THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention: SCIENCES

P۱R

JEAN HÉRENGUEL

INGÉNIEUR ES ARTS ET METIERS ET DE l'INSTITUT DE CHIM E APPLIQULE DE I II I E LICFNCIÉ ÈS SCIFNCES

1 " THÈSE

SUBLIMATION ET DISTILLATION DU MAGNÉSIUM ET DU CALCIUM

2º THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACUITÉ

Soutenues le 7 juin 1936 devant la Commission d'Examen

SUBLIMATION ET DISTILLATION DU MAGNÉSIUM ET DU CALCIUM

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Mention: SCIENCES

PAR

JEAN HÉRENGUEL

INGÉNITUR DES ARTS EL MEHERS EL DE L'INSTITUT DE CEMIL APPEIQUE DE LITTE.

LICENÇIE ES SCIENCES

1" THÈSE

SUBLIMATION ET DISTILLATION DU MAGNESIUM ET DU CALCIUM

2 THÈSE

Propositions données par la Faculte

Soutenues le 26 fuir 1936 devant la Commission d'Examen

Jury MM. G. CHAUDRON Président
M. LAMBREY
H. LEFEBVRE
A. PORTEVIN

Président
Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

MM.

Doyen: MAIGE, botanique générale et appliquée.

Assesseur: Malaquin, zoologie générale et appliquée.

Professeurs honoraires: Hallez, Chatelet, Barrois, Bruhat, Fosse, Pascal, Pauthenier, Paillot, Béghin, Chazy, Pariselle, Fleury.

Maitre de Conférences honoraire : QUINET.

	Swyngedauw	Physique et électricité industrielles.
	GAMBIER	Calcul différentiel et intégral.
	Bertrand	Paléobotanique.
	LERICHE	Géologie générale et géographie physique.
	DEHORNE	Géologie et minéralogie.
	Pruvost	Géologie et minéralogie.
	Jouniaux	Chimie analytique et agricole.
Professeurs	Chaudron	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agri- culture.
2.70/00000000000000000000000000000000000	N	Physique générale.
	Kampé de Fériet	Mécanique des fluides.
	CHAPELON	Mécanique rationnelle et calcul des probabilités.
	GALLISSOT,	Mathématiques appliquées et Astronomie.
	Cau	Physique expérimentale.
	LAMBREY	Radiotélégraphie.
	Prévost	Chimie générale.
Professeurs	Dollé Duparque	Hydrogéologie.
Professeurs sans chaire	DUPARQUE	Pétrographie des roches combustibles.
	/ Ма z ет	Mécanique.
	Lefebyre	Chimie de la houille.
16 4t 1 . C'	Decarrière	Chimie générale.
Maîtres de conférences	François	Chimie générale.
et	Hocquette	Botanique agricole.
Chargés de cours	Rouelle	Mécanique physique et électricité indus- trielle.
	DUTERTRE	Géologie générale et géographie physique.
	MARTINOT-LAGARDE.	Mécanique des fluides.

Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences : Donnart.

Secrétaire honoraire : Lebrun.

TABLE DES MATIÈRES

									PAGE
Introduction									1
Bibliographie	• •		••	••	••	••	••	••	2
Chapitre Premier	i								
Généralités sur la sublimation et la distillation			••						3
Considérations théoriques									3
Les positions relatives des courbes d'équilibre									3
Influence des impuretés sur la tension de vapo									5
Les courbes de tension de vapeur du magnési									6
Bibliographie									9
Chapitre II									
Mise au point des appareils et des méthodes de sub	lim	atio	on.		. •	••			10
La mise au point des appareils									10
Sublimation dans un four à vide chauffé par u									10
Essai dans une cornue en fer			•••				•••	••	11
L'appareil définitif				••		••		• .	11
Le magnésium condensé à basse température									12
Description de l'appareil définitif								•••	12
L'étanchéité des appareils et le vide poussé in							٠.		13
Différents types de joints									13
Les conduites et accessoires				٠.			. •	٠.	14
L'appareil industriel	٠.					٠.			14
Le chauffage			٠.			٠.			14
Marche d'une opération de sublimation	٠.		• .	٠.		٠.	٠.		15
Le chauffage de la charge et le début de la su	blir	nati	on					٠.	15
Le magnésium « dégradé » condensé sur une s	surf	ace	froi	de.				٠.	16
La filtration des vapeurs					• •	. •		٠.	17
L'aménagement définitif de l'appareil	• •								17
Bibliographie	٠.	••	••	• •	• •	. •	• •	• •	17
Chapitre III									
La fusion et la coulée du magnésium sous argon.			٠.	٠.	٠.	٠.			18
Généralités sur l'emploi de l'argon sous pressi	ion	réd	uite						18
La fusion du magnésium sous argon									19
Les appareils de fusion et de coulée du magne									20

