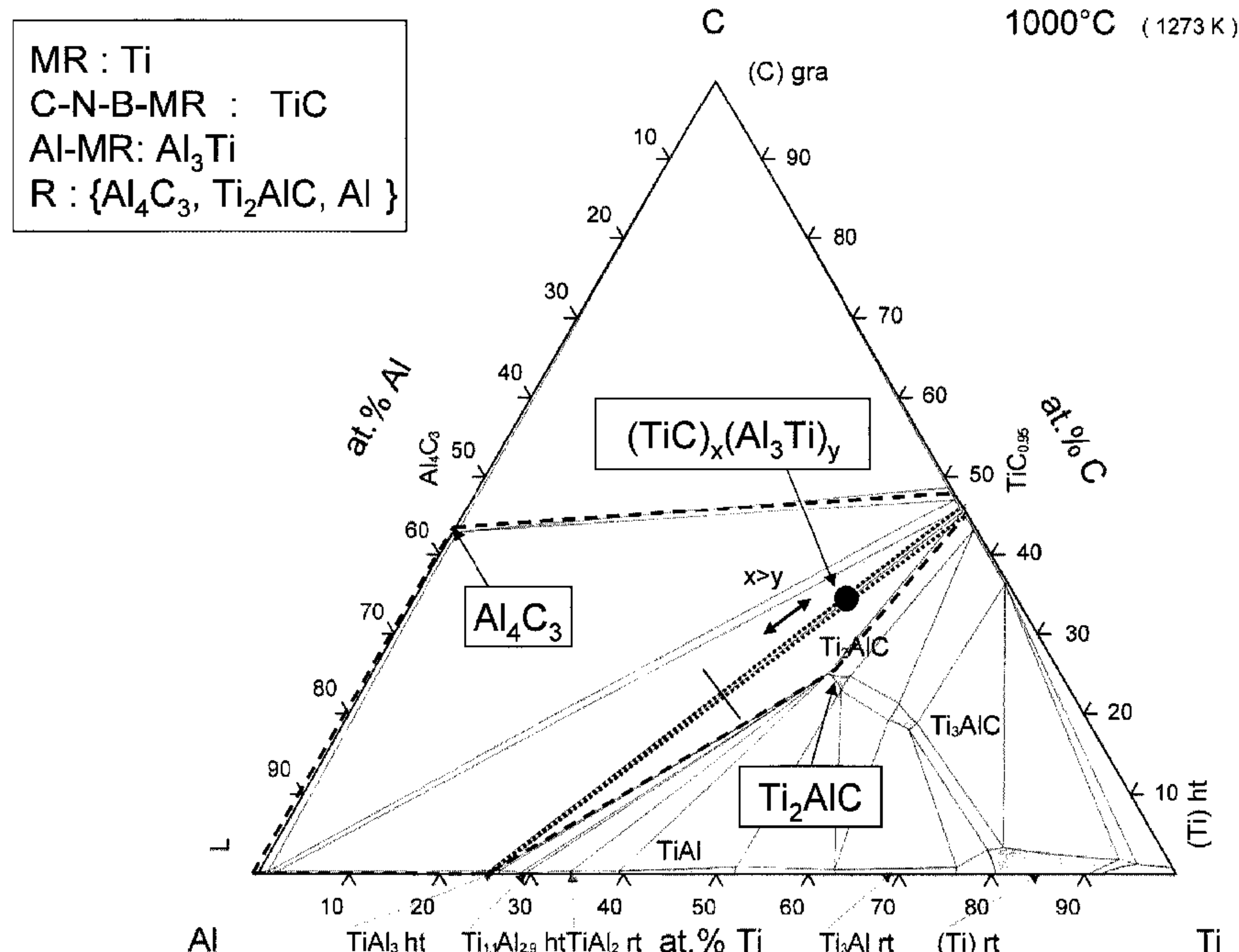




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/09/29
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/04/08
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2017/06/27
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/03/31
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2009/001377
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/037220
(30) Priorité/Priority: 2008/10/02 (CA2,640,206)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 35/515* (2006.01),
C25C 3/08 (2006.01), *C22C 29/00* (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
SCHULZ, ROBERT, CA;
SAVOIE, SYLVIO, CA
(73) Propriétaire/Owner:
HYDRO-QUEBEC, CA
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MATERIAUX COMPOSITES POUR CATHODES MOUILLABLES ET USAGE DE CEUX-CI POUR LA PRODUCTION D'ALUMINIUM
(54) Title: COMPOSITE MATERIALS FOR WETTABLE CATHODES AND USE THEREOF FOR ALUMINIUM PRODUCTION



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention vise un matériau composite de formule : $(\text{C-N-B-MR})_x (\text{Al-MR})_y (\text{R})_z$ dans laquelle C-N-B-MR est un ou plusieurs carbures, nitrures ou borures du ou de métaux réfractaires de la série IV, V ou VI du Tableau périodique et/ou un ou plusieurs

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

carbures, nitrures ou borures d'aluminium choisis parmi Al_4C_3 , AlN , AlB_2 , $Al_{1-67}B_{22}$; Al-MR est un ou plusieurs aluminures du ou des métaux réfractaires énoncés précédemment, étant entendu que : si $MR=Nb$, Ta , Hf , Zr , Ti , V alors $Al-MR=Al_3MR$; si $MR=W$, Cr alors $Al-MR=Al_4MR$; si $MR=Mo$, alors $Al-MR=Al_8Mo_3$ ou $Al_{17}Mo_4$ ($\cong Al_4Mo$) R est une composante résiduelle autre que le carbone comprenant une ou plusieurs phases parmi Al_4C_3 , AlN , AlB_2 , $Al_{1-67}B_{22}$ et $MRtAlu(C-N-B)V$ où t, u et v sont des nombres plus grands ou égal à zéro, et x, y, z sont les fractions volumiques des composantes respectives avec $x > y$; $x + y > 0,5$; $x + y + z = 1$ et $0,01 < y < 0,5$. L'invention vise aussi l'usage de ce matériau composite comme revêtement dans une composante mouillable par de l'aluminium liquide et utilisable dans des cellules d'électrolyse.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2010 (08.04.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/037220 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 29/00 (2006.01) C23C 4/10 (2006.01)
C04B 35/56 (2006.01) C25C 3/08 (2006.01)
C04B 35/58 (2006.01) C30B 29/52 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2009/001377

(22) Date de dépôt international :
29 septembre 2009 (29.09.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,640,206 2 octobre 2008 (02.10.2008) CA

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
HYDRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75, boulevard René-
Lévesque Ouest, 22e étage, Montréal, Québec H2Z 1A4
(CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SCHULZ,**
Robert [CA/CA]; 68 avenue du Bel Horizon, Ste-Julie,
Québec J3E 3N5 (CA). **SAVOIE, Sylvio** [CA/CA]; 270
des Glaïeuls, Ste-Julie, Québec J3E 1H4 (CA).

(74) Mandataire : **ROBIC**; Centre CDP Capital, 1001
Victoria Square - Bloc E - 8e étage, Montréal, Québec
H2Z 2B7 (CA).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : COMPOSITE MATERIALS FOR WETTABLE CATHODES AND USE THEREOF FOR ALUMINIUM PRODUCTION

(54) Titre : MATÉRIAUX COMPOSITES POUR CATHODES MOUILLABLES ET USAGE DE CEUX-CI POUR LA PRODUCTION D'ALUMINIUM

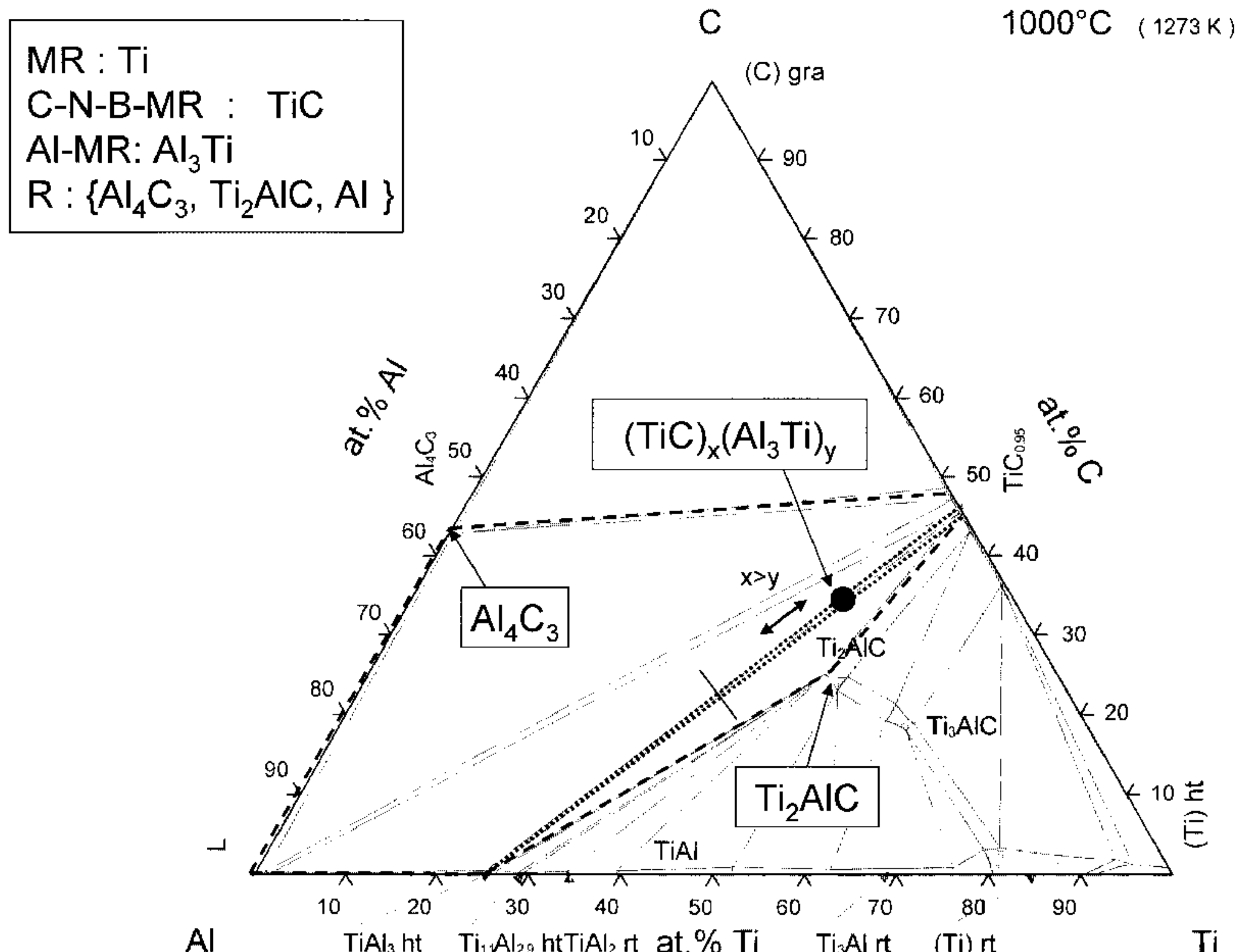


FIG. 1d

(57) Abstract : The invention relates to a composite material of formula: $(C-N-B-MR)_x(Al-MR)_y(R)_z$ in which C-N-B-MR is one or more carbides, nitrides or borides of one or more refractory metals of group IV, V or VI of the Periodic Table and/or one or more aluminium carbides, nitrides or borides chosen from Al_4C_3 , AlN, AlB_2 and $Al_{1-67}B_{22}$; Al-MR is one or more aluminides of one or more of the above refractory metals, it being understood that: if MR = Nb, Ta, Hf, Zr, Ti or V, then Al-MR = Al_3MR ; if MR = W or Cr, then Al-MR = Al_4MR ; if MR = Mo, then Al-MR = Al_8Mo_3 or $Al_{17}Mo_4$ ($\cong Al_4Mo$), and R is a residual component other than carbon, comprising one or more phases chosen from Al_4C_3 , AlN, AlB_2 , $Al_{1-67}B_{22}$ and $MRtAlu(C-N-B)_v$ in which t, u and v are numbers greater than or equal to zero, and x, y and z are the volume fractions of the respective components with $x > y$; $x + y > 0.5$; $x + y + z = 1$ and $0.01 < y < 0.5$. The invention is also aimed at the use of this composite material as a coating in a component that can be wetted by liquid aluminium and can

be used in electrolysis cells.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2010/037220 A1

WO 2010/037220 A1**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

L'invention vise un matériau composite de formule : $(C-N-B-MR)_x (Al-MR)_y (R)_z$ dans laquelle C-N-B-MR est un ou plusieurs carbures, nitrures ou borures du ou de métaux réfractaires de la série IV, V ou VI du Tableau périodique et/ou un ou plusieurs carbures, nitrures ou borures d'aluminium choisis parmi Al_4C_3 , AlN, AlB_2 , $Al_{1-67}B_{22}$; Al-MR est un ou plusieurs aluminures du ou des métaux réfractaires énoncés précédemment, étant entendu que : si $MR=Nb$, Ta, Hf, Zr, Ti, V alors $Al-MR= Al_3MR$; si $MR=W$, Cr alors $Al-MR= Al_4MR$; si $MR=Mo$, alors $Al-MR= Al_8Mo_3$ ou $Al_{17}Mo_4$ ($\cong Al_4Mo$) R est une composante résiduelle autre que le carbone comprenant une ou plusieurs phases parmi Al_4C_3 , AlN, AlB_2 , $Al_{1-67}B_{22}$ et $MRtAlu(C-N-B)V$ où t,u et v sont des nombres plus grands ou égal à zéro, et x, y, z sont les fractions volumiques des composantes respectives avec $x > y$; $x + y > 0,5$; $x + y + z = 1$ et $0,01 < y < 0,5$. L'invention vise aussi l'usage de ce matériau composite comme revêtement dans une composante mouillable par de l'aluminium liquide et utilisable dans des cellules d'électrolyse.

