

216. Contribution à l'étude du comportement de la silice dans les bains de cryolithe fondue

par R. Monnier et D. Barakat.

(10 IX 57)

Introduction.

L'intérêt que présente, tant du point de vue théorique que de celui de l'industrie, la connaissance du comportement des oxydes dissous dans la cryolithe a suscité de nombreux travaux dans cette voie. L'étude de la silice, bien que ce composant soit toujours présent en petites quantités dans les bains de l'électrolyse de l'aluminium, a été cependant un peu délaissée. Cela, sans doute à cause de la complexité du problème. En effet, la silice réagit avec la cryolithe en donnant du fluorure de silicium SiF_4 gazeux dont le dégagement change la composition du bain. Il est bien connu dans l'industrie de l'aluminium que les gaz fluorés qui s'échappent des cuves d'électrolyse doivent leur origine en partie à ce phénomène. Cependant, et il est bon de le noter tout de suite, tout le silicium présent dans l'électrolyte ne suit pas ce processus; une partie se retrouve sous forme métallique dans l'aluminium.

La réaction par laquelle la silice est transformée en fluorure de silicium a été beaucoup discutée. Actuellement, en accord avec la thermodynamique, on admet généralement qu'il y a réaction de la silice avec le fluorure d'aluminium, selon l'équation



*Batashev & Zhurdin*¹⁾, en électrolysant des mélanges de bauxite avec du sable siliceux ou du kaolin dans la cryolithe, ont obtenu des alliages Al-Si contenant jusqu'à 27% de Si. Ils indiquent une solubilité de 3% pour SiO_2 dans la cryolithe vers 980°. Fait à noter, c'est le seul travail que nous ayons trouvé concernant le système cryolithe-silice. – *Rolin*²⁾, dans une étude cryométrique, utilisant la cryolithe comme solvant, a établi que certains oxydes, parmi lesquels CaO, MgO, BeO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , etc., sont nettement dissociés dans ce milieu cependant que pour d'autres, en particulier TiO_2 , SiO_2 , NiO, etc., cette méthode ne révèle pas de dissociation. – *Mergault*³⁾ utilise la propriété de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 d'être à la fois coloré en vert et très peu soluble dans la cryolithe. Il ajoute aux solutions d'oxydes

¹⁾ K. P. Batashev & A. I. Zhurdin, *Metallurg.* **2**, 66–77 (1933); *Chem. Abstr.* **27**, 5250 (1933).

²⁾ M. Rolin, Thèse, Faculté des Sciences, Université de Paris, 1951.

³⁾ P. Mergault, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **239**, 1215 (1954).

à étudier du fluorure de chrome qui, avec les oxydes dissociés, précipite de l'oxyde de chrome visible par sa coloration. Il confirme ainsi, en ce qui concerne la silice et l'oxyde de titane, les conclusions de la cryoscopie. Cette méthode apparaît cependant comme moins sensible que la précédente.

On a, généralement, conclu de ces différentes études que le silicium retrouvé dans l'aluminium électrolytique provient d'une réaction chimique secondaire qui peut être



mais qui est plus probablement



Ce phénomène est bien connu; il est même à la base d'un brevet⁴⁾ pour la préparation simultanée de fluorure de sodium et d'aluminium et d'alliage Al-Si, à partir d'aluminium et de fluorure de silicium.

Résumant une première partie de recherches que nous poursuivons sur les caractéristiques et l'électrolyse des solutions cryolithiques de silice, en comparaison avec des solutions d'alumine, nous présentons ici, après une étude sommaire sur l'évolution des bains, les résultats auxquels nous sommes parvenus dans les électrolyses menées avec des cathodes de graphite ou de nickel, par la détermination des tensions de décomposition et de polarisation et par l'analyse des produits obtenus.

Conditions d'expérimentation.

L'appareillage utilisé comprend un four à résistance kanthal pouvant être chauffé jusqu'à 1150°, à l'intérieur duquel est placé le creuset de graphite compact qui sert de cuve d'électrolyse. Ce creuset, d'une contenance de 163 ml, a un diamètre intérieur de 48 mm et une hauteur de 90 mm. Lors des électrolyses, on immerge jusqu'à 15 mm du fond du creuset des électrodes cylindriques de 20 mm de diamètre qui sont utilisées généralement comme cathodes, le creuset étant alors l'anode. Divers matériaux de cathode ont été étudiés, plus particulièrement le graphite et le nickel.

La composition initiale des bains était toujours la même: cryolithe naturelle 90%, fluorure d'aluminium 5%, fluorure de calcium 5%, ainsi que resp. 7½% d'alumine et 3% de silice.

La température a été fixée pour toutes les électrolyses à 980°; elle était contrôlée à l'aide d'un couple Pt/Pt-Rh et réglée à la main, d'une manière satisfaisante, par un Variac. En fait la température a varié au maximum de ± 20°. Les tensions indiquées dans ce travail sont en outre corrigées à l'aide d'un coefficient de température de 0,002 volt par degré centigrade d'écart.