Les	résultats obten	us										
L'a	ppareil industrie	el			. •						٠.	. •
Bib	liographie			••••	. •	••	• •			• •	. •	٠.
			Сна	PITRE]	ιV							
-	tion du métal k		•									• •
	tentatives de si										• •	• •
La	décantation et l	a filtratio	n du n	nétal li	quid	e	• •		••	• •	• •	• •
La	fusion et la filtr	ation à l'a	air		. •	• • •			• •	٠.		• .
Bib	liographie				••			• ••	••	٠.	• •	• •
			Сна	PITRE	v							
Les analys	es et propriétés	s du mag	nésiun	n subli	imé,	disti	llé o	u filtı	ré .			
<u> </u>	alyse du magnés	_										
	magnésiums su					-						
	magnésium subl				_							
	magnésium bisu											
	magnésium dist											
	résidus de subl											
	analyses et lo											
	ous argon										٠.	٠.
	analyses et les								_{[uide}	٠. :		٠.
	méthodes d'ana								٠.	٠.		
	analyses de gaz										. •	. •
Bib	liographie	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		• • • •	••	•• •	• •	• ••	. •	••	••	. •
Annexe I.	– La stabilité	des orga	noma	jnésie:	ns pi	répa	rés a	avec (du M	1g լ	pur	en
	présence d	l'un exces	s de de	érivé t	nalog	éné .	٠.	• • •	• •	••	••	••
Annexe II.	– Relation ent	tre les j	propri	étés 1	méca	niqu	es e	t la	str	uctu	ıre	du
	magnésiun	n pur	•. •	• ••	••	••			••	••	••	••
			Сна	PITRE	VI							
La purifica	tion du calcium	ı et du zi	ne par	• subli	mati	on						
La	purification du	calcium j	par sul	olimati	on							• .
La	fusion et la cou	lée du cal	lcium s	sous ar	gon					• .		• •
Les	analyses et les	propriété	s da c	alciun	ı pur	refo	ndu	sous :	argoi	n.,		
Les	propriétés phy	siques et	mécan	iques	du ca	ılciu	ո ոս	rifié				
Un	essai industriel	de raffin	age de	calciu	m pa	r su	blim	ation	٠.			
La	distillation du z	inc		• ••	••						٠.	٠.
Bib	liographie	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		• • • •	••							٠.
Conclusion	s générales . .				٠.							
										• .		

INTRODUCTION

On connaît les propriétés extrêmement intéressantes de certains métaux purs en particulier de l'aluminium 99,99; il était logique de rechercher un procédé permettant de préparer du magnésium aussi pur que possible.

Les procédés d'affinage aux sels connus au moment où nous avons commencé notre travail (1930-1931) donnaient des résultats extrêmement irréguliers. Ce métal conservait toutes ses impuretés métalliques et gazeuses. Il était surtout souillé par de nombreuses inclusions salines provenant du flux de protection. Nous avons donc abordé le problème de la purification du magnésium par une méthode tout à fait différente : la sublimation.

A vrai dire, le principe n'était pas nouveau; les expériences de laboratoire de Guntz (1) et les tentatives à l'échelle industrielle faites en Amérique par Bakken (2) avaient montré la possibilité d'effectuer cette purification.

Au cours d'essais préliminaires, nous avons constaté qu'il y avait de nombreuses difficultés pratiques, surtout si l'on veut arriver à un bon rendement en métal pur.

Si l'on veut pouvoir étudier les propriétés métallurgiques d'un métal, il faut aussi le préparer en quantité suffisamment importante pour permettre les opérations de fonderie, de pressage, de filage, de laminage, dans des conditions normales et correctes. Ceci nous a conduit à mettre au point un appareil où l'on peut traiter de 25 à 30 kg de magnésium à la fois.