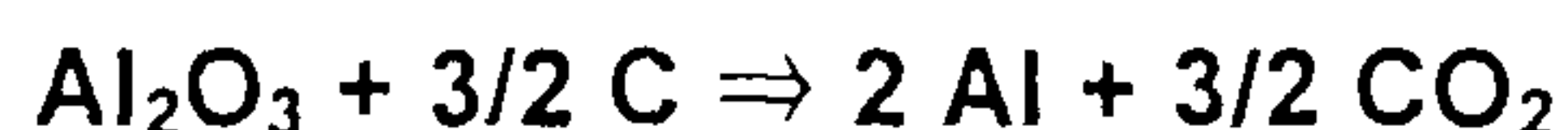
MATÉRIAUX COMPOSITES POUR CATHODES MOUILLABLES ET USAGE DE CEUX-CI POUR LA PRODUCTION D'ALUMINIUM

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet de nouveaux matériaux composites à base de métaux réfractaires. Elle a également pour objet des composantes mouillables par l'aluminium liquide fabriquées à l'aide de ces nouveaux matériaux ainsi qu'une méthode de fabrication de revêtements de ces
10 matériaux. Elle a enfin pour objet l'usage de ces composantes dans des cellules d'électrolyse pour la production d'aluminium.

ARRIÈRE PLAN TECHNOLOGIQUE

L'aluminium est produit conventionnellement par le procédé Hall-Héroult
15 dans des cellules d'électrolyse en réduisant de l'alumine dissout dans un électrolyte à base de cryolite fondu à des températures d'environ 960°C selon la réaction suivante :



20 Le carbone de l'anode est consommé lors de la réaction et il y a dégagement de CO₂ lors de la production d'aluminium. La contre-électrode ou cathode est également constituée de carbone. On utilise aujourd'hui de plus en plus des blocs de graphite comme cathode pour avoir une meilleure conductivité électrique et de moindres pertes d'énergie dans le procédé. L'aluminium se
25 dépose au fond de la cellule et forme une couche d'aluminium liquide conductrice à la surface des cathodes. Cet aluminium peut réagir avec le graphite pour former un carbure d'aluminium (Al₄C₃). C'est une des causes qui limitent la durée de vie des cathodes (typiquement 3 à 8 ans). Puisque l'aluminium liquide ne mouille pas le graphite, on maintient habituellement
30 une couche relativement épaisse d'aluminium liquide au fond des cellules (15 à 25 cm). Les forces électromagnétiques engendrées par la présence des

forts courants électriques et des champs magnétiques créent cependant des vagues à la surface de cette couche d'aluminium liquide qui peuvent engendrer des courts-circuits avec l'anode si la distance anode-cathode (ACD) n'est pas suffisante. Pour éviter ces courts-circuits, on maintient une

5 valeur assez grande de l'ACD d'environ 4,5 cm. Le déplacement relatif de la couche d'aluminium liquide par rapport à la surface de la cathode est également une source d'érosion et de détérioration des cathodes.

La résistance de l'électrolyte dans le gap entre l'anode et la couche conductrice d'aluminium liquide produit une chute de voltage d'environ 1,5

10 volt pour un ACD de 4,5 cm et pour une densité de courant typique de 0,7 A/cm². Cette chute ohmique constitue la principale source de perte d'énergie dans le procédé. C'est pour cette raison qu'au cours des dernières décennies, des recherches intenses ont été menées afin de développer des revêtements de cathode mouillables par l'aluminium liquide pour réduire

15 l'épaisseur de la couche d'aluminium au fond des cellules et ce faisant, permettre de réduire également la distance anode-cathode. Outre la mouillabilité, le revêtement doit être un bon conducteur électrique et permettre d'améliorer la résistance à l'érosion des cathodes pour ainsi augmenter leurs durées de vie.

20 La porosité ouverte à la surface des cathodes qui représente typiquement de 15 à 20% du volume des électrodes, est source de détérioration lorsque l'aluminium et/ou le sodium en provenance de l'électrolyte réussit à y pénétrer et à réagir chimiquement avec le carbone. Un domaine de recherche consiste donc à trouver des produits et des méthodes afin de boucher ces

25 pores de manière à augmenter la durée de vie des électrodes. L'exemple de l'invention décrite dans la demande ci-dessous mentionné est illustratif à ce sujet.

1- WO2000/046427 assigné à Carbone Savoie et intitulé « Impregnated Graphite Cathode for Electrolysis of Aluminium » décrit une cathode de

30 graphite ayant dans ses pores en surface un produit à base de carbone cuit

à une température inférieure à 1600°C qui permet d'augmenter la résistance à l'érosion de la dite cathode.

Par ailleurs, puisque les cellules d'électrolyse opèrent à des températures très élevées, les recherches de revêtements de cathode protecteurs et mouillables par l'aluminium liquide se sont concentrées principalement dans le passé sur des matériaux réfractaires (MR) ou des composites à base de matériaux réfractaires et de carbone. Dans le cadre de cette invention on entend par matériau réfractaire un matériau avec un point de fusion très élevé typiquement supérieure à 1800°C. Pour ce qui est du carbone, plusieurs types ont été utilisés tels que le charbon, l'anhracite, le coke et le graphite. Le matériau réfractaire de premier choix et le plus utilisé est le TiB_2 qui est connu depuis de nombreuses années pour sa mouillabilité, sa bonne conductivité électrique et son inertie dans l'aluminium liquide.

La liste qui suit donne des exemples d'inventions réalisées dans le but de développer des méthodes et des revêtements permettant de résoudre cette problématique :

2- WO1991/018845 au nom de Alcan International Ltd et intitulé « Method of Producing Platelets of Borides of Refractory Metals » décrit une méthode de fabrication de plaquettes de borure de métaux réfractaires ainsi que les plaquettes ainsi produites qui consiste à faire réagir un oxyde de métaux réfractaires avec de l'oxyde borique (B_2O_3) et du carbone en présence d'une petite quantité d'un oxyde de métaux alcalins.

3- WO1993/020027 au nom de MOLTECH INVENT S.A., et intitulé « Refractory Protective Coatings, Particularly for Electrolytic Cell Components » décrit des revêtements protecteurs formés par une combustion auto-entretenu d'une solution pâteuse colloïdale (colloidal slurry) contenant des matériaux réfractaires.

- 4- WO1994/020651 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « The Bonding of Bodies of Refractory Hard Materials to Carbonaceous Supports » décrit une méthode pour coller des tuiles, plaques ou briques de matériaux réfractaires sur une cathode à base de carbone à l'aide d'une solution
- 5 pâteuse non-réactive colloïdale comprenant des particules de matériaux réfractaires préformées tel que le TiB_2 dans une solution colloïdale contenant de fines particules d'alumine.
- 5- WO1994/021572 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « Production of Carbon-Based Composite Materials as Component of
- 10 Aluminium Production Cells » décrit une méthode de fabrication d'un matériau composite comprenant un mélange de borures, carbures, oxydes et/ou nitrures de métaux réfractaires et de l'aluminium, silicium, titane ou zirconium qui réagissent pour former un composé réfractaire. Ce mélange est combiné avec du carbone et un liant colloïdale contenant de fines
- 15 particules tel que Al_2O_3 .
- 6- WO1997/006289 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « Maintaining Protective Surfaces on Carbon Cathodes in Aluminium Electrowinning Cells » décrit une cathode composée de blocs de carbone ayant en surface une couche mouillable par l'aluminium liquide qui contient
- 20 des particules de borure de titane ou de borure d'autres métaux réfractaires et un matériau liant nonorganique poreux contenant de l'aluminium liquide dont la teneur en métaux réfractaires et en bore est ajustée de façon à empêcher la dissolution de la couche mouillable de borure de métaux réfractaires.
- 25 7- WO1997/ 008114 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « The Production of Bodies of Refractory Borides for use in Aluminium Electrowinning Cells » décrit une méthode de fabrication d'une pièce de borures réfractaires choisis parmi les borures de Ti, Cr, V, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo

et Ce et contenant un colloïde tel l'alumine ou la silice le tout sous la forme d'une solution pâteuse qui est séchée puis traitée thermiquement.

8- WO1998/017842 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « Slurry and Method for Producing Refractory Boride Bodies and Coatings for use in Aluminium Electrowinning Cells » décrit une pièce ou un revêtement de borure réfractaire semblable à la précédente mais dans laquelle la solution pâteuse peut aussi contenir un additif organique tel que le polyvinyle alcool.

9- WO2000/029644 au nom de Alcan International Ltd. et intitulé « Wettable and Erosion/Oxidation-Resistant Carbon-Composite Materials » décrit un matériau composite à base de carbone qui peut être utilisé pour fabriquer des blocs ou des revêtements pour les cathodes ainsi qu'une méthode de fabrication d'un matériau composite à base de carbone qui produit *in situ* du TiB_2 lorsqu'on l'expose à de l'aluminium liquide. La méthode consiste à mélanger des quantités de TiO_2 et de B_2O_3 pour produire un mélange précurseur puis à mélanger ce produit avec une composante contenant du carbone.

10- WO2000/036187 au nom de Alcan International Ltd. et intitulé "Multi-layer Cathode Structure" décrit une méthode de fabrication d'une ou plusieurs couches d'un matériau réfractaire composite contenant un borure métallique sur un substrat (cathode) à base de carbone qui consiste à rendre rugueuse la surface du substrat avant l'application des couches pour en améliorer l'adhérence. Lorsque plusieurs couches sont appliquées successivement, le contenu en borure métallique augmente progressivement de façon à minimiser les différences de coefficients d'expansion thermique des divers matériaux.

11- WO2001/042531 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « Dense refractory material for use at high temperatures » décrit une composante ou un revêtement d'un matériau réfractaire comprenant des particules de matériaux réfractaires contenant du bore, de l'azote, du silicium, du carbone

ou du phosphore le tout dans une matrice d'oxydes. Le matériau réfractaire est obtenu en traitant thermiquement une solution pâteuse (slurry).

- 12- WO2001/061076 au nom de Alcan International Ltd. et intitulé "A method for providing a protective coating for Carbonaceous Components of an Electrolysis Cell" décrit une méthode pour protéger contre la détérioration une composante de cellule d'électrolyse à base de carbone qui consiste à préparer une solution de matériaux réfractaires dans un liant « lignosulfonate » et à l'appliquer sous forme de revêtement protecteur qu'on laisse sécher par la suite.
- 10 13- WO2001/061077 au nom de Alcan International Ltd. et intitulé "Refractory coating for components of an aluminium electrolysis cell" décrit un revêtement réfractaire pour les composantes d'une cellule d'électrolyse fabriqué en appliquant sous forme de revêtement une solution pâteuse (aqueous slurry) comprenant des particules d'un matériau réfractaire tel que le TiB_2 dispersées dans un complexe oxalique d'aluminium. Lorsqu'on l'expose à des hautes températures dans le bain d'électrolyse, le complexe produit de l'oxyde d'aluminium qui lie les particules réfractaires entre-elles ainsi qu'à la cathode.
- 20 14- WO2002/070783 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé "Aluminium-Wettable Porous Ceramic Material" décrit un matériau comprenant une céramique résistante à l'aluminium liquide tel que l'alumine et un matériau mouillé par l'aluminium comprenant un oxyde métallique ou un métal partiellement oxydé dont le Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn qui réagit ou réagissent avec Al(l) pour former une surface contenant l'alumine, aluminium et le métal dérivé de l'oxyde métallique.
- 30 15- WO2003/018876 au nom de Alcoa Inc. et intitulé "Method for Protecting Electrodes During Electrolysis Cell Start-up" décrit une méthode pour appliquer une couche protectrice à la cathode d'une cellule d'électrolyse comprenant une pluralité de couches avec une couche interne de TiB_2 de

préférence et une couche protectrice qui protège la cathode des gaz chauds utilisés pour le préchauffage de la cellule lors du démarrage.

- 16- WO2004/092449 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé "Aluminium-Wettable Carbon Based Body" décrit une composante de carbone ayant une composante externe mouillable par l'aluminium comprenant un mélange riche en carbone contenant des particules à base de métaux qui peuvent réagir avec l'aluminium. Les particules à base de métaux sont des oxydes métalliques ou des particules métalliques partiellement oxydées choisies parmi Fe, Cu, Co, Ni, Zn et Mn.
- 10 17- WO2004/011697 au nom de Alcoa Inc. et intitulé "Interlocking Wettable Ceramic Tiles" décrit une cellule d'électrolyse pour l'aluminium comprenant des tuiles de cathode imbriquées les unes dans les autres et positionnées sur les blocs de graphite. Chaque tuile inclut un corps principal avec des loquets verticaux (crans d'arrêt) afin d'empêcher lors des opérations le déplacement des tuiles hors de la surface des blocs de graphite.
- 18- WO2005/052218 au nom de Alcan International Ltd. et intitulé "Stabilizers for Titanium Diboride-Containing Cathode Structure » décrit une méthode de stabiliser la surface des cathodes qui consiste à préparer un mélange de matériaux à base de carbone, de TiB_2 et jusqu'à 25% en poids d'un additif finement divisé comprenant deux composés intimement liés dont l'un a un point de fusion supérieure à la température de recuit du mélange. On applique le mélange sur la surface des cathodes et lorsque celui-ci est placé en contact avec de l'aluminium liquide, l'aluminium réagit avec l'additif pour former une phase dense en surface qui a une faible solubilité dans l'aluminium. Des exemples d'additifs sont les composés TiO_2/B_2O_3 ou les composés TiC/B_2O_3 .

Parmi les méthodes de fabrication de revêtements de cathode mouillables par l'aluminium liquide on dénote des techniques de pressage et de frittage lorsqu'il s'agit de tuiles de matériaux réfractaires denses que l'on colle ou applique sur la surface du graphique ou des techniques d'épandage, de

peinture ou de pulvérisation de style aérosol suivi de recuits thermiques lorsque le produit réfractaire se présente sous la forme d'une pâte ou d'une solution aqueuse ou colloïdale. Par ailleurs, les techniques de déposition thermique n'ont jamais été proposées sauf en ce qui concerne la technique plasma (Air Plasma Spray - APS) car lorsqu'il s'agit de fondre des céramiques ou des matériaux réfractaires, des températures très élevées de quelques milliers de degré Celsius sont requises (typiquement entre 2000 et 3500°C). Seule une technique plasma impliquant des gaz ionisés permet d'atteindre ces températures et ces niveaux d'énergie. L'invention ci-dessous en est un exemple.

19- US 3,856,650 au nom de Swiss Aluminium Ltd. en 1974 et intitulé: «Cathode for an Aluminium Fusion Electrolysis Cell and Method of Making the Same » décrit un revêtement de matériau céramique conducteur électrique et insoluble dans la cryolite et l'aluminium liquide ainsi qu'une méthode de fabrication du revêtement par plasma qui consiste à appliquer le matériau céramique sous une forme finement dispersée avec une énergie telle que l'on produit un revêtement consolidé et adhérent.

