

Preparation electrolytique des alliages plomb-calcium

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

On sait que l'obtention du calcium pur par électrolyse ignée ou même réduction électrothermique est difficile. Or l'obtention de calcium sous forme d'un alliage avec le plomb présente lui-aussi un intérêt du fait que des utilisations directes de cet alliage sont possibles. C'est à la mise au point d'une cellule d'électrolyse en vue de la production de cet alliage que nous nous intéressons ici. On montrera que la saturation de l'alliage peut être pratiquement obtenue avec des rendements excellents dans la mesure où un certain nombre de conditions (densité de courant, géométrie de l'anode) sont respectées.

The preparation of calcium by high temperature electrolysis or electrothermic reduction is difficult. Calcium can, however, be used in the form of a PbCa alloy. An electrolysis cell for the preparation of these alloys is described. It will be shown that alloys of compositions close to the saturation value can be obtained with excellent current efficiencies if the current density and anode shape are controlled.

1. Introduction

Les difficultés d'obtention du calcium pur sont bien connues. On sait que la réduction chimique d'un halogénure de calcium en métal n'est pas possible, que l'électrolyse aqueuse n'est possible que sur la cathode de mercure. L'électrolyse ignée du chlorure CaCl_2 fondu est au contraire possible, et elle a été pratiquée. Mais les inconvénients sont les bas rendements, essentiellement à cause de la facile redissolution dans le bain, de la facile recombinaison purement chimique du métal, avec le chlore, avec l'oxygène de l'air (le calcium a ainsi été obtenu à l'état spongieux sur cathode de fer; aussi la technique de séparation du calcium métallique est-elle l'aluminothermie de la chaux, mais très coûteuse sur le plan énergétique).

Par contre, le calcium peut être obtenu avec un bon rendement, mais sous forme d'alliage, à l'aide d'une cathode liquide de métal fondu, notamment de plomb, dans lequel le calcium se dissout. Il convient cependant, si l'on se réfère aux données d'Alabyshev [1] que la densité de courant cathodique reste inférieure à 1 A cm^{-2} . Sinon, le calcium déposé n'a pas le temps de se dissoudre complètement dans le plomb et d'y diffuser, une partie se dissolvant dans le bain et se recombinant en surface.

L'intérêt de ces alliages plomb-calcium (la concentration de calcium peut atteindre 10% poids) apparaît dans le fait que la moitié environ de la consommation occidentale de calcium est utilisée pour le débismuthage du plomb et que leur utilisation serait donc directe et relativement peu onéreuse sans avoir à passer par le calcium pur.

En ce qui concerne le dépôt de Ca sur cathode métallique liquide, Moratchevskii *et coll.* [2], dans un ouvrage récapitulatif intitulé 'Cathodes Liquides', préconisent comme électrolyte le mélange CaCl_2 - CaF_2 à 20% mol. de CaF_2 et proposent le schéma d'une cuve industrielle de production d'alliages ZnCa ou PbCa. Cependant, aucune donnée expérimentale précise n'indique la marche à suivre en ce qui concerne la conduite des électrolyses.

Dans cette première partie, ce sont les résultats de l'étude faite dans notre laboratoire (de janvier à septembre 1978) qui vont être commentés.

2. Partie expérimentale

2.1. Choix de l'électrolyte et de la température d'électrolyse

Si l'on se réfère au diagramme de phase métallique Pb-Ca (Fig. 1), la température d'électrolyse ne

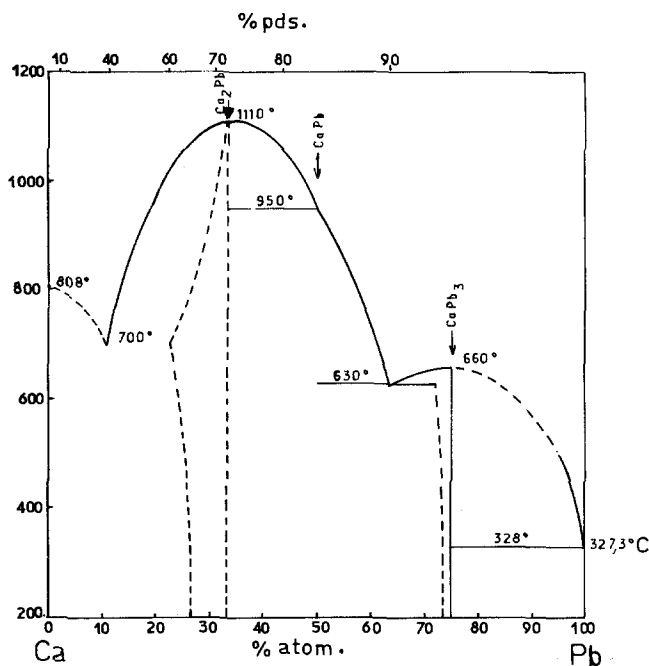


Fig. 1. Le diagramme de phase métallique Pb-Ca.

peut pas être inférieure à 680–700° C. L'électrolyte peut être alors le chlorure CaCl_2 pur fondu, dont le point de fusion est 775° C. Mais on peut s'approcher de 700° C par l'addition d'un autre sel. La condition est d'abord qu'il n'introduise pas d'autre cation que le calcium; en particulier, il ne peut s'agir d'une addition de chlorure alcalin, car l'électrolyse conduirait au dépôt de ce métal, et non de calcium. On pourrait songer à l'addition

de chlorure de plomb PbCl_2 , mais là aussi cela conduirait à un dépôt de plomb, et non de calcium, sans possibilité d'un codépôt de plomb et de calcium (cf. [3]).