Une opération de sublimation d'un métal aussi altérable que le magnésium doit être conduite avec une technique rigoureuse, sinon la purification devient illusoire. En particulier, comme nous le verrons plus loin, le dépôt de métal doit s'effectuer dans des conditions bien déterminées, si l'on veut obtenir un produit stable à l'air atmosphérique; c'est bien là la cause des échecs de nos précédesseurs.

Le magnésium sublimé présente l'aspect de grands cristaux fibreux, il faut le refondre pour étudier ses propriétés. Le procédé le plus élégant et le plus sûr pour conserver toute la pureté consiste à opérer la fusion dans une atmosphère d'argon.

Nous avons mis au point ces méthodes en traitant du magnésium industriel ne renfermant que quelques inclusions accidentelles de chlorures; il était important de tenter les mêmes opérations de purification sur du métal brut d'électrolyse. Il est évident, a priori, que l'on devait s'efforcer de réaliser une décantation préliminaire, le chlorure de magnésium s'accumulant dans la cuve de sublimation.

Les observations faites à propos de ces expériences nous ont conduit à un procédé de décantation très simple : une toile métallique descendant à

travers le bain de métal fondu joue le rôle de filtre et rassemble toutes les inclusions salines visqueuses au fond du creuset. Le métal, débarrassé du chlore, donne après sublimation un produit d'une extrême purcté dans lequel nous n'avons pu déceler aucune impureté. Les techniques et l'appareillage ont été appliqués à la purification du calcium et du zinc, sans difficultés spéciales. Les propriétés du magnésium pur se sont révélées fort intéressantes, celles du calcium pur également; le calcium sublimé et refondu sous argon possède une capacité de déformation très grande comme nous le verrons par la suite.

Enfin, les alliages d'aluminium et de magnésium extra-purs sont assez différents des alliages élaborés avec les métaux industriels (3).

Nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements et notre profonde reconnaissance à M. Chaudron, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée, professeur à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu diriger cette étude avec un soin constant et orienter nos recherches dans le domaine si intéressant des alliages légers.

Ces travaux ont pu être menés à bonne fin grâce à l'aide matérielle qui nous a été accordée par la Direction des Services Techniques de l'Aéronautique. Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à M. le Directeur Général Honoraire Caquot, membre de l'Institut, à M. l'Inspecteur Général Seguin et à M. l'Ingénieur en Chef Moutte.

Nous voulons enfin remercier tous nos collègues de laboratoires qui ont collaboré avec nous et nous ont largement fait profiter de leurs connaissances spéciales: MM. Herzog, actuellement Chef du laboratoire de recherches aux aciéries de Pompey; Moreau, assistant à l'Institut de Chimie appliquée de Lille; Herlemont et Delabre, Chefs du laboratoire d'analyses de l'Institut de Chimie; Duhamel, assistant à l'Institut de Chimie; Dandres, actuellement ingénieur à la Société d'Electrochimie; Lacombe, candidat au doctorat, et Girard, actuellement Chef de laboratoire aux Aciéries d'Imphy.

Notre étude a été divisée de la façon suivante :

- 1º Généralités sur la sublimation et la distillation;
- 2º Mise au point des appareils et des méthodes de sublimation et de distillation;
- 3º La fusion du magnésium sous argon;
- 4º La purification du métal brut d'électrolyse;
- 5º Les propriétés du magnésium sublimé, distillé ou filtré;
- 6º La purification du calcium et du zinc, la fusion du calcium sous argon.

Bibliographie.

- (1) Guntz. C. R., 133-872 (1901).
- (2) BAKKEN. Chem. and Met. Eng., 36-345 (1925).
- (3) Chaudron et Dandres. Contribution à l'étude des alliages fournis par la solution solide Al-Mg. C. R., 200-1 324 (1935).

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS sur la SUBLIMATION et la DISTILLATION

La méthode de purification par sublimation est souvent employée en chimie et l'on confond trop souvent la sublimation et la distillation. Il est pourtant des cas où le passage direct de l'état solide à l'état de vapeur est fort net.

Dans cette thèse, nous avons presque toujours été amené à effectuer des sublimations, mais comme nous le verrons dans les chapitres suivants, nous avons aussi étudié la distillation et discuté les avantages et les inconvénients de l'une et de l'autre méthode.

Considérations théoriques.

Soit un système à un seul constituant (un métal pur par exemple) formé par la coexistence de trois phases; en appliquant la règle des phases, on peut écrire :

$$V = C + 2 - \Phi = 0$$
 puisque $C = 1$ et $\Phi = 3$.

