

# Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium

## Élaboration, applications et propriétés

Bénédicte Allard

**Résumé** La gamme de matériaux carbonés utilisés dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium s'est fortement élargie dans les vingt dernières années, pour répondre à des sollicitations de plus en plus sévères. Cet article décrit le principe de fabrication de ces produits, leurs applications aux cuves d'électrolyse de l'aluminium et leurs propriétés principales.

**Mots-clés** Anode, cathode, cuve d'électrolyse de l'aluminium, fabrication, propriétés.

**Abstract** Carbon products used in the aluminium industry: manufacturing process, applications and properties

The range of carbon products used in the aluminium electrolysis pots has been strongly widened during the last twenty years, due to more and more severe stresses. The manufacturing process of these products, their applications in the aluminium electrolysis pots and their main properties are described.

**Keywords** Anode, cathode, aluminium electrolysis pot, manufacturing process, properties.

L'industrie de l'aluminium est un secteur fortement consommateur de produits carbonés, pour les anodes et la partie inférieure de la cuve. Cette industrie est répartie sur tous les continents (cf. encadré), et sa technologie évolue en permanence afin d'augmenter la production de métal en limitant la consommation d'énergie.

Les matériaux carbonés utilisés dans les cuves ont donc été amenés à se diversifier afin de répondre aux sollicitations de plus en plus sévères rencontrées lors de leur utilisation.

### Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium

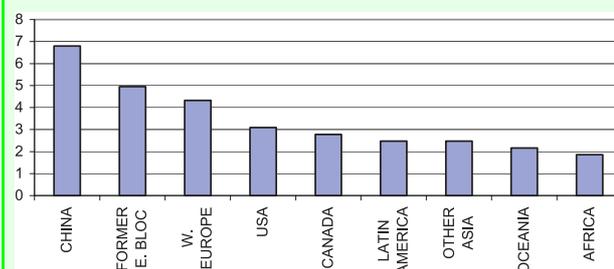
Les matériaux carbonés qui sont utilisés dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium sont des produits réfractaires que l'on peut qualifier de céramiques à gros grains. Il faut distinguer deux familles de produits carbonés : une famille que l'on désignera par le terme général « carbonés », et l'autre famille communément appelée « graphites ». Ces familles se distinguent par leurs matières premières, leur température de traitement thermique et l'évolution de leurs propriétés en température.

La matière première principale des carbonés est l'antracite, charbon de haut rang, que l'on va calciner à des températures voisines de 1 200 °C dans le cas de la calcination gaz, ou autour de 1 600 °C dans le cas des calcinations électriques. Cette calcination a pour but de rendre l'antracite conducteur électrique, plus stable dimensionnellement et plus inerte chimiquement. Selon le type de calcination choisie (gaz ou électrique), la réactivité de l'antracite sera très différente : plus la température de traitement est élevée, plus la réactivité de l'antracite vis-à-vis notamment du sodium, un des éléments présents dans la cuve d'électrolyse de l'aluminium, sera faible [1].

Les grains d'antracite calciné sont broyés et tamisés de façon à obtenir l'empilement granulométrique souhaité. Généralement, les produits carbonés présentent des tailles de grains pouvant aller jusqu'à 15 mm.

#### Production mondiale d'aluminium

La production mondiale d'aluminium primaire est d'environ 31 millions de tonnes en 2004. Les usines d'aluminium sont réparties partout dans le monde : Chine, Amérique du Sud, Canada, Amérique du Nord, Islande, Europe, Afrique, Inde, Moyen-Orient, Russie, Australie et Nouvelle-Zélande...



Répartition de la production annuelle (en millions de tonnes) par zone géographique pour l'année 2004.

Ainsi que décrit dans le schéma de fabrication (figure 1), des grains de graphite artificiel, dont nous verrons la fabrication ultérieurement, peuvent être introduits en complément des grains d'antracite, selon le niveau recherché des propriétés.

L'ensemble des grains est malaxé vers 150 °C avec un liant brai de houille (résidu de la distillation de la houille). A l'issue de ce malaxage, on obtient une pâte crue, qui peut être utilisée telle quelle dans la cuve (il s'agit de la pâte de brasque). Si l'on poursuit la fabrication, la pâte va alors être extrudée dans une presse à filer aux dimensions souhaitées, ou mise en forme par vibrotassage, puis cuite vers 1 100 °C dans des fours à chambres, dans lesquels les pièces sont placées verticalement.

