

Séparation électrolytique des métaux alcalinoterreux sous forme d'alliages avec d'autres métaux

A. CALLET, J.-P. ESSON, J.-P. MILLET, H. PHAM, G. POURCELLY, M. ROLIN

Laboratoire de Physicochimie Industrielle, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne, France

Received 9 February 1982

Dans un précédent travail, les conditions de préparation d'un alliage PbCa par électrolyse ignée ont été établies. Ici, nous montrons que le même processus peut être utilisé pour le baryum et le strontium avec le même résultat, c'est-à-dire saturation de l'alliage avec d'excellents rendements de courant. De plus, il a été confirmé que l'étain, le zinc et l'aluminium pouvaient être substitués au plomb.

In the previous paper, the preparation conditions for a PbCa alloy by molten salt electrolysis were established. Here, it is shown that the same process can be used for barium and strontium with the same results, i.e. saturation of the alloy with excellent current efficiencies. Moreover, it has been confirmed that tin, zinc and aluminium can be substituted for lead.

1. Introduction

Dans un étude précédente [1], il a été montré que le plomb fondu pouvait être saturé en calcium avec un excellent rendement de courant, par électrolyse ignée d'un mélange fondu de CaCl_2 et CaF_2 vers 700°C . On peut ainsi atteindre, en phase homogène, 11% poids de Ca dans l'alliage Pb-Ca. A cette occasion, la description détaillée de la cellule mise au point a été faite, ainsi que celle des conditions opératoires.

La question que l'on peut alors se poser est de savoir si le plomb solvant ne peut pas être remplacé par un autre métal, et s'il ne serait pas possible d'obtenir les autres métaux alcalinoterreux (strontium-baryum) d'une manière analogue.

Pour cela, c'est d'abord à la revue des diagrammes binaires métalliques qu'il convient de procéder, puis à celle des diagrammes binaires salins (Figs. 1 et 2).

Il s'avère ainsi que les métaux de base possibles sont le cuivre, l'aluminium, le zinc et l'étain (Fig. 1).

Moratchevski *et coll.* [2] récapitulant, dans un ouvrage intitulé 'Cathodes Liquides', les résultats de Celikov et Nasinger [3], Ray et Thomson [4], et

de Kornilov [5] notent les possibilités d'obtention d'alliages de baryum avec le plomb, l'étain et le zinc. L'alliage PbBa à 18% poids de Ba peut être obtenu avec un rendement de 80% à partir de l'électrolyte $\text{BaCl}_2\text{-KCl}$ à environ 50% poids de KCl et à une température de $700\text{-}750^\circ\text{C}$. La teneur en potassium de l'alliage est inférieure à 0.2% en poids. Dans les mêmes conditions, mais avec une cathode d'étain, on obtient l'alliage BaSn à 30% en poids de Ba. Quant à l'alliage BaZn, il peut être obtenu à partir d'électrolyte $\text{BaCl}_2\text{-LiCl}$, et à une température d'électrolyse qui, de 540°C au début, doit être progressivement augmentée en raison de la cristallisation de l'alliage formé. Le rendement de courant qui est de 87% tant que la température reste inférieure à 800°C chute ensuite à 35%.

On peut penser qu'à partir d'un alliage Zn-Ca, le zinc pourrait être distillé et recyclé avec obtention d'un résidu riche en Ca. A partir d'un alliage Sn-Ca, le calcium pourrait être distillé et condensé à l'état pur.

Ce sont ces cas qui seront analysés ici, d'abord avec le calcium. Et l'étain apparaissant comme le métal le plus commode, c'est avec lui que des électrolyses de strontium et de baryum ont été entreprises.

