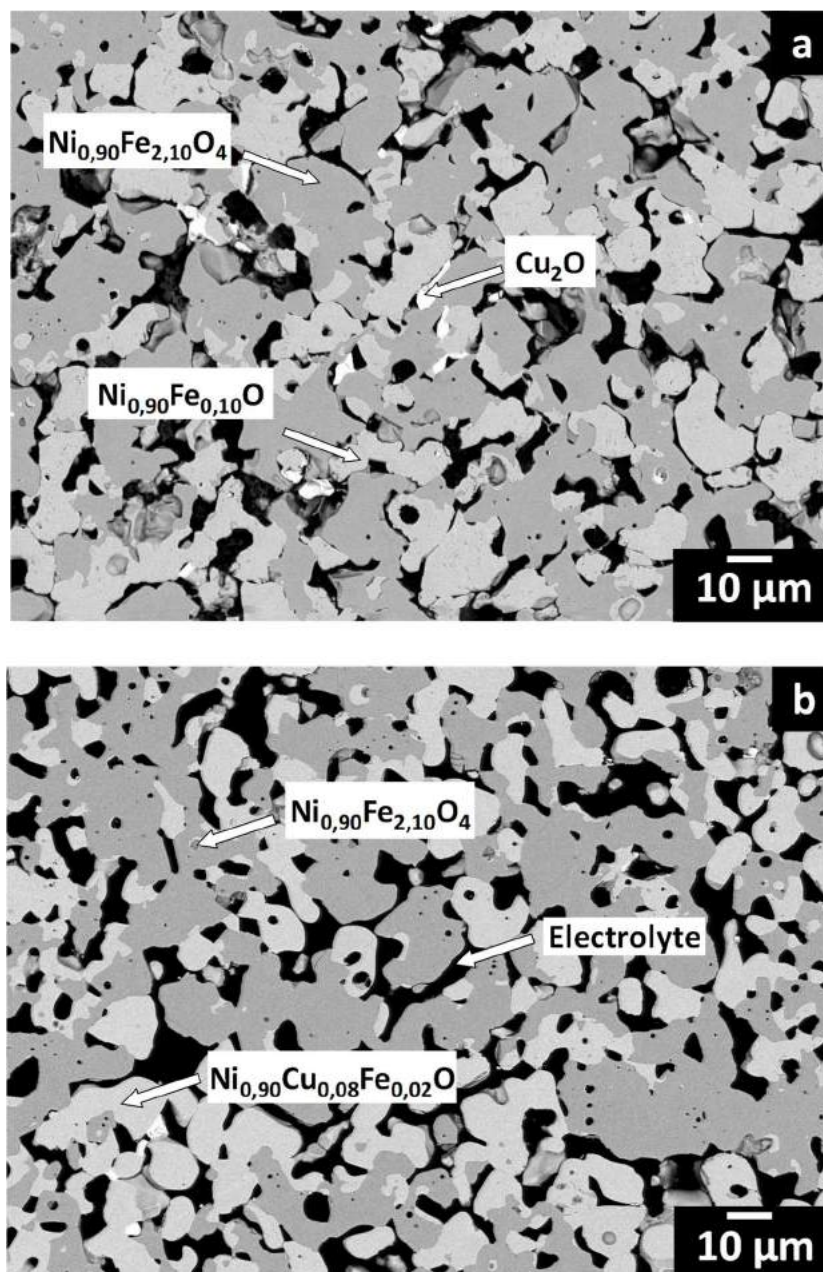


Figure 4-10 : Micrographies du cœur du C201-65 après électrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ dans un bain à $\text{CR} = 2,2$, saturé en Al_2O_3 avec $5\%_{\text{mass}} \text{ CaF}_2$ à 960°C : a) 6h – b) 8h

Contrairement à l'électrolyse de 4h, il n'y a plus de phases fluorures et le métal est entièrement oxydé : la porosité est donc plus importante. Les oxydes $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$, $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$ et Cu_2O étant très peu conducteurs, ils justifient ainsi la forte augmentation du potentiel mesuré (figure 4-3 b).

Après 8h d'électrolyse, le matériau est homogène sur toute sa surface (figure 4-9 b), figure 4-10 b) et est désormais composé de deux oxydes et d'électrolyte. La porosité continue d'augmenter avec la poursuite de l'électrolyse (X_{6h} : 24 % contre X_{8h} : 29 %) et Cu_2O a réagi avec le monoxyde de nickel pour former $\text{Ni}_{0,90}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,02}\text{O}$.

Les deux phases oxyde étant peu conductrices, il n'est plus possible d'imposer une densité de courant de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ et le cermet est en fin de vie. L'obtention de ces phases confirme également que les compositions thermodynamiquement stables pour les conditions imposées sont celles contenant une quantité de nickel proche de 0,90.

La comparaison du T601-C2 et du C201-65 montre qu'après les électrolyses effectuées dans la zone 3, deux microstructures très différentes sont obtenues :

- Le T601-C2 est très poreux avec la présence de beaucoup d'électrolyte, permettant une dissolution importante de la phase spinelle. Il est désormais composé à cœur de deux monoxydes $(\text{Ni,Cu,Fe})\text{O}$ et Cu_2O et à l'interface, seul le monoxyde $(\text{Cu,Ni,Fe})\text{O}$ est détecté.
- La dégradation du C201-65 est homogène dans tout le matériau, il est peu poreux et composé de deux phases oxydes ($\text{Ni}_{0,90}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,02}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$).

La structure et la composition de chacun des matériaux après électrolyse dans la zone 3 est donc une étape clé de leur dégradation. Le C201-65 ne conduit plus le courant et malgré sa faible porosité, les phases $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0,90}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,02}\text{O}$ formées ne sont plus suffisamment conductrices pour imposer une densité de courant de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$. Le T601-C2 reste quant à lui encore conducteur de courant car Cu_2O n'est pas entièrement oxydé. L'électrolyse a donc été poursuivie uniquement pour le T601-C2.

II.4) Dégradation totale du matériau T601-C2

L'évolution du potentiel mesuré au cours d'une électrolyse de 15h à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ dans un bain à $\text{CR} = 2,2$ saturé en alumine et contenant $5\%_{\text{mass}}$ de CaF_2 à 960°C est présentée sur la figure 4-11.

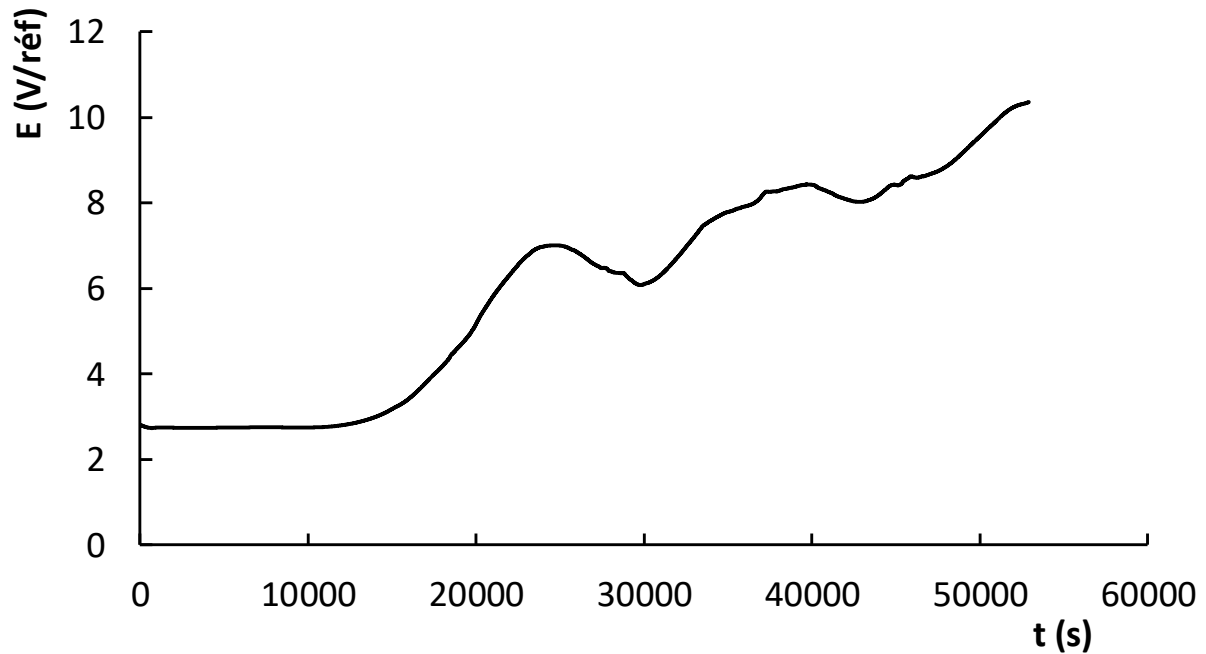


Figure 4-11 : Courbe d'électrolyse à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ du metcer T601-C2 pendant 15h dans un bain à $\text{CR} = 2,2$, saturé en alumine avec $5\%_{\text{mass}}$ de CaF_2 à 960°C

Jusqu'à 28800 s (8h), l'allure du potentiel mesuré est identique à celle présentée sur la figure 4-3 a). Ensuite, le potentiel oscille entre environ 4 V/réf et 7 V/réf puis augmente rapidement jusqu'à 10V/réf. Comme pour le cermet, le matériau est en fin de vie et ne conduit plus le courant.

Les micrographies effectuées par MEB ainsi que l'analyse EDX des phases obtenues au sein du T601-C2 après 15h d'électrolyse sont présentées sur les figures 4-12 a) et b).

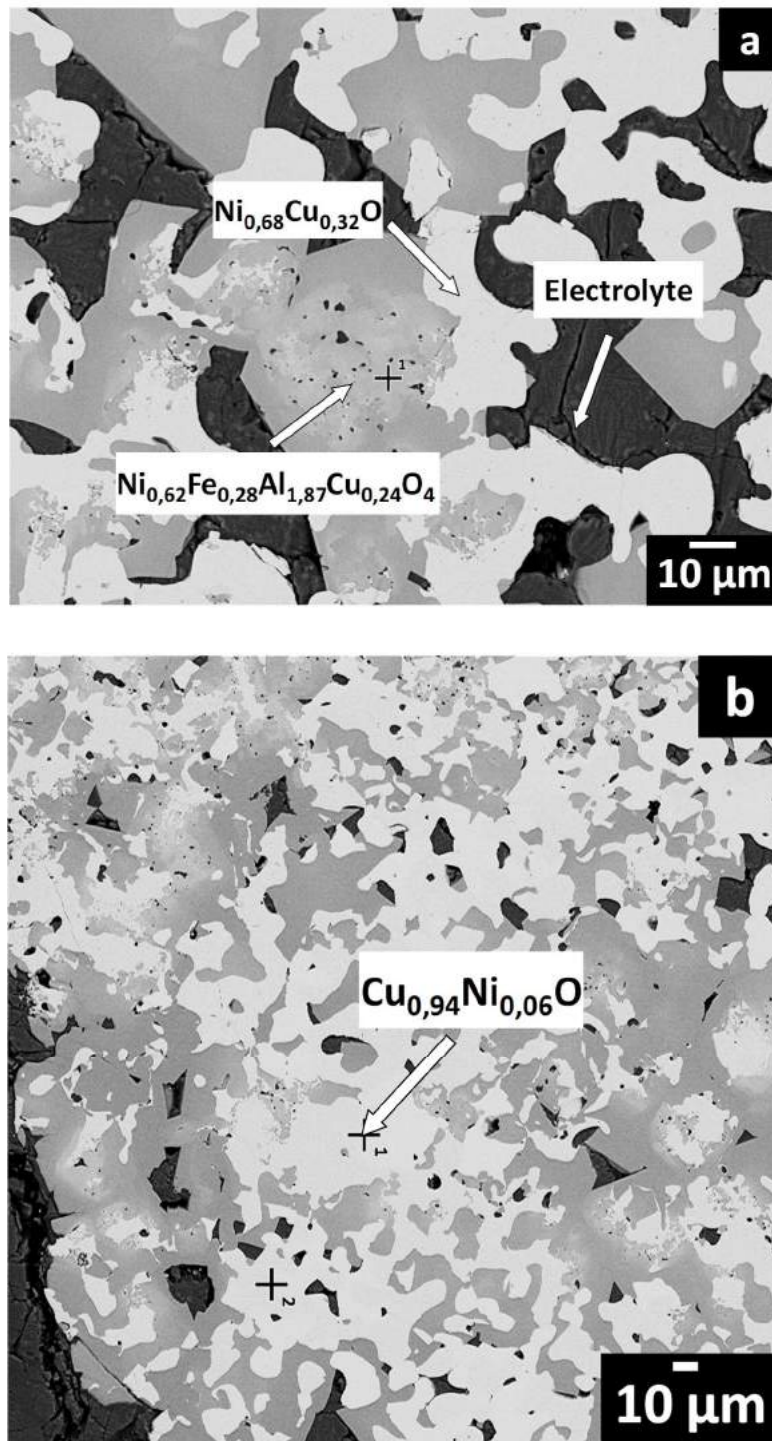
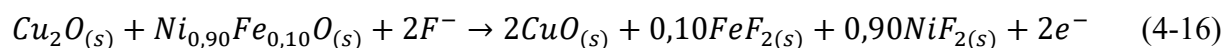


Figure 4-12 : Micrographies MEB du metcer T601-C2 après électrolyse de 15h à $0,8\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans un bain à $\text{CR} = 2,2$, saturé en Al_2O_3 avec $5\%_{\text{mass}}\ \text{CaF}_2$ à 960°C : a) cœur -
b) interface

A cœur, (figure 4-12 a), deux phases sont présentes :

- La première phase est un monoxyde (Ni, Cu)O. Contrairement aux électrolyses précédentes, un épuisement en fer est constaté dans le monoxyde. La proportion en cuivre est supérieure à celle détectée précédemment, prouvant que le nickel est continuellement oxydé pour former NiF₂, par la suite dissous dans l'électrolyte.
- La deuxième phase présente est un aluminate Ni_xCu_zFe_{3-x-y-z}Al_yO₄. Contrairement aux électrolyses précédentes, ce dernier contient du cuivre, provenant également de l'oxydation du Cu(I) en Cu(II) et sa présence dans la structure semble stabiliser l'aluminate et ainsi fortement ralentir sa dissolution.

A l'interface (figure 4-12 b), le monoxyde (Ni, Cu)O et l'aluminate sont également présents avec une composition Cu_{0,94}Ni_{0,06}O détectée, proche de la composition soluble CuO et indique une substitution du nickel et du fer par le cuivre, selon la réaction :



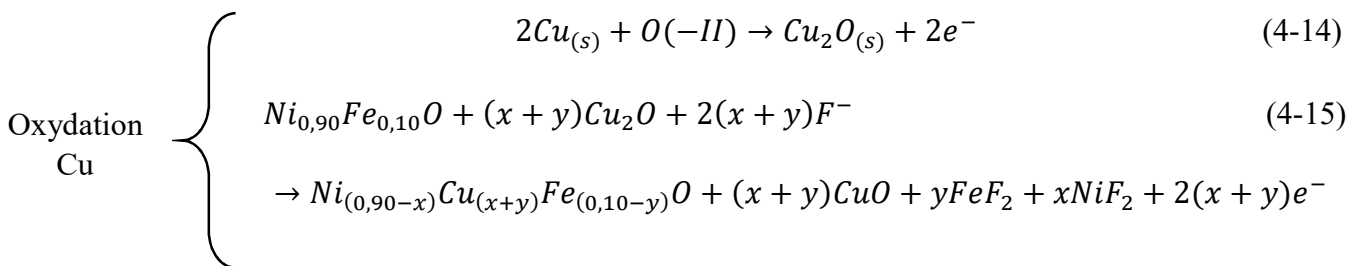
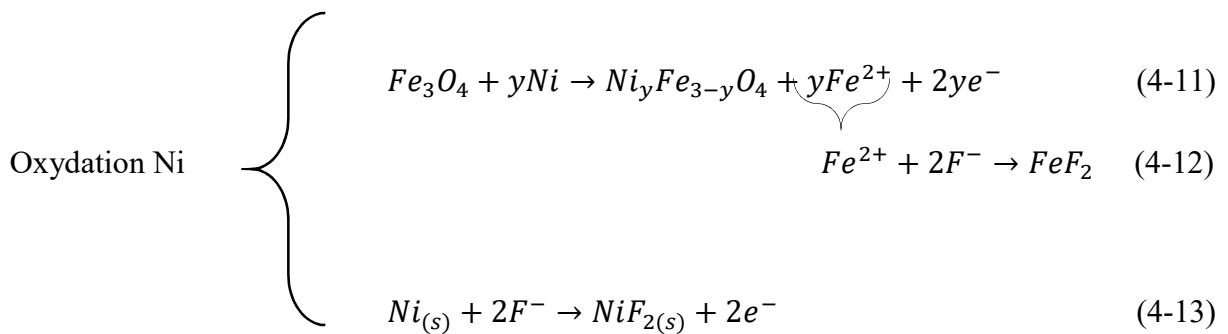
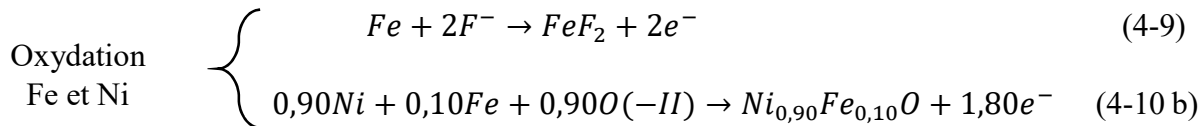
Cette réaction est bien en accord avec l'approche thermodynamique présentée en début de chapitre. Les ions fluorure réagissent donc continuellement avec les monoxydes Ni_{0,90}Fe_{0,10}O et Cu₂O jusqu'à oxydation totale des éléments cuivre, nickel et fer. CuO [3] et l'aluminate sont très solubles dans la cryolithe et peu conducteurs. Cet effet devient prépondérant devant la formation de phases peu conductrices pour expliquer la forte augmentation du potentiel de l'anode et donc l'impossibilité de prolonger l'électrolyse.

La comparaison des deux composites montre ainsi une fin de vie très différente. En effet, l'électrolyse effectuée avec le cermet C201-65 est stoppée du fait de la formation de phases peu conductrices tandis que la fin de vie du T601-C2 est due à la formation de phases solubles dans l'électrolyte.

Le T601-C2 présente tout de même une durée de vie plus longue que le C201-65, liée à la présence plus importante de phase métallique : il y a plus de matière à oxyder et de ce fait le passage du courant est facilité sur le long terme. Cependant, la phase spinelle Fe₃O₄ du metcer, bien que conductrice, est un handicap pour le matériau, du fait de sa solubilité par formation d'un aluminate, qui entraîne une pénétration rapide de l'électrolyte. La dégradation du T601-C2 est donc liée à un couplage oxydation/dissolution, contrairement au C201-65 où les phases formées sont peu solubles mais dont la faible conductivité engendre un arrêt de l'électrolyse au bout de 8h.

III. Conclusions

Le mécanisme complet de dégradation électrochimique des anodes de type cermet a été déterminé en milieu cryolithique synthétique. Les études effectuées sur les matériaux composites T601-C2 et C201-65 ont mis en évidence que les premières étapes du mécanisme de dégradation sont identiques pour les deux matériaux. Le front de dégradation est constitué de deux phénomènes distincts : un front de formation de phases fluorures, lié au transport des ions F^- de l'électrolyte dans le matériau et un front de formation de phases oxydes, apporté par l'électrolyte. La propagation de ces fronts de proche en proche dans les anodes jusqu'au cœur entraîne la formation de plusieurs phases fluorures et oxydes pour les deux matériaux selon les réactions :



Ainsi, la première phase à se former est FeF_2 , par oxydation du fer métallique. Ensuite, la phase $Ni_{0,90}Fe_{0,10}O$ est observée, obtenue par oxydation du fer et du nickel métallique en présence d'ions oxyde. En parallèle, un enrichissement de la teneur en nickel de la phase spinelle est constaté, jusqu'à une composition de $Ni_{0,90}Fe_{2,10}O_4$, stable thermodynamiquement

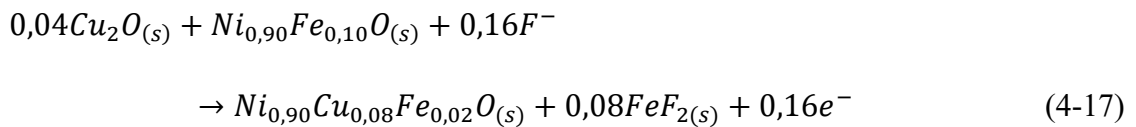
dans le milieu d'étude. La formation de NiF_2 est ensuite observée, formée par oxydation du nickel métallique en présence de F^- . La dernière étape est l'oxydation du dernier élément métallique, le cuivre, en Cu_2O .

Toutes ces réactions électrochimiques sont en accord avec la détermination des potentiels standards, à la fois pour la nature ainsi que pour l'ordre des phases formées.

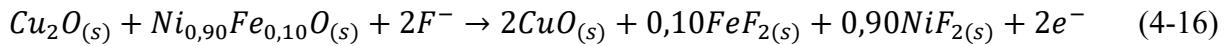
En parallèle de toutes ces réactions électrochimiques, l'électrolyte pénètre dans le matériau, favorisant ainsi la dissolution de la phase spinelle des cermets en profondeur.

Toutefois, le comportement électrochimique des deux matériaux présente quelques différences :

- La fin de vie des deux matériaux diffère. Le C201-65 devient isolant après 8h d'électrolyse, du fait de la formation de phases peu conductrices selon la réaction :



La fin de vie du T601-C2, observé après 15h, est quant à elle due à la formation de phases solubles dans l'électrolyte, selon la réaction :



Le T601-C2, grâce à une proportion de phase métallique plus importante, a plus de matière à oxyder et facilite donc le passage du courant sur le long terme. Cependant, la forte solubilité de la phase spinelle Fe_3O_4 du metcer entraîne une pénétration rapide de l'électrolyte et engendre une dégradation très importante. La dégradation du T601-C2 est donc liée à un couplage oxydation/dissolution, contrairement au C201-65 où les phases formées sont peu solubles mais dont la faible conductivité engendre un arrêt de l'électrolyse plus tôt comparé au T601-C2.

- Pour le T601-C2, le front de formation de phases fluorures est situé plus en amont que le front de formation des phases oxydes, contrairement au C201-65, où les deux fronts semblent se situer à la même profondeur. En effet, la phase métallique du T601-C2 étant percolante, le transport des ions F^- est donc facilité sur tout le volume du matériau et les phases fluorures se situent plus en profondeur que les phases oxydes.

Le mécanisme de dégradation électrochimique global a été déterminé en conditions opératoires synthétiques, soit :

- Un électrolyte synthétique de haute pureté (99,99%), sans aluminium métallique.
- Une atmosphère contrôlée, c'est-à-dire sous argon.

Or, l'objectif final des recherches est l'utilisation de ces anodes dites inertes au sein du procédé industriel actuel, soit :

- Un électrolyte de pureté inférieure au mélange synthétique, contenant en majorité du soufre.
- De l'aluminium métallique présent à hauteur de 2%_{mass}.
- Une atmosphère non contrôlée, c'est-à-dire sous air.