Dans un tel système, la température et la pression sont imposées.

Les coordonnées du point triple (température, pression), sont donc des constantes du métal considéré.

La température de fusion dépend de la pression, mais elle varie peu dans les limites de pressions envisagées, elle est représentée par une quasi droite, presque verticale; il en résulte que la température correspondant au point triple est sensiblement la température de fusion dans les conditions normales.

Pour la plupart des corps, la fusion étant accompagnée d'une dilatation faible, la température de fusion croît très lentement avec la pression.

Les positions relatives des courbes d'équilibre.

L'expérience montre que la pression d'équilibre est toujours plus grande pour un liquide en surfusion que pour le solide à la même température.

Donc, à une température donnée, la pression de vapeur au-dessus du liquide est plus forte qu'au-dessus du solide. Il est d'ailleurs facile de le démontrer.

Appelons l'état liquide 1, l'état vapeur 2, l'état solide 3.

L₁₂ la chaleur de transformation de 1 en 2.

L₃₂ la chaleur de transformation de 3 en 2.

L₃₁ la chaleur de transformation de 3 en 1.

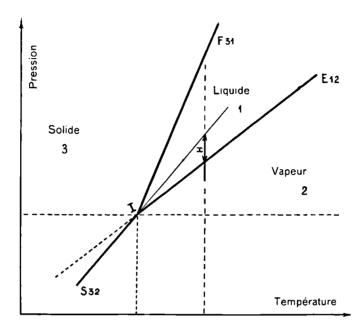


Fig. 1. — Les conditions de l'équilibre au point triple Positions respectives des courbes de fusion, d'ébullition et de sublimation

Toutes ces chaleurs sont positives, et au point triple, il est équivalent de faire passer le solide directement à l'état vapeur, ou de passer par l'état liquide intermédiaire.

On peut donc écrire:

$$L_{32} = L_{31} + L_{12}$$

Si U₁ est le volume spécifique à l'état liquide au triple point.

les équations de Clapeyron relatives aux systèmes solide-vapeur et liquidevapeur permettent d'écrire :

$$L_{12} = T (U_2 - U_1) \frac{dp_{12}}{dt}$$

$$L_{32} = T (U_2 - U_3) \frac{dp_{32}}{dt}$$

$$\frac{dp_{12}}{dt} \text{ et } \frac{dp_{32}}{dt}$$

sont respectivement les coefficients angulaires des tangentes aux courbes d'équilibre liquide-vapeur et solide-vapeur.

Ecrivons que:

$$L_{31} = L_{32} - L_{12}$$

. U₁ et U₃ sont négligeables auprès de U₂, donc :

$$L_{34} = TU_2 \left(\frac{dp_{32}}{dt} - \frac{dp_{12}}{dt} \right)$$

mais L₃₁ est positive, donc:

$$\frac{dp_{32}}{dt} > \frac{dp_{42}}{dt},$$

la courbe de distillation prolongée passe au-dessus de la courbe de sublimation.

Nous pouvons calculer approximativement de combien s'écartent les deux courbes, au voisinage du point triple.

En effet:

$$\frac{dp_{32}}{dt} - \frac{dp_{12}}{dt} = \frac{L_{32} - L_{13}}{T U_{2}} = \frac{L_{34}}{T U_{2}}.$$

Nous déduisons, si x est la différence de pression pour dt = 1:

$$x = \frac{K L_{34}}{T U_2}.$$

K = 3 135 pour les unités choisies :

L en calories-grammes;

U en cm³;

x en cm de mercure.

Pour le magnésium, la chaleur de fusion L₃₁ est égale à 72 cal., d'après les tables de Landolt; la température du point triple, 923° K, sa pression 1,5 mm Hg. La différence des pressions sera donc:

$$x = 52 \times 10^{-5}$$
 cm de mercure

La différence est donc appréciable, par exemple pour 100° cela conduit à une différence des pressions de l'ordre du demi-millimètre de mercure. On ne peut donc pas confondre les deux courbes.

Influence des impuretés sur la tension de vapeur.