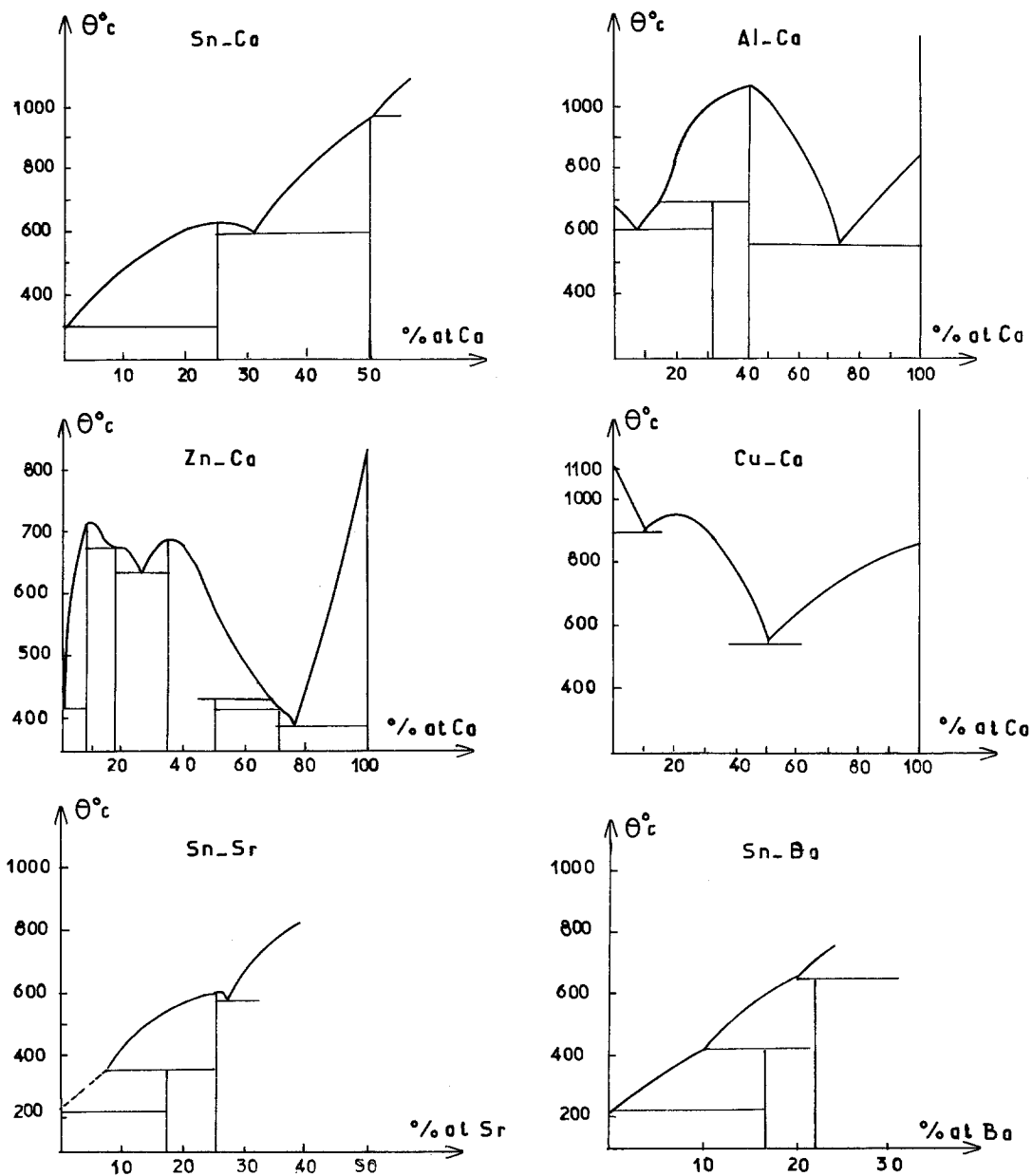


Fig. 1. Rappel des diagrammes métalliques.

2. Partie expérimentale

La cellule qui a été décrite en [1] est utilisée ici sans aucune modification (anode en peigne, densité de courant cathodique de 0.65 A cm^{-2} , etc.), sauf que la composition de l'électrolyte et sa température seront adaptées dans chaque cas particulier.

3. Résultats

3.1. Alliages calcium-étain, calcium-aluminium, calcium-cuivre et calcium-zinc

Les diagrammes binaires Sn-Ca et Al-Ca (Fig. 1) sont du même type que le diagramme Pb-Ca. Autrement dit, les concentrations en calcium que