La seule possibilité est l'addition de fluorure de calcium CaF_2 , car le dégagement de fluor ne peut pas se produire en présence d'anions chlorures Cl^- . Et le système présente même de gros avantages, si l'on se réfère au diagramme CaF_2 - CaCl_2 de la Fig. 2. Ce diagramme est du type eutectique simple, la composition du point eutectique se situant à 15,5% poids de CaF_2 et fondant à 650° C. Une composition convenable pour les électrolyses à 700° C est 90% poids CaCl_2 -10% poids CaF_2 , les additions de CaCl_2 en cours d'électrolyse (si nécessaire) étant telles que le liquidus CaF_2 ne soit pas atteint.

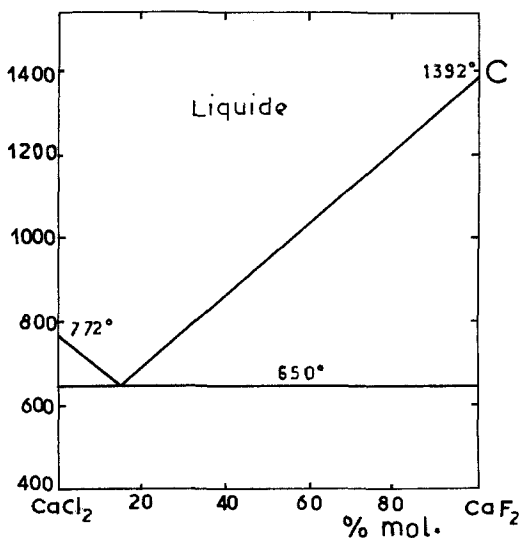


Fig. 2. Le diagramme de phase CaCl_2 - CaF_2 .

2.2. Le creuset et les amenées de courant

Le détail des cotes du creuset est donné par le schéma de la Fig. 3. Ce creuset devait naturellement être en graphite. Et la cathode proprement dite devant être constituée d'une nappe de plomb reposant au fond du creuset de graphite, il convient que la paroi cylindrique verticale du creuset soit isolée du bain. Il s'est avéré qu'un tube de mullite donne entière satisfaction: il est absolu-

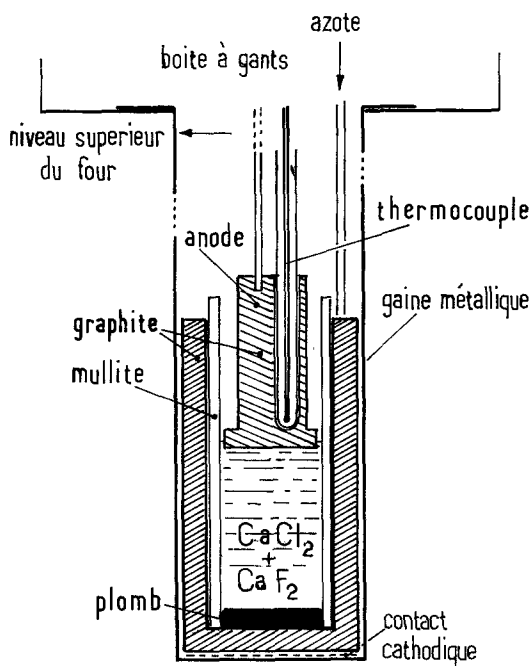


Fig. 3. La cellule d'électrolyse avec l'anode à surface plane horizontale.

ment inerte vis-à-vis de CaCl_2 ou des mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ fondus, et sa résistance au choc thermique est excellente. La surface cathodique du plomb est déduite du diamètre intérieur du tube de mullite. Elle est voisine de 20 cm^2 .

La masse de plomb qui s'est avérée satisfaisante pour les électrolyses est de 150 g. Le fond du creuset de graphite est bien recouvert, et une fusion pure et simple de sel, sans électrolyse, au dessus de la nappe métallique, fait apparaître, après solidification et découpage du creuset, que la surface du métal est bien plane, et donc que les tensions interfaciales au contact métal-sel n'ont pas besoin d'être prises en considération. Et aucune interaction chimique entre le métal et le sel ne se manifeste.