Dans ce que nous avons dit précédemment, nous avons envisagé le cas des métaux purs. Les impuretés en solution solide peuvent abaisser les tensions de vapeur. Les essais de Beckmann et Liesche (1) ont permis d'établir que les tensions de vapeur des amalgames suivent les lois de Raoult. Plus récemment,

Leitgebel (2) a étendu cette notion aux alliages métalliques fondus. Il a étudié spécialement les systèmes Mg-Al, Zn-Mg, Zn-Al. En particulier, il a indiqué pour les systèmes précédents la variation des points d'ébullition. Toutes ces données ne permettent pas de traiter, a priori, les possibilités d'extraction du magnésium des différents alliages, il sera nécessaire de faire des essais expérimentaux. Les résidus de sublimation du magnésium ont très souvent des compositions très complexes, comme nous le verrons plus loin.

Les courbes de tension de vapeur du magnésium, du calcium et du zinc.

Magnésium. — Beaucoup d'auteurs ont étudié la courbe des pressions de vapeur du magnésium en fonction de la température. Le point d'ébullition à la pression atmosphérique varie peu suivant les auteurs. Il est souvent obtenu par extrapolation à partir d'expériences faites sous pression réduite. Coleman et Egerton (3), Hartmann et Schneider (4), obtiennent des valeurs concordantes. La formule de Baur et Brünner (5) conduit à des résultats analogues. Enfin, Leitgebel (2), pour une expérience conduite à la pression atmosphérique, indique 1097° C pour la température d'ébullition du magnésium.

Nous avons déterminé directement la pression du point triple : à une pression inférieure à 1,5 mm Hg, le métal se sublimait ; à une pression supérieure, il passait par la fusion.

Le tableau ci-dessous résume quelques valeurs correspondantes des pressions de vapeur et des températures, pour les différents auteurs cités.

			t∘ C		
p (mm Hg)	COLEMAN et EGERTON	HARTMANN et Schneider	Baur et Brünner	LEITGEBEL	Herenguel
760 1,5	1 045	1 107	1 088	1 097	650
1	603	613	612		

Calcium. — Les valeurs des tensions de vapeur varient beaucoup avec les auteurs, les travaux les plus récents sont ceux de Hartmann et Schneider (4), et de Ruff et Hartmann (6). Rudberg (7) indique la formule :

$$\log p = 8,15 - \frac{9670}{T},$$

tandis que Pilling (8) donne des valeurs plus fortes:

$$\log p = 9.73 - \frac{10170}{T}.$$

Ces données sont réunies dans le tableau ci-dessous :

p (mm Hg)		t∘ C	
<i>p</i> (mm 11g)	Ruff et Hartmann	Rudberg	
1	8150	7720	9110

Zinc. — Les valeurs de Rodebush et Dixon (9) concordent avec les résultats trouvés par Baur et Brünner (5) et la formule est :

$$\log p = 7,903 - \frac{5930}{T}.$$

Des expériences concordantes sont cîtées par Coleman et Egerton (3).

p (mm Hg)	to	С
<i>p</i> (mm 11g)	Coleman et Egerton	Baur et Brünner
1	4860	4930

Dans les figures 2 et 3, nous avons tracé les courbes représentant les variations de la tension maximum de vapeur (de 0,01 à 1 mm Hg), en fonction de la température, pour les métaux suivants : Na, Zn, Mg, Ca, Al, Cu, Be. Les formules employées sont :

pour Na (10):
$$\log p = -\frac{5400}{T} + 7,551$$

pour Zn (5):
$$\log p = -\frac{5930}{T} + 7,903$$

pour Mg (5):
$$\log p = -\frac{7115}{T} + 8,037$$

pour Ca (8):
$$\log p = -\frac{10\,170}{T} + 9,73$$

pour Al (5):
$$\log p = -\frac{16540}{T} + 9,384$$

pour Cu (5):
$$\log p = -\frac{13470}{T} + 8,042$$

pour Be (5):
$$\log p = -\frac{11710}{T} + 6,494.$$

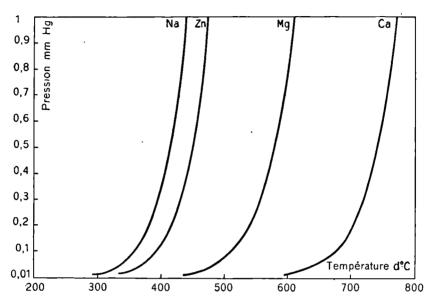


Fig. 2. — Comparaison des tensions de vapeur de différents métaux très volatils

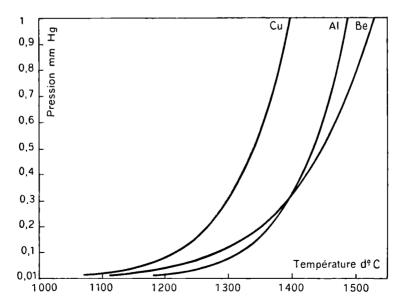


Fig. 3. — Comparaison des tensions de vapeur de différents métaux peu volatils

Bibliographie.