Les autres conditions d'électrolyse étaient: intensité 20 ampères; densité de courant cathodique 0,55 A/cm²; quantité de courant 15 ampère-heures; durée d'électrolyse 45 min.

Le diagramme cryolithe-silice n'est pas bien connu; on sait cependant que la solubilité de la silice est d'environ 3% près de 980°. Mais nous avons vu que cette solution cryolithique de silice évoluait; il était donc important de déterminer d'abord, au moins approximativement, dans quelle mesure et à quelle vitesse se fait cette «évolution» due à la réaction entre SiO₂ et AlF₃, réaction qui a comme tendance de faire passer la solution cryolithique de silice vers une solution d'alumine dans un bain de cryolithe appauvri en AlF₃.

⁴⁾ *Kaiser Aluminum & Chem. Corp.*, Br. P. 747209 (1954).

Nous avons évalué cette vitesse en déterminant le rapport SiF_4/CO_2 dans les gaz se dégageant au cours de l'électrolyse. Pour cela, nous avons introduit dans le creuset, un peu au-dessus du bain, un étroit tube de nickel permettant d'aspirer, à l'aide d'une trompe à eau, une certaine quantité d'air qui entraîne une partie des gaz dégagés dans lesquels on détermine par analyse chimique le rapport SiF_4/CO_2 . Il n'y a pas de CO dans les gaz, car il est entièrement oxydé en CO_2 par l'air introduit. La quantité totale de CO_2 dégagé dépend donc directement de la quantité de courant qui a passé dans l'électrolyse; connaissant le rapport SiF_4/CO_2 , on peut déduire de CO_2 total le poids de SiF_4 qui s'est échappé de la cellule pendant la durée de l'opération. On a pu ainsi déterminer qu'à une température voisine de 980° une solution cryolithique de silice à 3%, électrolysée 1 heure avec 20 ampères, perd une quantité de SiF_4 correspondant à environ 0,5 g de SiO_2 et que sa teneur tombe par conséquent à 2,75%. Il ressort de ces chiffres qu'on peut électrolyser ces solutions pendant ce laps de temps sans que l'évolution du bain vienne perturber d'une façon trop sensible les mesures.

Les tensions de décomposition ont été déterminées par extrapolation des courbes tension-courant sur l'axe des tensions. Nous avons observé, en accord avec divers auteurs, en particulier *Mergault*⁵⁾, une variation de cette tension durant l'électrolyse. Au début, la tension est toujours très faible, ce qui est dû à la décharge d'impuretés plus nobles que le silicium, telles que Fe, Mn, etc.; ensuite, elle monte et reste constante quelque temps, période durant laquelle nous nous sommes toujours efforcés de faire les mesures. Par la suite, la tension continue à évoluer; elle augmente généralement pour des raisons qui ne paraissent pas encore nettement établies et qui ne seront pas discutées ici.

Les tensions de polarisation ont été déterminées par la méthode de la mesure, au moyen d'un oscillographe cathodique, de la tension restant aux bornes de la cuve, un temps très court après la coupure brusque du courant d'électrolyse. L'impulsion de balayage était donnée par la coupure elle-même et la courbe de la variation de la tension s'inscrivait sur l'écran de l'oscillographe était photographiée. Les tensions indiquées dans ce travail ont été prises, autant que possible, dans le même temps après la coupure. Soulignons ici que nous cherchions avant tout à obtenir de bonnes valeurs comparatives entre les électrolyses resp. cryolithe-alumine et cryolithe-silice, et non des valeurs absolues bien déterminées.

Electrolyses de solutions cryolithiques resp. de Al_2O_3 et de SiO_2 .

Types d'essai	Electrolytes	Cathodes	Tensions de décomposition		Tensions de polarisation (0,55 A/dm ²)		Produits obtenus
			après 10' V	après 25' V	après 10' V	après 25' V	
1	cryolithe + alumine	graphite	1,20	1,20	1,48	1,43	billes d'Al pur + Al_2O_3
2	cryolithe + silice	graphite	0,94	0,96	1,20	1,24	billes d'alliage Al-Si, Si, SiC, Al_2O_3 , SiO_2
3	cryolithe + alumine	nickel	1,13	1,16	1,36	1,33	billes d'alliage Al-Ni, Al_2O_3 ; absence d'Al pur
4	cryolithe + silice	nickel	0,91	1,01	1,20	1,31	masse compacte d'un alliage Ni-Si à env. 25% Si; absence d'Al, Si pur, alliage Al-Si

⁵⁾ *P. Mergault*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **240**, 765 (1955).