Sur le schéma de la Fig. 3 est représentée une anode à fond plan, qui a été utilisée pour les premières électrolyses. Mais cette forme d'anode est source de difficultés. Cette question sera discutée plus loin. Le câble cathodique est directement fixé sur la boîte à gant. Le contact avec le creuset de graphite au fond du tube d'inconel est réalisé avec quelques grammes d'eutectique $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ fondant à 500°C . Le câble traverse la paroi de la boîte à gant et aboutit au système de graphite

anodique, dont la profondeur d'immersion est contrôlée et mesurée à l'aide d'un support à crémaillère.

L'alimentation en courant d'électrolyse est assurée par un potentiostat Tacussel type 10 V-50A piloté en tension par un Servovit.

Deux entegisteurs type Sefram-Graphispot permettent les tracés en fonction du temps de la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse et de l'intensité du courant (chute ohmique aux bornes d'une résistance de 10^{-3} ohm intercalée dans le circuit). Enfin une table traçante X-Y Ifelec permet l'enregistrement des courbes courant-tension.

2.3. Mode opératoire

L'emplissage et la mise en place du creuset se font de la manière suivante. Le tube de mullite est centré et appuyé contre le fond du creuset; on y déverse la quantité voulue de grenaille de plomb (150 g), puis la quantité voulue de mélange salin (300 g), que l'on tasse au fur et à mesure de l'emplissage. Cette quantité de mélange salin est telle qu'une fois fondue sa hauteur soit de 5 cm. Le creuset est alors descendu dans le four à l'aide d'un fil de Kanthal en forme de U à longues branches, qui, restant d'ailleurs dans le tube d'inconel, permettra une remontée rapide et aisée du creuset à l'arrêt de l'électrolyse en vue d'un refroidissement rapide à l'air.

Après ce refroidissement, ce creuset est sectionné de telle manière que la galette métallique soit recueillie intacte et dépourvue de sel. Des bandes y sont alors découpées, et un certain nombre d'échantillons en sont extraits en vue de l'analyse du calcium par absorption atomique, après attaque à l'acide nitrique.

3. Le problème de l'anode

La seule difficulté réelle qui nous est apparue au cours de la mise au point des conditions opératoires était liée au système anodique.

Avec le type d'anode représenté sur la Fig. 3, à savoir un fond plan sans qu'une surface verticale latérale soit importante, rapidement, à intensité constante, la tension aux bornes de la cellule montait jusqu'à atteindre une valeur inadmissible, par suite de l'accumulation d'une nappe de chlore

adhérente et qui ne s'échappait pas en secouant l'anode; les conditions initiales de se rétablissaient de temps en temps, mais seulement pour très peu de temps; et les électrolyses devenaient impossibles. Si l'on veut parler d'effet d'anode, il faut simplement dire dans ce cas qu'il ne s'agit que d'une résistance ohmique due à l'isolement de l'anode par la nappe de gaz.

Par contre des électrolyses stables de très longues durées, sans aucun blocage par le chlore dégagé, peuvent être réalisées si la configuration de l'anode est telle qu'aucune paroi horizontale ne fait obstacle à l'échappement du gaz et a fortiori si la densité de courant anodique est plus petite que la densité de courant cathodique. Le schéma d'anode que nous avons retenu est donné par le Fig. 4 (anode 'en peigne'). Il est clair que la profondeur d'immersion des dents du peigne doit être telle que le niveau du bain n'atteigne pas la masse de graphite supérieure, comme le schématise la ligne en trait point, afin que l'échappement du chlore soit entièrement libre (et dans le cas de notre montage, la gaine de protection du thermocouple peut alors plonger directement dans le bain, en passant entre le bloc de graphite et la paroi du

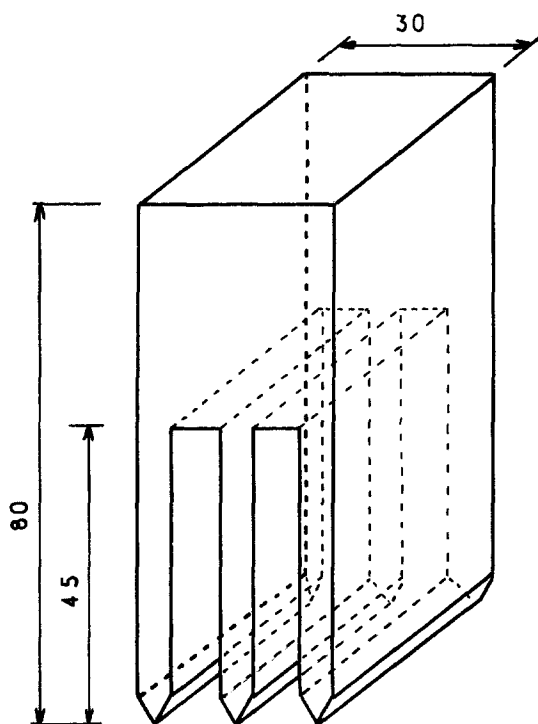


Fig. 4. L'anode en peigne (graphite).

tube de mullite; l'anode n'est mise en place dans le creuset qu'une fois le bain fondu, et l'électrolyse est commencée une fois le nouvel équilibre de température réalisé).