Dans le cas de la fabrication des graphites artificiels, le principe est le même que pour les carbones, aux deux différences suivantes près (figure 2) :

- la matière de corps est du coke de pétrole (ou du coke de brai) calciné vers 1 100-1 300 °C ;
- à la suite de la cuisson, les pièces sont traitées thermiquement vers 2 800 °C (c'est le traitement de graphitisation). Elles peuvent également suivre un traitement d'imprégnation qui permettra de tapisser la porosité.

Les propriétés des carbones et graphites sont bien sûr différentes, avec notamment pour les graphites une résistivité électrique plus faible et une conductivité thermique plus forte, mais elles évoluent aussi de façon différente avec la température : le graphite voit sa conductivité thermique diminuer avec la température, alors que pour le carbone, elle augmente ou reste stable.

A l'échelle du microscope optique, la microstructure de ces produits carbonés montre une porosité importante. Les grains d'antracite calciné, qui sont très anisotropes, se distinguent bien de la matrice, alors que les grains de graphite ont leur contour moins marqué (figure 3). L'aspect du graphite diffère selon le type de coke utilisé (figure 4). Il existe en effet une large variété de cokes dont la structure peut être aussi bien très anisotrope (coke dit à aiguille), qu'isotrope, avec la possibilité de structure intermédiaire. Le coefficient

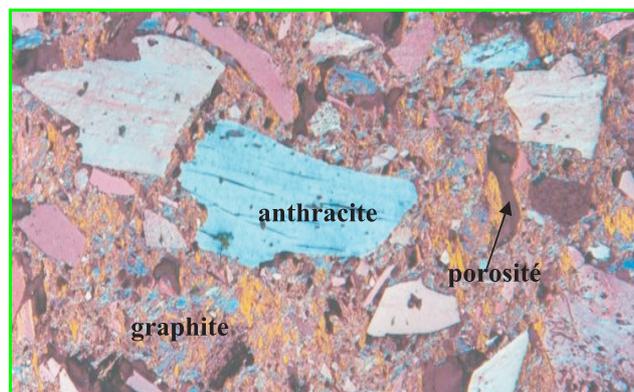


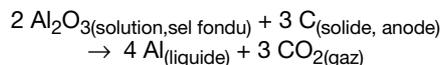
Figure 3 - Microstructure d'un carbone.

de dilatation thermique de ces cokes passe typiquement de 0,1 à 5.10<sup>-6</sup>/°C en allant du coke aiguille au coke isotrope.

### La cuve d'électrolyse de l'aluminium

Depuis l'invention du procédé Hall-Héroult en 1886, les cuves d'électrolyse de l'aluminium ont beaucoup évolué : le courant utilisé est passé de 4 kA à 350 kA, et les dimensions des cuves ont augmenté en conséquence. La figure 5 montre un schéma en coupe et une vue de dessus d'une cuve.

L'aluminium se forme par électrolyse de l'alumine, mise en solution dans un bain cryolithique Na3AlF6, à environ 980 °C, et la réaction consomme le carbone des anodes :



Le métal obtenu se dépose à la surface des blocs cathodiques et est régulièrement pompé dans des poches de coulée.

Les anodes sont des matériaux carbonés consommables, qui vont fonctionner environ trois semaines. Elles sont à base de grains de coke de pétrole liés par du brai, vibrotassées et cuites vers 1 200 °C. La production d'une tonne d'aluminium consomme globalement 450 kg d'anode.

Les matériaux carbonés dans la partie inférieure de la cuve : cathodes, dalles et pâte de brasque (cf. figure 5), sont eux censés fonctionner pendant toute la durée de vie de la cuve, soit six à dix ans. Cathodes et dalles sont des produits carbonés cuits ou des graphites. La pâte de brasque est fournie crue, et va cuire pendant la montée en température de la cuve jusqu'à 980 °C.