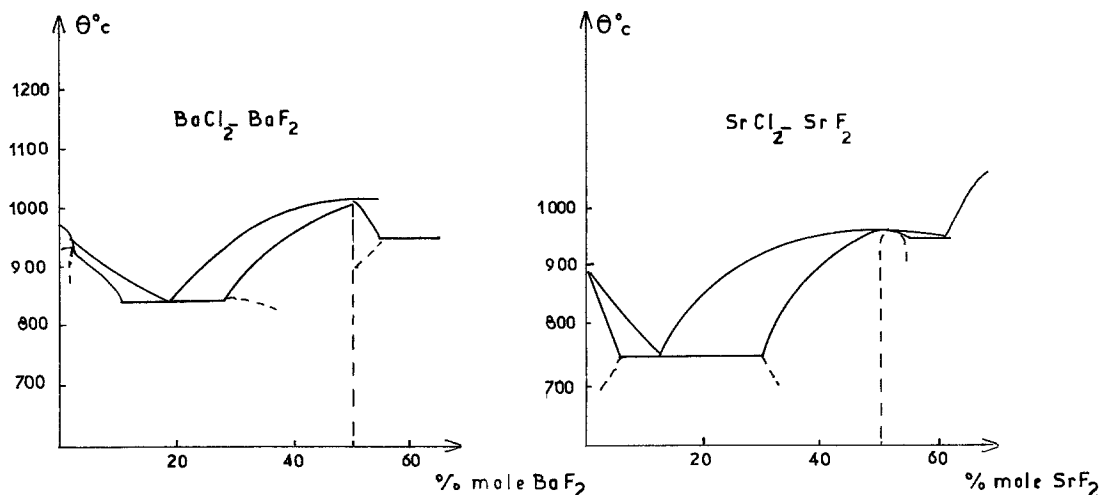


Fig. 2. Rappel des diagrammes salins.

l'on peut espérer atteindre correspondent à un point de liquidus, à savoir, à 700°C: 14-15% pour l'alliage Ca-Sn et 15-16% pour l'alliage Al-Ca.

3.1.1. Etain. La masse d'étain prévue, en granules, n'est introduite qu'après fusion de l'électrolyte, car, contrairement au plomb, il s'oxyde, s'enfermant dans une gaine insoluble, si on le chauffe en même temps que l'électrolyte. Par contre, après saturation en calcium par électrolyse, on n'observe qu'à peine de petites explosions de calcium à la sortie du creuset. Au démoulage, on recueille une belle galette, bien plane, mais très cassante. L'échantillonnage ne peut pas être fait à la scie, mais au marteau. Après analyse, les rendements de courant apparaissent être un peu supérieurs à 100, mais cela peut s'expliquer par une certaine interférence de l'étain et du calcium à l'absorption atomique. Il est manifeste en tout cas que la concentration correspondant au point de liquidus, soit 16%, a été atteinte.

3.1.2. Aluminium. C'est le raffinal (99.99%) que nous avons utilisé, qui n'est lui aussi introduit qu'une fois terminée la fusion de l'électrolyte. Comme dans le cas de l'étain, aucune explosion n'est observée à la sortie du creuset. Mais si apparemment les électrolyses se déroulent très facilement et dans d'excellentes conditions, les rendements que nous avons obtenus sont cependant relativement bas, ce dont nous pensons pouvoir rendre compte de la manière suivante. Au

démoulage, on s'aperçoit que l'alliage s'est rassemblé en une seule boule, sous forme d'une sphère un peu aplatie (alors qu'avec le plomb ou l'étain on obtient des galettes plates). Cela correspond évidemment au fait que la tension superficielle de l'aluminium est très élevée par rapport à celle des autres métaux. Le fait que le rendement apparaisse être relativement faible peut correspondre au fait que par suite de la formation d'une boule le fond du creuset n'est que partiellement recouvert par la masse métallique pendant l'électrolyse. Il faut opérer avec un grand volume d'aluminium.

Le poids d'aluminium qui nous est apparu conciliable avec les dimensions de notre creuset est de 120 g. Après équilibre thermique et refroidissement, on trouve un bloc d'aluminium légèrement bombé, mais n'ayant plus la forme de boule, et recouvrant la totalité du fond du creuset. Mais les rendements de courant ne se sont pas beaucoup améliorés pour autant. L'échantillonnage ayant été effectué en prélevant des morceaux d'alliage au centre de la masse, sur les bords, et en surface, les résultats ont été par exemple 15.5% poids de calcium en surface, 6% sur les bords, 8% dans le coeur. Le point de liquidus semble donc être atteint en surface, mais l'homogénéisation ne se réalisant pas dans toute la masse. La vitesse de diffusion du calcium dans l'aluminium fondu est donc faible (on peut évoquer le point de fusion relativement élevé de l'aluminium par rapport à ceux du plomb et de l'étain, d'où une fluidité

moindre et des propriétés superficielles moins favorables).