Les produits obtenus ont été analysés par des méthodes chimiques et au moyen de diagrammes *Debye-Scherrer*. Après l'opération, le bain était coulé sur une plaque métallique. Lorsque des billes ou particules du métal suffisamment grosses s'étaient formées, ces particules ainsi que la boule qui, dans certains cas, se formait autour de la cathode, étaient immédiatement séparées et analysées. Le restant du bain était également analysé, notamment dans le cas des solutions de silice où l'on avait souvent à faire à des dispersions très fines et où, par conséquent, une pré-séparation était impossible. Nous avons utilisé des méthodes particulièrement délicates (entre autres des méthodes de distillation dans le vide) qui seront décrites ailleurs. Les corps qui ont été recherchés et, le cas échéant, dosés, sont les suivants: pour les solutions d'alumine: Al_2O_3 , Al, alliage Al-Ni; pour les solutions de silice: Al_2O_3 , Al, Al-Si, SiC, Si-Ni, SiO_2 , SiO.

Discussion.

Voici les faits les plus importants découlant de l'examen du tableau résumant nos résultats.

1° L'électrolyse des bains cryolithe-silice avec cathode de graphite produit, en plus de billes d'alliage Al-Si, du Si pur et du SiC.

2° On obtient, dans la même électrolyse, mais avec des cathodes de nickel, un alliage compact Ni-Si pratiquement sans Al, de composition proche de celui des eutectiques du système, qui a une teneur en Si vers 25% et fond vers 1000°. Dans ces essais, on ne retrouve jamais dans le bain des billes d'Al ou d'alliage d'Al. Un certain temps après la mise en marche de l'opération, l'alliage formé coule et court-circuite généralement l'électrolyse.

3° Dans les conditions de nos essais, les tensions de décomposition et les tensions de polarisation sont toujours plus élevées pour les solutions d'alumine que pour celles de silice.

Nous interprétons ces faits en admettant que la silice en solution dans la cryolithe est dissociée avec formation d'un cation silicium ou contenant du silicium et d'un anion oxygène ou contenant de l'oxygène. Il est fort probable que les ions présents sont Si^{4+} et O^{2-} . Déchargés, les cations donnent du Si élémentaire qui peut réagir avec le matériel cathodique. Cela semble être le cas pour le graphite où l'on retrouve du carbure de silicium, et surtout pour le nickel avec lequel il se forme un alliage compact Ni-Si de composition voisine d'un des eutectiques du système. Cette dissociation n'étant décelée ni par la cryoscopie ni par la réaction de double décomposition avec le fluorure de chrome, il faut penser qu'elle est faible.

L'examen des tensions de décomposition (à 980°: Si 0,95; Al 1,20) amène à la conclusion que dans les conditions des essais le silicium est de caractère plus électropositif que l'aluminium.

En complétant par nos résultats la série des tensions donnée par *Mergault*⁶⁾ qui a travaillé dans des conditions très proches des nôtres,

⁶⁾ *P. Mergault*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **240**, 864 (1955).

le Si vient s'insérer entre Al et Mn, mais plus près de ce dernier, et on obtient par ordre croissant du caractère électropositif du métal la série :

Mg; Al; Si; Mn; Cr; etc.

Les tensions de polarisation mesurées avec des densités de courant de $0,55 \text{ A/dm}^2$ sont également plus élevées pour les solutions d'alumine que pour celles de silice. Cela indique donc que Si reste plus électropositif que Al dans ces conditions, c'est-à-dire compte tenu des surtensions dues à l'accroissement de la densité de courant. La formation d'Al ou d'alliages Al-Si avec les solutions de silice résulte certainement de la proximité des tensions de décomposition des oxydes d'Al et de Si et des densités de courant assez fortes qui ont été utilisées.

Pour terminer il faut encore remarquer que le dépôt de Si élémentaire par un processus électrochimique primaire n'empêche en rien qu'une partie du Si soit formée par la réduction chimique de la silice par Al, signalée dans l'introduction. Cette réduction intervient même très probablement dans la formation des alliages Al-Si, lors de l'électrolyse des solutions de silice avec cathode de graphite.

Les spectres *Debye-Scherrer* ont été déterminés avec l'appareil du laboratoire de minéralogie du Prof. *M. Gysin* que nous tenons à remercier ainsi que son assistant *M. Reelfs* pour la précieuse aide qu'ils nous ont si aimablement fournie durant ce travail.

Nos remerciements vont également à la *Sté pour l'Industrie de l'Aluminium* à Zürich qui nous a gracieusement fourni la cryolithe et l'alumine nécessaires.

RÉSUMÉ.

La détermination des tensions de décomposition, des tensions de polarisation et l'analyse des produits obtenus lors de l'électrolyse des solutions cryolithiques resp. d'alumine et de silice ont permis d'établir les faits suivants :

1° La silice en solution dans la cryolithe est dissociée (probablement en Si^{4+} et O^{2-}).

2° A 980° et avec une cathode de graphite, les tensions de décomposition sont resp. de 1,20 volt pour Al_2O_3 et de 0,95 volt pour SiO_2 .

3° Par électrolyse d'une solution cryolithique de SiO_2 avec une cathode de Ni, on peut obtenir directement un alliage compact Ni-Si, dont la teneur en Si peut aller jusqu'à 25 %.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie techniques
de l'Université de Genève.