Les mécanismes de dégradation chimique et électrochimique doivent donc être transposés dans les conditions opératoires industrielles, afin de vérifier leur validité.

Références

- [1] **R. Odegard**, *On the electrochemistry of dissolved aluminium in cryolitic melts*, *Electrochimica Acta*, 33, 4, 527-535 (1988).
- [2] **L. Cassayre**, *Mécanismes de dégradation électrochimique de matériaux d'anodes pour l'électrolyse de l'aluminium*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2005).
- [3] **O. Lorentsen**, *Behaviour of nickel, iron and copper by application of inert anodes in aluminium production*, thèse, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, (2000).

Chapitre 5 :

Transposition des mécanismes de
dégradation en conditions
industrielles et voie d'amélioration

Les travaux présentés dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit ont mis en évidence les mécanismes de dégradation des matériaux cermets T601-C2 et C201-65. Ces mécanismes, déterminés dans un milieu synthétique sous atmosphère contrôlée, mettent en jeu des réactions chimiques et électrochimiques avec les ions Al^{3+} , F^- et $\text{O}(-\text{II})$ de l'électrolyte. L'objectif final du projet étant une utilisation industrielle des anodes inertes, les mécanismes doivent donc être validés dans les conditions opératoires industrielles.

La première partie de ce chapitre est une transposition du comportement des matériaux T601-C2 et C201-65 des conditions synthétiques aux conditions opératoires industrielles. Afin de comprendre l'influence de chaque paramètre (atmosphère, aluminium métallique, pureté de l'électrolyte), les expérimentations ont été réalisées en modifiant un seul facteur à la fois. Cependant, pour plus de clarté dans ce manuscrit, seuls les résultats en conditions synthétiques et industrielles sont présentés et les conditions intermédiaires sont détaillées en annexe.

La seconde partie présente une voie d'amélioration de la durée de vie de l'anode. Les matériaux T601-C2 et C201-65 ont été au préalable oxydés dans un four sous air, afin de former une couche d'oxyde protectrice à la surface. Ainsi, les conditions expérimentales de formation de la couche (température et durée de palier) ainsi que son impact sur la dégradation chimique et électrochimique des cermets dans un milieu synthétique sous atmosphère argon sont présentés. Après avoir transposé les mécanismes de dégradation déterminés en conditions synthétiques aux conditions industrielles, une évaluation de l'impact de la couche protectrice sur la dégradation des matériaux dans les conditions synthétiques a été réalisée.

I. Dégradation des matériaux cermet : des conditions expérimentales synthétiques aux conditions opératoires industrielles

1.1) Rappels : comportement des cermets dans un électrolyte synthétique sous atmosphère argon

Comme démontré dans le chapitre 3, la phase spinelle Fe_3O_4 du matériau T601-C2 est spontanément dissoute lorsque le matériau est immergé dans le mélange cryolithique synthétique $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, alors que la phase métallique est stable. Cette dissolution est provoquée par la formation d'un aluminat de type $\text{Fe}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ par substitution des ions Fe^{3+} de la phase spinelle par Al^{3+} du bain, couplée à une inversion de sites entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} jusqu'à une valeur limite $y = 2$. Le cermet C201-65 montre également la formation d'un aluminat, dont la composition exacte n'a pu être déterminée, mais dont la composition limite serait $\text{Ni}_{0,75}\text{FeAl}_{1,25}\text{O}_4$.

Le mode de dégradation des deux cermets sous polarisation à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ a été présenté au chapitre 4 et a mis en évidence un mécanisme de dégradation identique. Leur dégradation est constituée de deux phénomènes distincts : un front de formation de phases fluorures, liée au transport des ions F^- de l'électrolyte dans le matériau et un front de formation de phases oxydes, induites par la présence d'électrolyte.

La propagation de ces fronts, de proche en proche dans les anodes, entraîne la formation de FeF_2 , NiF_2 , $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ ou encore Cu_2O . La formation de phases isolantes et/ou solubles entraîne une dégradation totale des matériaux au bout de 8h pour le C201-65 contre 15h pour le T601-C2. Toutefois, la fin de vie des deux matériaux diffère : la dégradation du T601-C2 est liée à un couplage oxydation/dissolution, contrairement au C201-65 où les phases formées sont peu solubles mais dont la faible conductivité engendre un arrêt de l'électrolyse.

Ces mécanismes de dégradations chimique et électrochimique ont été révélés lors d'immersions dans des conditions opératoires synthétiques, soit :

- Un électrolyte de haute pureté (99,99%).
- Pas d'aluminium métallique dans l'électrolyte.
- Une atmosphère argon.

Or, le procédé Hall-Héroult actuellement employé en industrie est constitué :

- D'un électrolyte de pureté inférieure au mélange synthétique, appelé dans cette étude « mélange cryolithique industriel », contenant du soufre à hauteur de 300 à 600 ppm.
- D'aluminium métallique présent à 2%_{mass}.
- D'une atmosphère non contrôlée, c'est-à-dire sous air.

Afin de comparer les comportements des deux matériaux dans les conditions opératoires du procédé industriel, les mêmes études en immersion et en électrolyse ont été effectuées en modifiant chaque paramètre opératoire indépendamment : la pureté de l'électrolyte, l'ajout d'aluminium métallique et l'atmosphère. Cette modification a pour but de comprendre l'influence de chaque paramètre séparément et d'atteindre progressivement les conditions opératoires industrielles.

Les différentes conditions opératoires employées sont résumées dans le tableau 5-1.

Conditions opératoires	Electrolyte	Aluminium métallique	Atmosphère
① (cf chap. 3 & 4)	Synthétique	✗	Argon
②	Industriel	✗	Argon
③	Industriel	✗	Air
④	Synthétique	✓	Argon
⑤	Industriel	✓	Argon
⑥ (industrielles)	Industriel	✓	Air

Tableau 5-1 : Récapitulatif des différentes conditions opératoires employées pour la transposition des mécanismes de dégradation des matériaux T601-C2 et C201-65

Dans un souci de clarté du manuscrit, les résultats obtenus lors des études effectuées dans les conditions opératoires ② à ⑤ sont détaillées en annexe, mais en voici les principales conclusions :

➤ Effet de l'atmosphère

Les immersions effectuées dans un électrolyte industriel sous une atmosphère argon (condition ②), révèlent que le soufre réagit avec la phase métallique des cermets pour former des sulfures de nickel et de cuivre. La formation de ces sulfures joue le rôle d'une couche barrière entre l'électrolyte et le matériau, freinant ainsi la dissolution de la phase spinelle par le mécanisme démontré dans le chapitre 3. Toutefois, il a été montré que lorsque de l'oxygène est présent (atmosphère air ③ et/ou dégagement par électrolyse), ces sulfures ne se forment plus. Une réaction entre le soufre et l'oxygène pour former une espèce gazeuse (SO_2) est supposée et aucun impact sur la dégradation des anodes lors des électrolyses n'est observé [1].

➤ Effet de l'aluminium

Sous argon, quelle que soit la pureté de l'électrolyte (conditions ④ et ⑤), l'ajout de 2%_{mass} d'aluminium métallique réduit les phases oxyde des cermets en nickel et fer métallique lors des immersions. Toutefois, les électrolyses effectuées dans l'électrolyte synthétique contenant de l'aluminium métallique sous argon (condition ④) ont montré qu'il n'y avait pas de réaction de réduction. Comme décrit précédemment, la présence d'oxygène à l'anode oxyde l'aluminium métallique en Al_2O_3 , empêchant la réaction de réduction des phases oxyde par l'aluminium.

Toutes ces observations montrent que la présence d'oxygène (atmosphère ou réaction anodique) permet de négliger l'impact de l'aluminium métallique, par formation d'alumine Al_2O_3 , et du soufre par formation de SO_2 gazeux.

Seule la transposition dans les conditions industrielles (condition ⑥) est présentée dans le paragraphe suivant.

1.2) Mélange cryolithique industriel avec 2%_{mass} d'aluminium métallique sous air (conditions opératoires industrielles)

1.2.1) Hors polarisation

La figure 5-1 présente les micrographies MEB du T601-C2 5-1 a) et du C201-65 5-1 c) obtenues après immersion de 4h, comparées à celles obtenues dans les conditions synthétiques 5-1 b) et 5-1 d).

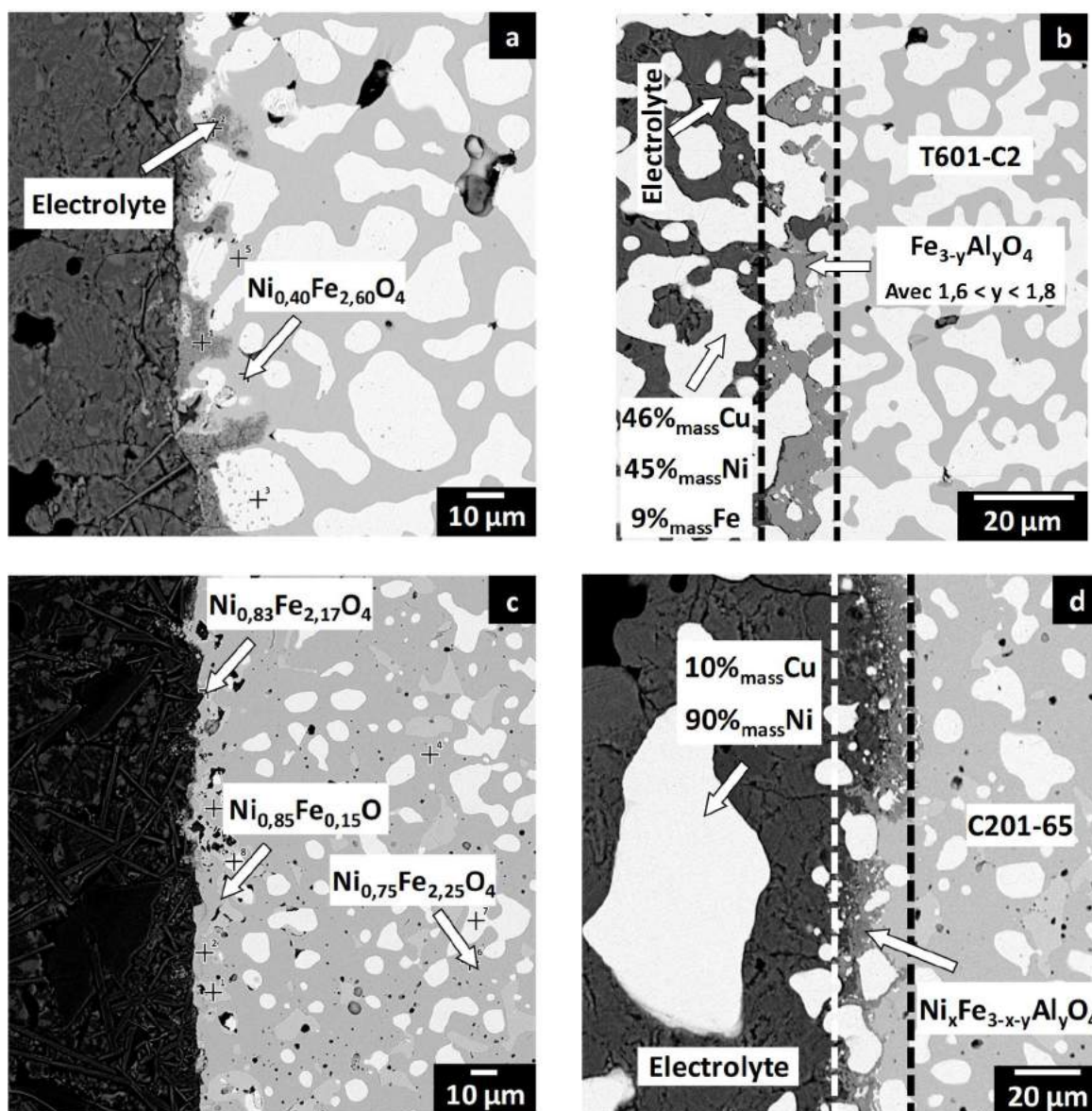


Figure 5-1 : Micrographies MEB du T601-C2 a) et du C201-65 c) après immersion de 4h dans la condition © à 960°C et b) : T601-C2 – d) C201-65 dans les conditions synthétiques

Les figures 5-1 a) et c) montrent que les matériaux composites sont oxydés à l'interface, sur une épaisseur de 10 μm environ. La phase métallique est en cours d'oxydation (points gris dans la phase blanche) et la phase spinelle des cermets est enrichie en nickel, atteignant une composition de $\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{2,60}\text{O}_4$ pour le T601-C2 et $\text{Ni}_{0,83}\text{Fe}_{2,17}\text{O}_4$ pour le C201-65. La phase monoxyde du C201-65 est également enrichie en nickel, où une composition de $\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}$ est détectée. Dans les conditions synthétiques (figures 5 b et d), la phase spinelle (formation d'aluminate) est dissoute sur une épaisseur de 200 μm environ, avec réduction de la phase monoxyde du C201-65. La présence d'oxygène empêche donc la dissolution de la phase spinelle et la réduction de la phase monoxyde, grâce à l'enrichissement en nickel du spinelle. De nombreux travaux sur la solubilité des gaz tel que le CO_2 ou encore le H_2 dans les milieux de sels fondus ont été publiés et montrent que pour les milieux oxyfluorés tels que les mélanges cryolithe / alumine, la solubilité de CO_2 est d'environ $10^{-6} \text{ mol.ml}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ [2]. Ces observations laissent envisager que l'oxygène de l'air est également soluble dans l'électrolyte, entraînant l'oxydation spontanée du nickel métallique lors d'une immersion.

Une immersion d'une durée de 6h a été entreprise avec le T601-C2, afin de vérifier si l'enrichissement en nickel de la phase spinelle se poursuit et améliore le comportement du matériau. La micrographie MEB et EDX de l'interface obtenue est présentée sur la figure 5-2.

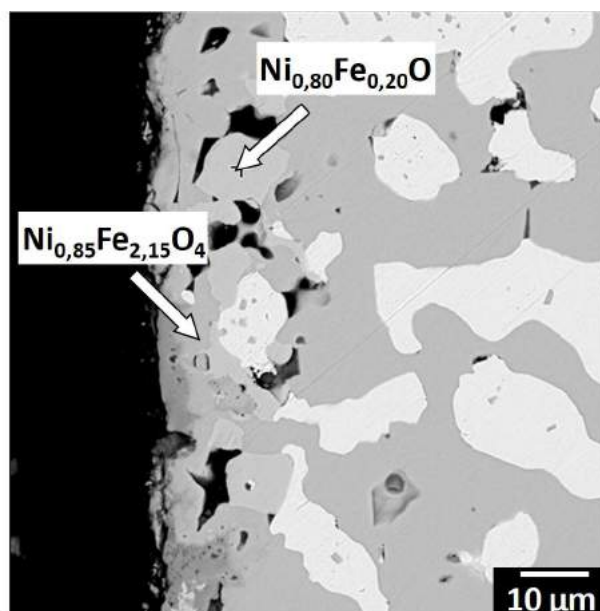


Figure 5-2 : Micrographie MEB du T601-C2 après immersion de 6h dans les conditions opératoires industrielles © à 960°C

Cette micrographie montre que le matériau est modifié sur une épaisseur de 10 μm avec une phase spinelle enrichie en nickel, jusqu'à une teneur de $\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_4$, proche de la composition thermodynamiquement stable. Contrairement à l'immersion de 4h, la phase métallique est totalement oxydée en spinelle et une phase monoxyde de composition $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}$ est observée. Après 6h d'immersion, la formation de cette couche d'oxyde montre que la phase spinelle Fe_3O_4 et la phase métallique ne sont plus en contact direct avec l'électrolyte.

La formation et la composition de ces phases peut s'expliquer par une étude thermodynamique. La figure 5-3 présente le diagramme de phases du système Ni – Fe – O_2 à 1000°C tracé avec le logiciel FactSage, où le logarithme de la pression équivalente en oxygène $p\text{O}_2$ est représenté en fonction de la fraction molaire nickel. Ce diagramme permet de déterminer quelles sont les phases prépondérantes à 1000°C pour une pression partielle d'oxygène et une teneur en nickel données. Les phases spinelles des matériaux T601-C2 (Fe_3O_4) et C201-65 ($\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$) sont indexées en pointillés rouges.

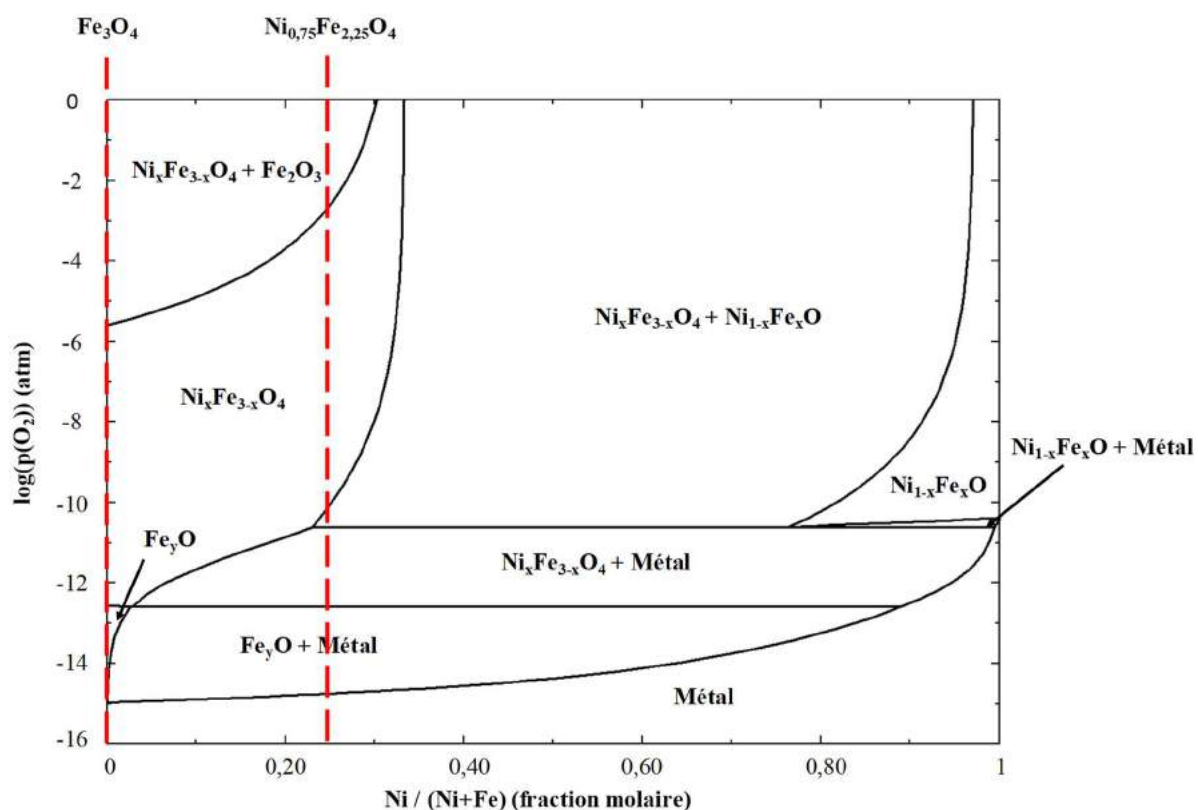


Figure 5-3 : Diagramme de phases du système Ni – Fe – O_2 à 1000°C (Données Factsage)

Les phases Fe_yO et Fe_2O_3 n'étant jamais détectées, la pression partielle de dioxygène équivalente contenue dans l'électrolyte permettant d'obtenir uniquement les phases spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et monoxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ est comprise, d'après le diagramme de phases, entre 10^{-6} et 10^{-11} atm. L'étude sur le T601-C2 montre également que lorsque la phase spinelle s'enrichit en nickel jusqu'à une teneur de 0,40, la phase monoxyde n'est pas formée (figure 5-1 a), alors que lorsqu'elle est proche de 0,75, la phase monoxyde se forme (T601-C2, figure 5-2 a) ou s'enrichit en nickel (C201-65, figure 5-2 b). Ces observations permettent donc d'estimer la valeur de la pression partielle p_{O_2} équivalente dans l'électrolyte à environ 10^{-10} atm.

1.2.2) Electrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$

Des électrolyses d'une durée de 30 min à 8h ont été effectuées avec les deux matériaux dans les conditions industrielles.

Les micrographies MEB des deux cermets après une électrolyse de 30 min effectuée dans les conditions opératoires industrielles sont présentées sur les figures 5-4 a – c) et b – d) pour comparaison.

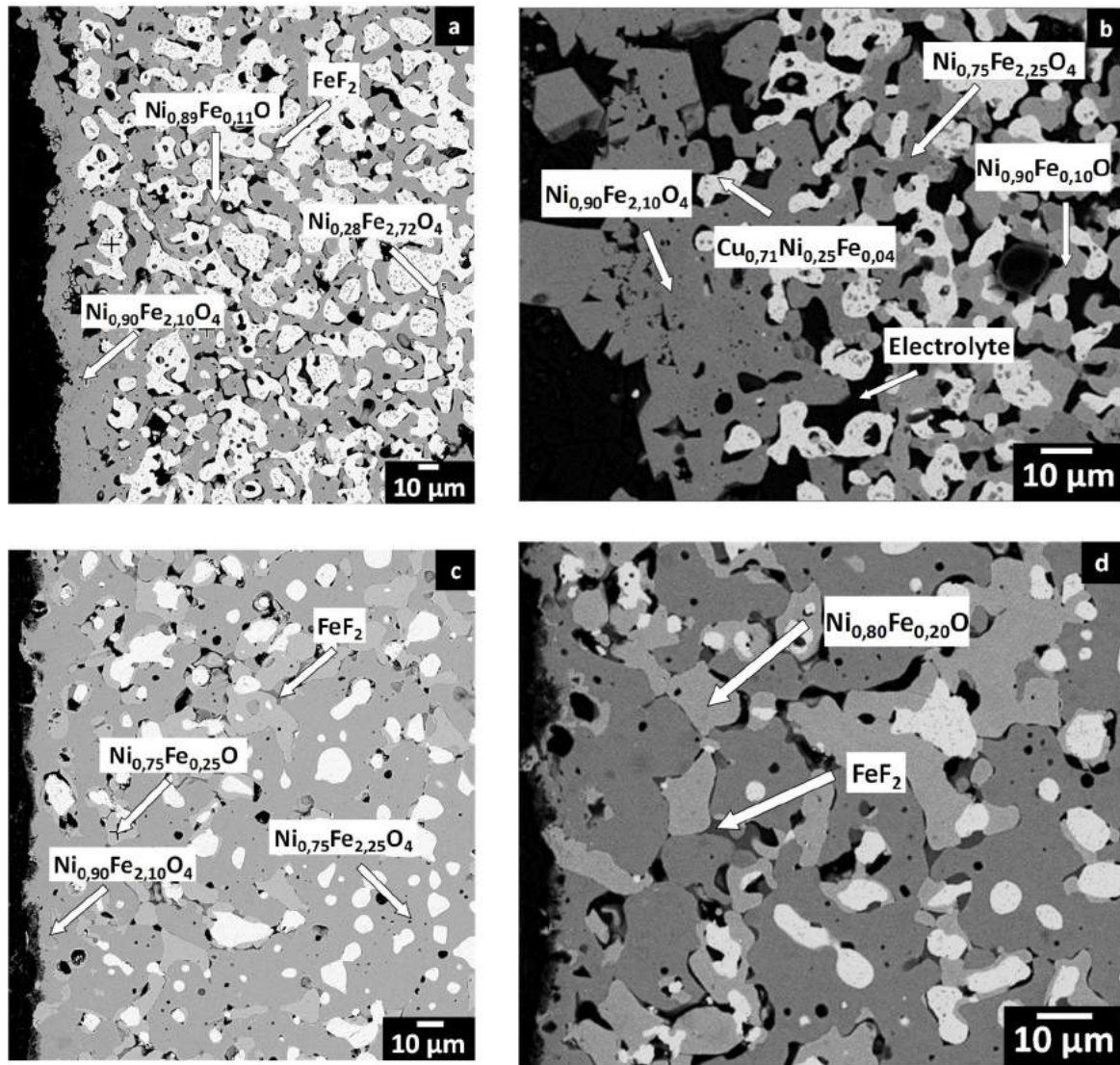


Figure 5-4 : Micrographies MEB du T601-C2 a) et du C201-65 c) après électrolyse de 30min dans la condition ⑥ à 960°C, comparées aux conditions ① b) et d)

Les images montrent que les matériaux paraissent moins dégradés dans les conditions ⑥ que dans les conditions synthétiques ①.