3.1.3. Cuivre. En ce qui concerne le diagramme binaire calcium-cuivre (Fig. 1), on pourrait envisager de partir d'un alliage déjà concentré en cuivre (par exemple 15%, ce qui pourrait s'obtenir en principe en commençant l'électrolyse à température élevée, soit 950° C), pour ensuite, par électrolyse du mélange CaCl_2 - CaF_2 sur cathode de cuivre, obtenir un alliage Ca-Cu de grande concentration, jusqu'à une manifestation de fugacité du calcium trop élevée. Mais c'est justement cette fugacité qui réfute le cuivre, dès des concentrations basses.

Au départ, la tension aux bornes de la cellule (à intensité constante) est régulière, puis elle passe par un maximum (phénomène très reproductible), se restabilisant enfin à la valeur initiale. Finalement la teneur de Ca introduite dans le cuivre plafonne vers 27%, et la rendement de courant n'est jamais bon. Il se situe vers 50%. A noter cependant que les alliages obtenus nous sont toujours apparus homogènes en concentration de calcium.

Pour conclure, nous pouvons dire que même en partant d'un alliage Ca-Cu il nous apparaît très difficile d'élever la teneur en calcium à plus de 25% poids.

3.1.4. Zinc. Le diagramme zinc-calcium est lui aussi favorable pour pouvoir envisager de piéger le calcium par électrolyse. Il fait apparaître que par addition de calcium le point de fusion du zinc s'élève très rapidement, que trois points à fusion congruente, correspondant respectivement aux composés CaZn_{11} , CaZn_3 et CaZn_2 se situent au voisinage de 700° C, et qu'ensuite on dispose d'un très grand champ d'état liquide qui permet d'espérer que par électrolyse on puisse obtenir une grande teneur en calcium dans l'alliage recueilli, à moins que la fugacité du calcium se manifeste prématurément.

Il nous est apparu que dans ce cas la température devait être un peu élevée, soit 750 ou 775° C, mais sans dépasser 800° C et sans descendre en-dessous de 725° C. Dans ces conditions, une teneur de Ca dans l'alliage de 30% poids est facilement atteinte. Mais au-delà le rendement chute rapidement. Il nous semble que cette teneur de 30% soit celle que l'on puisse raisonnablement

viser, avec un rendement de courant de l'ordre de 80%.

3.2. Alliages étain-baryum et étain-strontium

En ce qui concerne le dépôt de calcium, il nous apparaît que la conclusion puisse être la suivante: le plomb est un excellent piège, les rendements atteints sont très élevés; mais les concentrations réalisables sont assez limitées. L'étain est lui-aussi un excellent piège; les résultats sont parfaitement comparables à ceux obtenus avec le plomb. Par contre, l'aluminium est un très mauvais piège; on peut supposer que la diffusion du calcium se fait mal, et de toute façon les rendements de courant sont bas. Enfin avec le cuivre, on arrive à obtenir des concentrations de calcium importantes, mais au prix d'un rendement de courant assez faible.

C'est l'étain que nous avons retenu pour étudier la possibilité d'obtenir des alliages de strontium et de baryum. Les diagrammes métalliques Ba-Sn et Sr-Sn sont d'ailleurs favorables (Fig. 1).

3.2.1. Baryum. L'électrolyte est constitué d'un mélange BaCl_2 - BaF_2 à 17% poids de BaF_2 . Sa densité est de 3.6 g cm^{-3} à la température d'électrolyse retenue, soit 880° C, et la tension de décomposition standard théorique (celle de BaCl_2) étant de 3.49 V à cette température. On obtient ainsi facilement des teneurs en baryum de 26 à 27% poids, avec un rendement moyen voisin de 90%.

3.2.2. Strontium. L'électrolyte est constitué d'un mélange SrCl_2 - SrF_2 à 11.6% de SrF_2 . Sa densité est de 2.9 g cm^{-3} à 800° C. La tension de décomposition standard de SrCl_2 est de 3.5 V vers 800° C, température adoptée pour l'électrolyse. On peut ainsi facilement obtenir un alliage bien plan, homogène (mais cassant) dont la teneur en strontium est de 22 à 23%, avec un rendement de courant voisin de 75 à 80%.