Les difficultés que nous avons rencontrées au cours du présent travail, à propos des anodes, nous ont incités à une étude systématique du dégagement de chlore, dans différents milieux et diverses configurations d'anode. L'essentiel des résultats, corroborant la conclusion précédente, ont déjà été présentés [4]. Un exposé complet est en cours de publication.

4. Les caractéristiques électriques et électrochimiques de la cellule

4.1. Mesure de la tension de décomposition réelle de CaCl_2 dans les conditions de l'électrolyse

Plusieurs enregistrements tels que celui de la Fig. 6 ont été faits dans les mêmes conditions, et ils ont tous donné la même résultat. Ce sont

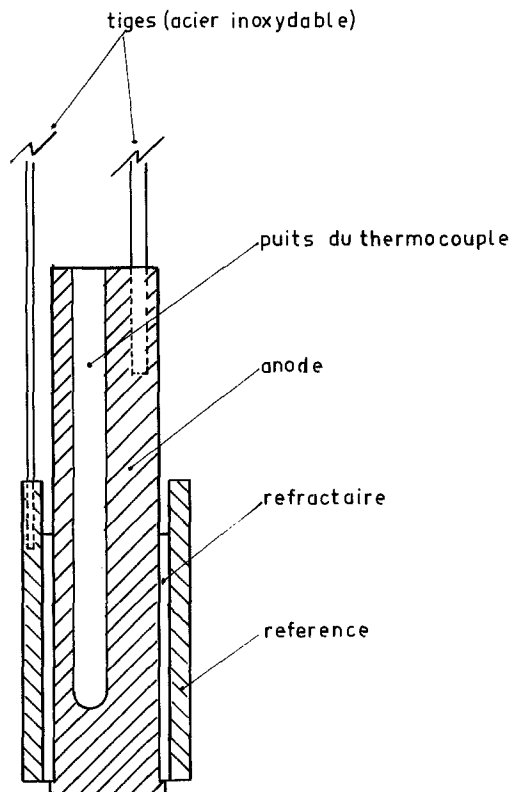


Fig. 5. L'anode plane entourée par l'électrode de référence (les parties hachurées sont en graphite).

des enregistrements X - Y de l'intensité en fonction de la tension aux bornes de la cellule, le bain une fois fondu mais sans qu'un courant d'électrolyse n'ait circulé au préalable. La vitesse de variation de la tension est de 1 V cm^{-1} , et les cycles sont répétés plusieurs fois.

Au départ, le courant devient important dès une tension très basse, il passe par un pic avant de se remettre à croître. A la descente, il s'annule à une valeur de tension déjà beaucoup plus grande qu'au départ de la montée. A la répétition du cycle, le pic s'avère très affaibli, etc., et au bout de quatre ou cinq cycles, on obtient des courbes tout à fait normales et reproductibles. Cela met en évidence un courant non faradique important pendant le premier cycle, qui s'affaiblit pendant les suivants et qui s'estompe finalement. Il rend compte de la présence d'humidité dans le bain, mais en très faible quantité (le chlorure que nous avons utilisé était maintenu au four avant son utilisation). Par contre, cette électrolyse préalable est indispensable pour une étude correcte des données électriques et électrochimiques. Elle se fait d'elle-même par l'enregistrement des courbes X - Y successives.

La tension de décomposition au début de l'électrolyse (entendant par là que l'électrolyse de l'eau apparaît comme terminée) se situe à 2.7 V d'une manière très reproductible, alors que la tension théorique est de 3.37 V . Cela correspond au fait qu'au départ la concentration de Ca dans Pb est pratiquement nulle. Le calcul donne 10^{-8} pour l'ordre de grandeur de l'activité.

Et il a été vérifié, par les mêmes enregistrements, mais après passage d'une quantité de courant importante, de façon que le plomb soit au départ déjà concentré en calcium, que l'on se rapproche de la valeur de 3.37 V (on atteint 3 V).

4.2. Confirmation d'un facile blocage du courant par l'anode

On voit sur la Fig. 6 que pendant les enregistrements le maximum du courant a été limité à 5 A . Car si nous tentions d'atteindre un maximum plus élevé, le courant se mettrait à chuter d'un seul coup alors que la tension s'élevait encore. A la descente de tension, le courant restait faible jusqu'à dépolarisation complète de la cellule. Mais il se rétablissait à ses valeurs normales à la montée

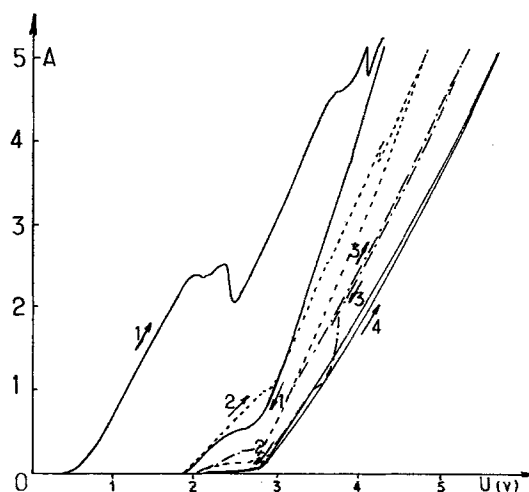


Fig. 6. Enregistrements courant-tension (au tout début de l'électrolyse). La vitesse de balayage en tension est de 1 V min^{-1} . Les courbes 1 à 4 représentent des enregistrements successifs, fait dans les mêmes conditions expérimentales, et montrant l'électrolyse préalable de l'eau (humidité du bain) qui est achevée dès que la tension de décomposition est voisine de 1 V .

suivante de tension, jusqu'à un nouveau blocage, à la même valeur d'intensité que pour le cycle précédent.