- (1) Beckmann et Liesche. Z. an. chem., 89-171 (1914).
- (2) Leitgebel. Z. an. chem., 202-305 (1931).
- (3) COLEMAN et EGERTON. Phil. Trans. Roy. Soc., A-234-177 (1935).
- (4) HARTMANN et Schneider. Z. an. chem., 180-275 (1929).
- (5) BAUR et BRÜNNER. Helvetica chimica Acta, vol. XVII, fasc. V-958 (1934).
- (6) Ruff et Hartmann. Z. an. chem., 133-29 (1924).
- (7) RUDBERG. Phys. Rev., vol. 46-763 (1934).
- (8) PILLING. Phys. Ber., 286 (1922).
- (9) RODEBUSH et DIXON. J. Am. Chem. Soc., 47-1306 (1925).
- (10) Rodebush et Walters. J. Am. Chem. Soc., 52-2654 (1930).

CHAPITRE II

MISE au POINT des APPAREILS et des MÉTHODES de SUBLIMATION

Nous diviserons ce chapitre en deux parties:

- La mise au point des appareils que nous avons construits et la technique du vide élevé dans des récipients de grande capacité.
- La marche d'une opération de sublimation.

LA MISE AU POINT DES APPAREILS

Les expériences préliminaires. — Ces essais nous ont servi à définir les conditions que devait remplir le matériel et comment on devait régler la marche des opérations.

Nous les exposerons sommairement, pour montrer les enseignements que nous avons pu en tirer.

Appareils en verre ou en silice. — Le magnésium était contenu dans une nacelle en fer, disposée dans un tube de verre pyrex ou de silice, chauffé extérieurement par une rampe à gaz. Un raccord mastiqué rattachait le tube à la pompe à vide.

Nous avons constaté l'altération du magnésium par attaque de l'enveloppe, et notamment la formation de siliciures bleus, décomposés par l'eau acidulée avec inflammation spontanée d'hydrogène silicié. L'attaque fut évitée en revêtant la partie interne du tube d'une tôle de fer. Le rendement en métal pur (ou blanc tout au moins), était très faible.

Sublimation dans un four à vide chauffé par une résistance de carbone.

Dans un four à vide Chaudron-Garvin (1), à hauteur de l'hélice chauffante en carbone, était placé un creuset en magnésie pure frittée A (fig. 4). Ce creuset renfermait 200 grammes environ de métal; il était surmonté d'un autre creuset analogue B, lui-même recouvert d'un troisième creuset C. Un regard du four permettait de suivre l'opération.

Sous une pression de l'ordre de 0,1 mm de mercure, nous avions constaté une sublimation rapide du métal. Le métal condensé était souillé d'inclusions

noires. Sous une pression de 2 mm environ, la charge fondait et le métal distillait.

Essais dans une cornue en fer.

Les essais précédents portaient sur des quantités faibles et donnaient un métal très impur. Nous voulions améliorer le vide et éviter la présence de graphite à l'intérieur du four.

Nous avons imaginé une sorte de cornue, dont nous donnons le schéma sur la figure 5. Un tube en acier doux coudé à angle droit est chauffé sur une

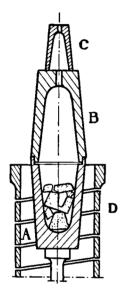


Fig. 4. — Une expérience préliminaire, sublimation dans un creuset en magnésie pure; chaussage dans le vide dans un four électrique Chaudron-Garvin.

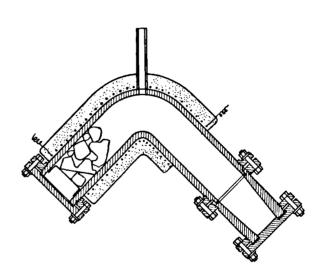


Fig. 5. — Une expérience préliminaire dans une sorte de cornue en fer permettant de se rendre compte de la vitesse du phénomène de distillation en fonction de la température.