Malgré tous les efforts énoncés précédemment, il semble qu'aucune des inventions n'ait été implantée à grande échelle dans l'industrie à ce jour pour les diverses raisons qui suivent :

a) La majorité de ces inventions décrivent des matériaux composites comprenant encore du carbone ajouté sous forme d'anthracite, de coke, de graphite ou autre et par conséquent, ces additifs peuvent encore réagir avec l'aluminium liquide ou le sodium de l'électrolyte pour former du carbonate d'aluminium et conduire à la détérioration du revêtement.

b) Plusieurs des revêtements qui ont fait l'objet d'inventions décollent du substrat à l'usage à cause de la différence d'expansion thermique entre le revêtement et la cathode de graphite.

c) Les inventions qui consistent à utiliser des tuiles denses de matériaux réfractaires tels que le TiB_2 peuvent difficilement être appliquées à grande

échelle à cause des coûts élevés des matériaux et des procédés de fabrication.

- d) La plupart des matériaux de revêtement brevetés ne sont pas stable thermodynamique dans l'aluminium liquide et présentent un taux d'érosion physique et chimique élevé conduisant à une durée de vie insuffisante.

Parallèlement à ces développements de revêtements protecteurs à base de métaux réfractaires mouillables par l'aluminium liquide, on dénote également un certain nombre d'inventions concernant le « design » de cellule d'électrolyse qui prennent avantage de l'utilisation de revêtements protecteurs mouillables par l'aluminium liquide. Les brevets ci-dessous en sont des exemples :

20- US 3,400,061 délivré en 1968 au nom de Kaiser Aluminium & Chemical Corporation et intitulé "Electrolytic Cell for Producing of Aluminium and Method of Making the Same" décrit une cellule électrolytique dans laquelle le fond plat cathodique de carbone conventionnel est remplacé par une structure cathodique drainée, inclinée, et mouillable par l'aluminium. La surface cathodique drainée est recouverte d'une substance réfractaire comprenant un mélange de métaux réfractaires et au moins 5% de carbone.

21- US 5,203,971 délivré en 1993 au nom de Moltech Invent S.A. et intitulé « Composite Cell Bottom for Aluminium Electrowinning » décrit une cellule d'électrolyse dont la base est constituée en partie de sections de carbone conductrices et en partie de sections de matériaux réfractaires non-conducteurs juxtaposées les unes à côté des autres. Les sections de carbone sont au même niveau ou à un niveau inférieur aux sections de matériaux réfractaires.

22- WO 1999/002764 délivré au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « A Drained Cathode Cell for the Production of Aluminium » décrit une cellule drainée dans laquelle la surface de la cathode mouillable est dimensionnellement stable et inclinée permettant ainsi à l'aluminium liquide

produite de s'écoulé de la surface. La distance entre l'anode et la cathode inclinées (ACD) n'est pas plus de 3 cm.

23- WO 2002/097168 et WO 2002/097169 au nom de MOLTECH INVENT S.A., intitulées « Aluminium Electrowinning Cells Having a Drained Cathode Bottom and an Aluminium Collection Reservoir », décrivent des cellules d'électrolyse pour la production d'aluminium comprenant une cathode formée d'une série de blocs de carbone ayant une surface mouillable par l'aluminium liquide.

On ne peut terminer cette section sur l'art antérieur sans mentionner les inventions qui ont pour objet de canaliser l'aluminium produit vers un réservoir collecteur. Pour ce faire, on fabrique habituellement des canaux (grooves) à la surface des cathodes de graphite qui servent non seulement à drainer l'aluminium liquide mais également dans certain cas à briser les vagues à la surface de l'aluminium liquide tel que décrit précédemment. Les deux inventions suivantes en sont des exemples.

24- WO1996/007773 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « Aluminium Electrowinning Cell with Improved Carbon Cathode Blocks » décrit une cathode constituée de blocs de graphite dont la surface a été rayée par une série de canaux parallèles (grooves) suivant la direction des barres de courant pour amoindrir les vagues et les mouvements de la couche d'aluminium liquide.

25- WO 2000/063463 au nom de MOLTECH INVENT S.A. et intitulé « Aluminium Electrowinning Cells Having a V-Shaped Cathode Bottom » ainsi que WO2001/031088 intitulé « Drained-Cathode Aluminium Electrowinning Cell with Improved Electrolyte Circulation » décrivent une surface de cathode mouillable par l'aluminium liquide et drainable contenant des canaux (grooves) pour collecter l'aluminium et ayant des sections de surface en forme de V pour faciliter l'écoulement de l'aluminium.

Le problème avec ces dernières inventions est qu'elles ajoutent des coûts additionnels aux technologies en plus de complexifier les procédés puisque les revêtements mouillables sont appliqués habituellement sur la totalité d'une surface de cathode drainable maintenant accidentée et à géométrie
5 complexe.

Il est intéressant de noter qu'aucun des nombreux documents décrivant des revêtements de cathode à base de matériaux réfractaires mouillables par l'aluminium liquide n'a décrit précisément le degré de mouillabilité des revêtements en question. En effet, pour caractériser la mouillabilité, ces
10 inventions se limitent habituellement à appliquer le revêtement sur un échantillon de graphite souvent de forme cylindrique et à tremper cet échantillon revêtu dans un bain d'aluminium liquide. L'analyse par microscopie de l'interface entre le revêtement et l'aluminium après solidification du bain permet d'identifier si oui ou non l'aluminium liquide
15 mouillait bien le revêtement. Or la mouillabilité d'une surface par de l'aluminium liquide est définie par l'angle de contact qui se développe lorsqu'une goutte d'aluminium est déposée sur cette surface. Un angle de contact inférieur à 90° indique une bonne mouillabilité. Aucune des inventions ci-haut mentionnées ne précise le degré de mouillabilité des
20 revêtements brevetés. Il faut mentionner cependant que les mécanismes, à l'origine de la mouillabilité des surfaces de matériaux réfractaires tel que le TiB_2 par l'aluminium liquide n'ont jamais été élucidés précisément.

Dans le cadre des travaux qui ont mené à la présente invention, les inventeurs ont réalisé qu'il y avait un rapprochement à faire entre les
25 matériaux de revêtement de cathode des cellules d'électrolyse et les raffineurs de grain dans l'industrie de l'aluminium; deux sujets qui de prime abord, semblent non reliés. Les raffineurs de grains sont des additifs que l'on ajoute en faible quantités aux alliages d'aluminium en fusion pour raffiner leur microstructure lors de la solidification ou en d'autres mots, pour réduire la
30 taille des cristaux d'aluminium. Une microstructure fine et uniforme améliore les propriétés du métal solidifié et facilite sa mise en forme subséquente.

Lors du refroidissement, la surface du raffineur de grain agit comme site de germination hétérogène pour cristalliser l'alliage. Pour agir efficacement, l'aluminium liquide doit donc bien mouiller la surface du raffineur de grain. Au niveau commercial, il existe deux types de raffineurs de grain. Le système Al-Ti-B (exemple : Al-5Ti-1B en % poids) et le système Al-Ti-C (exemple : Al-3Ti-0,15C en %poids). Le plus connu, le système Al-Ti-B consiste en de petites particules de TiB_2 dans une matrice d'aluminium.

Or des travaux récents publiés dans la littérature (26-31) :

- 26- P. Schumacher and A.L. Greer, Mater. Sci. Eng. A, **A178** (1994) p.309
- 10 27- P. Schumacher and A.L. Greer, Mater. Sci. Eng. A, **A181/182** (1994) p.1335
- 28- P. Schumacher and A.L. Greer, Proc. Conf. "Light metals 1995" (ed. J.W. Evans) p.869 (1995), Warrendale, PA, TMS
- 29- P. Schumacher and A.L. Greer, Proc. Conf. "Light metals 1996" (ed. W. Hale) p.745 (1996), Warrendale, PA, TMS
- 15 30- P. Schumacher, A.L. Greer, J. Worth, P.V. Evans, M.A. Kearns, P. Fisher, and A.H. Green, Mater. Sci. Technol., **14** (1998) p.394
- 31- A.M. Bunn, P. Schumacher, M.A. Kearns, C.B. Boothroyd, and A.L. Greer, Mat. Sci. Technol., **15** (1999) p.1115

20 suggèrent que ce n'est peut être pas la surface du TiB_2 comme telle qui agit comme site de germination mais bien une fine couche de Al_3Ti qui serait présente entre la surface du TiB_2 et l'aluminium. Cette mince couche d'aluminure de Ti de quelques nanomètres d'épaisseur, responsable de la mouillabilité, serait stabilisée par la présence du TiB_2 (voir référence 29).

25 Lors des travaux qui ont mené à la présente invention, les inventeurs, influencés par ces études récentes sur les raffineurs de grains, ont pris pour hypothèse que pour assurer une bonne mouillabilité des revêtements de cathode, la présence d'aluminures de métaux réfractaires est souhaitable.

La loi de Cassie qui décrit l'angle de contact d'un liquide sur un matériau composite constitué d'une céramique réfractaire (carbure, nitrure ou borure) et d'un aluminure de métal réfractaire peut s'exprimer comme suit :

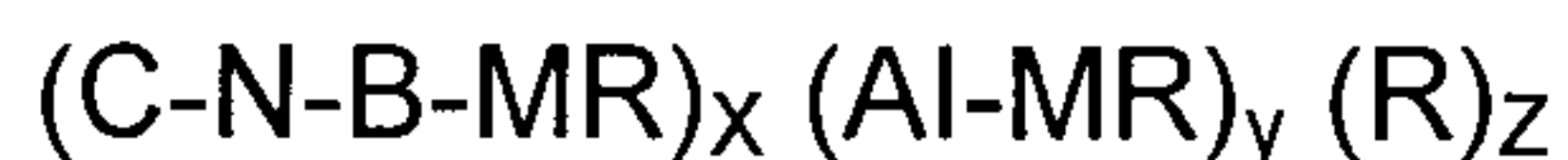
$$\cos \theta_c = S_1 \cos \theta_1 + S_2 \cos \theta_2$$

- 5 où θ_c est l'angle de contact du liquide avec le matériau composite, θ_1 et θ_2 sont les angles de contact respectifs sur la céramique et l'aluminure réfractaire alors que S_1 et S_2 sont les surfaces respectives des deux phases en contact avec le liquide. $S_1 + S_2 = 1$.

Lorsque la mouillabilité sur la céramique réfractaire n'est pas très grande et
10 que θ_1 voisine le 90° , le premier terme de l'équation précédente devient négligeable ($\cos \theta_1 \sim 0$) et si la mouillabilité sur l'aluminure est très élevée et que θ_2 voisine le 0 ($\cos \theta_2 \sim 1$) alors dans ces conditions, le cosinus de l'angle de contact sur le composite devient directement proportionnel à la surface de l'aluminure de métal réfractaire. Plus cette surface sera élevée,
15 plus l'angle de contact sur le composite sera petit. Par exemple, pour une fraction surfacique d'aluminure de 30%, l'angle de contact sur le composite serait de $72,5^\circ$ soit $\cos^{-1}(0,3)$. Suivant la même idée, si on imagine un composite constitué de grains de céramique réfractaire (par exemple des grains de NbB_2 ou de NbC) avec des joints de grain d'aluminure de métal
20 réfractaire (par exemple Al_3Nb), plus la fraction volumique et par conséquent, la fraction surfacique de joints de grain sera grande, plus la mouillabilité du composite sera élevée. On aura ainsi avantage à réduire la taille des grains ou des cristallites et à augmenter la densité de joints de grain comme c'est le cas dans les matériaux nanocristallins où la densité de joints de grain peut
25 atteindre des valeurs aussi élevées que 30% lorsque la taille des grains est de quelques nanomètres. Par définition un matériau nanocristallin est un matériau pour lequel la taille des grains ou cristaux est inférieure à 100nm.

SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention a pour premier objet un matériau composite de formule :



dans laquelle :

Al, C, N et B représentent respectivement l'aluminium, le carbone, l'azote et le bore ;

MR est un ou plusieurs métaux réfractaires de la série IV, V ou VI du tableau périodique ;

C-N-B-MR est un ou plusieurs carbures, nitrures ou borures du ou des métaux réfractaires énoncés précédemment;

Al-MR est un ou plusieurs aluminures du ou des métaux réfractaires énoncés précédemment, étant entendu que :

si MR=Nb, Ta, Hf, Zr, Ti, V alors Al-MR= Al₃MR ;

si MR=W, Cr alors Al-MR= Al₄MR ;

si MR=Mo, alors Al-MR= Al₈Mo₃ ou Al₁₇Mo₄ (= Al₄Mo)

R est une composante résiduelle autre que le carbone comprenant une ou plusieurs phases parmi Al₄C₃, AlN, AlB₂, Al₁₋₆₇B₂₂ et MR_tAl_u(C-N-B)_v, où t, u et v sont des nombres plus grand ou égal à zéro, et

x, y, z sont les fractions volumiques des composantes respectives avec

$x > y$; $x + y > 0,5$; $x + y + z = 1$; $0,01 < y < 0,5$; et $z > 0$,

sous réserve que lorsque C-N-B-MR est TiB₂, alors Al-MR n'est pas Al₃Ti.

La composante résiduelle est habituellement multiphasée et peut contenir du carbure d'aluminium (Al₄C₃) si le composite contient des carbures et un

excès d'aluminium ou de carbone et/ou du nitrure d'aluminium (AlN) si le composite contient des nitrures et un excès d'aluminium ou d'azote et/ou des borures d'aluminium (AlB_2 , $Al_{1.67}B_{22}$) si le composite contient des borures et un excès d'aluminium ou de bore. Cette composante résiduelle peut également contenir un ou plusieurs composés mixtes du type $MR_tAl_u(CN-B)_v$ si le composite contient des carbures, nitrures ou borures et un excès de métaux réfractaires MR. Un tel exemple de composé mixte est le Ta_2AlC ($t=2$, $u=1$, $v=1$) (voir Fig.1b).