L'étude de ce blocage a été précisée en utilisant une électrode de travail identique à celle de la Fig. 3, mais entourée d'une électrode de référence cylindrique en graphite, l'isolation étant réalisée à l'aide d'un tube réfractaire (Fig. 5), et l'enregistrement de la tension, soit ΔV , entre l'anode de travail et la référence, étant effectué en même temps que celui de la tension aux bornes (Fig. 7). Il apparaît bien alors qu'à la montée ΔV croît, mais qu'il continue à croître lorsque l'intensité diminue, le blocage de l'anode par une nappe de chlore une fois déclenché. En conclusion, avec une anode dont la surface de travail est horizontale, il apparaît que la densité de courant anodique ne peut en aucun cas dépasser 1 A cm^{-2} . Et il nous est apparu que même sous une densité de courant inférieure, il est impossible de réaliser une électrolyse de longue durée à intensité constante avec ce type d'anode sans que le blocage apparaisse tôt ou tard.

Il est impossible d'utiliser une anode dont la surface de travail est horizontale. Par contre il ne se produit jamais de difficulté avec le type d'anode de la Fig. 5, où la surface de travail est verticale, et qui, en raison de l'importance que peut prendre

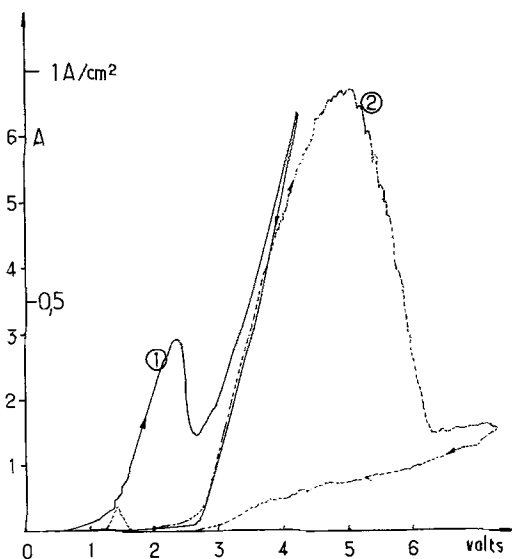


Fig. 7. Variations du courant en fonction de la tension entre l'anode et l'électrode de référence. La courbe 1 correspond à la préélectrolyse de l'eau, et la courbe 2 montre le blocage de l'anode à partir d'une densité de courant voisine de 1 A cm^{-2} . L'intensité chute alors que la tension continue à croître.

cette surface, permet à l'électrolyse de s'effectuer sous des densités de courant anodiques beaucoup plus faibles que la densité de courant cathodique, et par conséquent avec de très faibles surtensions.

4.3. Étude de la surtension anodique en fonction de la densité de courant. Conductivité spécifique de l'électrolyte

L'étude de la surtension anodique en fonction de la densité de courant a pu être faite néanmoins avec l'anode plane, dont la surface était bien mesurée, en réalisant les électrolyses à différentes intensités constantes (lorsque les électrolyses sont de courtes durées, on peut atteindre 1.8 A cm^2 sans que le blocage apparaisse), et mesurant, pour chaque valeur d'intensité, la tension aux bornes de la cellule en fonction de la distance interpolaire. On obtient ainsi des droites parallèles dont l'extrapolation à l'origine, après soustraction de la tension de décomposition, donne la valeur de surtension cherchée. Le résultat est donné par la Fig. 8.

Une mesure de première approximation de la conductivité spécifique de l'électrolyte a été faite avec une anode plane et horizontale, de diamètre seulement peu inférieur à celui du tube de mullite,

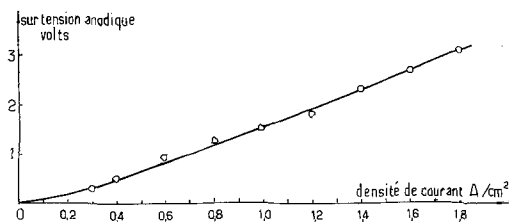


Fig. 8. Variations de la surtension anodique en fonction de la densité de courant.

la densité de courant anodique n'étant que de 0.2 A cm^{-2} , et en mesurant la tension aux bornes en fonction de la distance interpolaire (la surtension anodique à déduire, et la tension de décomposition à déduire, l'électrolyse préalable une fois faite, étant connues). Pour le mélange $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ à 700°C , la conductivité spécifique apparaît être voisine de $1 \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, sinon un peu inférieure. Pour CaCl_2 pur à 800°C , elle apparaît être voisine de $1.9 \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, valeur assez proche de celle donnée par Janz [5], à savoir $2.2 \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Il ressort donc que la conductivité spécifique du mélange $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ à 10% de CaF_2 , à 700°C , est environ la moitié de celle de CaF_2 pur à 800°C .