Étanchéité imparfaite.

branche, l'autre restant froide et servant de condenseur. L'impossibilité où l'on est de refroidir les joints rend l'appareil inutilisable. Dans les meilleures conditions, le vide est de l'ordre du mm, le métal se charge d'oxydes et de nitrures.

Il était également évident que les pertes calorifiques étaient trop importantes et qu'il fallait rapprocher la zone de dépôt de la zone d'évaporation.

L'appareil définitif.

Tous les essais précédents nous ont montré un certain nombre de conditions indispensables pour obtenir une purification du magnésium par distillation ou par sublimation (2 et 3). Ce sont les suivantes :

- 1º Etanchéité absolue des appareils.
- 2º Réalisation d'un vide poussé;

Les essais que nous allons décrire nous ont indiqué deux autres conditions aussi nécessaires :

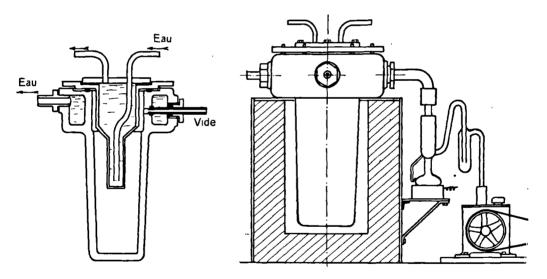
- 3º Nécessité de régler la température de condensation.
- 4º Filtration des vapeurs métalliques, qui ont tendance à entraîner des particules solides.

Le magnésium condensé à basse température.

La condensation brutale du magnésium sur une surface froide donne un dépôt micro-cristallin sous un état physique tel qu'il est fortement altérable à froid par l'air atmosphérique. Dans le cas extrême, le métal déposé peut même devenir pyrophorique. Cet écueil grave au procédé d'obtention de métal sublimé a été évité en réglant la température de la surface de condensation.

Description de l'appareil définitif.

Le corps de l'appareil, en acier moulé, reçoit le métal à purifier (fig. 6). Un cylindre creux, refroidi, est placé dans l'axe de la chaudière et sert de



·Fig. 6. — Appareil de sublimation (petit modèle)

Fig. 7 — Montage de l'expérience de sublimation

condenseur. La partie supérieure de l'appareil, portant le joint, est refroidie par une circulation d'eau. Les conduites de vide s'ajustent dans la partie refroidie de l'appareil.

L'appareil comporte des accessoires :

Le four de chauffage, électrique ou à gaz;

Les pompes à vide, une pompe primaire amorce une pompe à condensation de mercure.

Cet ensemble assure dans l'appareil une pression inférieure à 1/100 de mm de mercure.

Les appareils de mesure de pression : le manomètre à mercure, le tube éclateur de Plücker et la jauge de Mac Leod.

Tout cet ensemble est représenté sur la figure 7.

L'étanchéité des appareils et le vide poussé industriel.

Une cuve en acier moulé d'épaisseur suffisante peut tenir le vide et rester, si elle a été dégazée à chaud, à la pression de 1/100 de mm pendant quelques jours, sans intervention de pompes.

Toutes les pièces moulées sont essayées hydrauliquement, à 25 kg/cm² de pression par exemple. L'essai se fait la pièce étant pleine d'eau, puis pleine d'air. Les perforations éventuelles sont ainsi dévoilées, et obturées par soudure profonde au chalumeau.

Après usinage, l'essai d'étanchéité est répété, des perforations partielles ayant pu se produire.

Différents types de joints.

Nous avons adopté trois types de joints, qui nous ont assuré une étanchéité rigoureuse dans les conditions que nous indiquerons en détail.

- a) Joints tournants. Ces joints permettent la rotation d'une pièce sur une autre, le vide régnant dans l'ensemble des deux pièces. Les rodages coniques en verre, métal ou matière plastique (résines synthétiques) graissés donnent toute satisfaction. La graisse doit être suffisamment consistante et sans tension de vapeur appréciable à la température d'emploi. Des rainures circulaires la retiennent sur les surfaces en contact.
- b) Joints de fermeture ou appliqués. Ils permettent l'ouverture d'un appareil, après remplissage de l'ensemble par l'air atmosphérique. Entre les deux pièces à assembler est interposée une rondelle en caoutchouc très souple, encastrée complètement dans un logement. L'écrasement de la rondelle par un tenon pénétrant dans l'encastrement est ainsi guidé. Le caoutchouc est graissé avec de la graisse spéciale, ou plus simplement avec un peu d'huile de ricin. Les surfaces de joint sont nettoyées périodiquement, puis graissées.