4. Essais préliminaires de distillation des mélanges Zn-Ca

Lors des études précédentes (cf. [1] et ci-dessus) nous avons établi que le dépôt électrolytique d'un métal alcalino-terreux sur cathode liquide de plomb, d'étain ou de zinc s'effectuait avec un bon

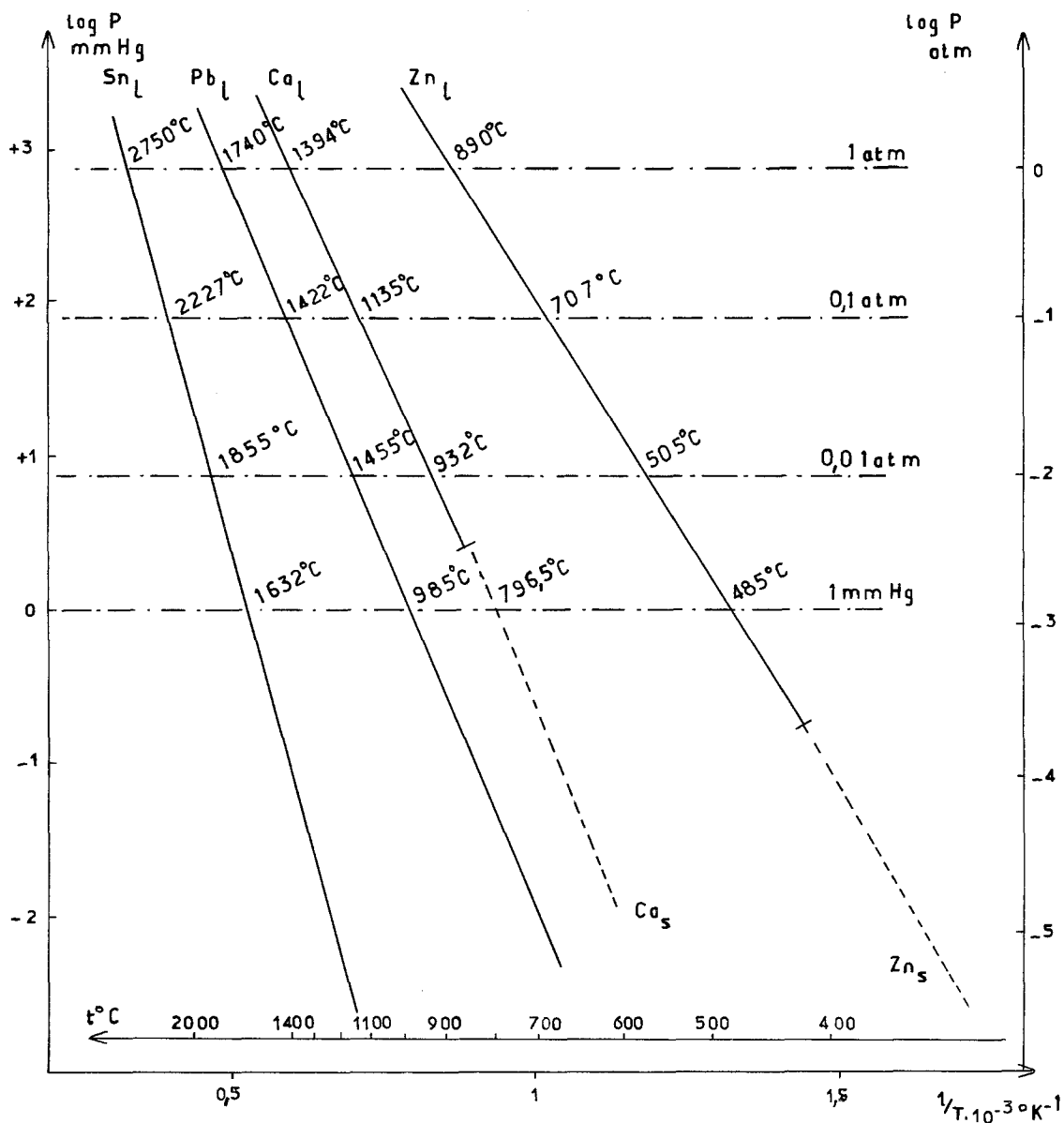


Fig. 3. Tension de vapeur des différents métaux en fonction de $1/T$, température kelvin (d'après Kubaschewski et Evans [7]).

rendement de courant jusqu'à la saturation (concentration correspondant au point de liquidus). Le problème posé est de savoir s'il est possible, soit d'enrichir l'alliage obtenu par distillation partielle du solvant, et quelle est alors la teneur en alcalino-terreux que l'on peut atteindre, soit de recueillir par distillation le calcium pur.