Le tableau 5-2 regroupe les proportions surfaciques de phase métallique et de porosité à l'interface des matériaux T601-C2 et C201-65, déterminées sur les micrographies de la figure 5-4.

	T601-C2		C201-65	
	<i>Conditions synthétiques</i>	<i>Conditions industrielles</i>	<i>Conditions synthétiques</i>	<i>Conditions industrielles</i>
Proportion surfacique de métal (%)	21%	37%	10%	14%
Proportion surfacique de porosité (%)	34%	24%	18%	12%

Tableau 5-2 : Proportions surfaciques de phase métallique et de porosité à l'interface des anodes T601-C2 et C201-65 après électrolyse de 30 min dans les conditions opératoires industrielles et synthétiques

Ces résultats montrent qu'à l'interface, les matériaux contiennent une quantité de phase métallique supérieure à celle constatée après électrolyse dans les conditions synthétiques, ainsi qu'une porosité plus faible. Les études d'immersion présentées précédemment ont mis en évidence que la phase métallique du matériau s'oxyde spontanément et une couche d'oxyde protectrice est alors formée. Cette couche d'oxyde ralentit la formation de phases fluorées et la pénétration de l'électrolyte au sein de l'anode et par conséquent la dégradation globale du matériau.

Pour les deux matériaux, les phases FeF_2 , $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$ formées au cours des électrolyses dans les conditions industrielles sont identiques à celles obtenues dans les conditions synthétiques. Le mécanisme de dégradation électrochimique déterminé dans les conditions synthétiques est directement transposable aux conditions industrielles.

Les expérimentations dans les conditions industrielles montrent également que le soufre et l'aluminium métallique présents dans l'électrolyte n'interviennent pas dans les réactions de dégradation alors qu'individuellement, ils peuvent avoir un impact sur la dégradation des matériaux, comme expliqué précédemment et détaillé en annexes n°2 à 4.

Ces conclusions justifient que les mécanismes de dégradation des conditions synthétiques sont identiques aux conditions opératoires industrielles.

1.2.3) Etude comparative des conditions opératoires sur la vitesse de dégradation des anodes

Une étude comparative des profondeurs de dégradation a été entreprise dans toutes les conditions opératoires afin d'en mesurer l'impact sur la vitesse de dégradation des anodes. Le référentiel choisi pour cette étude est la formation de la phase Cu_2O . En effet, cette phase est un composé défini (pas de teneur variable en cuivre, facilement identifiable par analyses micrographiques) et, comme démontré au chapitre 4, se forme par oxydation du dernier élément métallique présent dans les matériaux, signalant le début de l'augmentation du potentiel (entrée dans la zone Z2).

Après des électrolyses de différentes durées (30min, 1h, 2h, 4h, 6h et 8h) et dans les différentes conditions opératoires décrites au tableau 5-1, les anodes de T601-C2 et de C201-65 ont été analysées par MEB-EDX. Le tableau 5-3 regroupe les durées d'électrolyse au bout desquelles Cu_2O apparaît, en fonction des différentes conditions opératoires employées.

Conditions opératoires	Durée d'électrolyse permettant la formation de Cu_2O T601-C2	Durée d'électrolyse permettant la formation de Cu_2O C201-65
① (synthétique, sans Al^0 , sous Ar)	4h	4h
② (industriel, sans Al^0 , sous Ar)	4h	4h
③ (industriel, sans Al^0 , sous air)	6h	6h
④ (synthétique, Al^0 , sous Ar)	4h	4h
⑥ (conditions industrielles)	6h	6h

Tableau 5-3 : récapitulatif des durées d'électrolyse permettant la formation de la phase Cu_2O au sein du T601-C2 et du C201-65 selon différentes conditions opératoires

Les valeurs de ces durées conduisent aux conclusions suivantes :

- Lors d'électrolyses sous argon (①, ④ et ⑥), Cu_2O est formé au bout de la même durée (4h), confirmant que la pureté de l'électrolyte, notamment la présence de soufre et d'aluminium métallique dissous n'ont pas d'influence sur la fin de vie du matériau.

- Les conditions ③ et ⑥ ont permis quant à elles de former Cu_2O au bout de 6h de polarisation. La présence d'oxygène dans l'atmosphère entraîne la formation spontanée d'une couche d'oxyde protectrice en surface et la formation de Cu_2O intervient donc après une durée de polarisation plus longue.

Les durées observées pour le C201-65 sont identiques, confirmant que la pureté de l'électrolyte et la présence d'aluminium métallique n'ont pas d'influence sur la durée de formation de Cu_2O et qu'une couche d'oxyde protectrice ralentissant l'oxydation globale du matériau se forme spontanément en présence d'oxygène.

1.2.4) Synthèse

Les résultats obtenus pour les deux matériaux montrent que les durées de formation de Cu_2O sont différentes pour une même durée d'électrolyse, mettant en évidence que les multiples conditions opératoires jouent un rôle important sur la vitesse de dégradation du matériau. En effet, plus les conditions opératoires sont réductrices (atmosphère argon avec aluminium métallique dans l'électrolyte, condition ④), plus la vitesse d'oxydation du matériau est rapide. A l'inverse, les conditions les plus oxydantes (atmosphère air ③ et ⑥) ne sont pas celles où l'oxydation est la plus rapide, le matériau étant protégé par une couche d'oxyde spontanément formée à la surface du matériau.

Egalement, l'étude effectuée sur le C201-65 a montré qu'en plus d'une atmosphère air, il est nécessaire que le matériau présente une quantité de nickel et de fer métallique suffisante pour favoriser leur oxydation au profit de celle du cuivre, le dernier élément métallique à être oxydé.

Les expérimentations effectuées sous atmosphère d'air ont montré que la couche d'oxyde formée à l'interface entre l'anode et l'électrolyte protégeait le matériau et ralentissait sa dégradation. Des études ont alors été entreprises sur la formation de cette couche avant électrolyse afin qu'elle soit suffisamment épaisse, conductrice et stable pour protéger le matériau de l'électrolyte tout en assurant la conduction du courant. L'influence de cette couche

sur la dégradation des matériaux a été étudiée à l'aide de la même méthodologie, dans toutes les conditions opératoires, sur des anodes oxydées avant électrolyse dans un four sous air.

II. Voie d'amélioration : formation d'une couche protectrice

En 2010, suite à l'achat du portefeuille de brevets de la société Moltech [3 – 4] par l'entreprise Rio Tinto Aluminium, les recherches se sont orientées sur l'étude d'anodes métalliques constituées d'un alliage Ni-Fe-Cu, recouverte d'une couche d'oxyde pré-formée sous air. Cette couche a pour objectif de protéger le matériau au cours des premières centaines d'heures de fonctionnement, durée théoriquement nécessaire à l'anode pour reformer cette couche. Ces travaux n'ont pas permis d'aboutir à une anode inerte d'une durée de vie suffisante mais le phénomène de préoxydation des anodes a été transposée aux matériaux cermets.

II.1) Protocole de formation de la couche

Le traitement thermique actuellement employé par l'entreprise RTA pour obtenir une couche d'oxyde protectrice à la surface des cermets est décrit sur la figure 5-5.

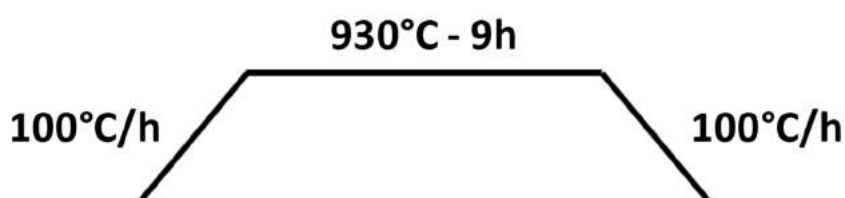


Figure 5-5 : Cycle thermique employé pour la préoxydation des anodes sous air

Après une augmentation en température sous air de 100°C/h depuis la température ambiante, un palier à 930°C pendant 9h est appliqué avant un retour à la température ambiante à 100°C/h. Par la suite, les anodes ainsi préoxydées sous air seront nommées selon la température et la durée du palier, soit « 930°C/9h ».

Les figures 5-6 a et b) présentent les caractérisations par MEB-EDX des couches obtenues respectivement sur les matériaux T601-C2 et C201-65 en coupe polie après traitement thermique 930°C/9h.

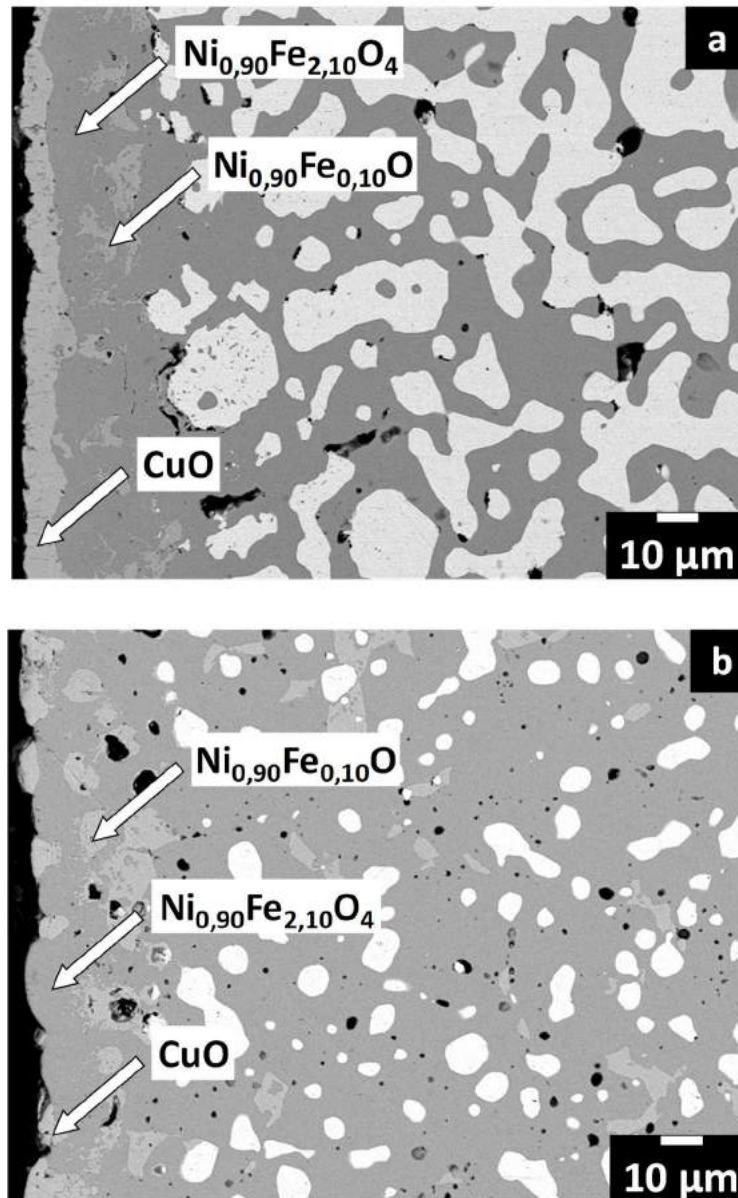


Figure 5-6 : Micrographies MEB des couches obtenues sur les matériaux T601-C2 et C201-65 en coupe polie après traitement thermique 930°C/9h : a) T601-C2 préoxydé – b) C201-65 préoxydé

La figure 5-6 révèle la présence, pour les deux matériaux, d'une couche externe de 25 à 30 μm d'épaisseur moyenne, peu poreuse, dense et homogène.

Ces couches ne contiennent pas de métal et sont constituées de plusieurs phases oxyde, de même composition pour les deux matériaux :

- Une phase spinelle de composition $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$.
- Une phase monoxyde $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$
- Une fine couche de surface d'oxyde de cuivre CuO continue pour le T601-C2 et discontinue pour le C201-65.

La teneur en nickel des phases spinelle et monoxyde correspond bien à la composition la plus stable thermodynamiquement [5]. Le métal au contact de la couche comprend également des zones grises caractéristiques d'un début d'oxydation, conformément aux observations présentées en début de chapitre et étayées par l'étude thermodynamique de la stabilité des phases métalliques en présence d'oxygène.

Les résultats présentés au chapitre 3 sur la stabilité des spinelles ferrite de nickel hors polarisation montre que cette couche formée par préoxydation doit être rapidement dégradée dans les conditions synthétiques (Ⓢ) par substitution $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, ce qui a été vérifié expérimentalement mais n'est pas présenté dans ce manuscrit. La stabilité de ces couches d'oxyde a donc été étudiée dans les conditions industrielles (Ⓢ).

II.2) Effet de la couche lors d'expérimentations en conditions industrielles

II.2.1) Hors polarisation

De nombreuses conditions opératoires ont été testées (atmosphère, avec ou sans aluminium métallique, pureté de l'électrolyte) et seuls les résultats concernant les conditions opératoires industrielles sont présentés, les autres conditions sont détaillées en annexe.

Des tests d'immersion d'une durée de 30 min à 4h ont été effectués avec les deux matériaux préoxydés dans les conditions 930°C/9h. Les figures 5-7 a) et b) présentent les micrographies de l'interface du T601-C2 et C201-65 préoxydés après immersion de 2h.

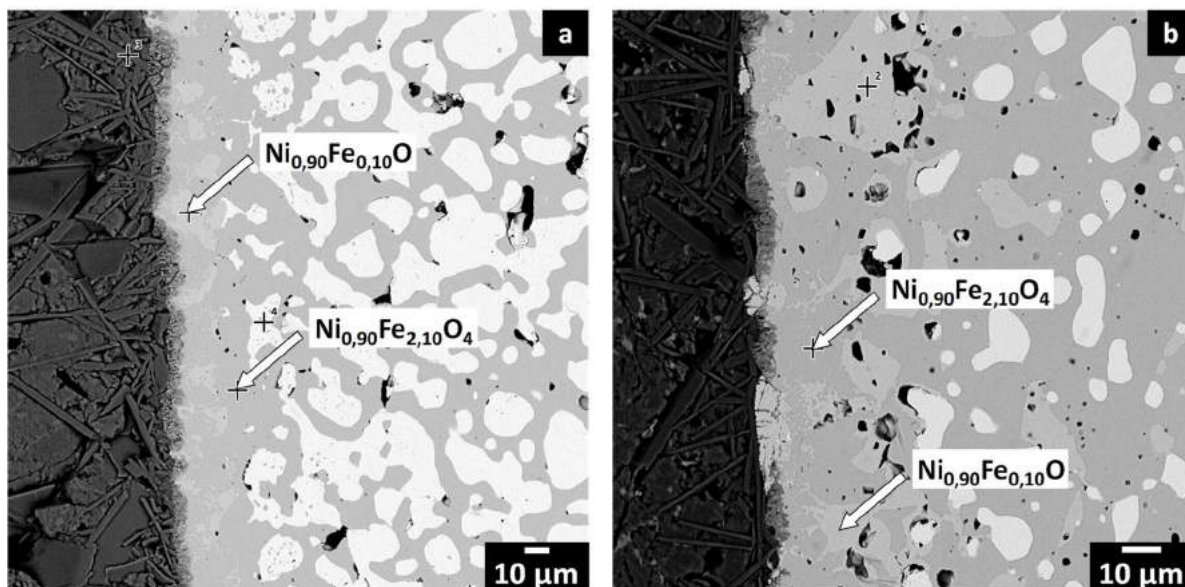


Figure 5-7 : Micrographies MEB de l'interface du T601-C2 et C201-65 préoxydés après immersion de 2h en conditions industrielles © à 960°C : a) T601-C2 préoxydé – b) C201-65 préoxydé

Après 2h d'immersion, l'épaisseur de la couche formée pour les deux composites est peu modifiée et mesure entre 25 et 30 µm d'épaisseur. La phase CuO initialement présente est dissoute [6] et les compositions des phases monoxyde et spinelle ($Ni_{0,90}Fe_{2,10}O_4$ et $Ni_{0,90}Fe_{0,10}O$) sont inchangées. La couche d'oxyde préformée contenant une quantité importante de nickel dans la phase spinelle ($Ni_{0,90}Fe_{2,10}O_4$), la substitution Fe^{3+}/Al^{3+} est limitée et ralentit fortement la dissolution de la couche, comme démontré dans le chapitre 3. Ainsi, les phases oxyde et métallique initiales des matériaux ne sont toujours pas en contact avec l'électrolyte après deux heures d'immersion. Ces résultats montrent que la présence de cette couche semble protéger le C201-65 et le T601-C2 de l'électrolyte dans les conditions industrielles.

II.2.2) Electrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$

II.2.2.1) T601-C2 préoxydé

Les figures 5-8 a) et b) présentent les micrographies MEB de l'interface du T601-C2 préoxydé après une électrolyse de 30min et 2h à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$.

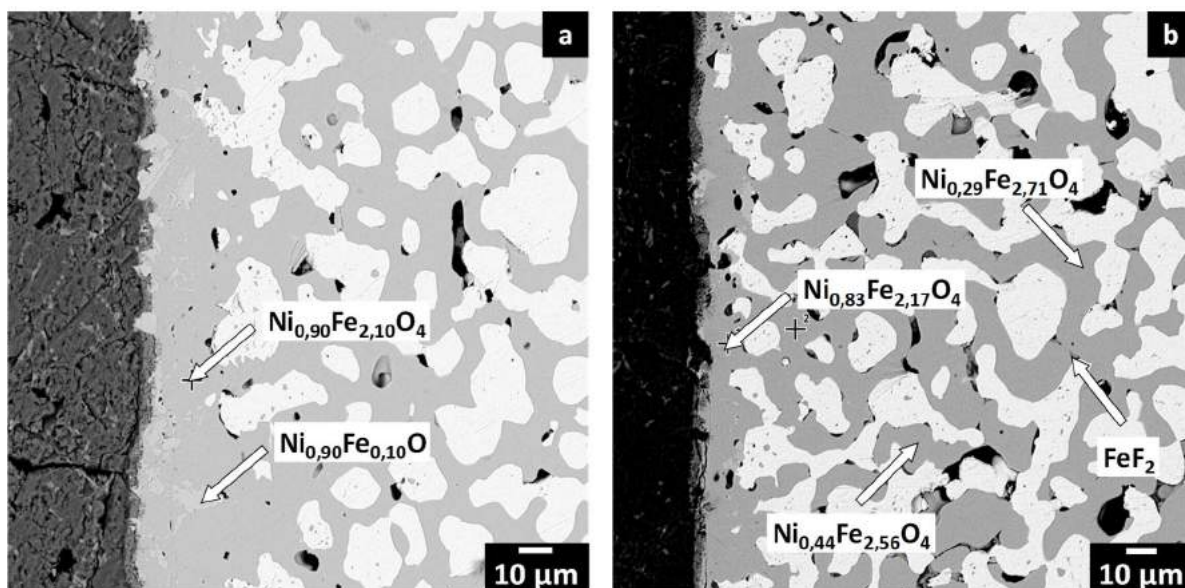


Figure 5-8 : Micrographies MEB de l'interface du T601-C2 préoxydé après électrolyse à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ en conditions industrielles © à 970°C : a) 30 min - b) 2h

La figure 5-8 a) met en évidence que le T601-C2 n'est pas dégradé après 30 min d'électrolyse.

A l'interface, la couche d'oxyde est présente et son épaisseur est diminuée de moitié ($15 \mu\text{m}$ d'épaisseur moyenne). Les phases spinelle et monoxyde sont présentes avec les mêmes compositions qu'au départ ($\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$) et comme lors des tests d'immersion, la phase CuO de la couche est dissoute. La couche a donc résisté à la polarisation et le T601-C2 est encore protégé.

Cependant, après 2h d'électrolyse, la couche d'oxyde n'est plus présente et le matériau est directement au contact de l'électrolyte (figure 5-8 b). Le métal est donc oxydé et la phase fluorure FeF_2 est observée, accompagnée d'un enrichissement de la teneur en nickel dans la phase spinelle, jusqu'à une composition de $\text{Ni}_{0,83}\text{Fe}_{2,17}\text{O}_4$ à l'interface.

Les électrolyses d'une durée plus longue ont mis en évidence la formation des mêmes phases que celles obtenues lors des électrolyses réalisées en conditions synthétiques, confirmant

que le mécanisme de dégradation électrochimique déterminé avec les matériaux bruts en conditions synthétiques est transposable au T601-C2 préoxydé en conditions industrielles.

II.2.2.2) C201-65 préoxydé

Les mêmes tests ont par la suite été entrepris avec le C201-65 préoxydé et les micrographies MEB de l'interface sont présentées sur les figures 5-9 a) et b).