Les blocs cathodiques servent en fait d'amenées de courant avec les barres d'acier qui sont scellées à l'intérieur des blocs. Les dalles qui sont mises sur les côtés de la cuve jouent un rôle important dans l'équilibre thermique de celle-ci. Enfin, la pâte de brasque doit assurer l'étanchéité de la partie inférieure de la cuve vis-à-vis de l'aluminium liquide ou du bain. En effet, si le métal atteint les barres d'amenée de courant

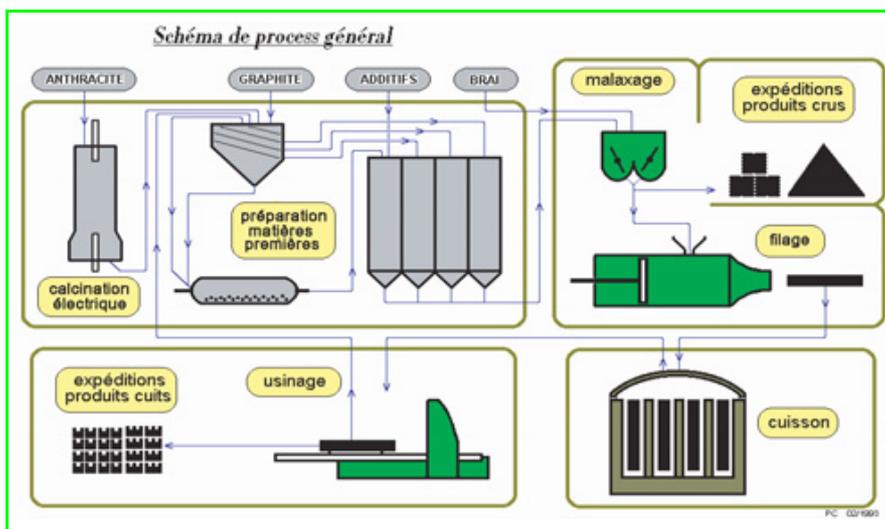


Figure 1 - Fabrication des carbones.

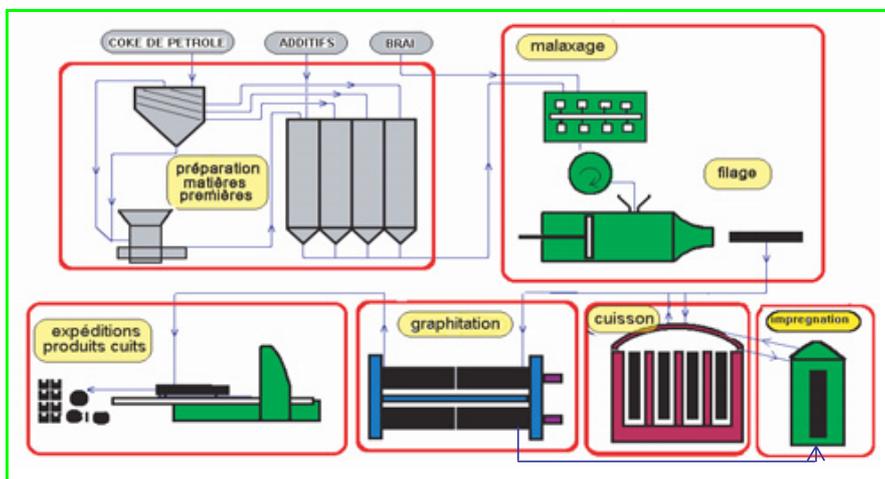


Figure 2 - Fabrication des graphites.

en acier, il va attaquer ces barres et la teneur en fer de l'aluminium va devenir trop forte. De même, si le métal atteint les briques réfractaires qui sont situées tout en fond de cuve, on peut retrouver une concentration importante en silicium dans l'aluminium, ce qui va aussi nuire à sa pureté.

### Propriétés requises pour les matériaux carbonés

On demande essentiellement aux anodes carbonées de résister au choc thermique (puisqu'elles vont être plongées dans le bain vers 980 °C), et d'avoir une réactivité chimique limitée.

Pour les produits carbonés utilisés dans la partie inférieure de la cuve, à savoir cathodes, dalles et pâtes de brasque, les sollicitations sont variées [2], depuis l'ambiante à 980 °C, et couplent des effets aussi bien électrochimiques que thermomécaniques (cf. figure 6).

De fait, on leur demande des propriétés diverses, dont l'importance est résumée dans le tableau 1.