Le composite de l'invention présente de grands avantages par rapport aux matériaux de l'art antérieur pour les applications dans des cellules d'électrolyse pour la production d'aluminium. Premièrement, les carbures, nitrures et borures des métaux réfractaires (C-N-B-MR) en question sont de bons conducteurs électriques lorsqu'on les compare au graphite. Par ailleurs, même dans le cas où le C-N-B-MR est un carbure, nitrure ou borure d'aluminium (Al_4C_3 , AlN, AlB_2 , $Al_{1.67}B_{22}$) qui n'est pas un conducteur électrique, le composite lui l'est grâce à sa composante Al-MR qui elle est conductrice. En effet, tous les aluminures des métaux réfractaires des séries IV, V et VI sont de bons conducteurs électriques par rapport au graphite. Deuxièmement, il a été découvert dans le cadre de cette invention que la mouillabilité de l'aluminium liquide sur des surfaces d'aluminures de métaux réfractaires est bien supérieure à la mouillabilité sur des carbures, nitrures ou borures de métaux réfractaires ou d'aluminium. Par conséquent, même si le carbure, nitrure ou borure (C-N-B-MR) n'est pas mouillé par l'aluminium liquide, le composite lui le sera grâce à la composante d'aluminure de métaux réfractaire (Al-MR). Selon la loi de Cassie et suivant le même raisonnement que celui décrit précédemment, l'angle de contact sur le composite varierait entre 89° ($\cos^{-1}(0,01)$) et 60° ($\cos^{-1}(0,5)$) lorsque la fraction volumique ou surfacique « y » de la composante d'aluminure dans le composite varie entre 0,01 (1%) et 0,5 (50%). Ce calcul est basé sur l'hypothèse d'un angle de contact nul sur l'aluminure et 90° sur la céramique réfractaire. Finalement, l'ajout au composite d'un excès d'aluminium et/ou de

métaux réfractaires via la composante « R » permet lors d'exposition du composite à des températures voisines des températures d'opération des cellules d'électrolyse (960°C), de former *in situ*, des composés très stables (Al_4C_3 , AlN , AlB_2 , $Al_{1.67}B_{22}$, $MR_iAl_u(C-N-B)_v$) qui améliore la stabilité du
5 composite et sa résistance à l'usure lors des expositions prolongées du matériau dans l'aluminium liquide à haute température.

Certaines inventions telles que celle décrite dans la demande WO2005/052218 intitulé «Stabilizers for Titanium Diboride-Containing Cathode Structure» ont déjà décrit l'ajout d'additifs permettant de stabiliser
10 des structures de cathode à base de TiB_2 et de carbone. Ces additifs réagissent avec l'aluminium liquide produit lors de la réaction d'électrolyse pour former en surface une phase dense qui scelle la porosité ouverte et stabilise la surface du revêtement. Cependant cette stabilisation du matériau ne s'opère qu'en surface alors que dans notre cas, tout le volume du
15 composite se trouve stabilisé puisque la composante R se trouve au sein même du composite.

L'invention telle que revendiquée, a également pour second objet une méthode de fabrication d'un revêtement fait d'un composite tel que défini ci-dessus, qui consiste à consolider le matériau par fusion partielle ou par
20 frittage à une température inférieure à 1800°C ou à projeter à haute vitesse sur un substrat de fines particules du composite en utilisant la technique de projection thermique HVOF.

L'invention telle que revendiquée a aussi pour troisième objet une composante mouillable par de l'aluminium liquide qui consiste en un corps
25 solide sur lequel est appliqué un revêtement fait d'un composite tel que défini précédemment, mais sans la réserve exprimée ci-dessus à la fin de la définition de la formulation du composite.

L'invention a enfin pour objet l'usage d'une composante telle que définie ci-dessus, dans des cellules d'électrolyse pour la production d'aluminium.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée mais non restrictive de l'invention qui suit, faite en se référant aux dessins annexés.

5 BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures 1a à 1d présentent les diagrammes de phase ternaire des systèmes Nb-Al-C, Ta-Al-C, W-Al-C et Ti-Al-C respectivement. Les triangles biphasés entourés de lignes en pointillé englobent les composés du type $(C-N-B-MR)_x(Al-MR)_y$. Les régions triphasées à l'intérieur des lignes en tiret englobent des composés du type $(C-N-B-MR)_x(Al-MR)_yR)_z$.

Les figures 2a et 2b présentent à une température au voisinage de 1000°C, la mouillabilité en fonction du temps d'une bille d'aluminium liquide de 90 mg sur un substrat dense de TiC et de TiB₂ respectivement. Le tableau sous les figures indique les angles de contact à gauche, à droite ainsi que la valeur moyenne.

Les figures 3a à 3c présentent à une température au voisinage de 1000°C, la mouillabilité en fonction du temps d'une bille d'aluminium liquide de 90 mg sur du Al₃Ta, Al₄W et Al₈Mo₃ respectivement.

La figure 4a présente en fonction du temps l'angle de contact moyen entre une bille d'aluminium liquide de 90 mg et diverses céramiques réfractaires. Les courbes correspondant à l'aluminure de titane (Al₃Ti) et au graphite sont également présentées pour fins de comparaison.

La figure 4b présente en fonction du temps l'angle de contact moyen entre une bille d'aluminium liquide de 90 mg et diverses aluminures de métal réfractaire. Les courbes correspondant au TiB₂ et TiC sont également présentées pour fins de comparaison.

La figure 5 présente des spectres de diffraction-x de composites selon l'invention comprenant de l'aluminure de titane (Al_3Ti) et diverses céramiques réfractaires.

La figure 6 présente un tableau indiquant les points de fusion de divers
5 aluminures de métal réfractaire ainsi que de diverses céramiques réfractaires.

Les figures 7a et 7b présentent les diagrammes de phase des systèmes Al-Nb et Al-Ta respectivement.

La figure 8 présente une vue schématique d'une méthode de fabrication de
10 revêtement de matériaux composites selon l'invention qui implique l'utilisation de la déposition thermique par HVOF.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Tel que précédemment indiqué, les figures 1a, 1b, 1c et 1d représentent des diagrammes de phase à haute température (près de celle utilisée dans les
15 cellules d'électrolyse) de systèmes ternaires Nb-Al-C, Ta-Al-C, W-Al-C et Ti-Al-C respectivement. Les composites $(\text{C-N-B-MR})_x(\text{Al-MR})_y$ sans composante résiduelle ($z = 0$) se trouvent à l'intérieur des triangles entourés de lignes en pointillé. Par ailleurs, l'espace délimité par des lignes en tiret indique des compositions selon l'invention avec des composantes résiduelles
20 présentant un excès de métal réfractaire d'une part ou d'aluminium et de carbone d'autre part ($z \neq 0$).

Les figures 2a et 2b représentent des expériences de mouillabilité de l'aluminium liquide sur des surfaces de composantes (C-N-B-MR) c'est-à-dire, de céramiques réfractaires où MR est le Ti. À noter que le point de
25 fusion du Ti pur est légèrement inférieur à 1800°C mais néanmoins, on le considère comme un métal réfractaire (MR) dans le présent contexte. La figure 2a est le cas du TiC alors que la figure 2b est le cas du TiB_2 . On observe sur ces photographies, une bille d'aluminium liquide qui mouille la surface en fonction du temps. La température, le temps et l'angle de contact

moyen avec la surface de TiC ou de TiB_2 est indiqué sur chaque image. Le tableau sous chaque figure résume les résultats de l'expérience. On remarque que des durées supérieures à 300 minutes sont requises pour atteindre un angle de contact moyen de l'ordre d'une vingtaine de degré. Ces
5 matériaux réfractaires qui sont mouillés par l'aluminium liquide (angle de contact inférieur à 90°) sont connus pour être de bons raffineurs de grain (voir discussion précédente).

Les figures 3a, 3b et 3c représentent des expériences de mouillabilité de l'aluminium liquide sur des surfaces d'aluminures de métaux réfractaires (Al-
10 MR). La figure 3a est le cas du Al_3Ta , la figure 3b est le cas du Al_4W et la figure 3c est celui du Al_8Mo_3 . Contrairement à précédemment, il suffit de quelques dizaines de minutes ou tout au plus, une centaine de minutes pour obtenir un angle de contact de quelques dizaines de degré. La vitesse de mouillabilité sur un aluminure de métal réfractaire est donc un ordre de
15 grandeur supérieure à celle sur la céramique réfractaire correspondante.

La figure 4a montre la variation dans le temps de l'angle de contact de l'aluminium liquide sur diverses céramiques réfractaires (C-N-B-MR) à 1000°C . Comme mentionné précédemment, le graphite n'est pas mouillé par l'aluminium liquide et c'est également le cas pour le nitrure de bore (BN).
20 L'angle de contact pour ces matériaux est très élevé et ne varie pratiquement pas dans le temps. Les nitrures d'aluminium (AlN) ou de titane (TiN) sont très peu mouillés par l'aluminium. Les angles de contact correspondants sont pour la plupart du temps supérieures à 90° . Par ailleurs, les matériaux réfractaires connus pour être de bons raffineurs de grain (TiC et TiB_2) sont
25 bien mouillés par l'aluminium liquide. Les angles de contact deviennent inférieurs à 90° après environ 100 minutes. La figure 4a montre également le cas de l'aluminure de titane (Al_3Ti) pour le comparer aux céramiques réfractaires. La vitesse de mouillabilité sur le Al_3Ti est extrêmement rapide lorsqu'on la compare aux autres. Cette observation supporte l'hypothèse
30 discutée précédemment de l'existence d'une fine couche de Al_3Ti à la surface du TiB_2 pour assurer la mouillabilité de ce raffineur de grain.

La figure 4b montre l'angle de contact en fonction du temps pour les aluminures des métaux réfractaires (Al-MR). L'échelle de temps est de quelques dizaines de minutes ce qui est beaucoup plus court que celle de la figure précédente. La mouillabilité est la plus rapide sur les aluminures de Mo, Ti, Hf et W suivi du Nb, V enfin du Ta. On montre sur la même figure pour comparaison le résultat des expériences de mouillabilité sur le TiC et le TiB₂.

Les résultats précédents montrent de façon évidente l'avantage de combiner ces deux types de matériaux au sein d'un composite pour d'une part assurer la mouillabilité via la composante (Al-MR) et d'autre part assurer la stabilité, la résistance à l'usure et la durabilité via la composante (C-N-B-MR). De plus, ces deux composantes peuvent coexister à l'équilibre thermodynamique aux températures d'opération des cellules d'électrolyse (~ 960°C) comme l'indique les figures 1a) à d) (espace biphasé dans le triangle entouré de lignes en pointillé).

La figure 5 présente des spectres de diffraction de rayon-x de composites (C-N-B-MR)_x(Al-MR)_y nanocristallins obtenus par broyage mécanique intense. La composante d'aluminure (Al-Mr) est le Al₃Ti et la céramique réfractaire est respectivement 5a) AlN, 5b) TiN et 5c) TiC.

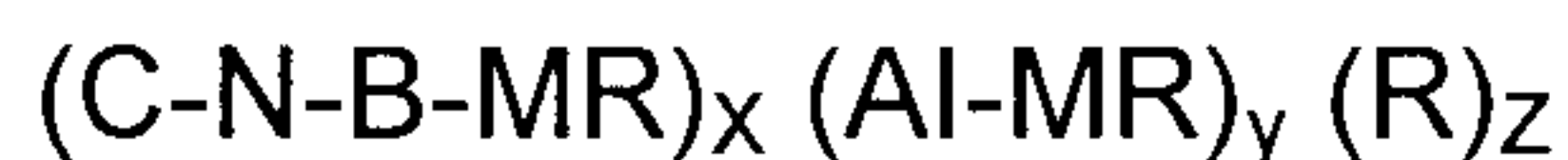
Il existe un avantage additionnel à l'ajout d'une composante (Al-MR) à celle de la céramique réfractaire: celui de la mise en forme et de la densification des matériaux composites. En effet, tel que le montre le tableau de la figure 6, les céramiques réfractaires (C-N-B-MR) ont des points de fusion très élevés typiquement compris entre 2000 et 4000°C. Il faut donc des températures (et souvent des pressions très élevées) pour les consolider à haute densité par frittage ou pour les former en revêtement. Dans les techniques de projection thermique, seules les techniques plasmas (APS, VPS « air and vacuum plasma spray ») sont envisageables tel que mentionné précédemment. Malheureusement, ces techniques donnent souvent lieu à des matériaux très poreux. Par opposition, les aluminures des

métaux réfractaires c'est-à-dire les composantes (Al-MR), ont des points de fusion beaucoup plus bas, inférieurs à 1800°C et typiquement compris entre 1300 et 1700°C (voir tableau de la figure 6). Cette plage de température est idéale pour la projection thermique par HVOF (« high velocity oxyfuel ») qui
5 donne lieu à des revêtements très denses. Par ailleurs, le frittage de composite $(C-N-B-MR)_x (Al-MR)_y$ contenant une composante d'aluminure de métal réfractaire à bas point de fusion pourrait également s'effectuer à des températures beaucoup plus basses et plus facilement réalisables en industrie. De plus, les aluminures de métaux réfractaires du type envisagé
10 dans la présente invention ont souvent des points de fusion congruents comme le montrent les figures 7a et 7b pour le Al_3Nb et Al_3Ta respectivement. Cela permet de solidifier à partir de l'état liquide directement le matériau sous la bonne composition (Al-MR) sans qu'il y ait ségrégation chimique.

15 La figure 8 montre une vue schématique d'un exemple non limitatif d'application sous forme de revêtement du matériau selon l'invention par la technique HVOF. Un sillon est d'abord gravé à l'aide d'une meule sur la surface d'un corps solide qui peut être une série de cathodes de graphite juxtaposées les unes à côté des autres. La profondeur du sillon peut
20 typiquement variée entre quelques dizaines de microns et quelques centimètres. On dépose à l'aide de la technique HVOF le composite de l'invention à l'intérieur du sillon de façon à produire un canal mouillable par l'aluminium liquide. Le sillon permet ainsi de canaliser l'aluminium liquide vers le bassin de récupération en plus de créer un obstacle aux
25 déplacements de l'aluminium engendrés par les forces de Lorentz tel que discuté précédemment. En limitant le revêtement aux sillons plutôt que de revêtir la totalité de la surface des cathodes, les coûts en sont réduits d'autant.