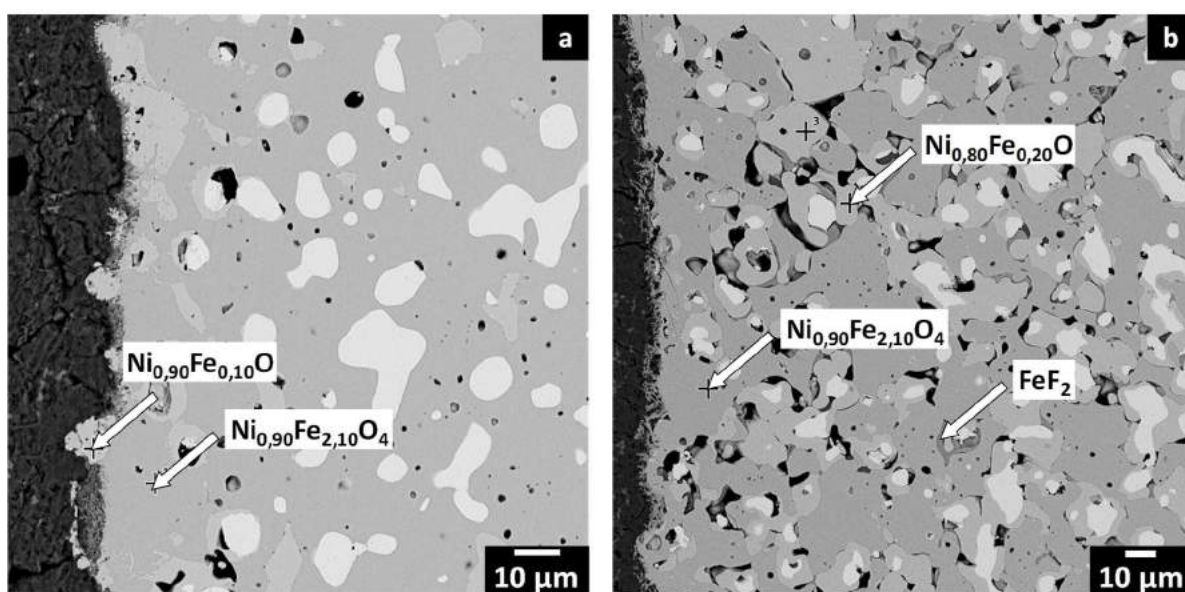


Figure 5-9 : Micrographies MEB de l'interface du C201-65 préoxydé après électrolyse à 0,8 A.cm⁻² en conditions industrielles © à 970°C : a) 30 min - b) 2h

Comme pour le T601-C2 préoxydé, la figure 5-9 a) montre que le C201 préoxydé n'est pas dégradé après 30 min d'électrolyse. Hormis la phase CuO, la couche d'oxyde pré-formée est toujours présente avec une épaisseur de 20 μm environ et les compositions des phases spinelle et monoxyde sont inchangées. Comme pour le T601-C2, après 2h d'électrolyse (figure 5-9 b), la couche est totalement détruite et le C201-65 est dégradé, selon un mécanisme de dégradation électrochimique identique à celui déterminé en conditions synthétiques : les mêmes phases fluorures et oxydes sont formées au cours de l'électrolyse (FeF_2 , $Ni_{0,90}Fe_{0,10}O$ et Cu_2O) et les mêmes phénomènes d'enrichissement en nickel du spinelle et de pénétration de l'électrolyte sont constatés.

Afin de comparer la tenue sous polarisation des matériaux bruts et préoxydés dans les conditions industrielles, une étude sur la durée d'électrolyse nécessaire à la formation de Cu_2O

a été envisagée. Comme démontré en début de chapitre (tableau 5-3), la phase Cu_2O est formée au bout de 6h au sein des matériaux bruts. Or, plusieurs problèmes de stabilité du bain et de gestion de l'électrolyse n'ont pas permis de réaliser des électrolyses d'une durée supérieure à 6h :

- Le montage permettant les électrolyses sous atmosphère d'air au LGC n'est doté d'aucun dispositif de soutirage de l'aluminium produit à la cathode, entraînant une augmentation de la teneur en aluminium métallique introduite initialement dans le système ($2\%_{\text{mass}}$).
- Les électrolyses étant réalisées sous air, les vapeurs fluorées provenant de l'électrolyte ne sont pas contenues dans la cellule, contrairement aux conditions synthétiques. De ce fait, une partie de l'électrolyte se volatilise, cristallise dans la partie aérienne de la cellule et la composition de l'électrolyte dans la cellule est modifiée, entraînant une augmentation de la température de fusion et par conséquent une cristallisation. Le changement de composition de l'électrolyte engendre également une modification de la solubilité de l'alumine, conduisant à sa précipitation.

Comme les résultats présentés précédemment montrent que les conditions synthétiques ① (chapitres 3 et 4) permettent de réaliser un vieillissement accéléré des matériaux, l'étude comparative sur la tenue des matériaux brut et préoxydés a alors été réalisée dans de telles conditions. Elles permettent de mieux maîtriser les conditions opératoires sur de plus longues durées d'électrolyse.

II.3) Etude comparative des matériaux bruts et préoxydés en milieu synthétique sous atmosphère argon

II.3.1) Hors polarisation

Des tests d'immersion de plusieurs durées (30 min à 8h) ont été effectués et les résultats obtenus après 2h d'immersion sont présentés sur les figures 5-10 a) et b).

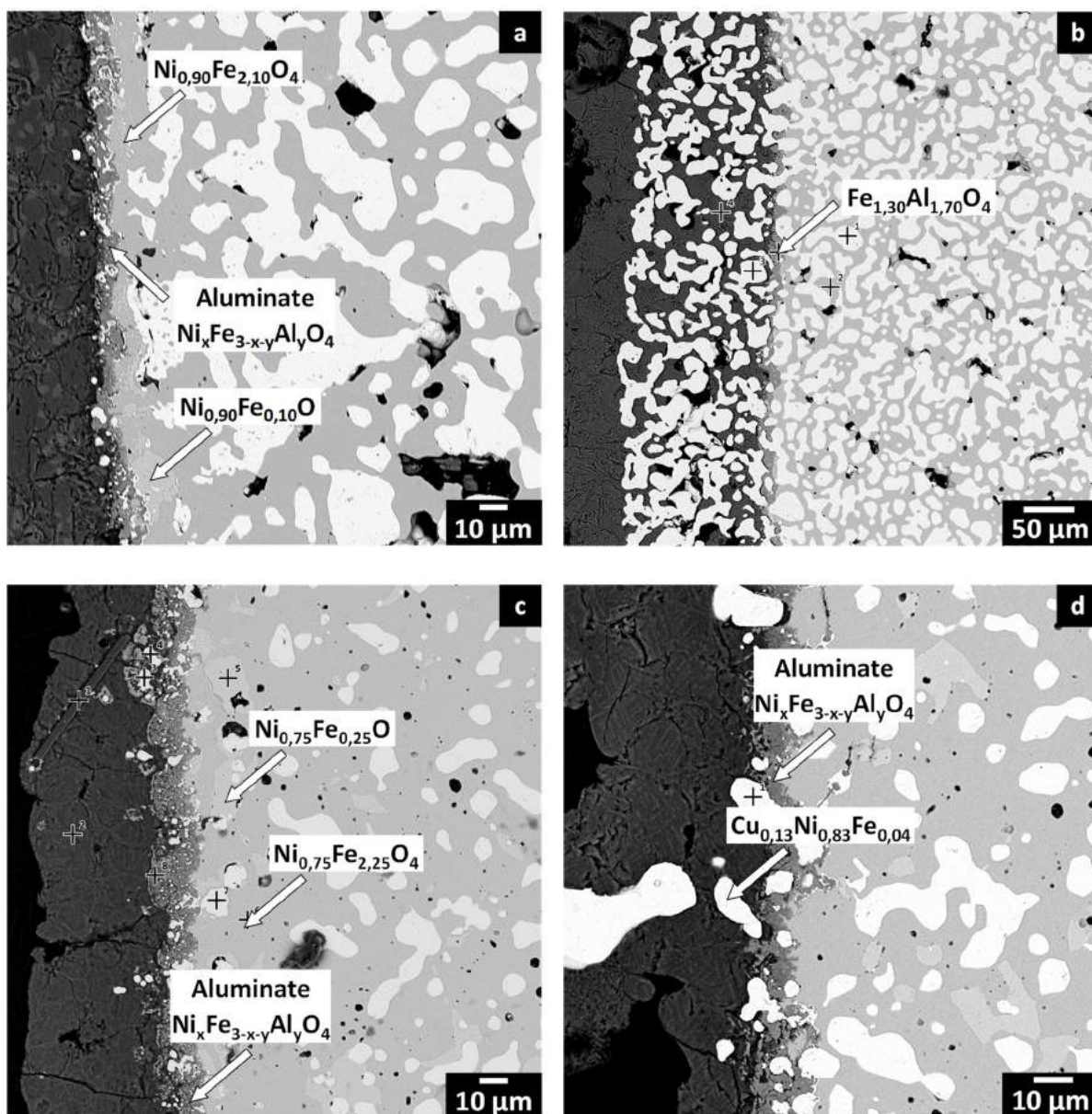


Figure 5-10 : Micrographies MEB de l'interface des matériaux T601-C2 et C201-65 en coupe polie après immersion de 2h en condition ① à 960°C : a) T601-C2 préoxydé – b) C201-65 préoxydé

Après 2h d'immersion, la couche formée à 930°C/9h pour les deux composites ne mesure que quelques micromètres d'épaisseur (figures 5-10 a) et c). La phase spinelle de la couche est dissoute par formation d'aluminate et le monoxyde est réduit en métal. La couche d'oxyde préformée contenant du nickel dans la phase spinelle ($\text{Ni}_{10,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$) la substitution $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ est limitée et ralentit fortement la dissolution de la couche. Ainsi, les phases oxyde et métallique initiales des matériaux ne sont pas en contact avec l'électrolyte après deux heures d'immersion.

L'immersion pendant 2h des matériaux bruts montre que le T601-C2 est dégradé sur une épaisseur d'environ 150 μm et que la phase spinelle du C201-65 brut est également dissoute et le monoxyde réduit en métal (*cf* figures 5-10 b et d). Ces résultats montrent que la présence de cette couche protège donc le C201-65 et le T601-C2 de l'électrolyte et ralentit leur dégradation, en particulier pour le T601-C2, comme le montrent les figures 5-11 a) et b) après 7h d'immersion.

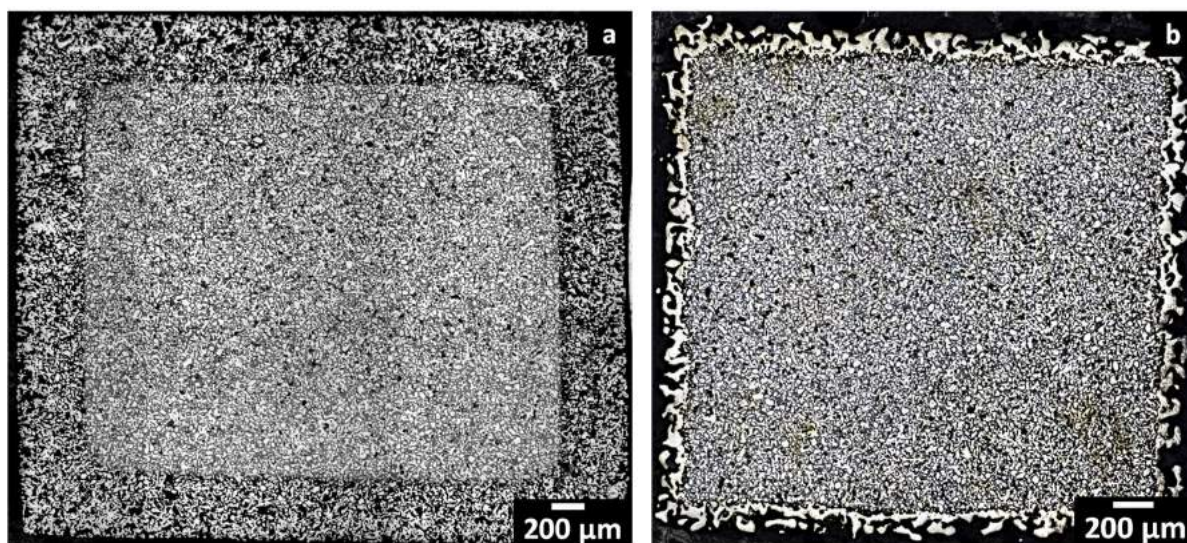


Figure 5-11 : Images obtenues par microscopie optique de la section des matériaux T601-C2 brut et préoxydés après immersion de 7h en condition ① à 960°C : a) T601-C2 brut – b) T601-C2 préoxydé

Ces figures, qui présentent la comparaison entre le T601-C2 brut et le préoxydé après 7h d'immersion, montrent que pour une durée d'immersion identique, le matériau est dégradé jusqu'à une profondeur de 400 μm pour le matériau brut, contre environ 150 μm pour le matériau préoxydé.

II.3.2) Electrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$

II.3.2.1) T601-C2 préoxydé

Des électrolyses de différentes durées (de 30min à 8h) à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ ont été effectuées avec des anodes T601-C2 préoxydées $930^\circ\text{C}/9\text{h}$.

Les figures 5-12 a), b) et c) présentent l'interface du T601-C2 après électrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ durant 30min, 1h et 4h respectivement.

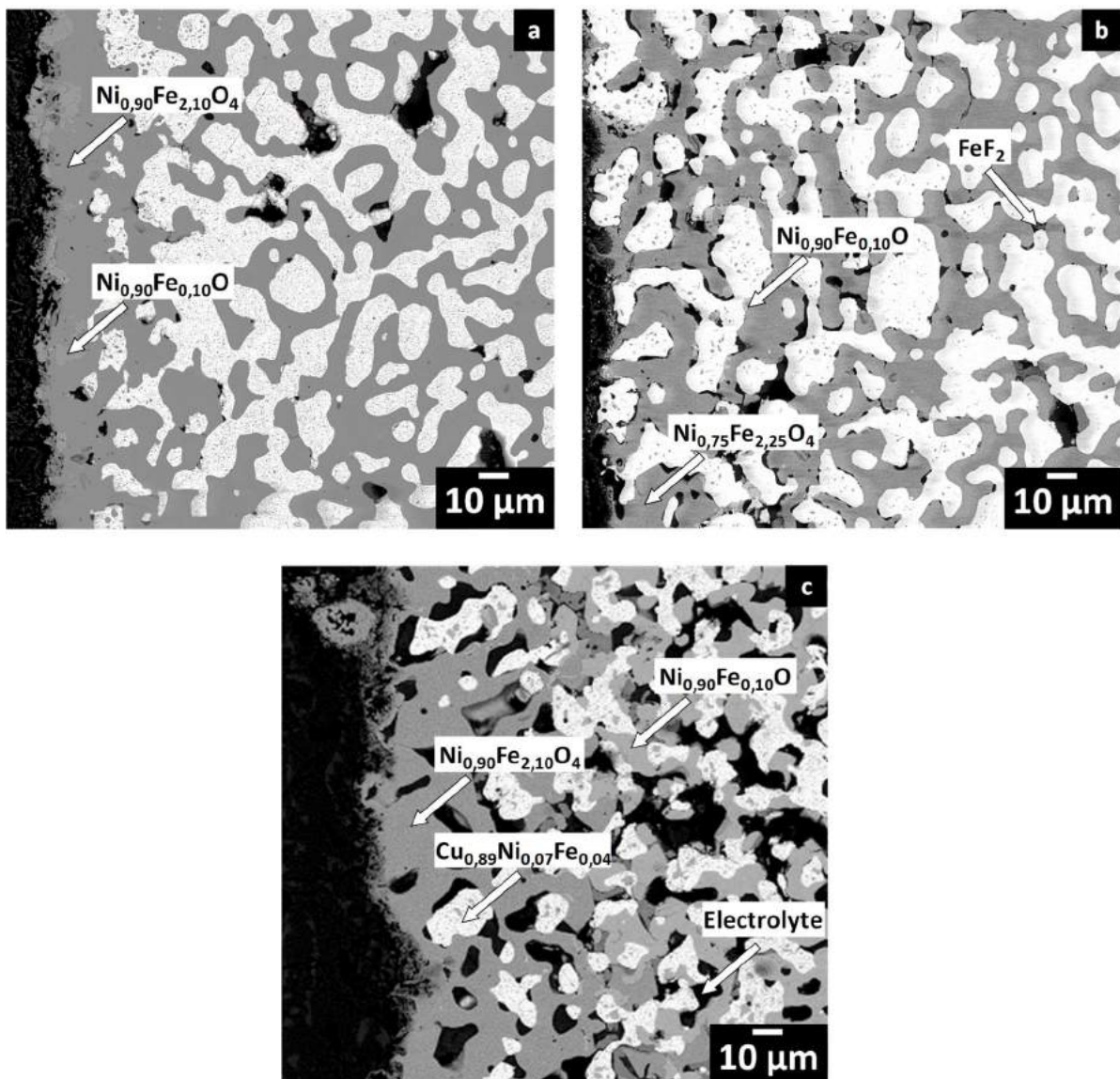


Figure 5-12 : Micrographies MEB de l'interface du T601-C2 préoxydé après électrolyses à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ en condition ① à 960°C durant : a) 30min – b) 1h – c) 4h

La figure 5-12 a) montre qu'après 30 min d'électrolyse, la couche est encore présente : son épaisseur a été réduite de 20 à 15 μm environ et CuO n'est plus observé (soluble dans les bains cryolithiques), le T601-C2 n'est donc pas dégradé après 30min d'électrolyse.

Après 1h de polarisation (figure 5-12 b), la couche n'est plus présente, le matériau est directement au contact de l'électrolyte. Le métal est donc oxydé, entraînant la formation des premières phases fluorures FeF_2 et monoxyde $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ et une augmentation de la porosité est constatée. Un enrichissement de la teneur en nickel dans la phase spinelle est également observé, jusqu'à une composition de $\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ à l'interface.

Après 4h de polarisation (figure 5-12 c), une couche poreuse essentiellement composée de spinelle $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$ est présente, formée par oxydation de la phase métallique. Après 8h d'électrolyse, elle est totalement détruite, probablement à cause de l'érosion due à la formation de bulles d'oxygène à l'interface anode/électrolyte.

Pour les trois durées d'électrolyse, les phases détectées sont identiques à celles obtenues lors des électrolyses présentées dans le chapitre 4. Par conséquent, ces observations montrent que le mécanisme de dégradation du metcer reste inchangé en présence de la couche d'oxyde.

Toutefois, après 4h d'électrolyse, Cu_2O n'est pas formé au sein de l'anode, contrairement à l'électrolyse effectuée avec le T601-C2 brut, montrant que la couche d'oxyde préformée semble ralentir la dégradation du T601-C2.

Suite à ces observations, deux études comparatives du T601-C2 brut et du T601-C2 préoxydé ont été réalisées :

- Une comparaison des profondeurs d'oxydation du métal en FeF_2 , a tout d'abord été effectuée. Des valeurs moyennes des profondeurs ont été déterminées par des mesures sur les quatre côtés de l'anode au sein de trois échantillons différents pour chaque durée d'électrolyse.
- La présence de la phase Cu_2O , formée par oxydation du dernier élément métallique, a ensuite été examinée.

Le tableau 5-4 résume la profondeur des phases FeF₂ formées au sein des anodes ainsi que la présence de Cu₂O en fonction de la durée d'électrolyse.

Durée d'électrolyse	Profondeur FeF ₂ (µm)		Présence Cu ₂ O	
	T601-C2 brut	T601-C2 préoxydé	T601-C2 brut	T601-C2 préoxydé
15 min	470	0	✗	✗
30 min	680	0	✗	✗
1h	1170	270	✗	✗
1h30	Cœur	370	✗	✗
2h30		730	✗	✗
3h		910	✗	✗
4h		Cœur	✓	✗
6h			✓	✓

Tableau 5-4 : profondeurs de détection de la phase FeF₂ et présence de Cu₂O selon différentes durées d'électrolyses au sein du T601-C2 et du T601-C2 préoxydé

Ces résultats montrent que le fluorure atteint le cœur du matériau brut au bout de 1h30 d'électrolyse, contre 4h d'électrolyse lorsque le matériau est préoxydé. La couche ralentit donc le transport des ions fluorure dans le matériau engendré par la polarisation. Les travaux effectués par C. Honvault ont mis en évidence que les ions fluorure sont transportés à travers les joints de grain de la phase spinelle. Ni_{0,90}Fe_{2,10}O₄ ayant une conductivité inférieure à celle de Fe₃O₄ (18 S.cm⁻¹ contre 200 S.cm⁻¹), les ions fluorure seraient donc transportés plus lentement dans cette couche et justifieraient l'apparition de la phase FeF₂ plus tardivement à cœur pour le matériau préoxydé.

La phase Cu₂O est formée au bout de 4h au sein du T601-C2 brut, contre 6h de polarisation avec le T601-C2 préoxydé. La couche d'oxyde préformée semble donc augmenter la durée de vie du matériau. Toutefois, le metcer ne reforme pas une couche dense et adhérente et les mêmes réactions de dégradation sont observées en électrolyse avec ou sans couche.

Afin de comparer la tenue des couches sur les deux matériaux, l'étude a ensuite été poursuivie avec le cermet C201-65.

II.3.2.2) C201-65 préoxydé

Les mêmes conditions expérimentales ont été testées avec le C201-65 préoxydé à 930°C/9h. Les figures 5-13 a – c) présentent l'interface du C201-65 après 30min, 1h et 4h d'électrolyse.

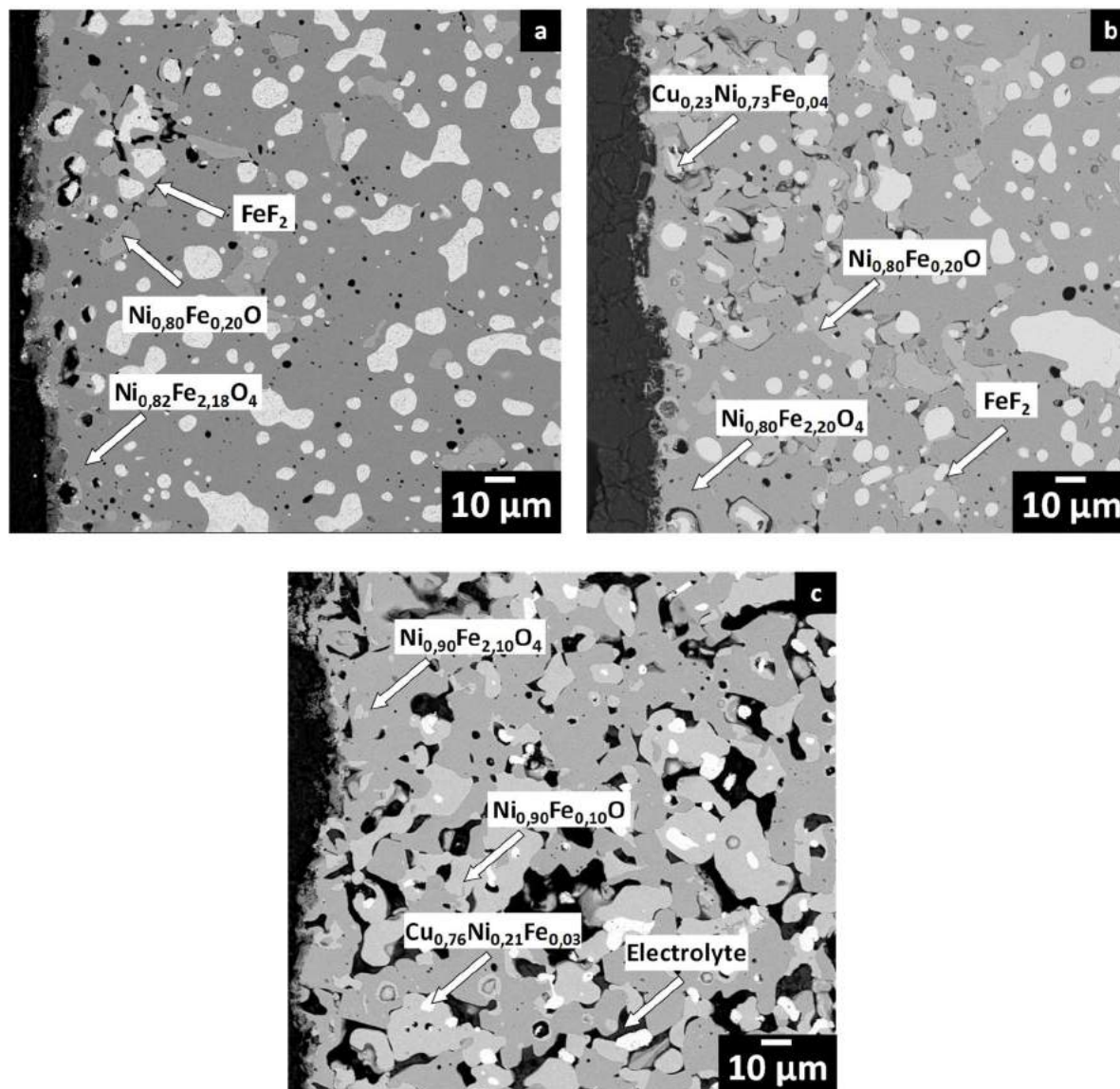


Figure 5-13 : Micrographies MEB de l'interface du C201-65 préoxydé après électrolyses à 0,8 A.cm⁻² en condition ☉ à 960°C durant : a) 30min – b) 1h – c) 4h

Au bout de 30 min de polarisation (Figure 5-13 a), la couche de préoxydation n'est quasiment plus présente (< 5 µm d'épaisseur) et les premières phases fluorées et oxydes sont observées, mettant en évidence les premières étapes de la dégradation du C201-65. Après 1h (figure 5-13 b) et 4h d'électrolyse (figure 5-13 c), le matériau est continuellement oxydé et la

phase métallique diminue au profit des phases oxydes, avec pénétration de l'électrolyte, comme observé précédemment.