La Fig. 3, qui donne la tension de vapeur des différents métaux en fonction de l'inverse de la température, montre qu'à une pression donnée

seul le zinc peut être distillé avant le calcium. A partir des alliages Pb-Ca ou Sn-Ca, par contre, il doit être possible de recueillir, par distillation, le calcium pur.

4.1. Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif expérimental que nous avons utilisé est donné par la Fig. 4. Le four est horizontal, et les appareils d'alimentation élec-

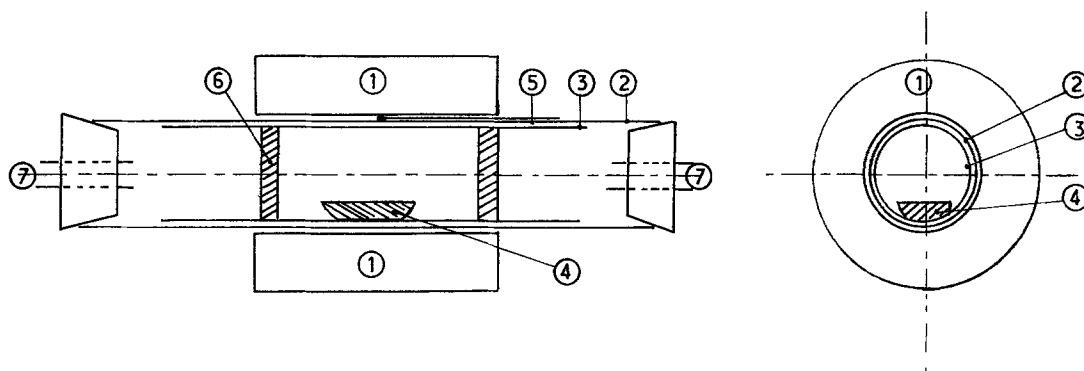


Fig. 4. Dispositif expérimental. (1) four, (2) tube d'acier, (3) tube de verre de silice, (4) nacelle, (5) couple thermo-électrique, (6) condensat, (7) tubes de verre reliés au dispositif de réglage de pression.

trique et de régulation sont identiques à ceux utilisés en [1]. Un tube d'acier, suffisamment long pour que ses extrémités soient éloignées des parties chaudes du montage et puissent être obturées par des bouchons de caoutchouc, est placé dans l'axe du four. Les bouchons permettent le passage des tubes de verre nécessaires à la mise sous pression réduite, ou sous atmosphère inerte d'argon, de l'ensemble. A l'intérieur du tube d'acier est placé un tube de verre de silice sur les parois duquel se condensera, dans la zone moins chaude du four, le produit le plus volatil. La nacelle est en acier. Les dimensions finalement retenues sont 20 cm de long et 20 mm de profondeur et de largeur ($\approx 80 \text{ cm}^3$); la masse qui peut alors être distillée est d'environ 50 g.

4.2. Résultats

Les différents essais ont permis d'établir que la distillation du zinc à 850°C , sous une pression allant de 1 à 0.1 atmosphère, et à partir d'un alliage contenant au départ 30% en poids de calcium, se fait rapidement, le condensat de zinc ne contenant que des traces de calcium les quantités de calcium trouvées étant trop faibles pour être dosables avec précision par absorption atomique la limite de sensibilité étant de 4 ppm), et le résidu de distillation accusant une concentration à peu près constante et voisine de 70% en poids de calcium. Toutefois, des impuretés, comme du fer ou du carbone (nacelle en acier) ont été décelées, mais il n'en a généralement pas été tenu compte dans le calcul des concentrations.

Si l'on poursuit la distillation sous pression plus

faible, la concentration en calcium du résidu n'évolue que peu et aurait même tendance à diminuer. Dès $5 \times 10^{-2} \text{ mm}$ de mercure, on finit par obtenir sur le tube de silice un second anneau de condensation dû au calcium, mais allié à du zinc: la teneur en calcium de ce condensat varie de 59 à 66% en poids. Par ailleurs, la vitesse de distillation devient très faible.