REVENDICATIONS

1. Un matériau composite de formule :



dans laquelle :

Al, C, N et B représentent respectivement l'aluminium, le carbone, l'azote et le bore ;

MR est un ou plusieurs métaux réfractaires de la série IV, V ou VI du tableau périodique ;

C-N-B-MR est un ou plusieurs carbures, nitrures ou borures du ou des métaux réfractaires énoncés précédemment;

Al-MR est un ou plusieurs aluminures du ou des métaux réfractaires énoncés précédemment, étant entendu que :

si MR=Nb, Ta, Hf, Zr, Ti, V alors Al-MR= Al₃MR ;

si MR=W, Cr alors Al-MR= Al₄MR ;

si MR=Mo, alors Al-MR= Al₈Mo₃ ou Al₁₇Mo₄ (= Al₄Mo)

R est une composante résiduelle autre que le carbone comprenant une ou plusieurs phases parmi Al₄C₃, AlN, AlB₂, Al₁₋₆₇B₂₂ et MR_tAl_u(C-N-B)_v, où t, u et v sont des nombres plus grand ou égal à zéro, et

x, y, z sont les fractions volumiques des composantes respectives avec

$x > y$; $x + y > 0,5$; $x + y + z = 1$; $0,01 < y < 0,5$; et $z > 0$,

sous réserve que lorsque C-N-B-MR est TiB₂, alors Al-MR n'est pas Al₃Ti.

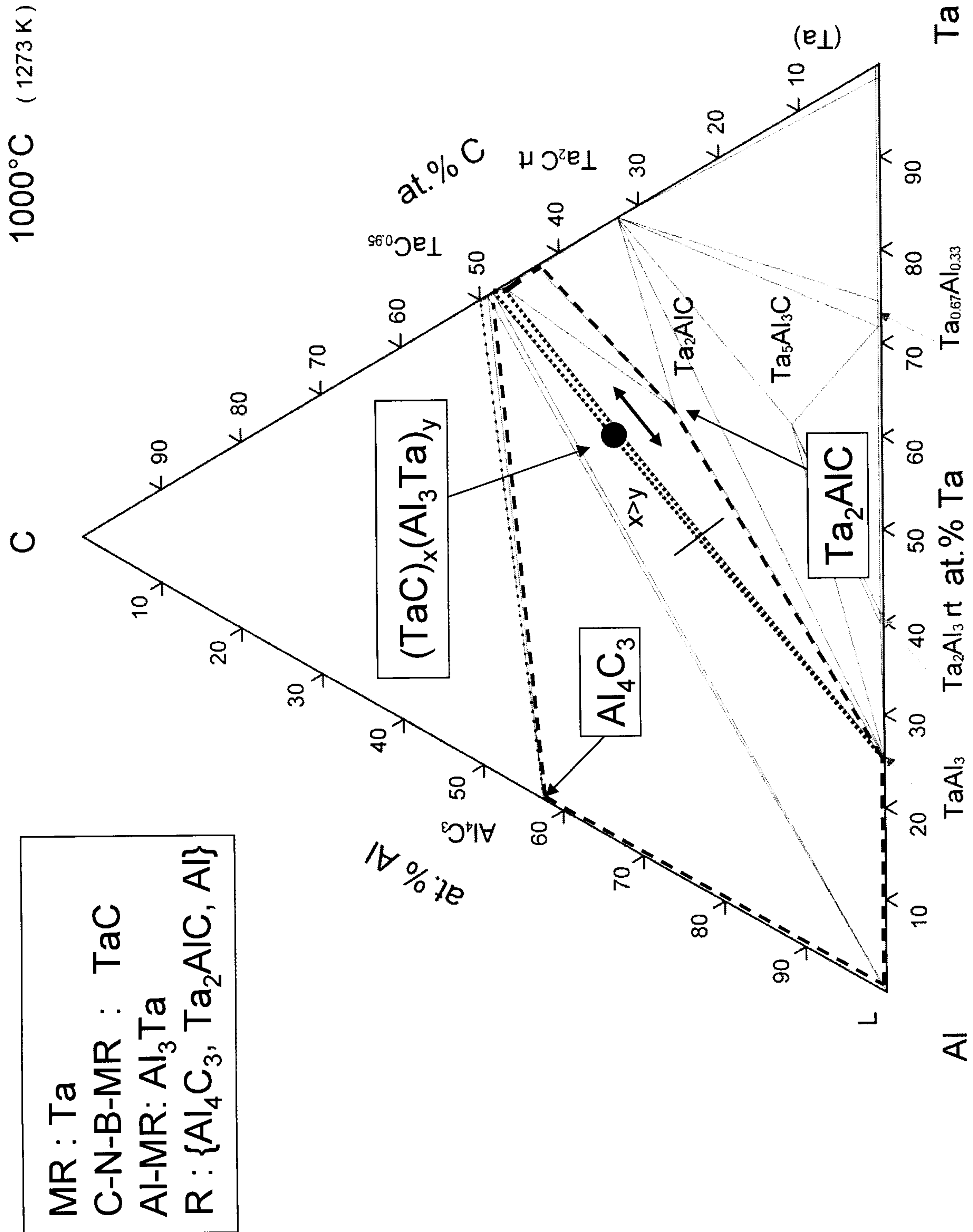
2. Un matériau composite selon la revendication 1, dans laquelle MR est choisi parmi Nb, Ta, W, Mo, Hf, Zr, Cr, V et Ti.

3. Un matériau composite selon la revendication 1, dans laquelle MR est choisi parmi le Nb, Ta et W.

4. Un matériau composite selon la revendication 1, dans laquelle MR est Ti.
5. Un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le matériau est nanocristallin.
6. Une méthode de fabrication de revêtement de matériaux composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui consiste à consolider le matériau sur un substrat par fusion partielle ou par frittage du matériau à une température inférieure à 1800°C.
7. Une méthode de fabrication de revêtement de matériaux composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui consiste à projeter à haute vitesse sur un substrat de fines particules du matériau composite en utilisant la technique de projection thermique HVOF.
8. Une composante mouillable par de l'aluminium liquide qui consiste en un corps solide sur lequel est appliqué un revêtement d'un composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
9. Une composante selon la revendication 8, dans laquelle le revêtement est fabriqué à l'aide de la méthode de la revendication 6 ou 7.
10. Une composante selon la revendication 8 ou 9 dans laquelle le revêtement est appliqué uniquement dans des sillons gravé sur la surface du corps solide.
11. Usage d'une composante selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans des cellules d'électrolyse pour la production d'aluminium.
12. Usage d'une composante selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, comme cathode mouillable pour la production d'aluminium.

FIG. 1a

2/16



3/16

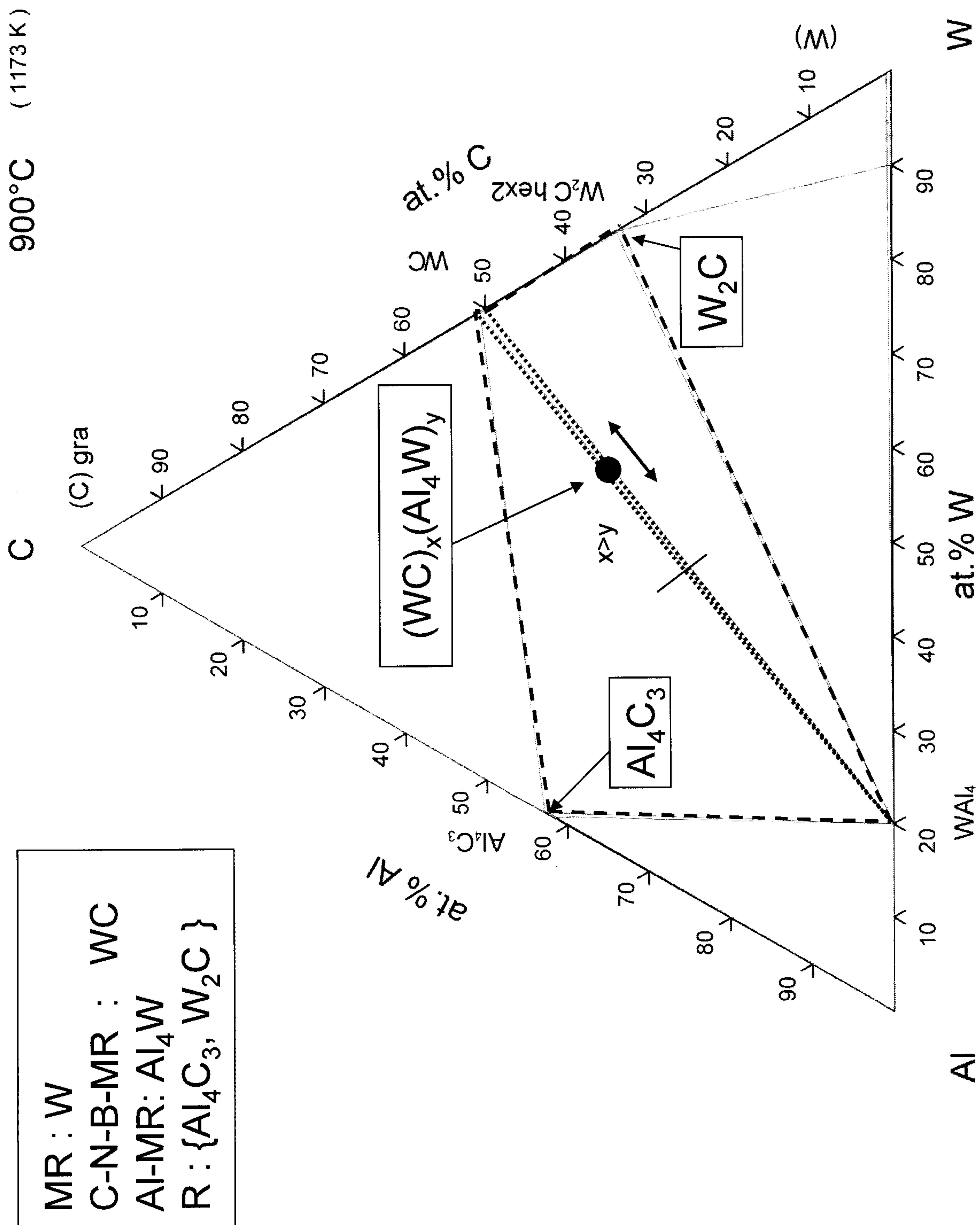


FIG. 1c

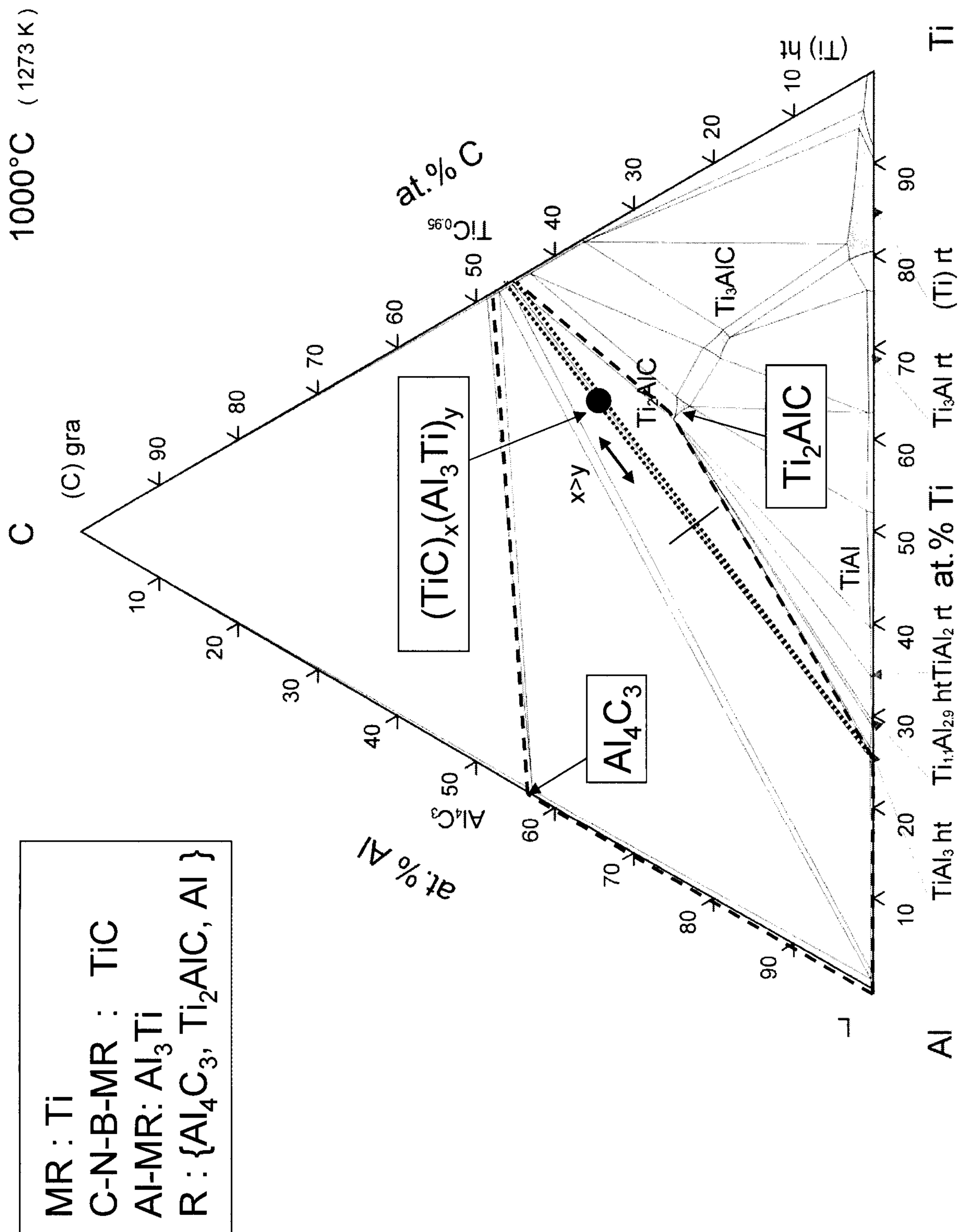
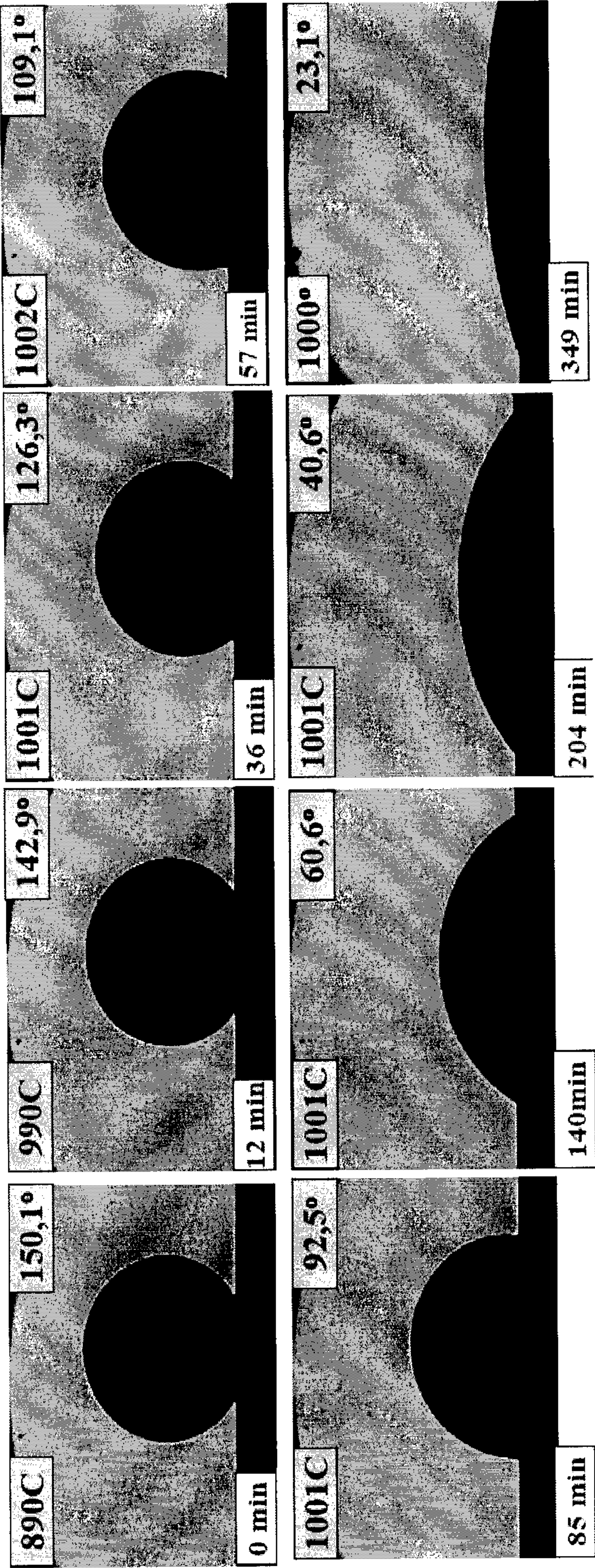