Cependant, aucune couche d'oxyde protectrice n'est observée et une oxydation totale du matériau (formation de phases non conductrices) est obtenue en 8h, comme lors des expérimentations avec le C201-65 brut. La préoxydation ne semble pas avoir d'influence sur la dégradation du C201-65.

L'analyse EDX des phases formées au cours des électrolyses a mis en évidence que le mécanisme de dégradation du matériau est identique, avec ou sans couche de préoxydation. Les mêmes phases fluorures et oxydes sont formées au cours de l'électrolyse (FeF_2 , $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ et Cu_2O) et les mêmes phénomènes d'enrichissement en nickel du spinelle et de pénétration de l'électrolyte sont constatés.

Comme pour le metcer, une comparaison des profondeurs des phases fluorures FeF_2 ainsi que la présence de Cu_2O a été réalisée entre le C201-65 brut et le C201-65 préoxydé. Les profondeurs ont été moyennées, déterminées de façon identique au T601-C2 et les résultats sont présentés dans le tableau 5-5.

Durée d'électrolyse	Profondeur FeF_2 (μm)		Présence Cu_2O	
	C201-65 brut	C201-65 préoxydé	C201-65 brut	C201-65 préoxydé
30 min	180	61	x	x
1h	250	110	x	x
2h	590	160	x	x
3h	724	450	x	x
4h	Cœur	940	✓	x
6h		Cœur	✓	✓

Tableau 5-5 : profondeurs de détection de la phase FeF_2 selon différentes durées d'électrolyses au sein du C201-65 et du C201-65 préoxydé

La formation d'une couche d'oxyde dans un four sous air (cycle thermique $930^\circ\text{C}/9\text{h}$) avant électrolyse a été étudiée afin de protéger les deux matériaux composites lors des premières heures d'électrolyses.

Les tests effectués en immersion et en électrolyse ont montré que la couche ne protégeait pas toujours les matériaux selon les conditions opératoires.

Le tableau 5-6 regroupe les résultats obtenus sur la tenue de la couche d'oxyde préformée selon différentes conditions opératoires, pour une durée d'immersion de 4h et d'électrolyse de 30 min.

Conditions opératoires	Immersion (4h)	Polarisation (30min)
① (synthétique, sans Al ⁰ , sous Ar)	✘	✓ ^(a)
② (industriel, sans Al ⁰ , sous Ar)	✘	✓ ^(a)
③ (industriel, sans Al ⁰ , sous air)	✓	✓
④ (synthétique, Al ⁰ , sous Ar)	✘	✓ ^(a)
⑤ (industriel, Al ⁰ , sous Ar)	✘	
⑥ (conditions industrielles)	✓	✓

Tableau 5-6 : tenue de la couche de préoxydation sur les matériaux T601-C2 et C201-65 lors d'immersion ou d'électrolyse selon différentes conditions opératoires. ✘ : couche entièrement dégradée - ✓ : couche présente, matériau protégé – (a) : T601-C2 uniquement

Les conditions industrielles sont celles où le matériau préoxydé résiste le mieux à la fois en immersion et en électrolyse, grâce à l'oxygène présent dans l'air. Toutefois, les électrolyses entreprises dans ces conditions opératoires ont montré que la couche se dégradait après 2h de polarisation. La dégradation des cermets est donc retardée mais ne l'est pas suffisamment pour éviter une dégradation trop importante et une optimisation des paramètres de formation de la couche (température, durée de palier, rampe de montée et de descente en température...) permettrait peut-être d'obtenir une couche plus protectrice.

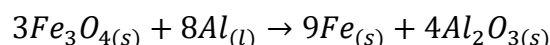
III. Conclusions

Les mécanismes de dégradation chimique et électrochimique, présentés dans les chapitre 3 et 4, ont été déterminés lors d'immersions ou d'électrolyses dans un électrolyte synthétique sous atmosphère argon. L'objectif étant d'utiliser une anode inerte pour le procédé industriel Hall-Héroult, la transposition de ces mécanismes a été effectuée en conditions opératoires industrielles. Ainsi, l'influence de la qualité de l'électrolyte, de l'aluminium métallique et de l'atmosphère sur la dégradation chimique et électrochimique des deux matériaux a été étudiée et une comparaison avec les mécanismes déterminés précédemment a été effectuée.

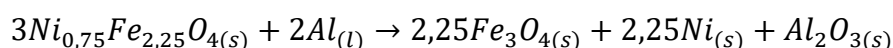
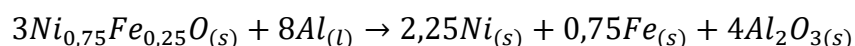
Sous argon, l'immersion du T601-C2 et C201-65 dans un mélange cryolithique industriel, contenant en majorité du soufre comme impureté, a mis en évidence la formation de sulfures métalliques Cu_2S et Ni_3S_2 . Ces sulfures jouent le rôle d'une couche barrière entre l'électrolyte et le cermet et ralentit la dissolution de la phase spinelle du matériau.

L'aluminium métallique, présent à hauteur de 2%_{mass} et soluble à 0,1%_{mass} dans l'électrolyte, réduit quant à lui les phases spinelle et monoxyde du T601-C2 et C201-65 lors d'immersions sans polarisation. Les réactions mises en jeu sont :

- T601-C2 :



- C201-65 :



Les observations, en accord avec l'évaluation thermodynamique, ont montré que le nickel était l'élément réduit en premier, suivi du fer.

Lorsque l'aluminium métallique est présent dans un électrolyte de qualité industrielle sous atmosphère argon, les sulfures métalliques ne sont pas formés et seules les réactions de réduction des phases oxydes sont observées.

Sous air, les immersions des matériaux T601-C2 et C201-65 dans un électrolyte de qualité industrielle avec ou sans aluminium métallique ont mis en évidence que la phase métallique s'oxyde en phase spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et monoxyde $Ni_{1-x}Fe_xO$ avec une teneur en nickel allant jusqu'à 0,90. Ces oxydes, formés sur une épaisseur de 10 μm environ, ralentissent

la dissolution du matériau par l'électrolyte, en particulier pour le T601-C2 dont la phase spinelle est fortement soluble dans le mélange cryolithique. Dans ces conditions, la formation de sulfures métalliques n'est pas observée, le soufre présent dans l'électrolyte réagissant avec l'air pour former des composés du type SO_2 gazeux l'aluminium étant oxydé en Al_2O_3 .

Les électrolyses effectuées à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ dans l'ensemble des conditions opératoires ont montré que le mécanisme de dégradation des matériaux T601-C2 et C201-65 est identique à celui développé dans le chapitre 4, quelle que soit la condition expérimentale. Cependant, selon les cas, les vitesses de dégradation semblent différentes. En effet l'aluminium et le soufre n'ont aucun effet sur la dégradation des anodes, contrairement à l'atmosphère qui a un impact sur la vitesse de formation des phases oxydes et fluorées : la phase Cu_2O , utilisée comme indicateur dans le cadre de cette étude, est formée au bout de 4h dans les conditions synthétiques (argon) contre 6h dans les conditions industrielles (air).

Les conditions industrielles sont donc moins défavorables pour l'anode que les conditions opératoires synthétiques, grâce à l'oxydation spontanée de la phase métallique. Les conditions opératoires synthétiques permettent donc d'obtenir un vieillissement accéléré des matériaux d'anode.

Suite à ces observations, il a été décidé de préoxyder les anodes dans un four sous air, afin de former une couche d'oxyde protectrice à l'aide d'un cycle thermique nommé « $930^\circ\text{C}/9\text{h}$ ». Les couches ainsi formées, denses et peu poreuses, d'une épaisseur de 25 à 30 μm en moyenne pour les deux matériaux, sont constituées d'une phase spinelle $\text{Ni}_{10,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$, de monoxyde $\text{Ni}_{10,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ et d'une petite quantité de CuO localisée en surface.

Les tests d'immersions des matériaux T601-C2 et C201-65 préoxydés dans toutes les conditions opératoires ont mis en évidence les mêmes phénomènes de dégradation que ceux décrits pour les matériaux bruts. Les oxydes de la couche sont stables face au soufre contenu dans l'électrolyte et à l'air, mais sont réduits par l'aluminium métallique et dissous dans l'électrolyte synthétique sous argon.

Les matériaux préoxydés ont été testés en électrolyse dans les conditions industrielles et ont montré que la couche était détruite après 2h de polarisation, entraînant une dégradation des anodes. La couche d'oxyde a donc protégé les deux matériaux mais pas suffisamment longtemps pour éviter une dégradation trop importante.

Afin de comparer la tenue en électrolyse des matériaux préoxydés et bruts, une étude a été réalisée dans les conditions synthétiques, qui permettent de maintenir la stabilité des bains grâce à une atmosphère contrôlée et une haute pureté de l'électrolyte. Les résultats ont montré que pour le T601-C2, la couche se dégradait après 1h et se reformait après 6h de polarisation. La couche d'oxyde a donc protégé le T601-C2 durant la première heure d'électrolyse, mais sa disparition, due au phénomène d'érosion des bulles de dioxygène formées par la réaction anodique a généré les mêmes réactions de dégradation que celles observées lors des électrolyses avec le T601-C2 brut.

La couche formée sur la surface du C201-65 a quant à elle été dégradée au bout de 30 min de polarisation et le C201-65 est devenu entièrement isolant après 8h d'électrolyse : la couche de préoxydation n'a donc eu aucun effet protecteur sur le C201-65.

L'optimisation des paramètres de formation de la couche (température, durée de palier) pourrait donc permettre d'améliorer les performances des anodes en les protégeant durablement lors des électrolyses.

Références

- [1] **M. Ambrova, P. Fellner, J. Gabcova and A. Sykorova**, *Chemical reactions of Sulphur species in cryolite-based melts*, Chem. Pap. 59, 4, 235-239 (2004).
- [2] **D. Bratland, C. Krohn**, *On the solubility of Carbon dioxide in Molten Alkali Nitrates and Alkali Fluorides*, Acta Chem. Scand. 23, 5, 1839-1840, (1969).
- [3] **J. Duruz, N. Vittorio De**, *Multi-layer non-carbon metal-based anodes for aluminium production cells*, WO 2000006800 patent, (2000).
- [4] **T. Nguyen, N. Vittorio De**, *Surface oxidised nickel-iron metal anodes for aluminium production*, WO2003078695 patent, (2003).
- [5] **L. Cassayre**, *Mécanismes de dégradation électrochimique de matériaux d'anodes pour l'électrolyse de l'aluminium*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2005).
- [6] **O.A. Lorentsen**, *Behaviour of nickel, iron and copper by application of inert anodes in aluminium production*, thèse, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, (2000).

Conclusions générales et perspectives

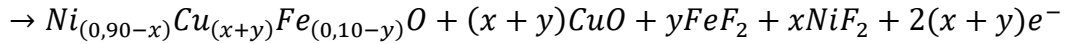
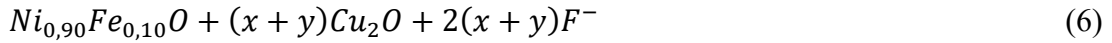
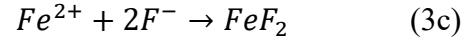
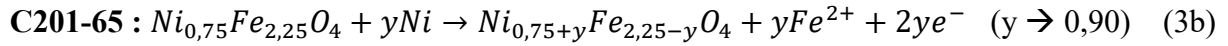
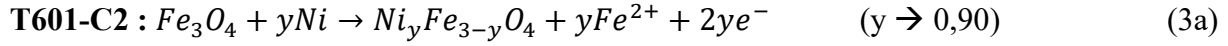
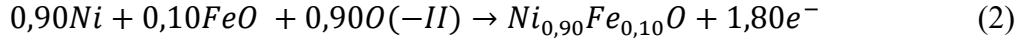
L'objectif de ce travail était de comprendre les mécanismes de dégradation d'anodes cermet (composite céramique/métal), constitués d'une ou deux phases oxydes à base de fer et de nickel et d'une phase métallique cuivre-nickel-fer pour la production d'aluminium dans un mélange $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ fondu à 960°C .

De manière à identifier les différentes réactions de dégradation des cermets, il a été décidé d'étudier dans un milieu synthétique (électrolyte d'une pureté de 99,99%, sans aluminium métallique et sous atmosphère argon) la dégradation hors champ puis sous polarisation. Cette démarche a permis de déterminer les phénomènes de dégradation qui se produisent au sein de l'anode. Les mécanismes de dégradation déterminés ont ensuite été transposés aux conditions opératoires industrielles (électrolyte contenant du soufre, avec aluminium métallique et sous air). Une étude sur l'amélioration de la durée de vie de l'anode a également été présentée.

Partie A : CONCLUSIONS GENERALES

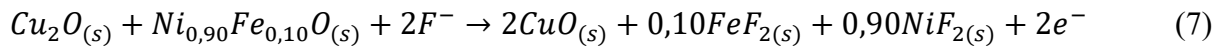
La stabilité en électrolyse de deux matériaux composites nommés T601-C2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Cu}_{0,46}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,09}$) et C201-65 ($\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4 - \text{Cu}_{0,20}\text{Ni}_{0,76}\text{Fe}_{0,04} - \text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}$) a été étudiée dans un mélange cryolithique synthétique sous atmosphère argon. Les analyses des cermets après électrolyse ont mis en évidence la présence d'un front de dégradation se déplaçant de l'interface anode/électrolyte vers le cœur des matériaux, constitué de deux phénomènes distincts : un premier front d'oxydation lié au transport des ions F^- de l'électrolyte et un second front d'oxydation provoqué par la pénétration de l'électrolyte dans le matériau.

Les observations montrent que les mécanismes de dégradation électrochimique des deux matériaux sont constitués des mêmes étapes :

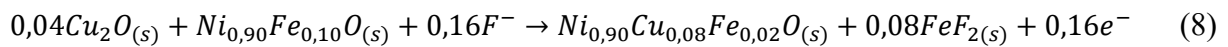


Après cette étape, la dégradation totale des deux matériaux intervient pour des raisons différentes :

- T601-C2 : formation de phases solubles dans l'électrolyte (CuO, FeF₂, NiF₂) selon la réaction :

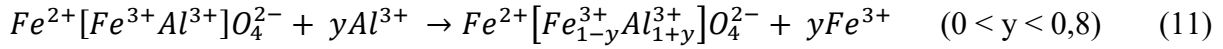
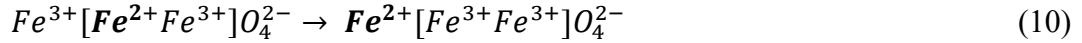
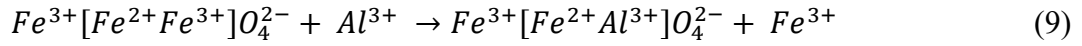


- C201-65 : formation de phases non conductrices (monoxyde mixte de nickel, cuivre et fer) :



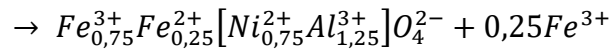
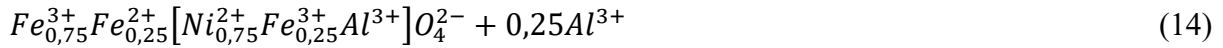
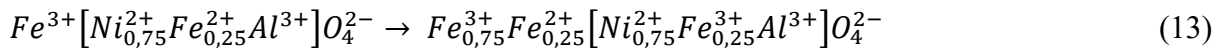
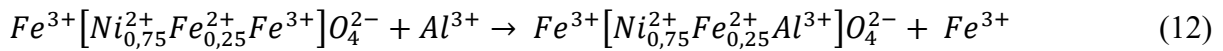
Lors des électrolyses, la pénétration de l'électrolyte au sein des anodes entraîne également une dissolution des phases spinelles. Pour le T601-C2, la phase spinelle Fe₃O₄ est dissoute par formation d'un aluminat de type Fe_{3-y}Al_yO₄, qui devient soluble pour y ≥ 1,8. Cet aluminat se forme par substitution entre les ions Al³⁺ de l'électrolyte et Fe³⁺ du spinelle, couplée à une inversion de site cristallographique entre les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ de la structure.

Le mécanisme de formation de l'aluminate est le suivant :



Les expérimentations effectuées dans l'électrolyte LiF – CaF₂ – AlF₃, connu pour ne dissoudre que très peu d'oxyde, ont montré que la composition finale de l'aluminate est FeAl₂O₄ et ont permis de réaliser une étude cinétique comparative sur la formation de FeAl₂O₄ et la dissolution de Fe₃O₄. Le rapport obtenu entre les deux vitesses est d'environ 20, justifiant ainsi la forte porosité observée au sein du T601-C2 après électrolyse.

Le spinelle Ni_{0,75}Fe_{2,25}O₄ du cermet C201-65 s'est avéré peu soluble dans l'électrolyte. En effet, il a été mis en évidence que le nickel stabilise la phase spinelle et limite la teneur en aluminium (composition finale supposée : Ni_{0,75}FeAl_{1,25}O₄) en bloquant la réaction (10), ce qui ralentit sa dissolution. Un mécanisme de formation de cet aluminate à partir du spinelle Ni_{0,75}Fe_{2,25}O₄ peut être proposé :



Le cermet C201-65 est donc chimiquement plus stable que le metcer T601-C2, grâce à une quantité de nickel plus importante dans le spinelle. Cependant, sous polarisation, le T601-C2 a une durée de vie deux fois plus longue, liée à une quantité initiale de phase métallique plus important, assurant une meilleure conductivité sur le long terme. La dégradation du T601-C2 est liée à un couplage oxydation du métal/dissolution de la phase spinelle, contrairement au C201-65 où les phases formées sont peu solubles mais dont la faible conductivité engendre un arrêt précoce de l'électrolyse.

L'objectif étant d'utiliser une anode inerte au sein du procédé industriel Hall-Héroult, la transposition de ces mécanismes a été effectuée en conditions opératoires industrielles.

Les résultats obtenus montrent que la présence d'oxygène partiellement soluble dans l'électrolyte entraîne l'oxydation spontanée du soufre en SO₂ gazeux et de l'aluminium en

Al_2O_3 . Par conséquent, il a été montré que le soufre et l'aluminium n'ont aucun effet sur la dégradation des anodes, montrant que les mécanismes de dégradation déterminés en conditions synthétiques et industrielles sont identiques.

Il a également été observé que l'oxygène dissous dans l'électrolyte engendre l'oxydation spontanée de la phase métallique des cermets hors polarisation en une couche externe composée de spinelle et de monoxyde enrichis en nickel. Ces couches ralentissent la dissolution des oxydes par l'électrolyte et par conséquent sa pénétration au sein de l'anode : la vitesse d'oxydation de l'anode est alors ralentie. Les résultats obtenus lors des électrolyses réalisées avec les matériaux T601-C2 et C201-65 en conditions industrielles mettent en évidence que les conditions opératoires synthétiques employées au LGC permettent d'étudier le vieillissement accéléré des électrodes.

Suite à ces observations, les anodes ont été préoxydées sous air afin de former une telle couche d'oxyde protectrice. Un cycle thermique nommé « 930°C/9h » a été employé et des couches denses et peu poreuses d'une épaisseur de 25 à 30 μm en moyenne ont été obtenues, constituées d'une phase spinelle ($\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$) et monoxyde ($\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$), ainsi que d'une petite quantité de CuO en surface.

Les matériaux préoxydés ont alors été testés dans les conditions synthétiques afin d'évaluer la durée de protection de la couche. La couche formée sur le C201-65 a été détruite dès les premières minutes de polarisation et n'a donc eu aucun effet protecteur. La couche formée à la surface du T601-C2 s'est quant à elle dégradée après une heure d'électrolyse, par un phénomène d'érosion des bulles de dioxygène formées par la réaction anodique. L'oxydation de la phase métallique a été ralentie, mais la pénétration de l'électrolyte demeure importante et a engendré une dissolution importante de la phase spinelle, tel qu'observé sur le matériau brut.

Ce protocole d'oxydation ayant été initialement développé pour des anodes métalliques, ces résultats montrent qu'il n'est pas adapté aux matériaux composites. Une optimisation des paramètres de formation de la couche d'oxyde est donc nécessaire pour chaque matériau.

Partie B : PERSPECTIVES

De nombreuses perspectives de recherche peuvent être proposées dans la continuité de ces travaux de thèse, afin d'optimiser la composition des anodes et d'augmenter leur durée de vie.

B.1) Purification de l'électrolyte

L'aluminium métallique produit doit contenir une quantité très faible d'impuretés (0,20%_{mass} Fe, 0,10%_{mass} Si maximum) afin de pouvoir être commercialisable. La dégradation des matériaux cermets entraînant une dissolution dans l'électrolyte du fer, du nickel et du cuivre, une purification du bain cryolithique pourrait être envisagée. L'effet des impuretés présentes initialement dans l'électrolyte ou provenant de la cuve d'électrolyse (carbone, soufre, phosphore) sur la dégradation des anodes pourrait également être étudié.

B.2) Transport des ions F⁻ au sein des cermets

La polarisation des anodes à 0,8 A.cm⁻² entraînant la formation de composés fluorés et oxydes, le transport des ions F⁻ pourrait être plus spécifiquement étudié, afin de ralentir leur progression au sein des cermets.

Afin de déterminer l'origine des ions F⁻ transportés au sein des cermets au cours des électrolyses à intensité imposée, une électrolyse à potentiel imposé avant le dégagement d'oxygène a été réalisée. A l'issue d'une électrolyse de 2h, aucun fluorure n'a été formé au sein des anodes et seul le métal à l'interface avec l'électrolyte a été oxydé. La décomplexation des oxyfluoroaluminates servant à produire l'oxygène à l'anode entraîne donc la formation d'ions F⁻ libres, qui sont ensuite transportés au sein des anodes.

Trois modes de déplacements des ions peuvent exister : la diffusion, la convection et la migration. La convection étant spécifique aux fluides, le transport des ions F⁻ peut donc s'effectuer soit par diffusion, soit par migration. Une première étude concernant le transport des ions F⁻ a été effectuée durant ces travaux de thèse. La profondeur de la phase FeF₂, première

phase fluorée à être formée, a été mesurée au sein des anodes après plusieurs durées de polarisation. Les résultats ont montré que l'évolution de la profondeur des phases fluorées en fonction de la durée d'électrolyse est linéaire pour les deux matériaux. En effet, le transport par diffusion étant caractérisé par une dépendance en racine carrée du temps, le transport des ions F^- semblerait être dû à un phénomène de migration.