4.3. Discussion

J. Delcet et J. J. Egan [6] ont établi, à 800°C , par mesure de tension de piles, les diagrammes d'activité du calcium et du zinc dans l'alliage liquide en fonction de la fraction molaire. Les pressions partielles des constituants purs sont connues (Fig. 3): à 850°C , elles sont:

$$P_{\text{Ca}}^0 = 2.63 \times 10^{-3} \text{ atm} \quad \text{et}$$

$$P_{\text{Zn}}^0 = 0.601 \text{ atm.}$$

En supposant que les activités ne seront pas beaucoup modifiées par cette augmentation de température, il est possible de calculer les pressions partielles des deux métaux en fonction de la concentration de l'alliage. Leurs ordres de grandeur étant très différents, elles ont été portées sur la Fig. 5 en portant la grandeur $\ln P_{\text{atm}}$ en fonction de x_{Ca} , fraction molaire du calcium dans l'alliage. Le point d'intersection des deux courbes donne la teneur à partir de laquelle le calcium distillera. On trouve $x_{\text{Ca}} = 0.815$, ce qui correspond à une concentration de 73.20% en poids de calcium dans l'alliage (valeur à comparer à celle de 70% indiquée plus haut).

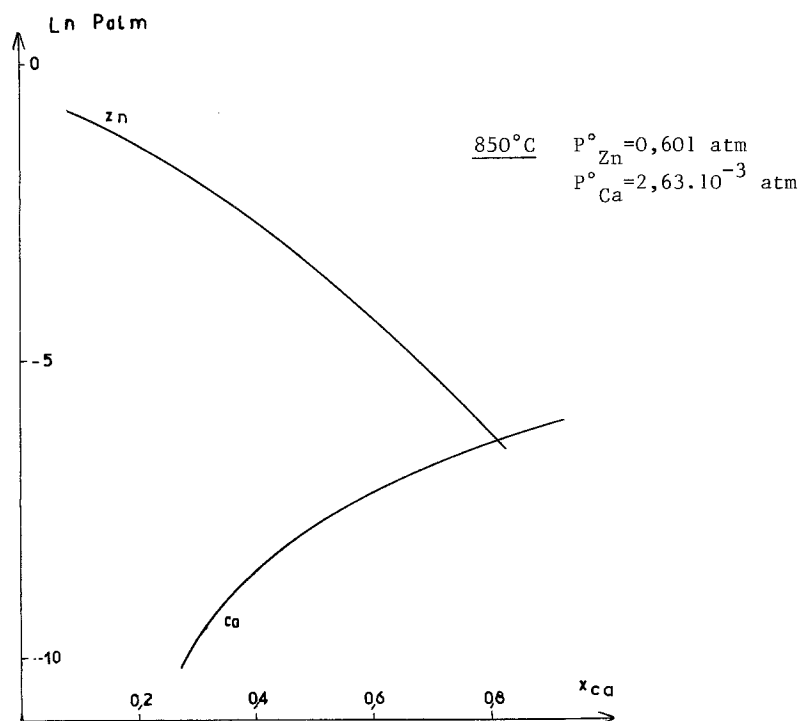


Fig. 5. Diagramme donnant les pressions partielles des deux constituants en fonction de la composition de l'alliage. x_{Ca} , la fraction molaire du calcium dans l'alliage.

Acknowledgement

Ce travail a été effectué sous le patronage de la Société Minimet Recherche. Nous lui exprimons notre gratitude pour le support financier qu'elle nous a accordé.

Bibliographie

- [1] J. P. Millet, H. Pham, G. Pourcelly et M. Rolin, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 000.
- [2] A. G. Moratchevskii, A. C. Avaliani et B. Y. Mindin, 'Cathodes Liquides' Metchniereba, (1978).
- [3] K. A. Celikov et B. H. Nasinger, 'Naytchno. Technic', Komiteta. Nkpc (1927) No. 65.
- [4] K. W. Ray et R. G. Thomson, *Metals and Alloys* **1** (1930) 314.
- [5] N. N. Kornilov, C.V. *Metalli* **10** (1935) 73.
- [6] J. Delcet et J. J. Egan, *Metallurg. Trans B* **9** (1978) 728.
- [7] O. Kubaschewski et E. Evans, 'La Thermochimie en Métallurgie', Gauthier, Villars, Paris (1964).