FIG. 1d

Aluminium on TiC



No.	Left	Right	Mean	Height	Width	T (C)	P (mbar)	Heure	Δl (min)
6	149,7	150,5	150,1	4,013	2,47	890	9,50E-05	10:22	0
10	143	142,7	142,9	3,91	2,934	990	7,90E-05	10:34	12
14	125,1	127,6	126,3	3,588	3,831	1001	2,70E-05	10:58	36
16	102,3	115,9	109,1	3,32	4,615	1002	1,50E-05	11:19	57
17	87,2	97,8	92,5	2,89	5,49	1001	9,90E-06	11:47	85
18	60,1	61,1	60,6	2,032	7,059	1001	6,90E-06	12:42	140
20	41,2	40,1	40,6	1,515	8,359	1001	5,50E-06	13:46	204
25	23,1		23,1	0,909	5,392	1000	4,00E-06	16:11	349

FIG. 2a

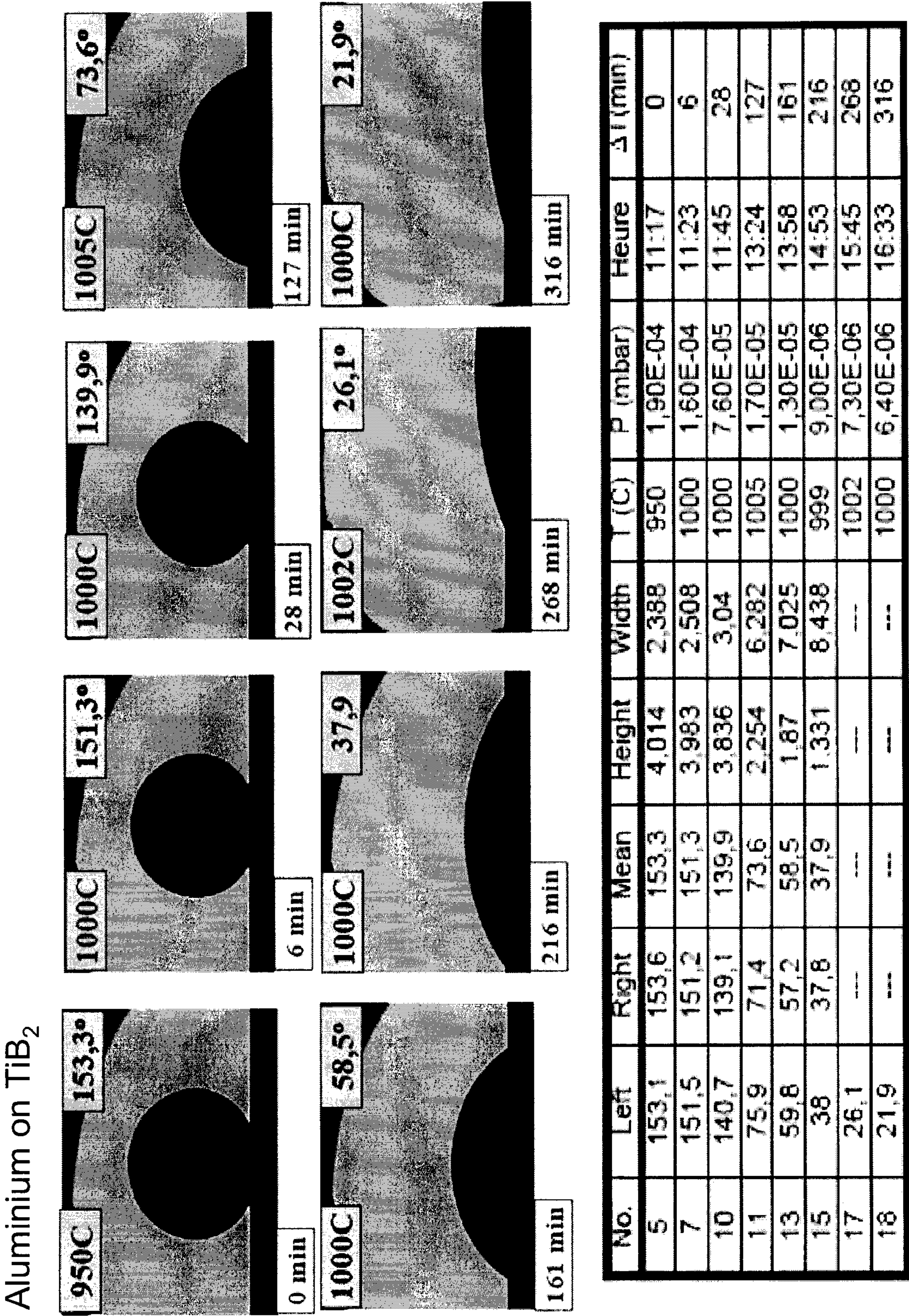
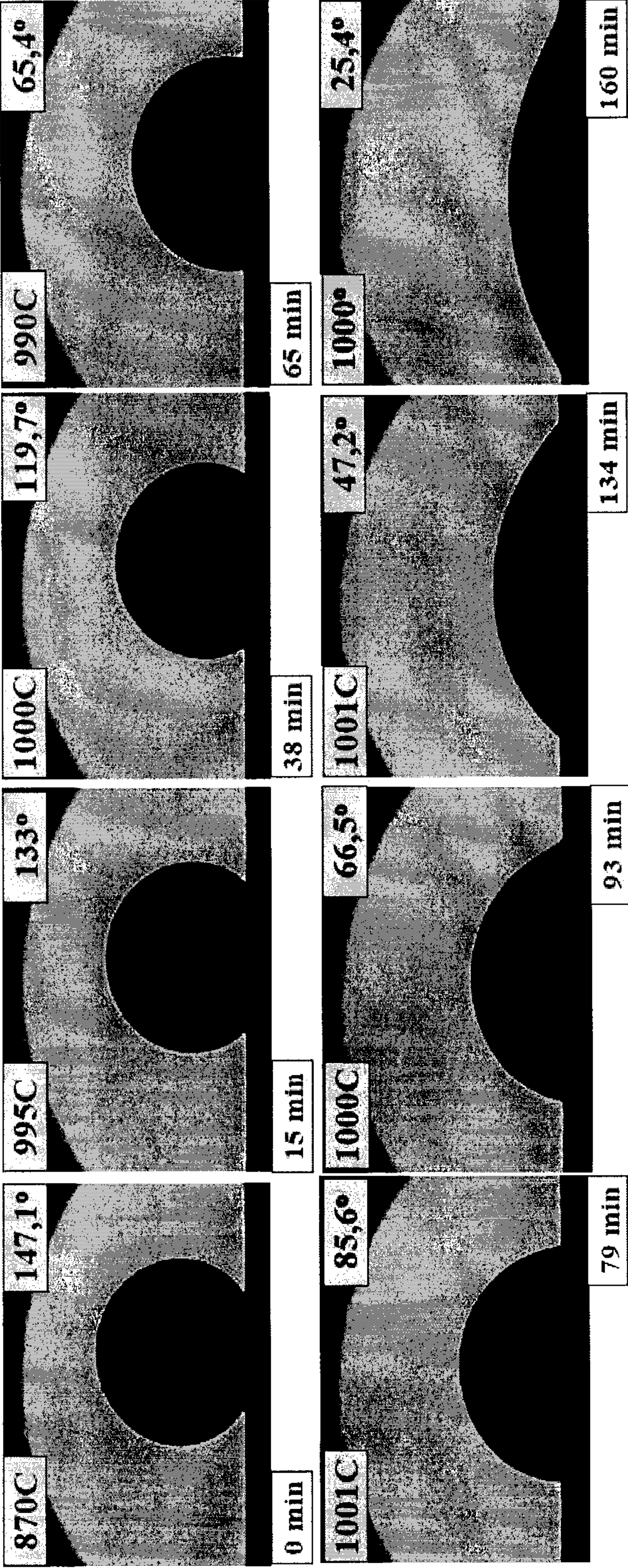


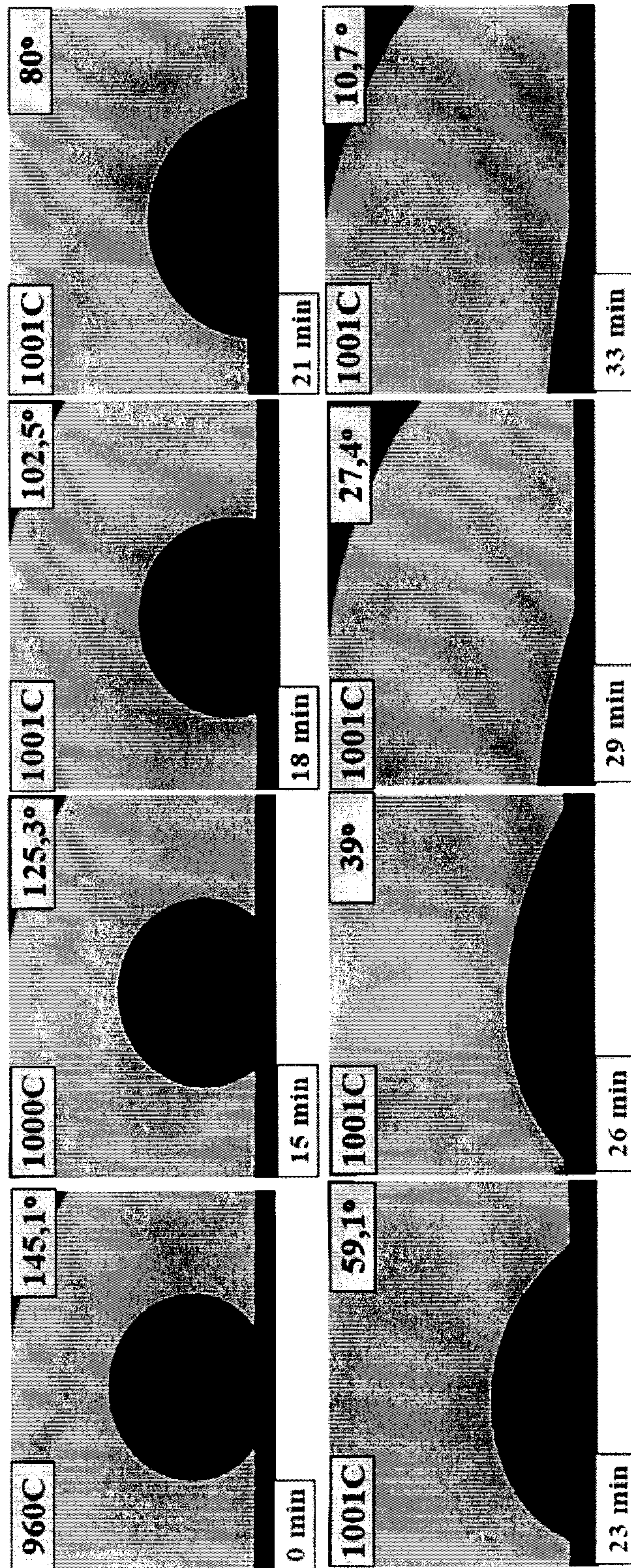
FIG. 2b

Aluminium on Al₃Ta



No.	Left	Right	Mean	Height	Width	T (C)	P (mbar)	Heure	Δt (min)
7	146,1	148	147,1	3,848	2,833	870	7,20E-05	13:30	0
14	131,9	134,1	133	3,652	3,613	995	5,10E-05	13:45	15
21	118,6	120,7	119,7	3,363	4,255	1000	2,30E-05	14:08	38
25	101,1	99,6	100,3	2,904	5,143	1001	1,50E-05	14:35	65
28	91,3	79,9	85,6	2,653	5,716	1001	1,30E-05	14:49	79
30	81,8	51,1	66,5	2,417	6,364	1000	1,20E-05	15:03	93
35	52,2	42,2	47,2	1,75	7,722	1001	9,10E-06	15:44	134
36	32,4	18,4	25,4	1,353	8,806	1000	8,00E-06	16:10	160