La mesure de la profondeur des phases fluorures a également été réalisée pour des électrolyses à différentes densités de courant (de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$). Les expériences ont montré que pour une même durée d'électrolyse, plus la densité de courant est faible, plus la profondeur des phases fluorées est faible. De ce fait, la densité de courant actuellement utilisée de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ pourrait être diminuée, afin de ralentir la vitesse de transport des ions F^- au sein de l'anode et par conséquent ralentir sa vitesse de dégradation.

De plus, des mesures de profondeur des phases fluorures ont été effectuées avec des anodes ayant une surface réactive six fois plus grande que celles employées dans ces travaux. Pour une densité de courant et une durée d'électrolyse identiques, la profondeur de formation des fluorures est 1,5 fois inférieure pour les anodes ayant une surface réactive plus grande. Un gradient de potentiel pourrait donc être présent au sein de l'anode et justifierait ainsi les profondeurs des phases fluorures plus faibles mesurées pour des anodes plus grandes. Un modèle cinétique du transport des ions F^- pourrait ainsi être développé quelle que soit la dimension de l'anode envisagée.

B.3) Stabilisation de la phase spinelle face à l'électrolyte

L'aluminate de fer $FeAl_2O_4$, formé dès lors que le spinelle Fe_3O_4 est plongé dans l'électrolyte et qui conduit à sa dissolution, est obtenu par substitution entre les ions Al^{3+} et Fe^{3+} couplée à une inversion de sites cristallographiques entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Les conditions nécessaires à une substitution entre deux ions sont les suivantes :

- Haute température de travail (supérieure à 400°C)
- Rayon ionique similaire ($r_{Al^{3+}} : 56 \text{ pm}$; $r_{Fe^{3+}} : 55 \text{ pm}$)
- Degré d'oxydation identique (+III)
- Stabilité thermodynamique dans un même site cristallographique (octaédrique dans le cas Al^{3+}/Fe^{3+}).

Pour empêcher la formation de cet aluminat provoquant une dissolution du spinelle dans l'électrolyte, l'ion Fe^{3+} de la structure doit être remplacé par un ion dont le rayon ionique est inférieur à celui de Al^{3+} ou qui n'est stable que dans les sites tétraédriques (comme démontré avec Ni^{2+}). De plus, afin de garder les propriétés conductrices de la phase spinelle, l'élément devra également coexister sous deux formes ioniques ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$, $\text{M}^{4+}/\text{M}^{5+}$: différence d'un degré d'oxydation afin d'assurer la conductivité par hopping).

Comme montré au chapitre 1, d'autres couples pourraient théoriquement être utilisés, comme $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Cependant, des études actuellement développées au laboratoire CIRIMAT sur des spinelles à base de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ont montré que l'aluminat était tout de même formé, le rayon ionique de Co^{3+} étant proche de celui de Al^{3+} (54,5 pm).

Les couples d'ions ayant les degrés d'oxydation les plus élevés et par conséquent les rayons ioniques les plus faibles comme $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ ou $\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{6+}$ pourraient être prometteurs, mais l'élaboration d'un spinelle avec ces couples d'ions n'est pas encore développée à ce jour.

B.4) Optimisation des conditions opératoires de formation de la couche d'oxyde avant électrolyse

Le protocole expérimental actuellement utilisé pour la préoxydation des anodes sous air s'est avéré peu efficace pour protéger durablement les anodes des dégradations chimique et électrochimique. Une première étude concernant l'optimisation des conditions opératoires de formation de la couche d'oxyde sous air a été développée pour les deux matériaux durant ces travaux de thèse. La durée et la température du palier d'oxydation ont été modifiées autour du cycle thermique actuellement utilisé (palier de 930°C pendant 9h), allant ainsi de 830°C à 1080°C pour une durée de palier de 30min à 21h. Pour tous les essais, la rampe de montée et de descente en température n'a pas été modifiée (100°C/h). Selon la température et/ou la durée de palier, des couches de différentes épaisseurs et de différentes compositions ont été formées.

Les différentes conditions opératoires testées ont permis de déterminer les paramètres temps/température de palier les plus prometteurs pour former une couche adhérente, peu poreuse, stable et conductrice :

- T601-C2 : palier de 880°C pendant 3h.
- C201-65 : palier à 1030°C durant 6h.

La stabilité des couches a ensuite été testée en électrolyse (4h à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$) dans les conditions synthétiques. Ces résultats mettent en évidence que le protocole de formation de la couche d'oxyde nécessite d'être adapté à chaque matériau.

- T601-C2

Les figures 1 a) et b) présentent les micrographies MEB-EDX obtenues des couches d'oxydes formées à partir d'un protocole $880^\circ\text{C}/3\text{h}$ (figure 1 a) et la référence $930^\circ\text{C}/9\text{h}$ (figure 1 b).

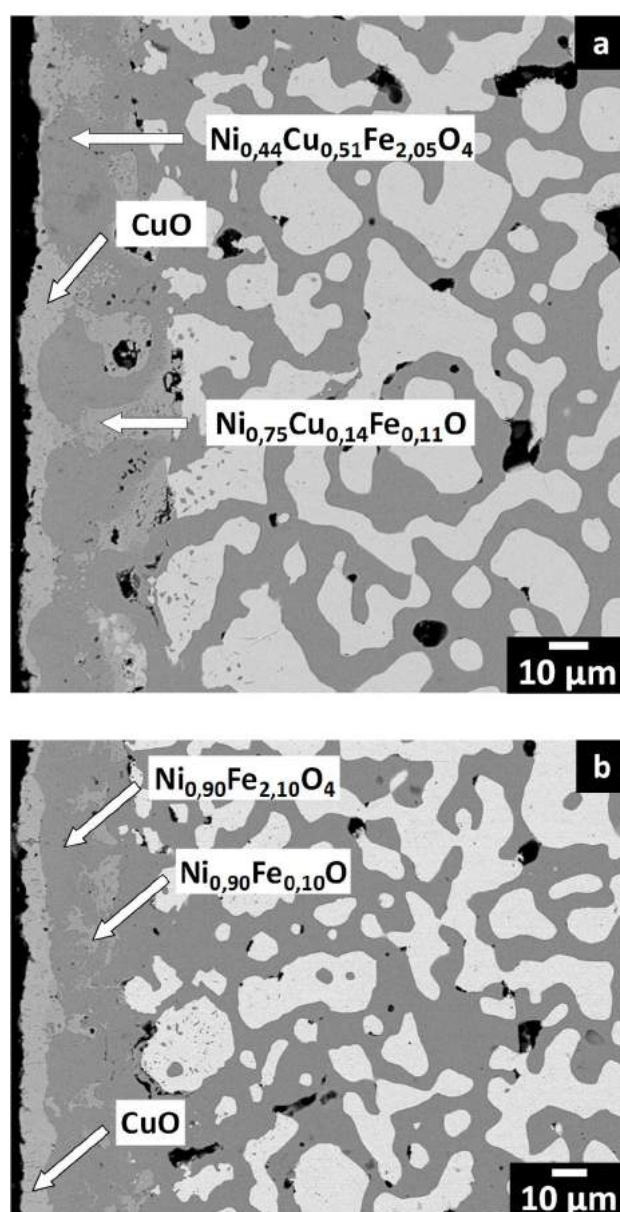


Figure 1 : Micrographies MEB de l'interface du T601-C2 après traitement thermique sous air : a) 880°C , palier de 3h – b) 930°C , palier de 9h

La figure 1 a) montre que la couche obtenue avec le protocole 880°C/3h est adhérente, homogène en épaisseur (30 µm) et présente un taux de porosité faible. Contrairement à la couche formée avec le cycle thermique employé actuellement, les phases oxydes contiennent du cuivre ($\text{Ni}_{0,44}\text{Cu}_{0,51}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,14}\text{Fe}_{0,11}\text{O}$).

Une électrolyse de 4h a été réalisée avec une anode T601-C2 préoxydée à 880°C pendant 3h. La figure 2 présente une image obtenue par microscopie optique en coupe de l'anode 880°C/3h (a), comparée à une anode préoxydée à 930°C/9h (b).

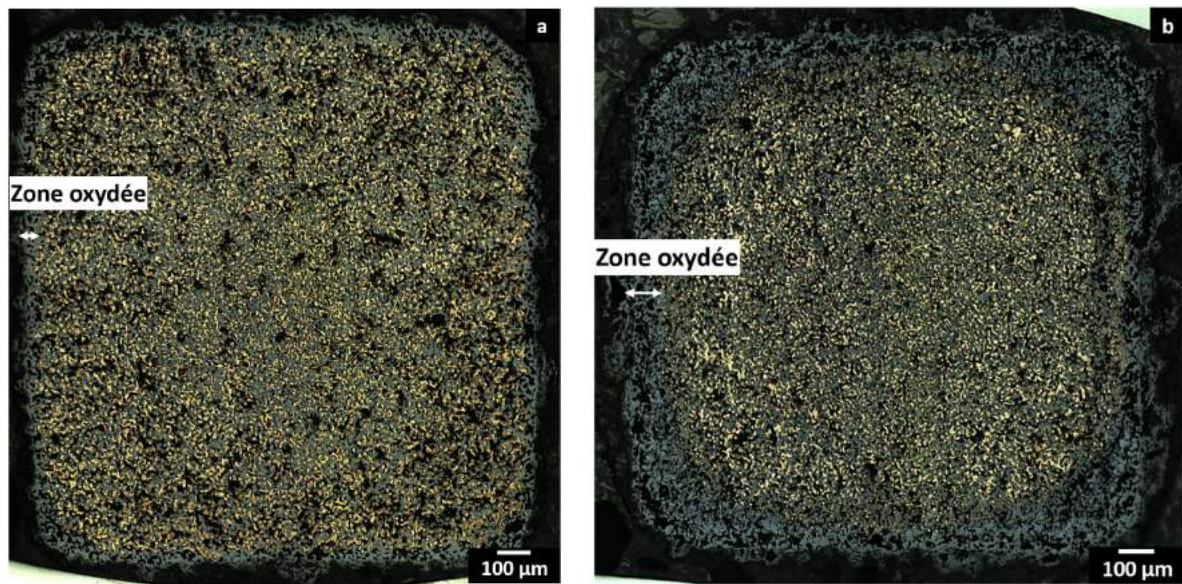


Figure 2 : images obtenues par microscopie optique des anodes de T601-C2 préoxydées, en coupe polie après électrolyse de 4h à 0,8 A.cm⁻² : a) 880°C/3h – b) 930°C/9h

Ces images montrent que la zone oxydée (couleur grise), est présente sur une épaisseur de 100 µm dans l'anode préoxydée à 930°C/9h (figure 3 b)) contre 60 µm dans l'anode 880°C/3h. Par conséquent, l'électrode préoxydée avec les conditions opératoires actuellement employées (930°C/9h) est plus dégradée que celle préoxydée à 880°C/3h après 4h d'électrolyse.

De plus, l'analyse effectuée par MEB-EDX des deux électrodes révèle la présence de Cu_2O uniquement pour l'électrode 930°C/9h, montrant que l'électrolyse a engendré une dégradation plus importante pour l'électrode 930°C/9h. A l'interface de l'électrode 880°C/3h, des phases fluorées (FeF_2) sont également présentes, contrairement à l'anode 930°C/9h où les fluorures sont dissous par l'électrolyte, qui pénètre de ce fait plus rapidement dans le matériau.

La couche de préoxydation formée à 880°C avec un palier de 3h est donc plus résistante que celle formée à 930°C pendant 9h.

- C201-65

La figure 3 présente la micrographie MEB de la couche d'oxyde obtenue sur le C201-65 après une préoxydation à 1030°C pendant 6h (a), comparée à celle obtenue après une préoxydation à 930°C pendant 9h (b).

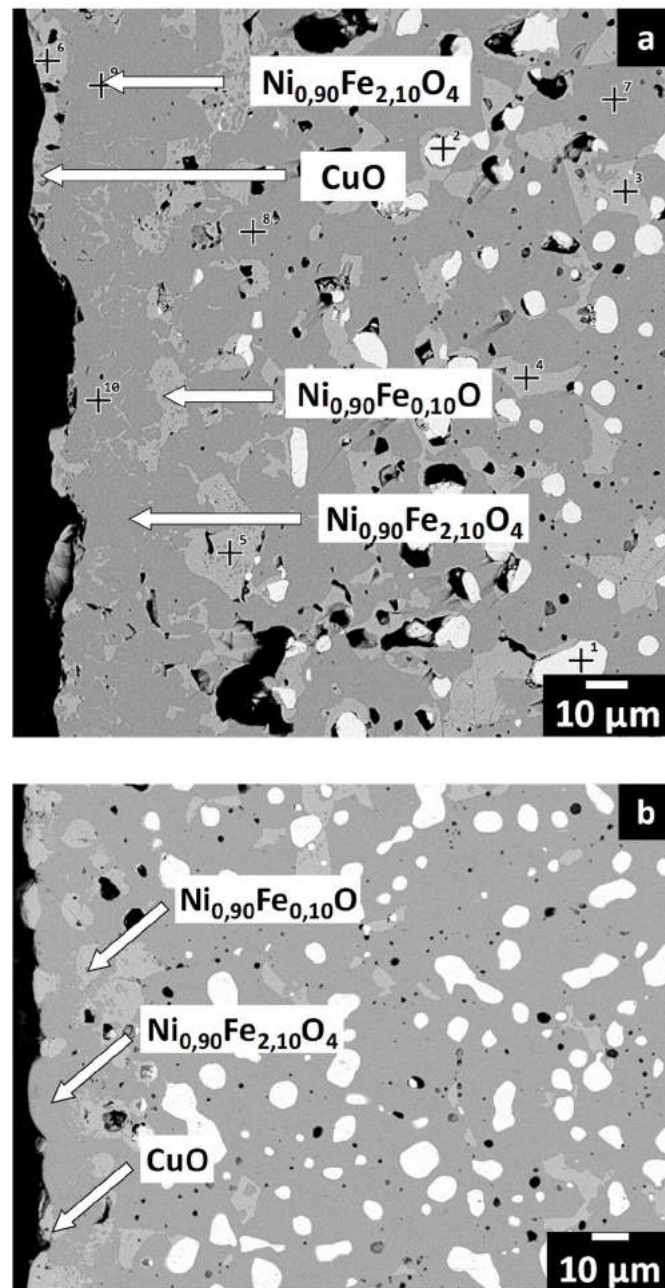


Figure 3 : Micrographies MEB de l'interface du C201-65 après traitement thermique sous air. a) 1030°C, palier de 6h – b) 930°C, palier de 9h

Les figures 3 a) et b) montrent que la composition des phases oxydes est identique pour les deux couches. Cependant, la couche 930°C/9h mesure 25 µm d'épaisseur en moyenne alors que l'échantillon 1030°C/6h est composé d'une couche de 55 µm d'épaisseur en moyenne. Or, la porosité en amont de la couche 1030°C/6h est plus importante, liée à la diffusion des éléments entraînant la formation de lacunes, qui coalescent et engendrent de la porosité.

Après une électrolyse de 4h, les images obtenues par microscopie optique des anodes 1030°C/6h et 930°C/9h présentées sur les figures 4 a) et b) montrent que le matériau préoxydé avec les conditions employées actuellement est plus oxydé.

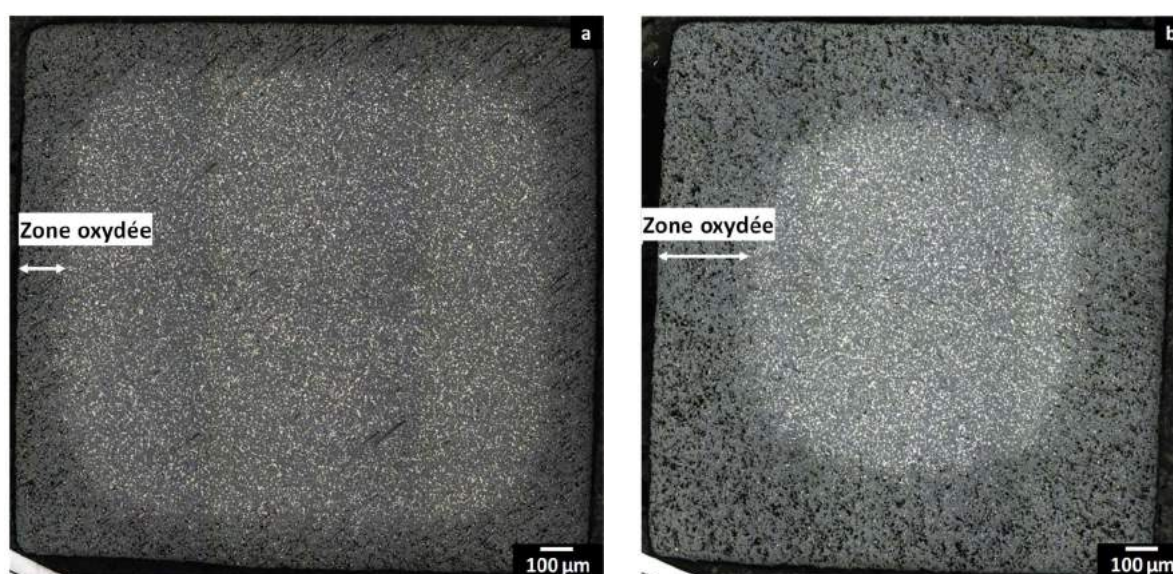


Figure 4 : images obtenues par microscopie optique des anodes de C201-65 préoxydées, en coupe polie après électrolyse de 4h à 0,8 A.cm⁻² : a) préoxydation 1030°C/6h – b) préoxydation 930°C/9h

Ces résultats mettent en évidence que l'épaisseur de la couche joue un rôle important dans la dégradation de l'anode : plus la couche est épaisse, plus elle ralentit la vitesse de transport des ions F⁻ ainsi que la pénétration de l'électrolyte et l'anode est moins oxydée en profondeur (280 µm pour l'anode 930°C/9h contre 140 µm).

A l'issue des différentes observations, et en comparant les différents résultats obtenus pour les deux matériaux, deux conditions sont nécessaires afin d'avoir une couche dense, adhérente et protectrice :

- Tout d'abord, les résultats avec le T601-C2 semblent montrer l'intérêt du cuivre dans la couche de préoxydation. En effet, plus cet élément est présent dans les phases spinelle

et monoxyde, plus la couche de préoxydation se dissout lentement dans l'électrolyte. C'est le cas pour l'électrode 880°C/3h du matériau T601-C2, qui est celle dont la couche d'oxyde a le mieux résisté lors des immersions et dont le matériau a été le moins dégradé lors de l'électrolyse.

- Les résultats obtenus avec le C201-65 ont montré que plus la couche est épaisse, plus le matériau est protégé durant les électrolyses.

Cette première étude concernant la formation d'une couche d'oxyde avant électrolyse semble prometteuse. Les paramètres temps/température de palier ainsi que la montée en température pourraient encore être affinés autour des conditions 880°C/3h pour le T601-C2 et 1030°C/6h pour le C201-65. La couche idéale serait donc constituée d'une phase spinelle et monoxyde contenant du cuivre, avec une épaisseur minimale de 50 µm et de faible porosité.

Afin de vérifier la tenue de la couche en conditions industrielles, les matériaux préoxydés à 880°C/3h et 1030°C/6h pourraient être testés en électrolyse pendant une durée plus longue en conditions synthétiques mais également en conditions opératoires industrielles, comme réalisé avec les anodes préoxydées à 930°C/9h.

B.5) Proposition d'une composition d'anode

Ces travaux de thèse ont mis en évidence que la phase spinelle du C201-65 est plus résistante chimiquement face à l'électrolyte et que sous polarisation, le T601-C2 s'est montré plus performant grâce à une proportion de phase métallique percolante plus importante. Afin de coupler résistance chimique et tenue en électrolyse, le composite devrait être constitué de deux phases percolantes :

- Un alliage métallique constituant environ 50%_{vol} du matériau, composé en majorité de cuivre et de nickel. Le fer étant oxydé en FeF₂ dès les premiers instants d'électrolyse, le fer devrait être présent à une quantité plus faible.

- Un spinelle contenant du nickel, en gardant tout de même la propriété conductrice par hopping, c'est-à-dire la composition maximale Ni_{0,75}Fe_{2,25}O₄ du C201-65.

Cette composition, complétée par une couche d'oxyde protectrice ayant les caractéristiques décrites dans le paragraphe précédent, devrait être une d'anode plus résistante aux dégradations électrochimique et chimique lors de son utilisation dans le procédé Hall-Héroult.

Annexes

Annexe 1 : cartographie élémentaire EDX d'une anode T601-C2

Cette annexe présente une cartographie élémentaire EDX réalisée sur une anode T601-C2.

Cette analyse permet d'obtenir la distribution d'un élément donné ainsi que les corrélations entre plusieurs éléments. En mode cartographie, le faisceau d'électron effectue un balayage qui va amener le faisceau sur chaque point de l'échantillon (comme en imagerie classique). L'analyse de l'émission X pour chacun de ces points permet de déterminer leur composition. Une couleur est ensuite attribuée pour chaque élément et permet de réaliser une image de sa répartition sur la surface. L'intensité d'une couleur indique la quantité relative de l'élément. Cette visualisation a l'avantage de faciliter l'identification des éléments présents au sein de l'anode.

La figure A-1 présente une cartographie élémentaire EDX d'une anode T601-C2 après 4h d'électrolyse (mélange cryolithique synthétique sans aluminium sous atmosphère argon).