Ces différentes propriétés sont mesurées à l'ambiante, mais aussi le plus possible dans les conditions de la cuve : donc vers 1 000 °C et sous électrolyse [3]. Il faut aussi tenir compte de l'anisotropie du produit liée à sa mise en forme et à ses matières premières, et donc mesurer les propriétés dans différentes directions.

La figure 7 illustre la gamme de conductivité thermique que l'on peut obtenir selon le type de cathodes choisies : soit carbone avec dans les grains un mélange d'antracite calciné et de graphite (produit dit « semi-graphitique »), soit carbone avec 100 % des grains en graphite (produit dit « graphitique »), soit graphite (qui a donc vu un traitement thermique jusqu'à environ 2 800 °C). Ainsi que mentionné précédemment, les différences de conductivité thermique entre produits s'estompent à haute température.

En ce qui concerne les essais à chaud et sous électrolyse, l'un des plus utilisés est celui qui permet de suivre la dilatation macroscopique des cathodes sous l'effet de l'insertion électrochimique du sodium présent dans le bain. Cette insertion [4] est d'autant plus faible que le taux de graphite du produit augmente (cf. figure 8). Ce type de test se fait sur des éprouvettes (diamètre 40 mm, hauteur 150 mm) qui sont plongées dans le bain d'électrolyse à 980 °C et sous une densité de courant fixée.

Il existe aussi des tests mécaniques sous électrolyse (exemple de la flexion, figure 9) pour mieux prédire le comportement en service. La comparaison de produits en terme de résistance à la flexion est différente selon qu'elle utilise les mesures à l'ambiante, à 1 000 °C ou sous électrolyse (cf. figure 10). Par conséquent, il est important de développer des moyens de mesure sous électrolyse. De plus, les produits carbonés étudiés ici présentent généralement un comportement à la rupture élasto-plastique, et en parallèle avec les mesures classiques de résistance à la flexion et à la compression, il faut mettre en œuvre des tests plus délicats pour déterminer leur résistance à la propagation de fissure [5-6].

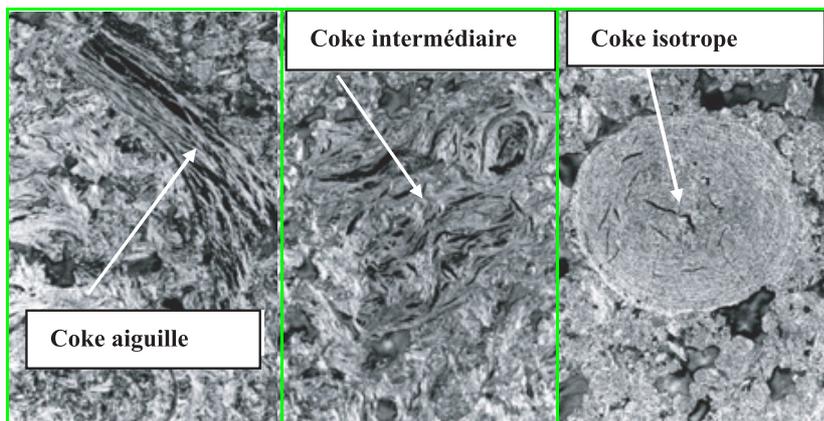


Figure 4 - Microstructure de graphites utilisant différentes variétés de coke.

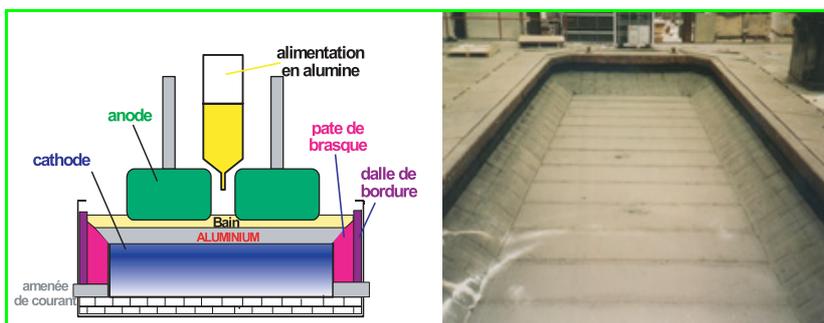


Figure 5 - Schéma en coupe d'une cuve d'électrolyse et vue de dessus d'une cuve industrielle.