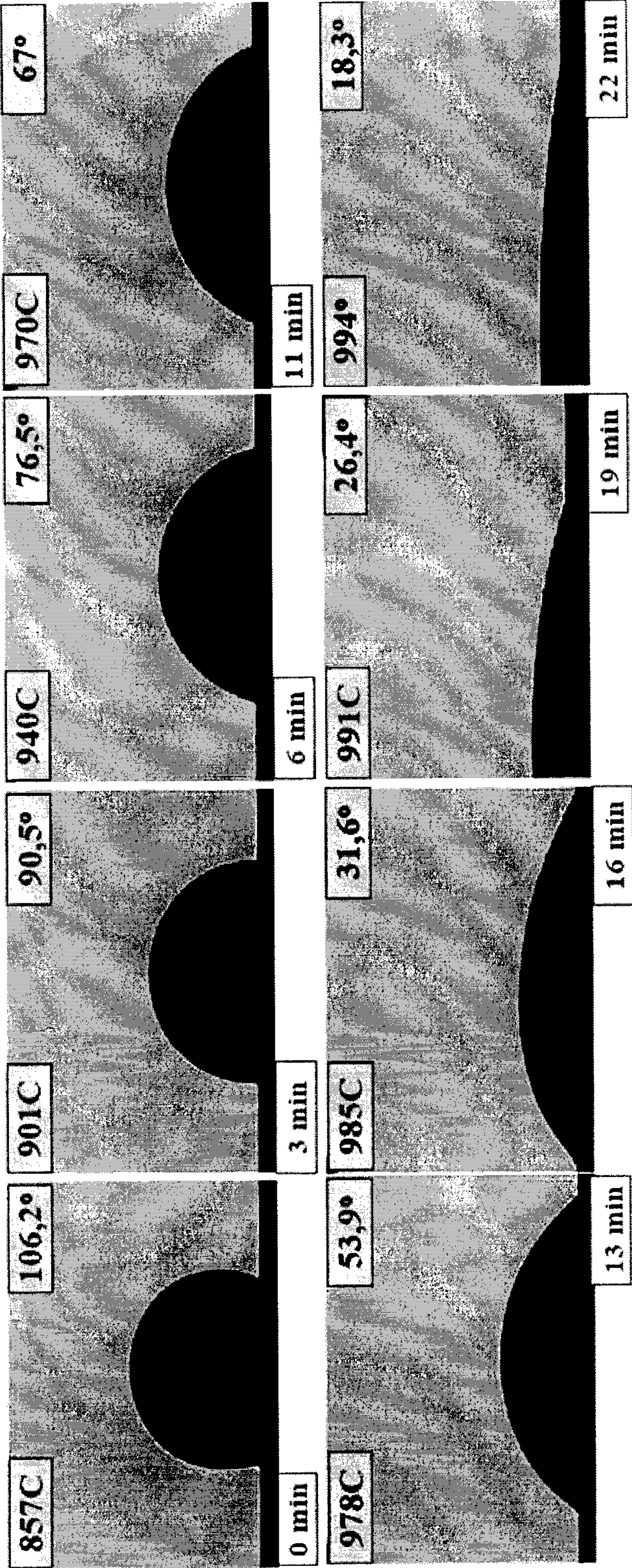
FIG. 3a



No.	Left	Right	Mean	Height	Width	T (C)	P (mbar)	Heure	Δt(min)
7	144,2	146	145,1	3,865	2,919	960	9,20E-05	08:48	0
12	122,4	128,3	125,3	3,605	3,79	1000	5,00E-05	09:03	15
14	106,2	98,8	102,5	3,032	4,642	1001	4,50E-05	09:06	18
17	85,2	74,9	80	2,55	5,756	1001	4,10E-05	09:09	21
19	67,5	50,6	59,1	2,046	7,151	1001	3,70E-05	09:11	23
22	45,7	32,2	39	1,522	8,576	1001	3,20E-05	09:14	26
24	-1	27,4	27,4	0,849	3,144	1001	3,00E-05	09:17	29
26	-1	10,7	10,7	0,511	8,449	1001	2,70E-05	09:21	33

FIG. 3b

Aluminium on Al₈Mo₃



No.	Left	Right	Mean	Height	Width	T (C)	P (mbar)	Heure	ΔT(min)
5	98,4	114	106,2	3,35	4,503	857	1,10E-04	09:52	0
7	91,8	89,2	90,5	2,795	5,421	901	1,20E-04	09:55	3
9	75,4	77,5	76,5	2,476	6,147	940	1,20E-04	09:58	6
12	65,2	68,9	67	2,21	6,681	970	1,20E-04	10:03	11
13	57,2	50,6	53,9	1,976	7,522	978	1,10E-04	10:05	13
15	25	38,2	31,6	1,467	9,011	985	8,60E-05	10:08	16
17	-1	26,4	26,4	0,923	5,984	991	5,70E-05	10:11	19
19	-1	18,3	18,3	0,613	7,044	994	4,20E-05	10:14	22

FIG. 3c

10/16

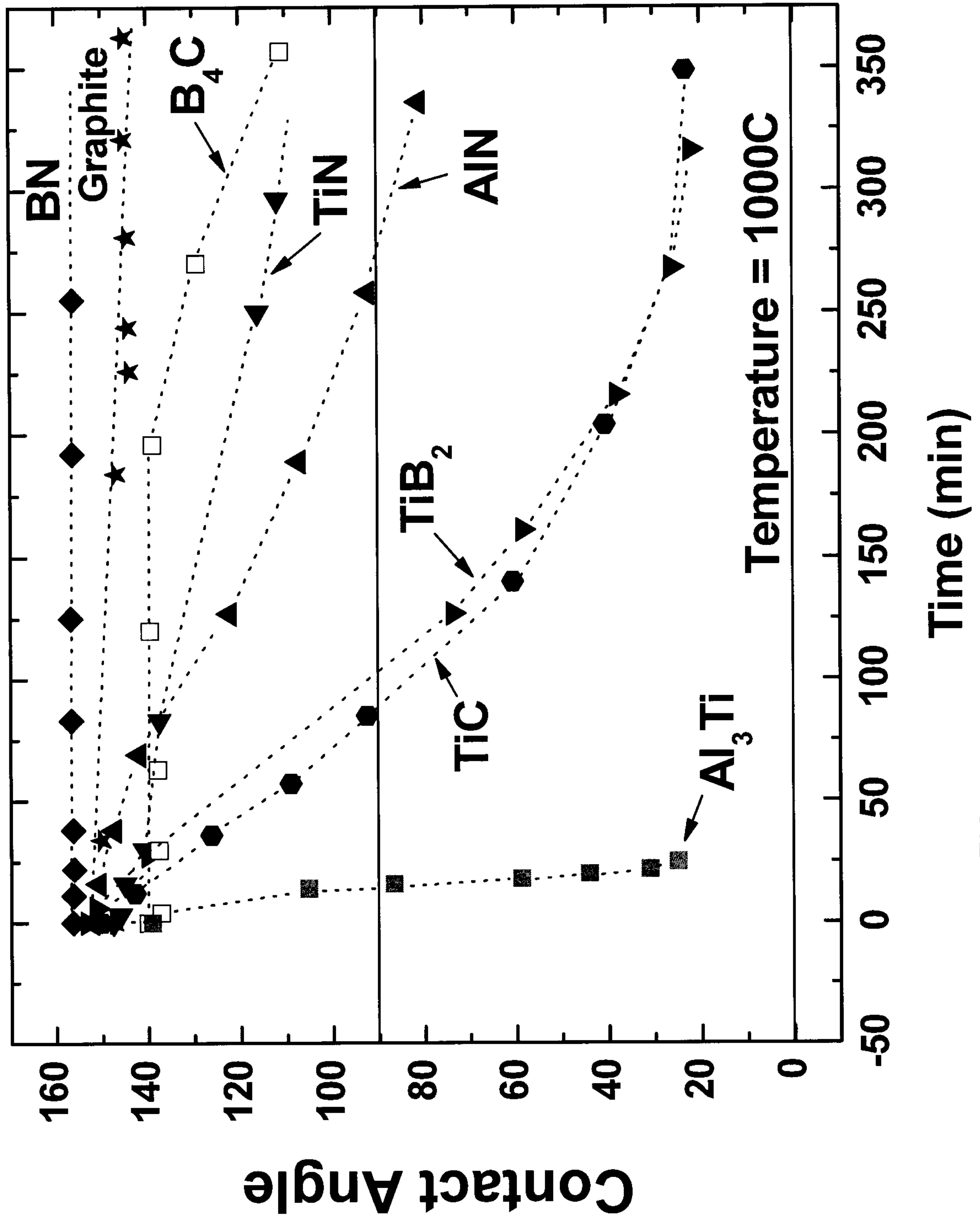
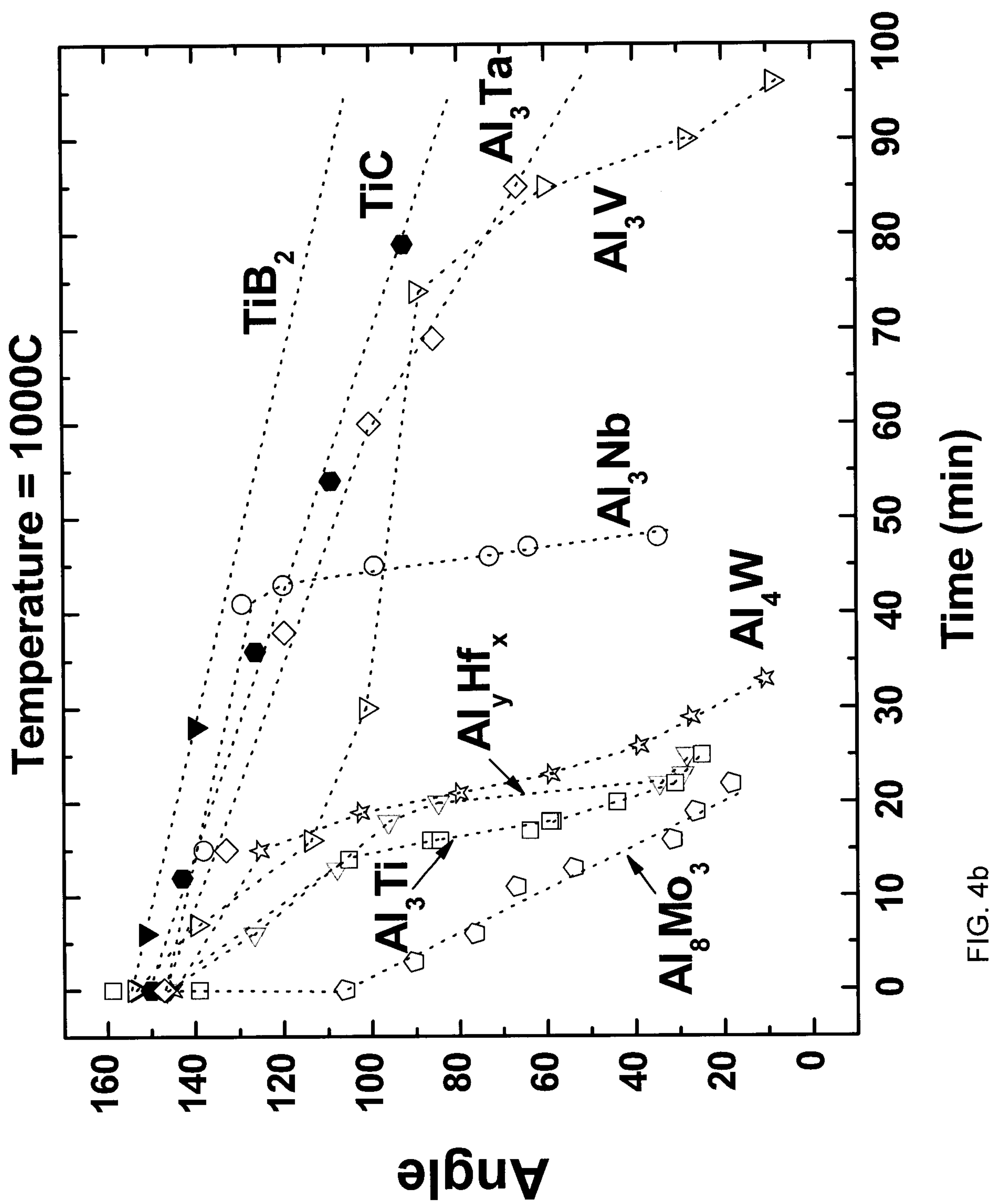