Quant à la densité du mélange $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ fondu, nous avons mesuré 1.87 g cm^{-3} à 700°C , et 1.92 pour CaCl_2 pur.

4.4. Les termes de la tension aux bornes de la cellule. Limitation de la densité de courant cathodique

Si la densité de courant cathodique est nécessairement limitée pour obtenir un bon rendement de courant, elle l'est aussi pour des raisons d'ordre énergétique. V étant la tension aux bornes de la cuve, E_0 la tension de décomposition, η la somme des surtensions anodique et cathodique, R la résistance du bain et I l'intensité, on a :

$$V = E_0 + \eta + RI.$$

La valeur de E_0 est 2.7 V au début de l'électrolyse sur cathode de plomb pur, 3.3 V pour une activité de calcium égale à 1 à 700°C . On peut raisonnablement retenir la valeur intermédiaire de 3 V . La surtension est donnée en fonction de la densité de courant par la Fig. 8. La chute ohmique RI est donnée par l'expression :

$$RI = \frac{1}{\chi} ld$$

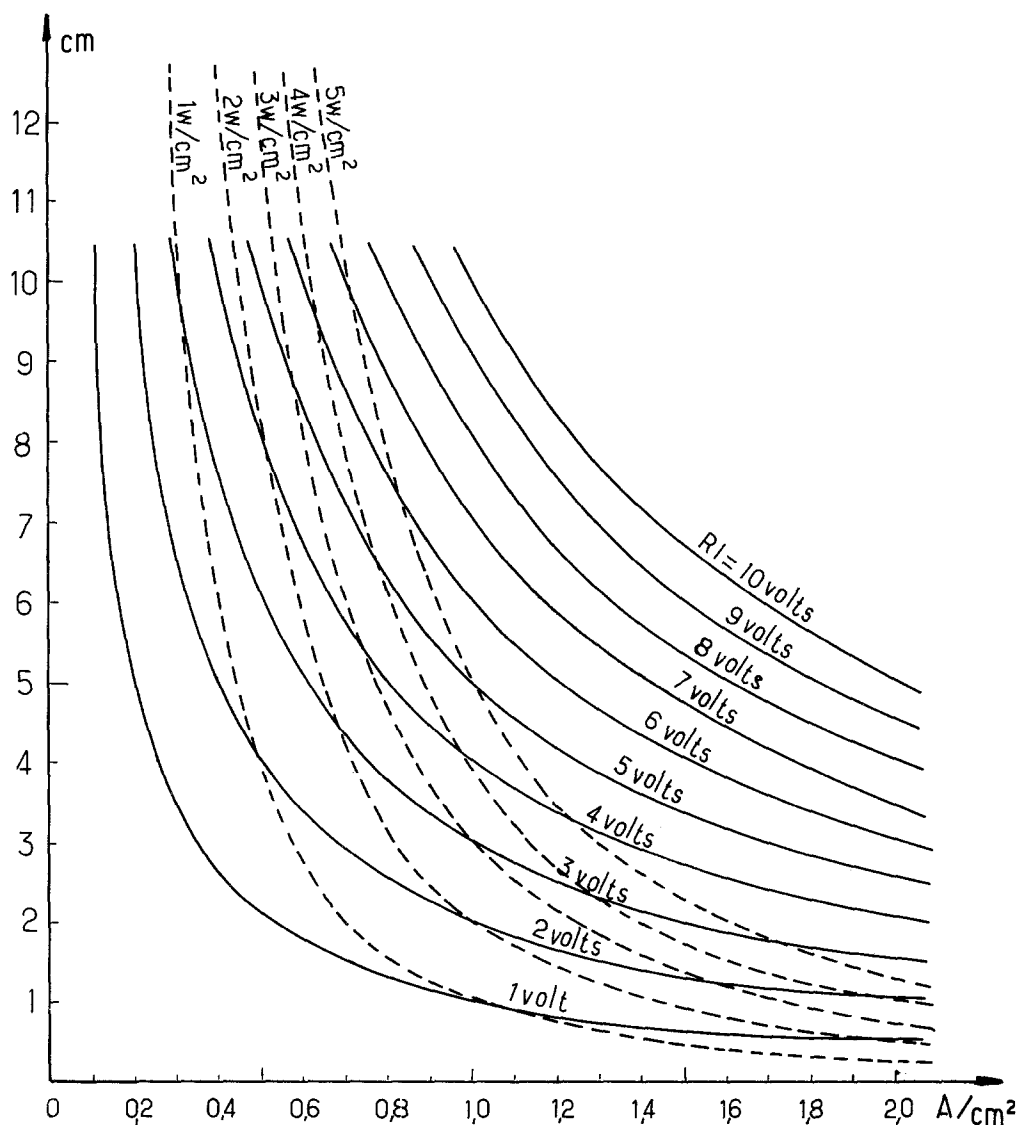


Fig. 9. Réseau de courbes d'iso-chutes ohmiques.