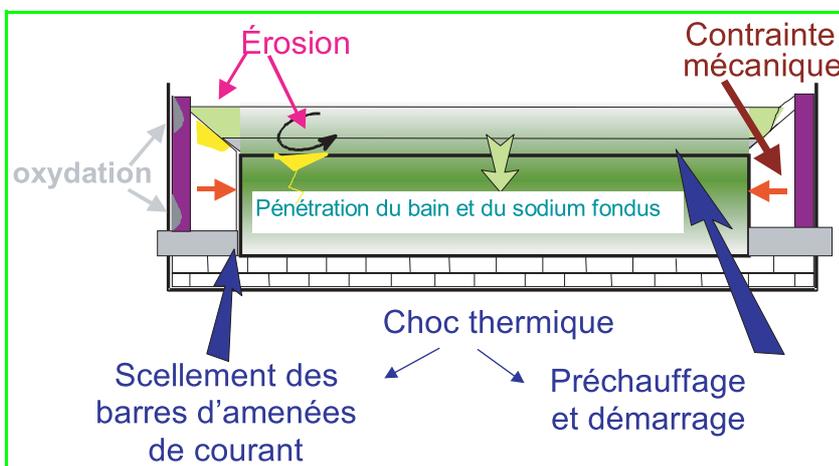


Figure 6 - Sollicitations sur la partie inférieure de la cuve.

### Conclusion

Les matériaux carbonés utilisés dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium sont des produits de matières premières et traitements thermiques divers, ce qui conduit à un large panel de propriétés. Les sollicitations en cuve de ces produits sont d'origine aussi bien électrochimiques que thermomécaniques, et cela implique de pouvoir caractériser les produits le plus possible à chaud et sous électrolyse.

Tableau I - Importance de diverses propriétés sur le comportement en service des cathodes, dalles et pâtes (de + à +++ , le degré d'importance augmente).

|                 | Thermiques | Électriques | Mécaniques | Choc thermique | Oxydation | Insertion du sodium | Érosion           | Dilatation en cuve |
|-----------------|------------|-------------|------------|----------------|-----------|---------------------|-------------------|--------------------|
| <b>Cathodes</b> | +++        | +++         | +++        | +++            | +         | +++                 | +++<br>(graphite) | ++<br>(graphite)   |
| <b>Dalles</b>   | +++        |             | +          |                | +++       |                     | ++                |                    |
| <b>Pâtes</b>    | +          | +           | +++        |                | +         | +                   | +                 | +++                |

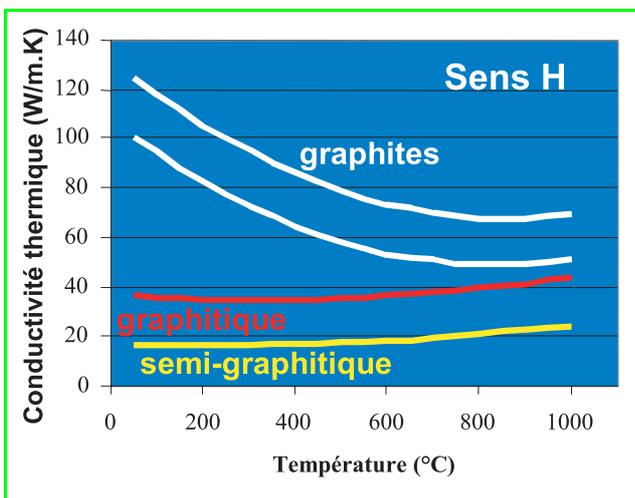


Figure 7 - Variation de la conductivité thermique en température de diverses variétés de cathodes.

La mesure est effectuée dans le sens H (horizontalement par rapport à la position de la cathode en cuve).

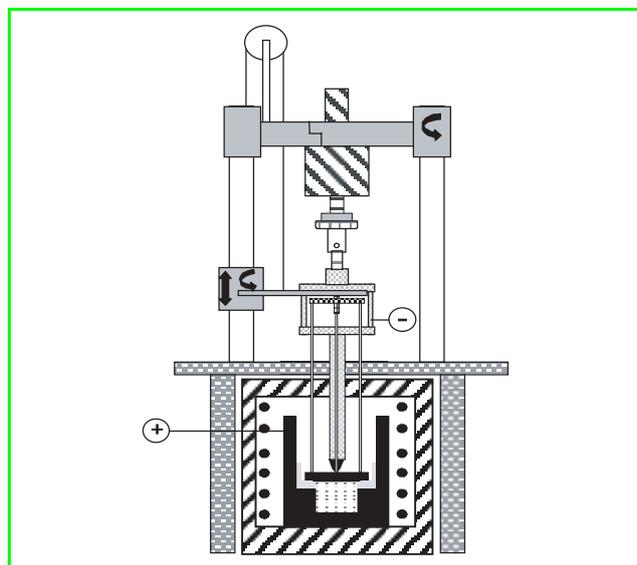


Figure 9 - Schéma de principe du test de flexion sous électrolyse.