FIG. 4a



12/16

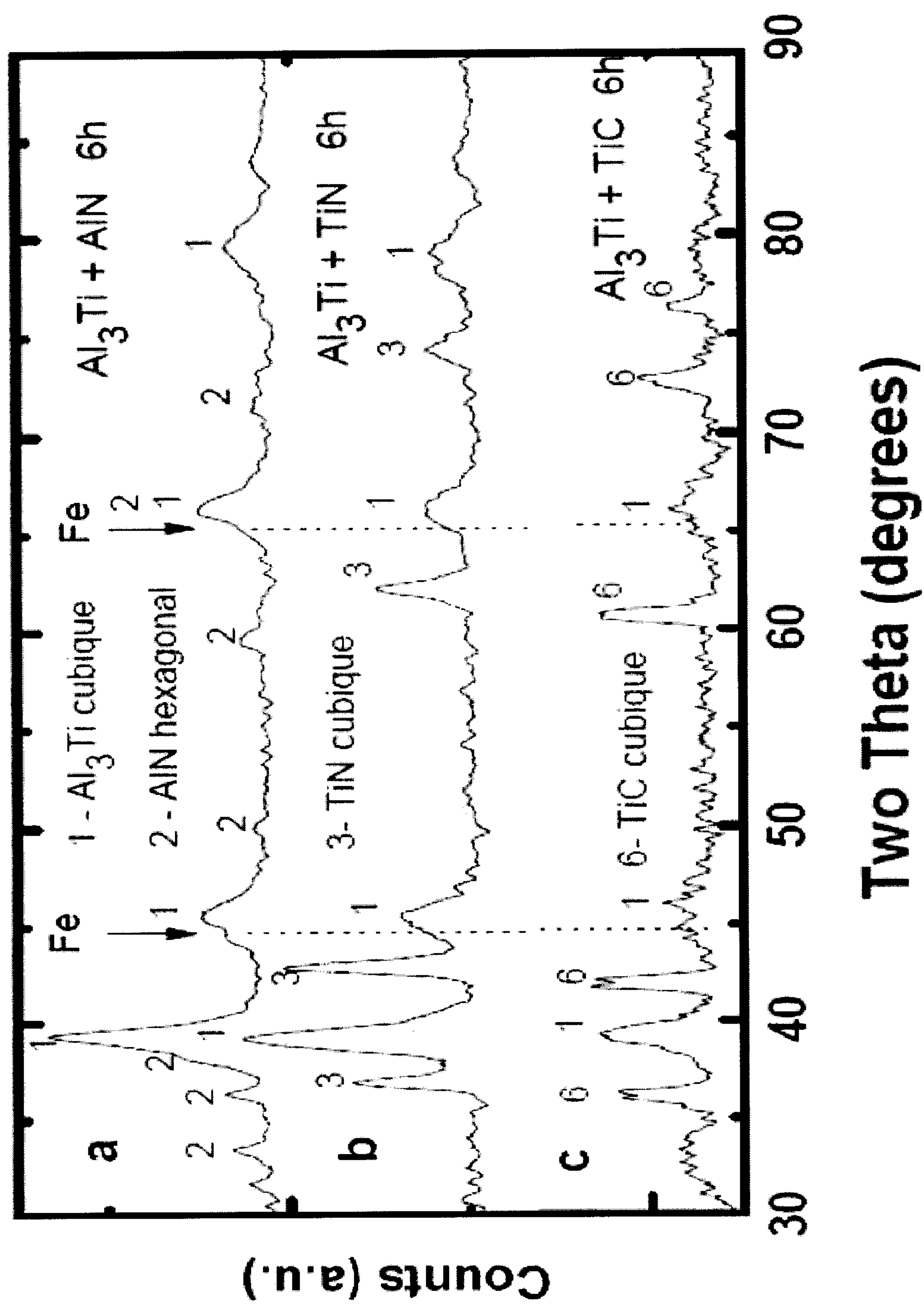


FIG. 5

13/16

MR	Al-MR	C-N-B-MR		
		C-MR	N-MR	B-MR
Nb °C	NbAl ₃ 1689	NbC 3600	NbN 2400	NbB ₂ 3050
Ta °C	TaAl ₃ 1570	TaC 3950	TaN 3093	TaB ₂ 3200
W °C	WAl ₄ 1316	WC 2870		W ₂ B ₅ 2600
Ti °C	TiAl ₃ 1345	TiC 3067	TiN 2950	TiB ₂ 2980
Mo °C	Mo ₃ Al ₈ 1565	Mo ₂ C 2520		Mo ₂ B ₅ 2100
V °C	VAl ₃ 1362	VC 2830	VN 2177	VB ₂ 2100

FIG. 6

14/16

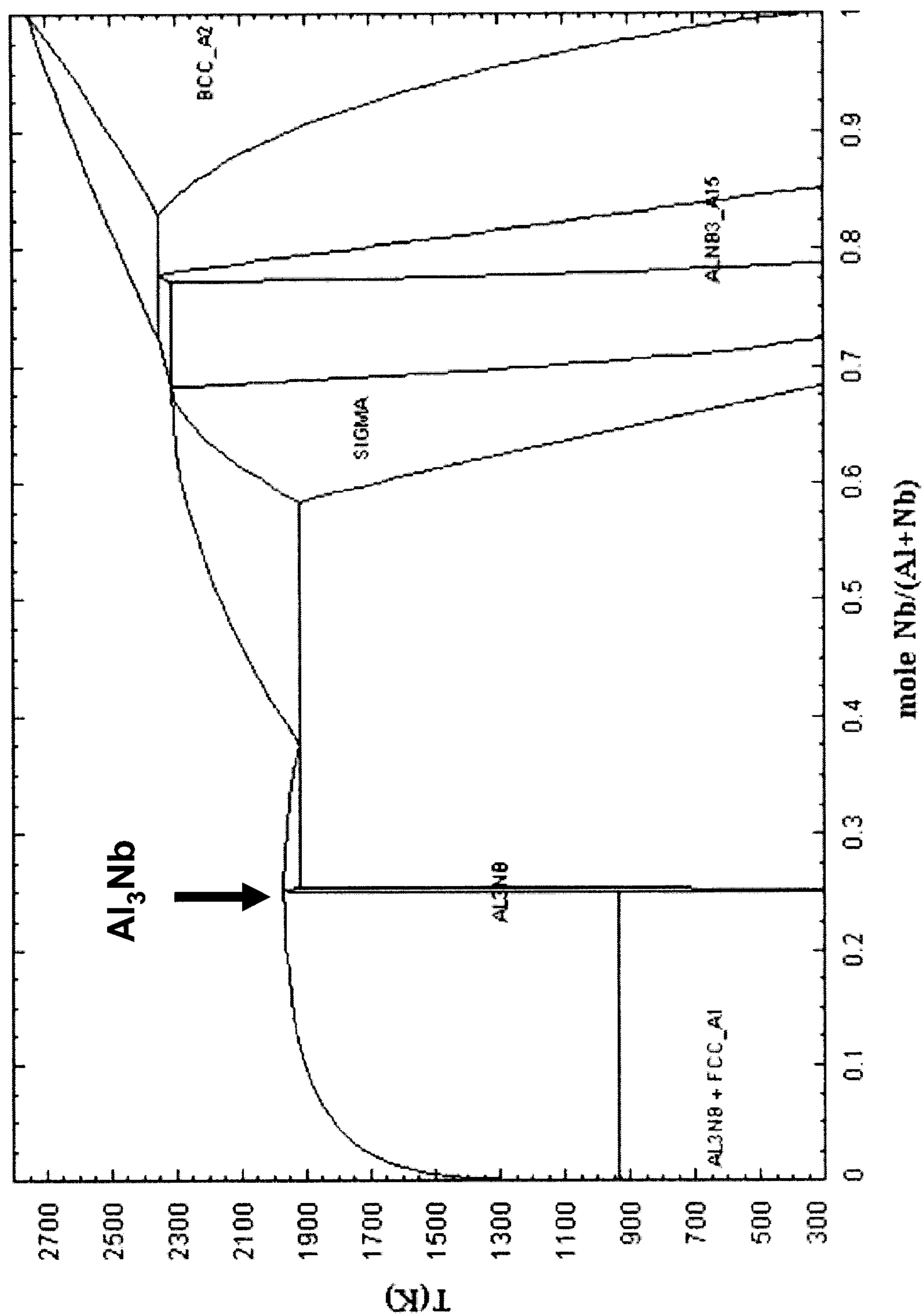


FIG. 7a

15/16

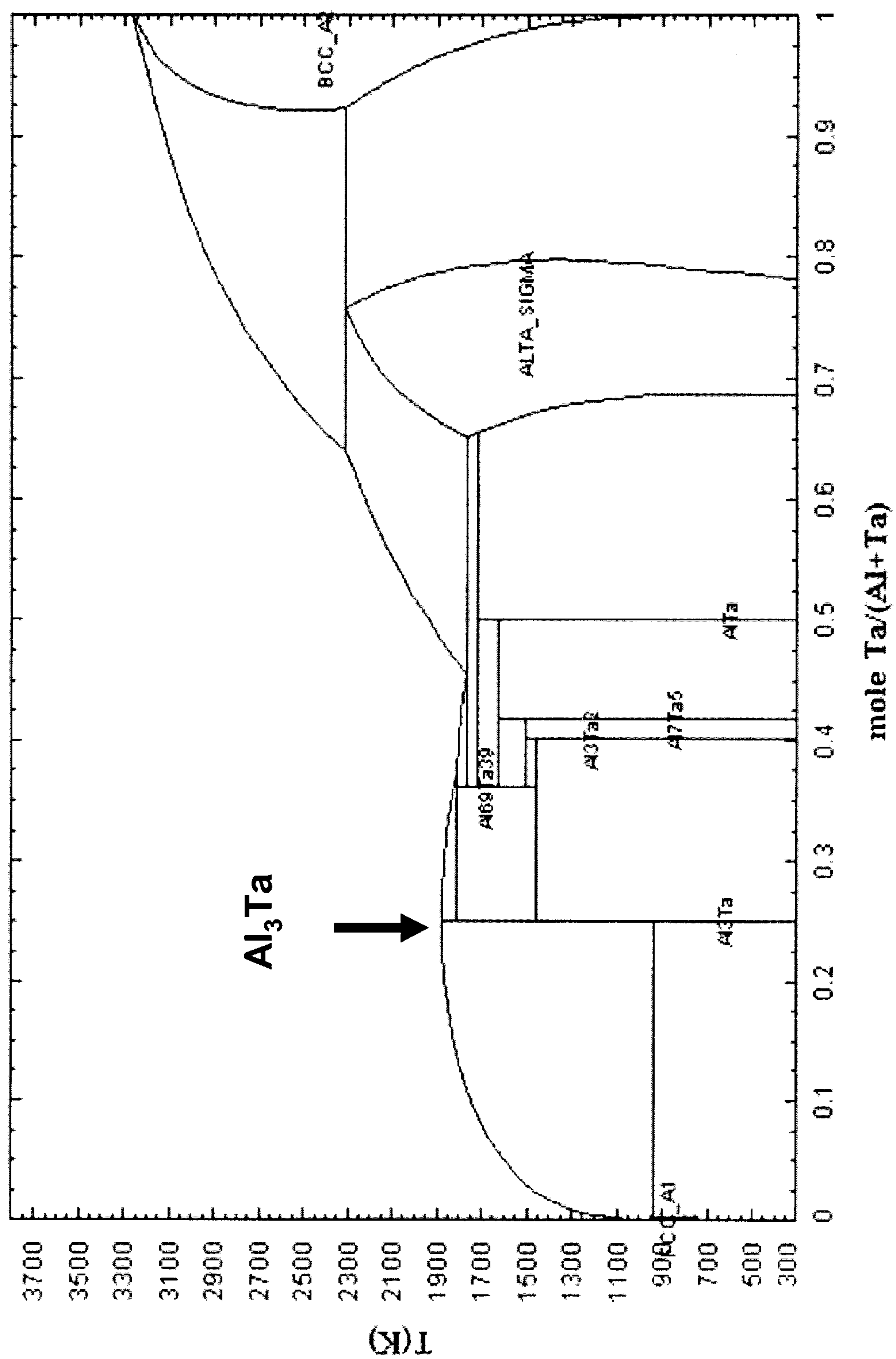


FIG. 7b

16/16

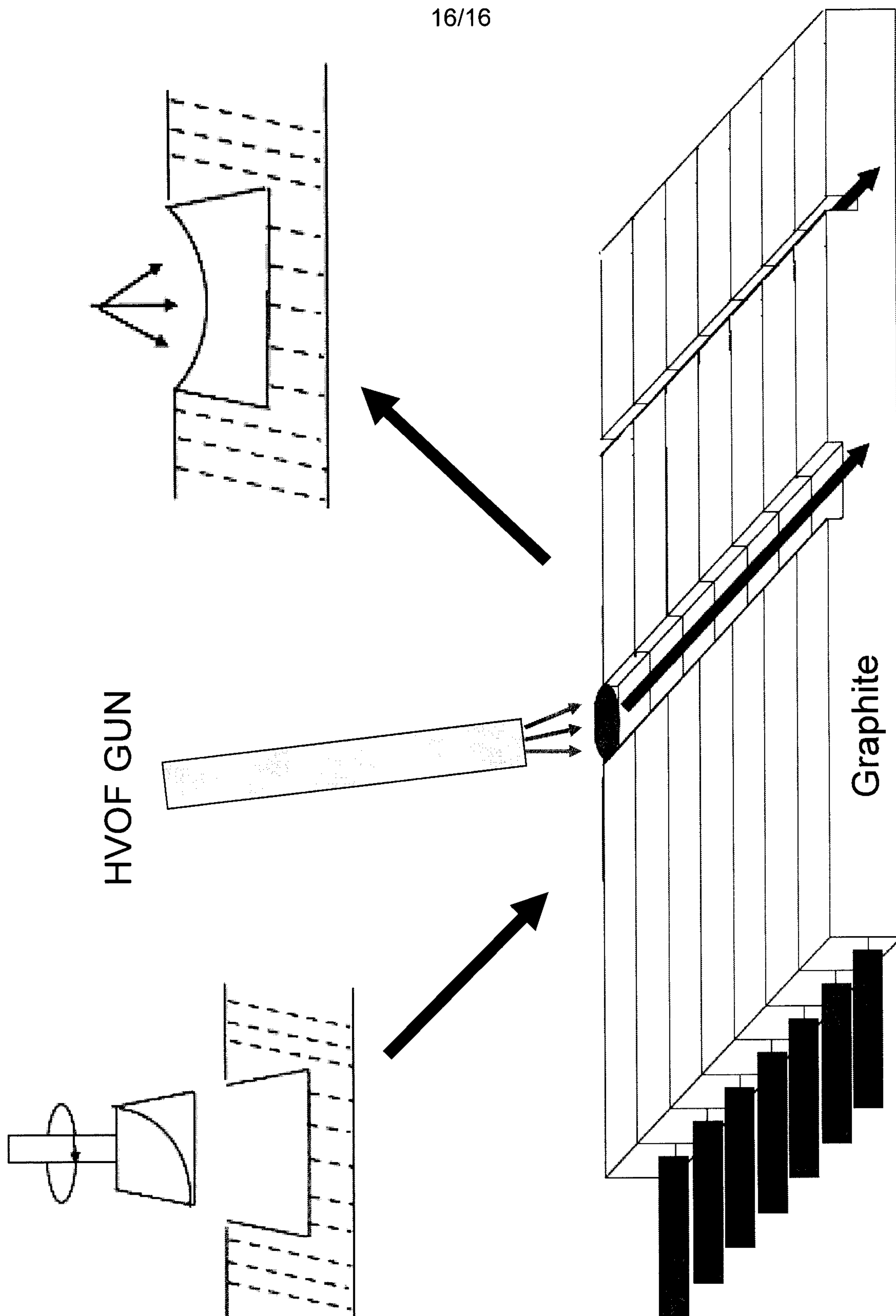


FIG. 8

$$R : \{Al_4C_3, Ti_2AlC, Al\}$$

C

(C) gra