l étant la distance interpolaire et d la densité de courant. Nous retiendrons pour χ (mélange CaCl_2 - CaF_2 à 700°C), la valeur approximative $1 \omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Sur la Fig. 9 est représenté le réseau de courbes d'iso-chutes ohmiques que l'on peut ainsi calculer dans un domaine de densité de courant et de distance interpolaire admis comme possible *a priori*. La chute ohmique a été déterminée à partir d'une évaluation de la conductivité spécifique de l'électrolyte faite en première approximation avec la cellule d'électrolyse et non une cellule de conductivité. Dans ces conditions, nous

avons estimé que les chutes ohmiques du réseau de courbes représenté Fig. 9 étaient connues à mieux que 20% près.

Pour délimiter le domaine de densité de courant cathodique dans lequel on doit se placer pour qu'une cuve (industrielle) puisse fonctionner d'une manière autonome (c'est-à-dire sans chauffage extérieur), on peut prendre comme point de comparaison la cuve à aluminium. Une cuve de 100 000 A par exemple fonctionne sous une tension aux bornes de 4.5 V au maximum, la tension de décomposition (surtensions comprises) étant voisine de 1.5 V, la chute ohmique (élec-

trodes, conducteurs compris) voisine de 3 V. La densité du courant étant de 0.8 A cm^{-2} (valeur maximale), la puissance Joule dépensée pour le maintien de l'équilibre thermique de la cuve apparaît être de 2.5 W par cm^2 de surface cathodique (au maximum), et ce semble être bien sûr la valeur maximale qui sera nécessaire pour le maintien en équilibre thermique d'une cuve à fabrication d'alliage plomb-calcium à électrolyte $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$.

Adoptant alors $1 \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ comme valeur de χ , on peut calculer la réseau de courbes d'isopuissance Joule en double fonction de la densité de courant et de la distance interpolaire (second réseau de la Fig. 9). Et supposons que 2 cm soit la distance interpolaire minimale que l'on puisse admettre, que la puissance Joule nécessaire soit de 2 W par cm^2 d'électrode, la densité de courant cathodique se trouve alors limitée à 1 A cm^{-2} . Son augmentation (bien qu'apparemment avantageuse sur le plan de la vitesse d'électrolyse) accroîtrait rapidement la puissance Joule dépensée, et outre le coût, il y aurait rapidement surchauffe de la cuve (la même considération valant d'ailleurs pour la distance interpolaire à moins de diminuer en même temps la densité de courant). On peut dire d'ores et déjà que le prix de l'énergie prévalant, une densité de courant cathodique de 1 A cm^{-2} est bien la limite supérieure que l'on puisse envisager. Supposons enfin que pour une question de rendement de courant on soit amené à baisser la densité de courant en-dessous de 1 A cm^{-2} : on élèvera alors la distance interpolaire, ce qui ne peut être d'ailleurs qu'avantageux.

Imaginons finalement que le meilleur com-

promis soit une densité de courant de 0.65 A cm^{-2} , pour une distance interpolaire de 5 cm: la puissance Joule dépensée sera alors de 2 W cm^{-2} , la chute ohmique de 3 V. La tension totale aux bornes de la cellule sera voisine de 6 V.

5. Obtention d'alliages plomb-calcium

Les conditions que nous avons finalement retenues (cellule de la Fig. 3 avec anode en peigne) sont les suivantes: l'électrolyte est le mélange $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ à 710° C , la densité de courant cathodique est de 0.65 A cm^{-2} . Il apparaît dans ces conditions que le liquidus du diagramme Pb-Ca (soit 11% de Ca à 710° C) peut être facilement atteint avec un excellent rendement. Ce n'est qu'à partir de ce point, si l'on tente de poursuivre l'électrolyse, qu'il se produit des pertes de calcium incontrôlables: combustion à la surface du bain, visible et audible, cette combustion continuant pendant le refroidissement du creuset sorti du four juste après l'interruption du courant, mais s'arrêtant rapidement dès que le creuset est moins chaud (ce phénomène ne se produit pas tant qu'on ne tente pas d'obtenir plus de 11% poids de Ca).