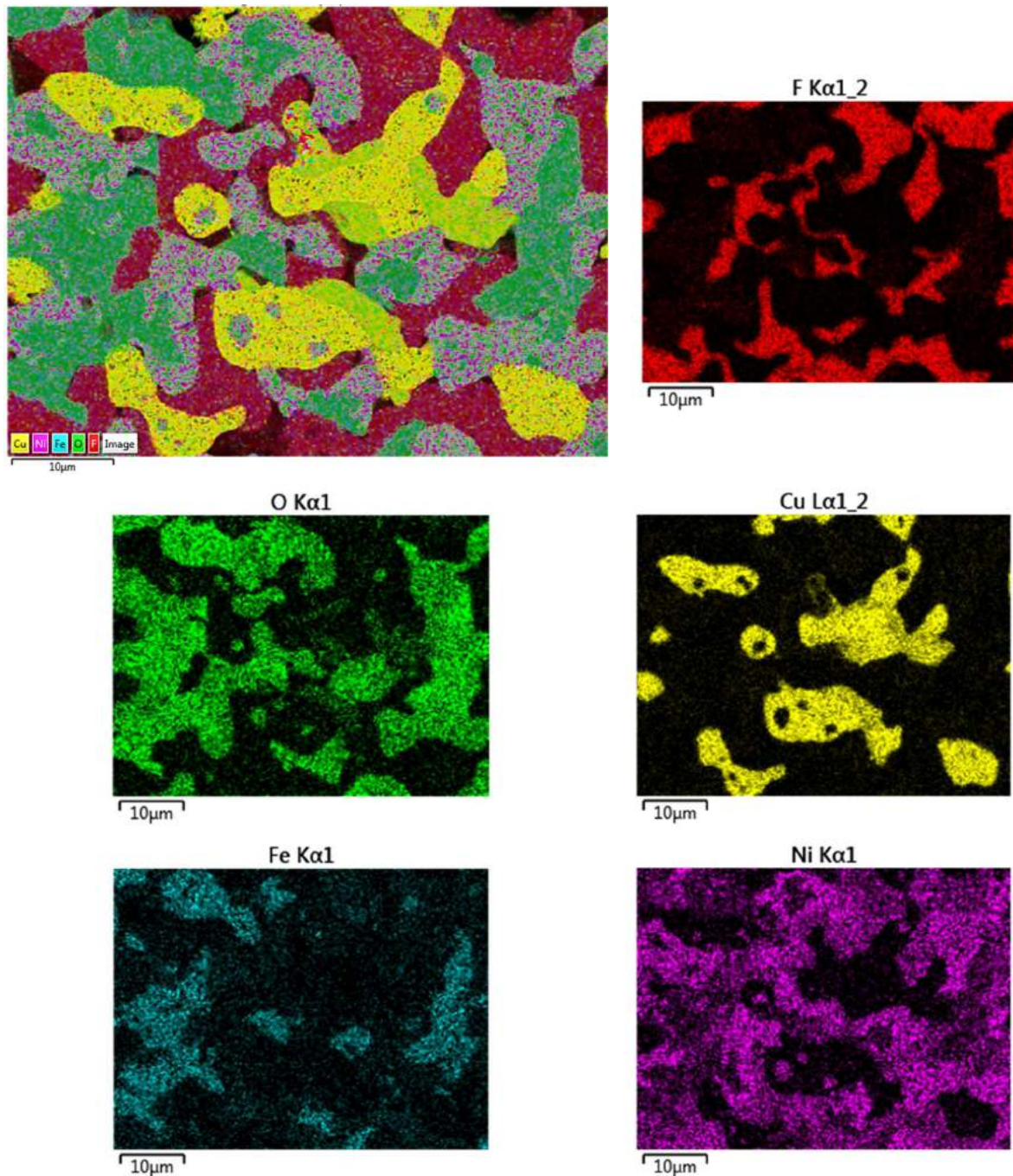


Figure A-1 : Cartographie élémentaire EDX du cœur du T601-C2 après électrolyse de 4h dans les conditions synthétiques à 960°C

Sur cette cartographie, les éléments fluor (rouge), oxygène (vert), cuivre (jaune), fer (bleu) et nickel (violet) sont mis en évidence.

Annexe 2 : mélange cryolithique industriel sous atmosphère argon (condition ②)

Cette annexe détaille les caractérisations de la dégradation d'anodes dans les conditions ② (mélange cryolithique industriel sous atmosphère argon).

Une immersion d'une durée de 4h a été effectuée avec le matériau T601-C2 dans un mélange cryolithique industriel à 960°C. La micrographie MEB en coupe de l'interface matériau/électrolyte ainsi qu'une image globale de l'anode en coupe sont présentées sur les figures A-2 a) et b).

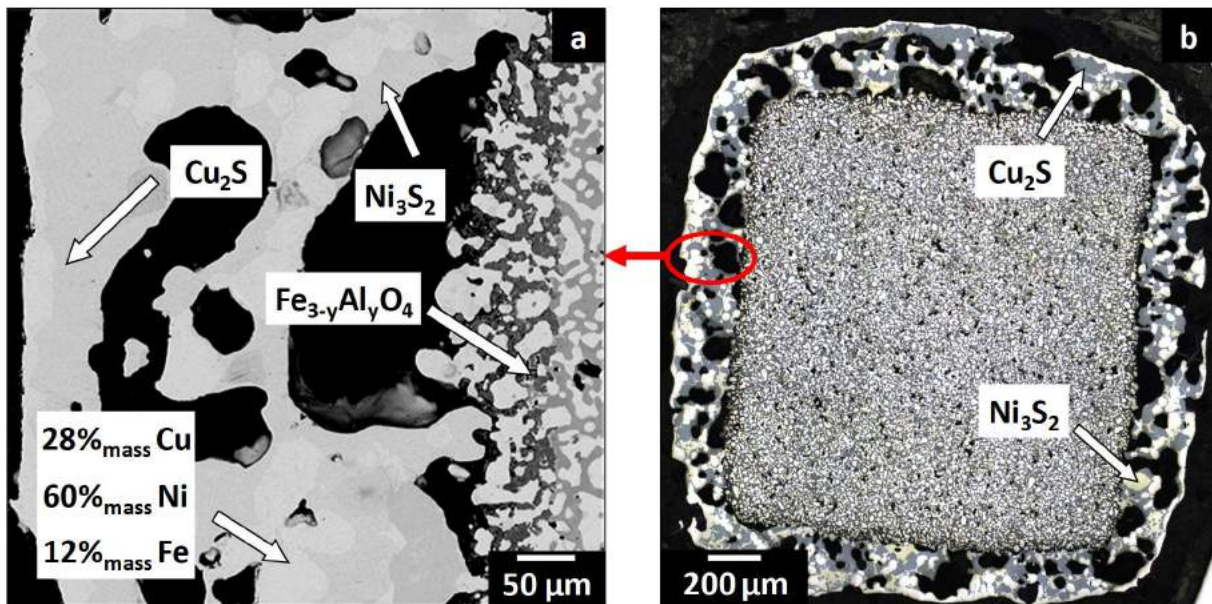


Figure A-2 : Micrographie MEB a) et image obtenue par microscopie optique b) du T601-C2 après immersion de 4h dans la condition ② à 960°C

La figure A-2 a) montre qu'à l'interface metcer/électrolyte, la phase spinelle est dissoute et la formation d'un aluminat de type $\text{Fe}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ est constatée, comme observé lors des immersions en conditions ①.

Cependant, une diminution de la teneur en cuivre et nickel métallique est observée (28%_{mass} Cu et 60%_{mass} Ni) et des phases sulfures Cu_2S et Ni_3S_2 sont détectées, formées par réaction avec le nickel et le cuivre métallique. Les diagrammes de phases des systèmes Ni – S et Cu – S présentés sur les figures A-3 a) et b) confirment la stabilité de ces phases à 960°C (trait rouge).

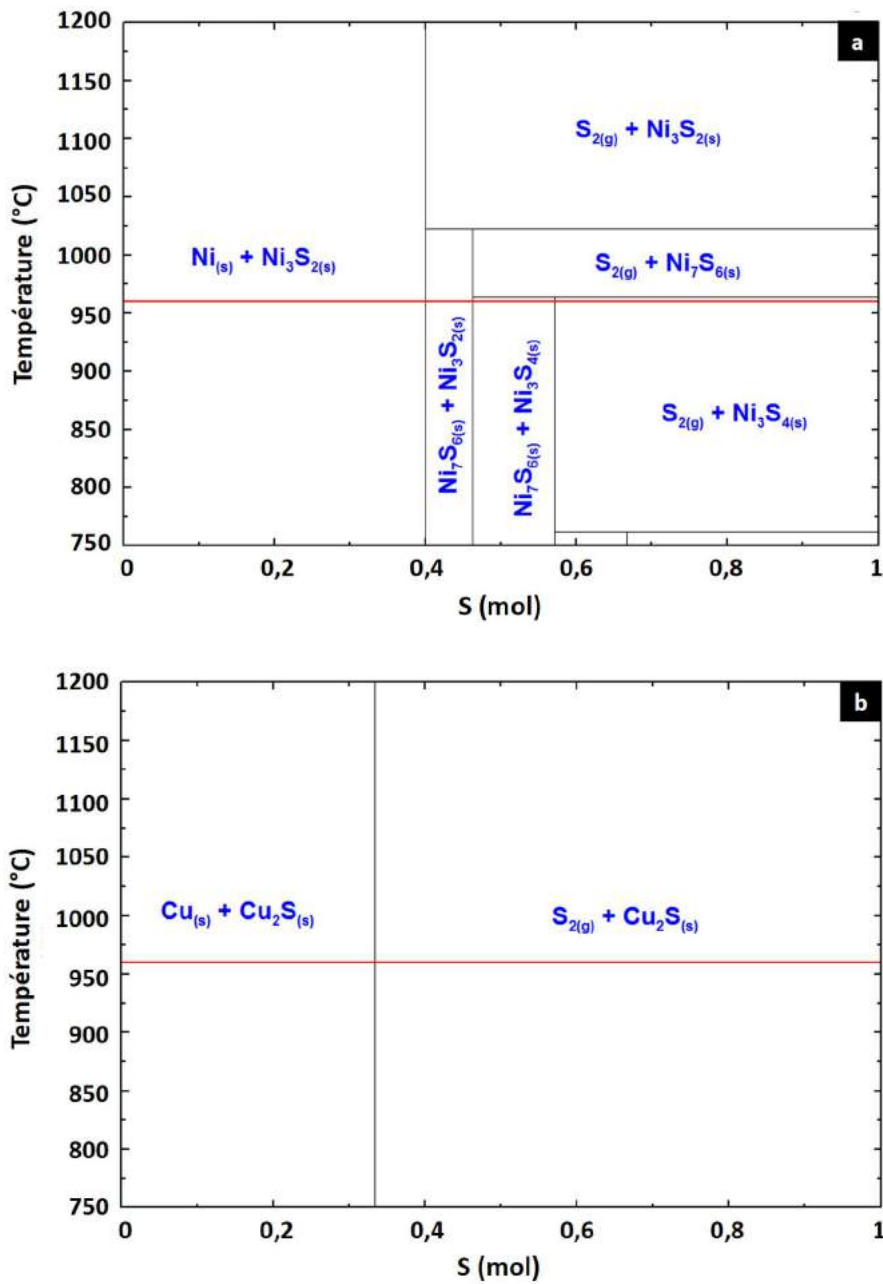


Figure A-3 : Diagrammes de phases des systèmes Ni – S a) et Cu – S b)

Comme le montre la figure A-2 b), la formation de sulfures de nickel et de cuivre est également homogène sur toute la section du metcer et joue le rôle d'une « couche barrière » : les phases sulfures formées empêchent l'électrolyte d'entrer en contact avec la phase spinelle, freinant ainsi sa dissolution.

Des immersions dans des conditions identiques ont été effectuées avec le cermet C201-65 et les analyses par microscopie après une immersion de 4h sont présentées sur les figures A-4 a) et b).

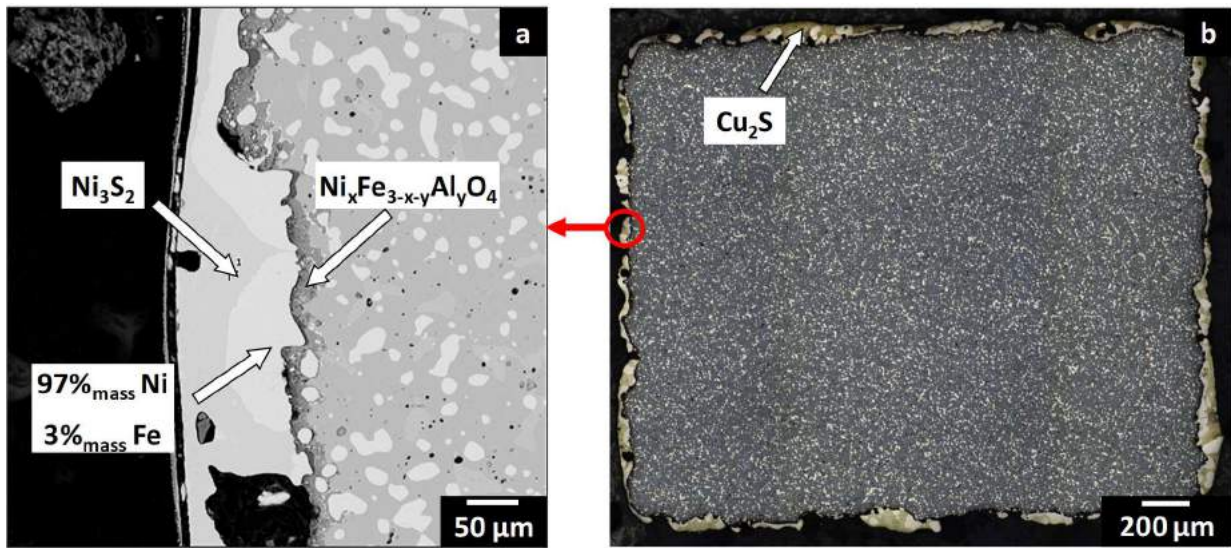


Figure A-4 : Micrographie MEB a) et image obtenue par microscopie optique b) du C201-65 après immersion de 4h dans la condition ② à 960°C

Comme pour le matériau T601-C2, la dégradation est homogène sur toute la section du matériau (figure A-4 b) : la phase spinelle est peu dissoute (aluminat $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x-y}\text{Al}_y\text{O}_4$) et les sulfures de nickel Ni_3S_2 et de cuivre Cu_2S sont détectés (figure A-4 a). La phase métallique présente à l'interface avec l'électrolyte ne contient plus de cuivre, montrant qu'ici encore les sulfures sont formés par réactions avec les éléments de l'alliage.

L'utilisation de cryolithe industrielle contenant du soufre engendre donc des réactions de dégradations supplémentaires sur les matériaux composites lors d'immersions sous argon. La phase métallique est également dégradée hors polarisation par formation de sulfures, non observée dans un électrolyte synthétique (*cf* chapitre 3).

Des électrolyses d'une durée de 30 min dans la condition ② ont été effectuées et montrent que les phénomènes observés sont identiques à ceux présentés dans le chapitre 4 :

- Diminution de la proportion de phase métallique
- Présence des phases FeF_2 , $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$, formées selon le mécanisme présenté dans le chapitre 4 et justifiant la diminution du volume de phase métallique observé.
- Proche de l'interface, absence de FeF_2 (dissolution par l'électrolyte)
- Gradient de la teneur en nickel dans le spinelle du cœur vers l'interface ($\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$ à l'interface).

Par conséquent, les expérimentations sous polarisation menées avec le T601-C2 et le C201-65 dans la condition ② mettent en évidence que la thermodynamique du système est inchangée, les mêmes phases fluorures et oxydes étant formées dans les conditions ① et ②. De plus, les sulfures de nickel et de cuivre ne sont pas observés au sein de l'anode après les électrolyses. Les études menées par Ambrova *et al.* mettent en évidence une affinité importante du soufre avec l'oxygène pour former du $\text{SO}_{2(g)}$. Compte tenu de la faible quantité de soufre présent dans l'électrolyte et du dégagement d'oxygène à l'anode, la formation de SO_2 gazeux est supposée et justifie l'absence de sulfure métallique en électrolyse.

Annexe 3 : mélange cryolithique industriel sous air (condition ③)

Cette annexe détaille les caractérisations de la dégradation d'anodes dans les conditions ③ (mélange cryolithique industriel sous air).

Les tests d'immersions ont tout d'abord été réalisés avec le matériau T601-C2. La figure A-5 présente une micrographie MEB en coupe polie de l'interface matériau/électrolyte, obtenue après une immersion de 4h dans le mélange cryolithique industriel sous air.

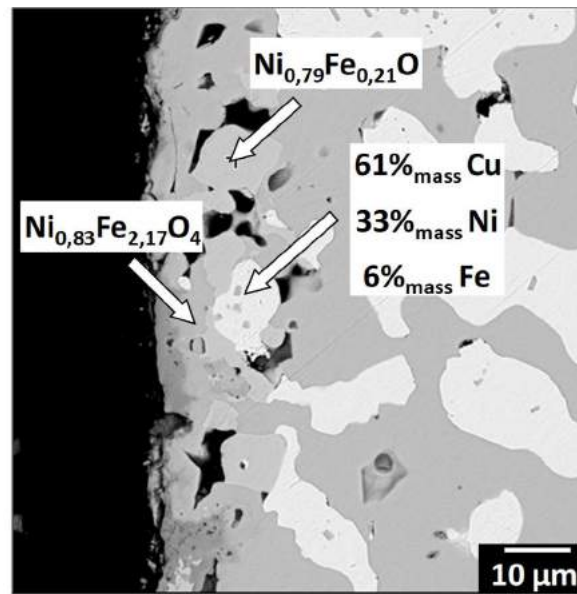


Figure A-5 : Micrographie MEB du T601-C2 après immersion de 4h dans la condition ③ à 960°C

Le matériau est modifié sur une profondeur d'environ 10 µm depuis l'interface composite/électrolyte. Dans cette zone, le métal n'est plus observé et la présence de la phase monoxyde $\text{Ni}_{0,79}\text{Fe}_{0,21}\text{O}$ montre que ce dernier est spontanément oxydé. De plus, derrière cette couche, des zones grises sont présentes dans la phase métallique et la quantité de nickel métallique est plus faible qu'à l'initiale, ce qui prouve que le métal est en cours d'oxydation.

Comme lors des électrolyses (*cf* chapitre 4), la phase spinelle s'enrichit en nickel jusqu'à la composition $\text{Ni}_{0,83}\text{Fe}_{2,17}\text{O}_4$, proche de celle thermodynamiquement stable $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$. Comme vu au chapitre 3, l'enrichissement en nickel stabilise la phase spinelle et par conséquent une faible dissolution est observée.

Contrairement aux immersions dans la condition ② (§I-2), les sulfures métalliques Ni_3S_2 et Cu_2S ne sont pas détectés. L'expérimentation étant effectuée sous air, une réaction entre les sulfures de l'électrolyte et l'oxygène de l'atmosphère est proposée, formant ainsi des oxydes de soufre du type $\text{SO}_{2(g)}$ s'échappant dans l'atmosphère.

La micrographie MEB de l'interface du C201-65 après immersion de 4h dans la condition ③ est présentée sur la figure A-6.

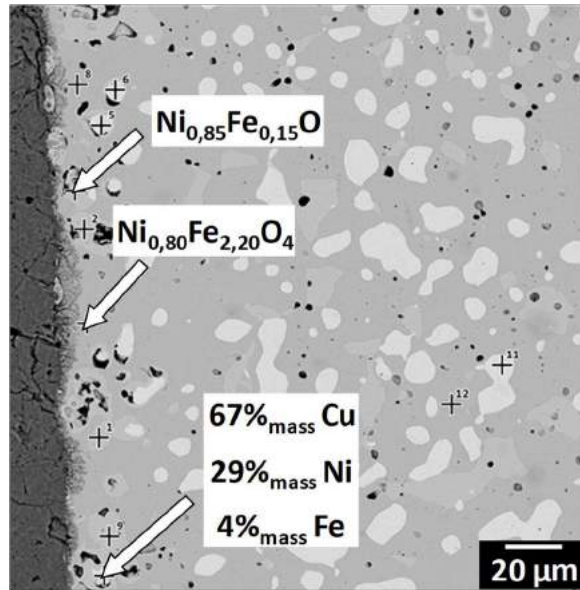


Figure A-6 : Micrographie MEB du C201-65 après immersion de 4h dans la condition ③ à 960°C

Comme lors des immersions avec le matériau T601-C2, le C201-65 est oxydé à l'interface après une immersion de 4h. La phase métallique est oxydée en $\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}$, la phase spinelle a désormais une composition de $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{2,20}\text{O}_4$ et aucun sulfure métallique n'est observé.

Des électrolyses ont été effectuées avec les deux matériaux dans un électrolyte industriel sous air et les micrographies MEB des interfaces après 30 min d'électrolyse sont présentées sur les figures A-7 a) et b).

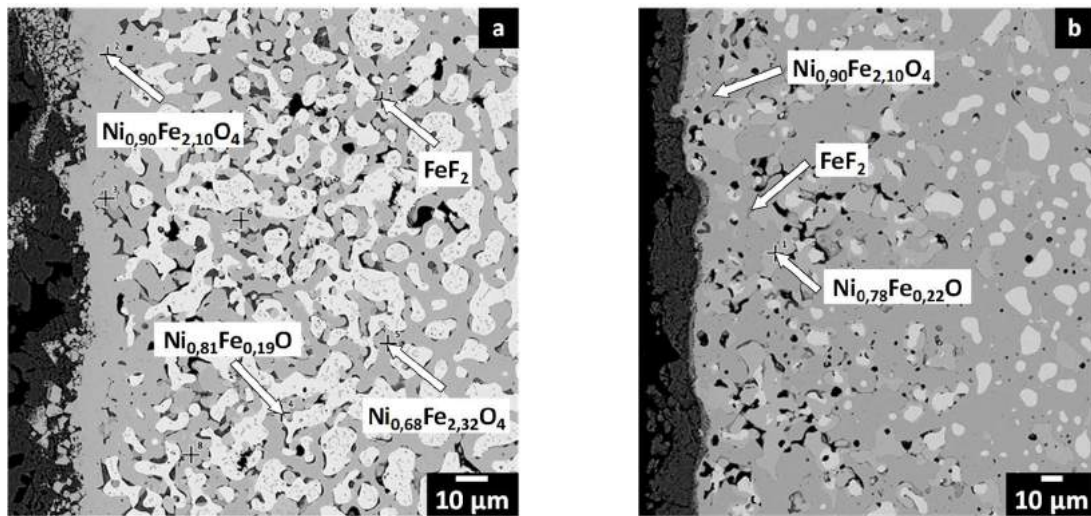


Figure A-7 : Micrographie MEB du C201-65 après immersion de 4h dans la condition ③ à 960°C

Ici encore, les électrolyses effectuées avec les matériaux T601-C2 et C201-65 montrent que les mêmes phases fluorures et oxydes sont formées au sein des anodes. Cependant, la comparaison avec les interfaces obtenues après électrolyses en condition ① montre que les matériaux paraissent moins dégradés : la proportion de phase métallique est plus importante et les phases fluorures sont détectées à environ 300 µm de profondeur (contre 450 µm en condition ①). En effet, grâce à la couche d'oxyde spontanément formée à l'interface cermet/électrolyte, la dégradation du matériau semble ralentie.

Les immersions effectuées dans le mélange cryolithique industriel dans deux atmosphères différentes ont mis en évidence plusieurs phénomènes. Sous argon, le soufre présent dans l'électrolyte réagit avec la phase métallique des cermets pour former des sulfures de nickel et de cuivre. En présence d'oxygène (provenant de l'atmosphère ou de la réaction anodique), le soufre est transformé en SO₂ gazeux et ne dégrade pas les matériaux. Egalement, les immersions sous air provoquent l'oxydation de la phase métallique pour former une couche d'oxydes stable, protégeant le matériau de la dissolution par l'électrolyte.

Les électrolyses effectuées sous atmosphère argon ou air, avec un électrolyse synthétique ou industriel montrent que quel que soit l'atmosphère ou la pureté de l'électrolyte, les formations de phases fluorures et oxydes sont identiques au sein de l'anode, prouvant ainsi que les conditions opératoires n'ont pas d'influence sur le mécanisme de dégradation.

Annexe 4 : effet de l'aluminium métallique dans l'électrolyte

Cette annexe détaille les caractérisations de la dégradation d'anodes dans les conditions opératoires contenant de l'aluminium métalliques ④ (mélange cryolithique synthétique sous atmosphère argon) et ⑤ (mélange cryolithique industriel sous atmosphère argon). 2%_{mass} d'aluminium métallique ont été ajoutés aux mélanges cryolithiques synthétique (condition ④) et industriel (condition ⑤). Comme démontré par Odegard, l'aluminium est soluble à hauteur de 0,1%_{mass} dans le bain et serait donc susceptible d'engendrer des dégradations supplémentaires sur les matériaux T601-C2 et C201-65.