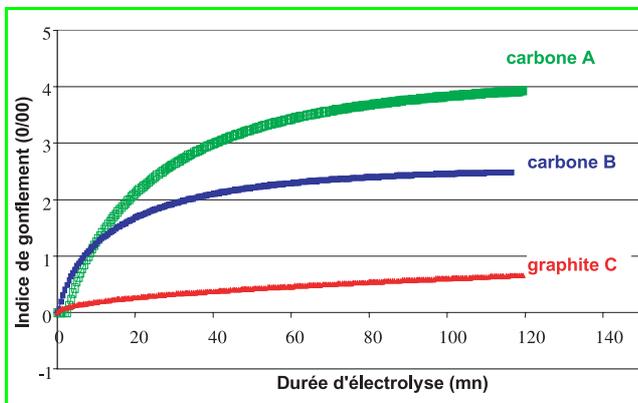


Figure 8 - Variation de l'indice de gonflement (exprimé en pour 1 000) dû à l'insertion du sodium, en fonction de la durée d'électrolyse.

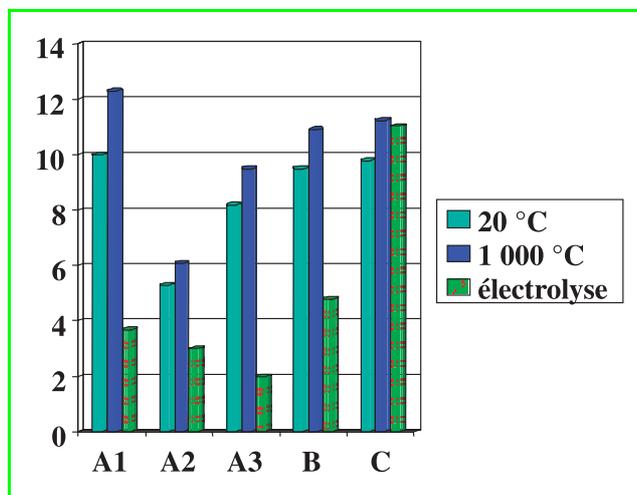


Figure 10 - Résistance à la flexion (en MPa) à 20 °C, à 1 000 °C et sous électrolyse de différents produits carbonés.

### Références

- [1] Allard B., Dumas D., Joncourt L., Sodium reactivity with carbons, *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, 57(6-8), p. 877.
- [2] Dumas D., Cathodes and sidewalls failure modes: thermal and thermo-mechanical aspects, *4<sup>th</sup> Australasian Aluminium Smelting Workshop*, **1992**, p. 511.
- [3] Allard B., Dreyfus J.-M., Lenclud M., Evolution of thermal, electrical and mechanical properties of graphitised cathode blocks for aluminium electrolysis cells with temperature, *Light Metals*, **2000**, p. 515.
- [4] Hérold C., Lagrange P., Les réactions d'intercalation dans le graphite : une chimie bidimensionnelle, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 33.
- [5] Allard B., Dumas D., Fantozzi G., Rouby D., Fracture behaviour of carbon materials, *Carbon*, **1991**, 29(3), p. 457.
- [6] Allard B., Dumas D., Durand F., Fantozzi G., Rouby D., Characterization of the high temperature mechanical behaviour of carbon materials, *Carbon*, **1994**, 32(5), p. 857.



B. Allard

### Bénédicte Allard

est ingénieur R & D chez Carbone Savoie\*.

\* Carbone Savoie, 30 rue Louis Juvet, BP 16, 69631 Vénissieux Cedex.  
Tél. : 04 78 77 08 06. Fax : 04 78 77 08 20.  
Courriel : benedicte.allard@graftech.com