Les électrolyses étant conduites intentionnellement, et la tension aux bornes de la cellule étant enregistrée en fonction du temps, il apparaît que les enregistrements sont tous comparables. Au départ, cette tension, voisine de 7 V, diminue quelque peu pour passer par un minimum vers 6 V, ce qui s'explique par l'électrolyse de l'eau résiduelle. Puis elle remonte très régulièrement et lentement, au fur et à mesure que la teneur du bain en CaCl_2 diminue, et elle se stabilise jusqu'à

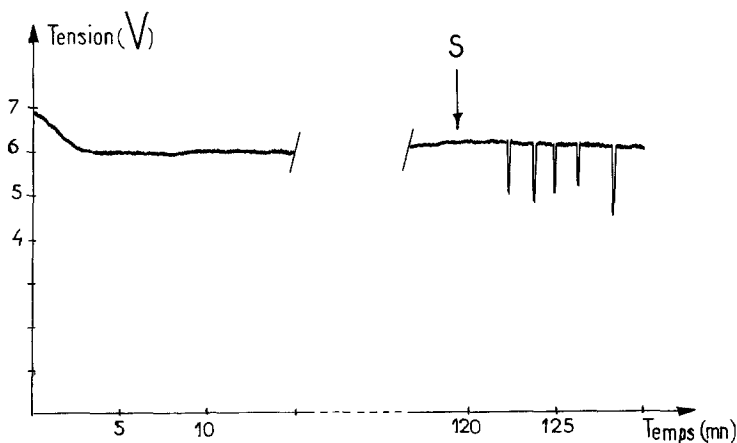


Fig. 10. Exemple d'enregistrement de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps, l'intensité étant maintenue constante et égale à 12.25 A . Le point S est représentatif de la limite de saturation à l'état liquide de l'alliage en supposant un rendement de courant égal à l'unité.

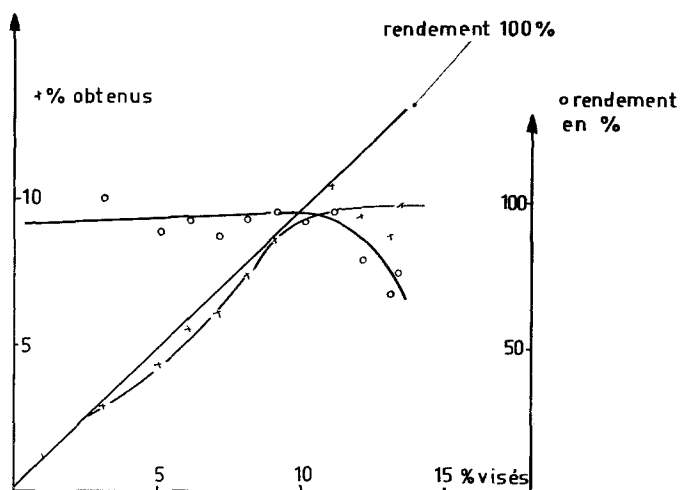


Fig. 11. Les rendements de courant des électrolyses en abscisses: teneurs en Ca visées (% pds dans l'alliage) en ordonnées: teneurs réellement obtenues.

ce que la quantité de courant dépensée soit telle que la concentration de Ca dans Pb atteigne le point de liquidus du diagramme. Il se produit alors un pic de tension, dans le sens des valeurs négatives, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution de la résistance de la cuve qui devient alors très irrégulière, et à partir de ce moment on voit et entend la combustion spontanée du calcium à la surface du bain: un exemple d'enregistrement est donné par la Fig. 10.

Onze électrolyses ont ainsi été faites. Les résultats sont donnés par la Fig. 11. En abscisses figurent les teneurs en calcium visées (calculées d'après les quantités de courant dépensées), en ordonnées les teneurs réellement obtenues (après échantillonnage de la galette d'alliage recueillie et analyse par absorption atomique). Sur la Fig. 11 est aussi tracée la courbe de rendement de courant obtenue. On voit qu'il ne diminue considérablement qu'une fois atteint le point de liquidus du diagramme Pb-Ca (et à partir de ce point d'ailleurs, le % poids obtenu plafonne).

Un dernier point le confirme. L'alliage recueilli est toujours homogène lorsque la quantité de courant dépensée est telle qu'on ne dépasse pas le point de liquidus. Au-delà, l'alliage contient deux phases distinctes: une galette homogène, au fond

du creuset, provenant manifestement de la solidification d'une phase liquide au moment de l'arrêt de l'électrolyse, mais surmontée d'une phase qui était déjà solide à ce moment, et dont la surface apparaît d'ailleurs comme ondulée.

Acknowledgements

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

Bibliographie

- [1] A. F. Alabyshev, *GIP Kh* 108 (1940) 116.
- [2] A. G. Moratchevskii, A. C. Avaliani et B. Y. Mindiw, 'Cathodes Liquides', Mecniereba, Tbilisi, USSR (1978).
- [3] J. P. Millet, H. Pham, G. Pourcelly et M. Rolin, 'Communication au 30th Meeting of the International Society of Electrochemistry', Trondheim, Norvege (1979).
- [4] J. P. Millet, H. Pham, G. Pourcelly et M. Rolin, 'Communication au 31st Meeting of the International Society of Electrochemistry', Venise, Italie (1980).
- [5] G. J. Janz, 'Molten Salts Handbook', Academic Press, London (1967).