3.1) Immersion dans un électrolyte synthétique sous atmosphère argon (condition ④)

Les figures A-8 a) et b) présentent une micrographie de l'interface ainsi qu'une image de la section du T601-C2 après une immersion de 4h dans le mélange cryolithique synthétique contenant 2%_{mass} d'aluminium métallique.

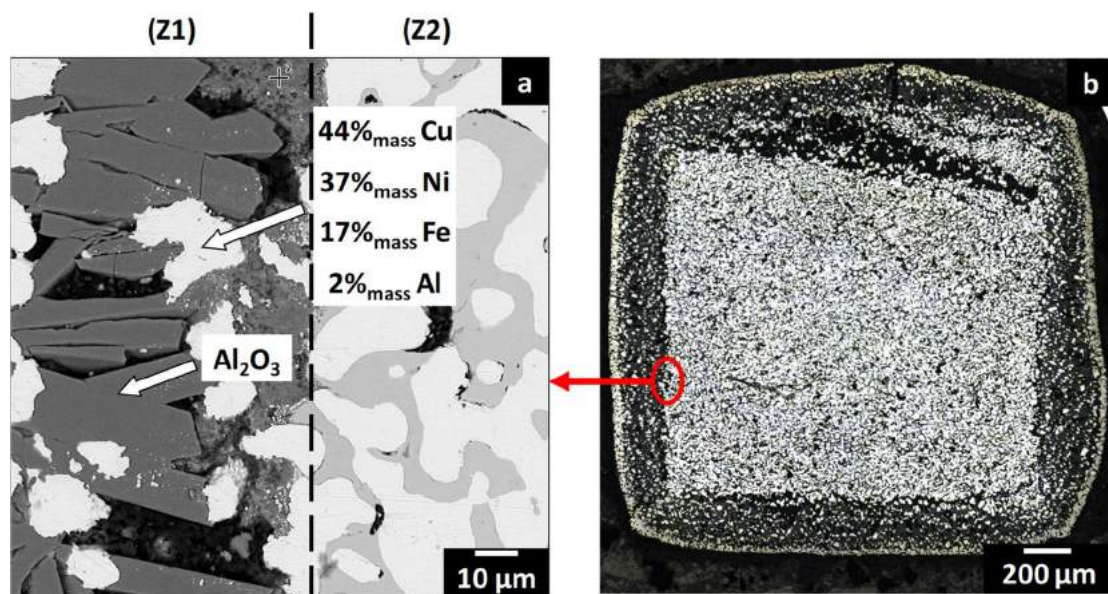


Figure A-8 : Micrographie MEB a) et image obtenue par microscopie optique b) du T601-C2 après immersion de 4h dans la condition ④ à 960°C.

La micrographie MEB met en évidence plusieurs phénomènes :

- Dans la zone (Z1), la phase spinelle est absente et sont détectés de l'alumine Al_2O_3 et la phase métallique. Cependant, la phase métallique contient désormais environ 2%_{mass} d'aluminium et la proportion de fer est plus importante qu'à l'initiale (17%_{mass} vs 8%_{mass}).

Ces observations montrent que l'aluminium métallique dissous dans l'électrolyte réduit la phase spinelle Fe_3O_4 , formant ainsi de l'alumine et du fer métallique venant se solubiliser dans la phase métallique selon la réaction :



L'enthalpie libre de la réaction ΔrG (A-1) est calculée grâce au logiciel Factsage et vaut - 2970 kJ.mol⁻¹ à 960°C. Cette valeur étant négative, la réaction de réduction de l'oxyde par l'aluminium est donc spontanée.

- Au-delà de cette zone (Z2), la composition initiale du matériau T601-C2 est détectée.

Comme le montre l'image optique de la surface en coupe du matériau présentée sur la figure A-8 b), la réduction de la phase oxyde du T601-C2 est homogène sur tout le matériau, sur une épaisseur d'environ 200 μm .

Les mêmes expérimentations ont ensuite été réalisées avec le matériau C201-65. Les résultats obtenus après 4h d'immersion sont présentés sur les figures A-9 a) et b).

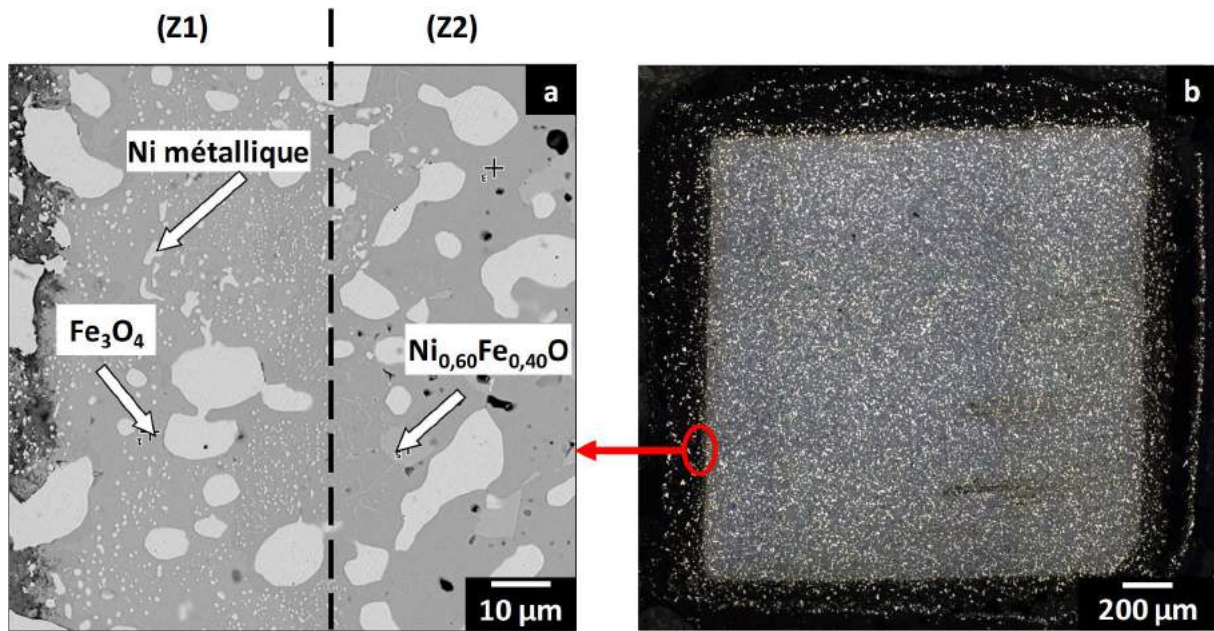
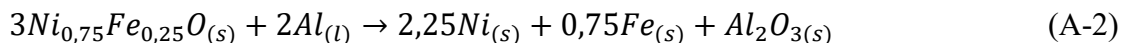


Figure A-9 : Micrographie MEB a) et image obtenue par microscopie optique b) du C201-65 après immersion de 4h dans la condition ④ à 960°C

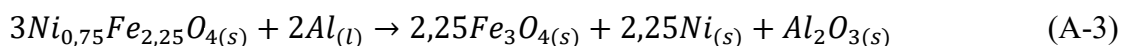
L'interface du C201-65 est divisée en deux zones distinctes :

- La première zone (Z1), d'une épaisseur de 50 µm environ, est biphasée. La phase monoxyde n'est plus présente et seules les phases métalliques et spinelle de composition Fe_3O_4 sont observées. Une phase métallique micrométrique est également présente et l'analyse EDX montre qu'il s'agit de nickel.
- La deuxième zone (Z2) correspond au C201-65 initial.

Par analogie avec le T601-C2, les phénomènes constatés dans la zone Z1 révèlent une réduction spontanée des phases oxyde validée thermodynamiquement par l'aluminium métallique telles que :



$$\Delta rG (A-2) = - 5248 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta rG (A-3) = - 2000 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'ordre de ces réactions est en accord la thermodynamique et les études menées par L. Cassayre : en oxydation, la phase monoxyde est plus stable que la phase spinelle et les éléments

civre et nickel sont plus stables que l'élément fer. Les réactions (A-2) et (A-3) étant des réactions de réduction, l'ordre des réactions est alors inversé : le monoxyde et en particulier le nickel sont les composés les moins stables et sont donc réduits en premier.

Les électrolyses de différentes durées effectuées dans la condition ④ avec les deux cermets ont encore une fois montré que le mécanisme de dégradation est identique avec ou sans aluminium métallique sous atmosphère argon.

Egalement, aucune réaction de réduction par l'aluminium métallique n'est constatée lors des électrolyses. Une hypothèse selon laquelle l'aluminium métallique s'oxyderait spontanément en alumine Al_2O_3 au contact du dioxygène formé par la réaction anodique peut alors être établie, protégeant ainsi les phases oxyde des cermets d'une réduction.

3.2) Mélange cryolithique industriel sous argon (condition ⑤)

Afin de se rapprocher des conditions industrielles, 2%_{mass} d'aluminium métallique ont été ajoutés dans un mélange cryolithique industriel sous atmosphère argon (condition ⑤).

La figure A-10 présente les résultats obtenus pour le T601-C2 a) et b) et le C201-65 c) – e) après 4h d’immersion dans la condition ⑤.

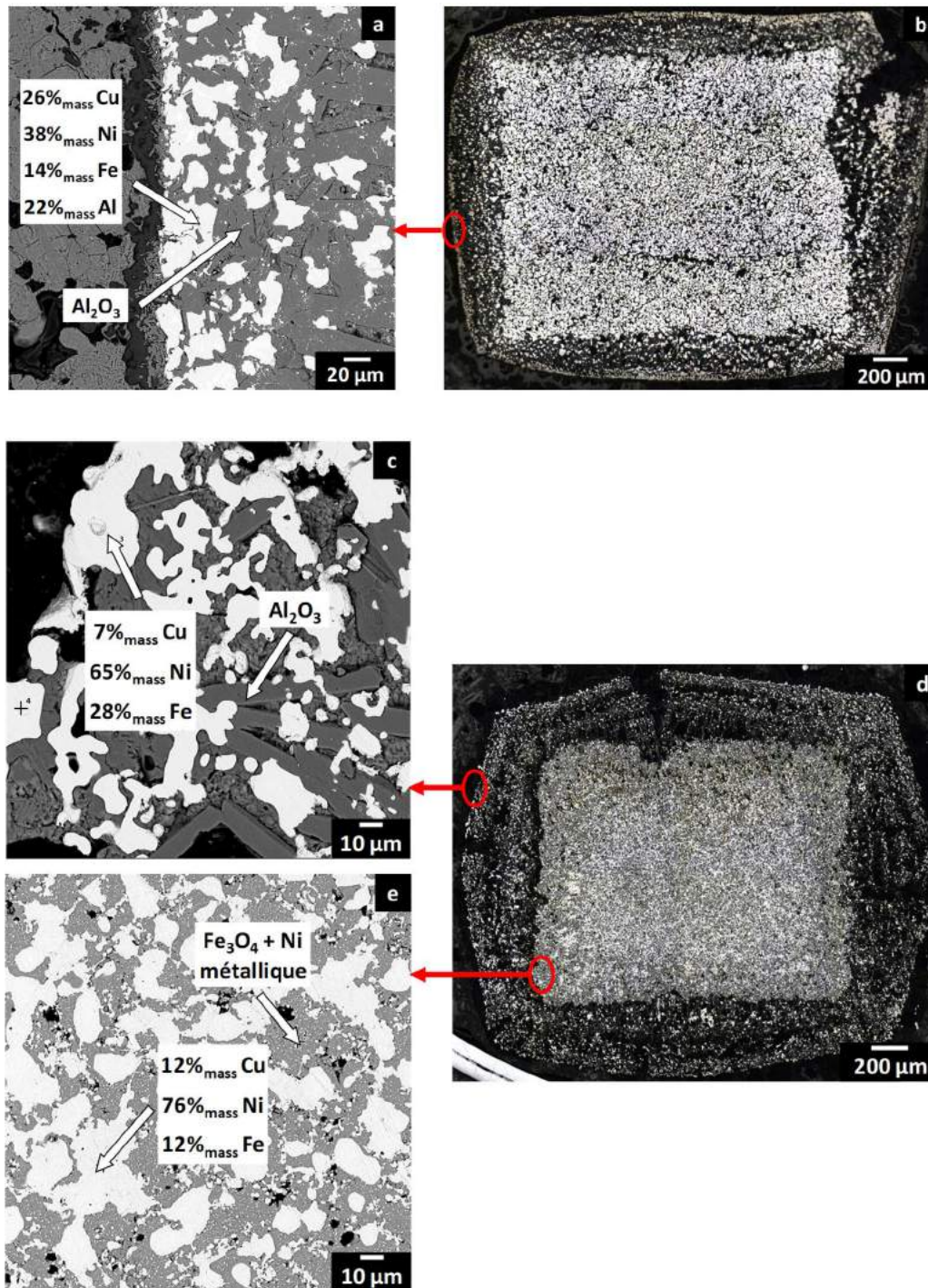


Figure A-10 : Caractérisations micrographiques après immersions de 4h dans la condition ⑤ à 960°C. T601-C2 : a) Micrographie MEB de l’interface – b) image obtenue par microscopie optique. C201-65 : c) Micrographie MEB de l’interface – d) image obtenue par microscopie optique – e) Micrographie MEB à 500 μm de l’interface

Pour les deux matériaux, quelle que soit la pureté de l'électrolyte (conditions ④ et ⑤) les phénomènes identifiés sont identiques. Une réduction des phases oxyde en nickel et/ou fer métallique avec formation d'alumine (réactions A-1, A-2 et A-3) est produite et la dégradation est homogène sur toute la section des cermets.

Cependant, lors des immersions dans la condition ⑤, aucun sulfure métallique n'est observé contrairement aux immersions effectuées dans la condition ② (sans aluminium). Comme le montre le diagramme de phases Al – S présenté sur la figure A-11, à 960°C, la présence d'aluminium métallique permet la formation du composé défini Al_2S_3 à l'état solide dans l'électrolyte (représenté en rouge).

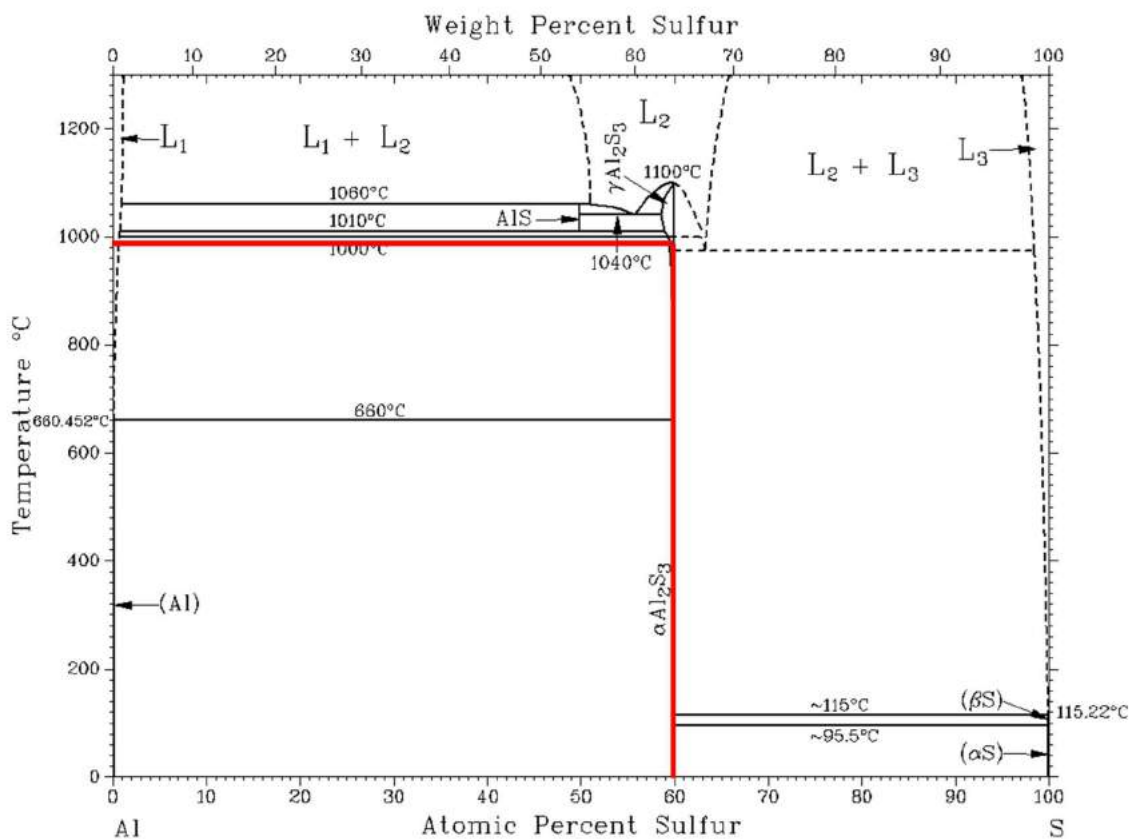


Figure A-11 : Diagramme de phases du système Al – S (données HSC)

Même si la forme du soufre contenu dans l'électrolyte est inconnue à ce jour, ce dernier serait donc susceptible de réagir avec l'aluminium métallique pour former Al_2S_3 , justifiant ainsi l'absence de sulfure de nickel ou de cuivre à l'interface matériau/électrolyte.

Contrairement aux conditions ① à ④, les électrolyses effectuées dans la condition ⑤ n'ont pas pu être réalisées, le potentiel chutant jusqu'à atteindre progressivement la valeur de 0

V/réf. L'analyse de l'anode après électrolyse montre qu'une quantité importante d'électrolyte est cristallisé autour de cette dernière, comme présenté sur la figure A-12.

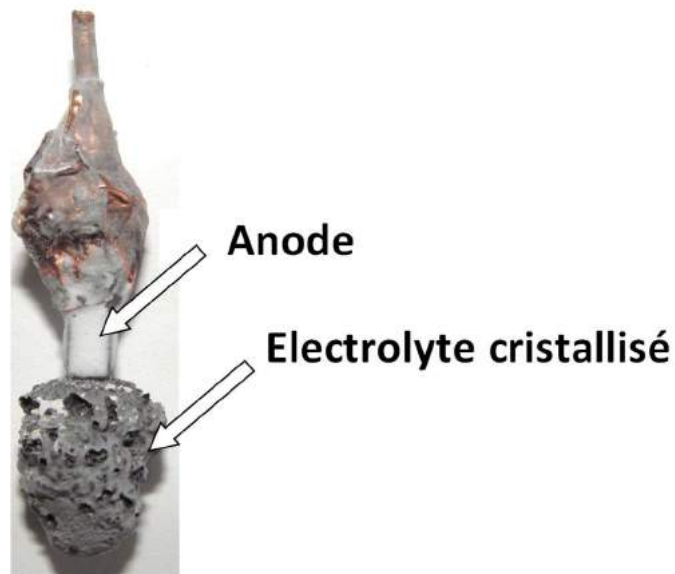


Figure A-12 : Photographie d'une anode cermet après polarisation dans la condition ⑤ à 960°C

Comme décrit par le diagramme de phases du système Al – S, le composé défini Al_2S_3 solide est susceptible de se former à 970°C. Sous polarisation, le dioxygène de l'anode ne pourrait donc pas réagir avec l'aluminium pour former de l'alumine, ni avec le soufre pour former SO_2 , modifiant localement la composition de l'électrolyte à l'interface avec l'anode et par conséquent son point de fusion.

Annexe 5 : stabilité de la couche d'oxyde en immersion dans différentes conditions opératoires

Cette annexe détaille les phénomènes observés lors des immersions dans différents milieux se produisant sur les matériaux préoxydés.

Des tests d'immersions ont été effectués dans toutes les conditions opératoires et les composites préoxydés ont été analysés par microscopies (MEB-EDX et optique).

- *Effet du soufre : immersions dans la condition ②*

Le soufre régissant uniquement avec les phases métalliques, la couche d'oxyde présente à la surface des cermets n'a donc pas été dégradée par ce dernier. Cependant, la couche étant dissoute après 4h d'immersion, le soufre réagit par la suite avec la phase métallique des cermets.

- *Effet de l'atmosphère : immersions dans la condition ③*

Les immersions effectuées sous atmosphère air ont montré que seule la phase CuO était dissoute dans l'électrolyte. L'épaisseur est donc quasiment inchangée et le cermet n'est pas dégradé.

- *Effet de l'aluminium : immersions dans la condition ④*

Comme lors des immersions effectuées avec les matériaux bruts, les oxydes présents dans la couche sont réduits par l'aluminium métallique présent dans l'électrolyte. Du nickel et du fer métallique sont produits ainsi que de l'alumine, selon les réactions (A-1), (A-2) et (A-3).

Les tests d'immersions sans polarisation ont par conséquent montré que seul l'aluminium métallique a un impact sur la dégradation de la couche.

Mécanismes de dégradation d'anodes de type cermet pour la production d'aluminium

Auteur : Pauline MEYER

Directeurs de thèse : Pierre CHAMELOT – Mathieu GIBILARO

Thèse soutenue le 17 novembre 2017 à l'Université Paul Sabatier, Toulouse

Résumé :

La thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche visant à élaborer une anode permettant le dégagement d'oxygène en milieu de cryolithe fondue à 960°C et dont l'utilisation supprimerait les émissions de dioxyde de carbone du procédé de production d'aluminium Hall-Héroult. Le type d'anode envisagée est un composite Cermet (CERamique – METal), généralement constitué d'une phase métallique à base de nickel, cuivre et fer et d'une ou plusieurs phase(s) oxyde(s) conductrice(s) du type $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et $Ni_{1-x}Fe_xO$. Deux types de cermet, biphasé et triphasé, ont été étudiés dans le cadre de ce projet. L'objectif principal a été de comprendre les mécanismes de dégradation de telles anodes durant les électrolyses.

Les cermets ont été testés sous une densité de courant de 0,80 A/cm² pour différentes durées, puis analysés par microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplée à une analyse dispersive en énergie. Les premières électrolyses, effectuées dans un électrolyte synthétique, sans aluminium métallique et sous atmosphère argon ont révélé à la fois une dégradation chimique et électrochimique.

L'étude de la dégradation chimique a été réalisée grâce à des immersions dans l'électrolyte sans polarisation. Les résultats ont mis en évidence une dissolution de la phase spinelle, liée à un phénomène de substitution entre les ions Al^{3+} de l'électrolyte et Fe^{3+} du spinelle, entraînant la formation d'un aluminat du type $Ni_xFe_{3-x-y}Al_yO_4$. Lorsque $x = 0$ et y proche de 2, la phase spinelle est dissoute alors que lorsque x est proche de 1, la phase spinelle est stabilisée et sa dissolution ralentie.

Les électrolyses menées jusqu'à la fin de vie des matériaux ont révélé l'attaque préférentielle de la phase métallique pour former des composés fluorés et oxydes. Grâce aux caractérisations micrographiques et aux calculs thermodynamiques (logiciel FactSage 7.1), un mécanisme de dégradation global des anodes a été proposé. La compréhension des mécanismes de dégradation chimique et électrochimique des matériaux a permis de proposer des voies d'amélioration concernant à la fois le matériau d'anode et la chimie du bain cryolithique.

Mots-clés : matériaux, anode inerte, électrochimie, thermodynamique, sels fondus.