Les joints sont serrés modérément et régulièrement, les surfaces en contact ne doivent pas tourner en s'appliquant l'une sur l'autre. Les grands joints, qui supportent la pression atmosphérique sur une face seulement, ne seront pas serrés. La pression extérieure suffit au serrage et le répartit de façon idéale. Des goujons guident seulement pour la mise en place.

Les surfaces en contact avec la rondelle de caoutchouc doivent être usinées avec soin, sans rayures radiales.

c) Joints mastiqués. — Ils sont habituellement fixes. Une matière plastique et adhérente à chaud est interposée entre les deux pièces à assembler. La cire de Golaz ou la picéine est utilisée, les joints seront toujours maintenus froids par une circulation d'eau.

Les conduites et accessoires.

Il est très avantageux d'avoir des conduites courtes et de grosse section, elles facilitent l'extraction des gaz à basse pression. Pour des appareils industriels, les conduites seront en tubes d'acier doux dits « sans soudure », les accessoires étant construits et assemblés par soudure autogène au chalumeau. Tous ces appareils auxiliaires sont évidemment essayés avant l'emploi.

L'appareil industriel.

Il permet de sublimer environ 25 à 30 kg de métal par opération. Exactement dessiné comme l'appareil précédemment décrit, les dimensions seules ont été modifiées.

Diamètre	300
Hauteur de cuve	1 000
Diamètre du condenseur	40
Capacité intérieure	$80~\mathrm{dm^3}$

Le chauffage.

Le prix de revient intervient seul dans le choix du mode de chauffage. La température à atteindre est de 700 à 800° sur la cuve.

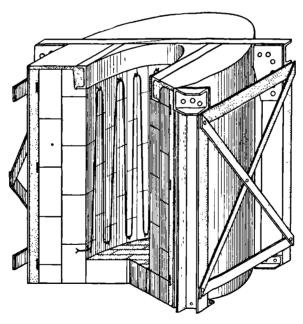


Fig. 8. — Montage du four électrique, grand modèle, pour l'appareil définitif

Comme nous avions au laboratoire un transformateur à intensité variable de 35 kva, nous avons adopté le chauffage électrique. La puissance nécessaire était de 20 kw environ, 65 volts et 300 amp.

La maçonnerie du four, cylindrique, en briques réfractaires ordinaires jointes au coulis, laisse entre elle et l'appareil un espace de 10 cm environ. Trois cercles de fer plat maintiennent l'ensemble, qui est calorifugé avec de la laine de scorie, et entouré d'une tôle de fer formant enveloppe.

L'élément chauffant est un fil de RNC 3 d'Imphy, de 5 mm de diamètre. Il est placé en épingles à cheveux, accrochées sur la maçonnerie, en deux demi-circuits en parallèle (fig. 8). Le fil est porté à environ 1000°. Les connexions sont extérieures au four; nous avons dû tripler les sections au passage dans le réfractaire; entre les câbles d'amenée de courant et les fils résistants sont interposés des tubes en cuivre rouge, fermés aux deux bouts et refroidis (fig. 9). Ainsi, la chaleur du four ne dégrade pas les câbles.

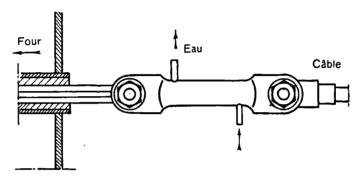


Fig. 9. — Jonction à circulation d'eau. Câble d'amenée de courant et fil R.N.C. 3 servant comme résistance de chauffage dans le four

Le vide régnant dans l'appareil est pratiquement de l'ordre de 1/100 de mm de mercure.

L'huile qui garnit la pompe doit avoir été traitée sous vide, sa tension de vapeur est ainsi très faible à la température d'emploi.

Entre la pompe et l'appareil sont intercalés : un dépoussièreur, une ampoule desséchante et une vanne d'isolement.

La mesure de la pression se fait de 760 à 1 mm par le manomètre à mercure, en dessous un tube de Plücker donne une indication, précisée s'il le faut par une jauge de Mac Leod.

MARCHE D'UNE OPÉRATION DE SUBLIMATION

Le chauffage de la charge et le début de la sublimation.

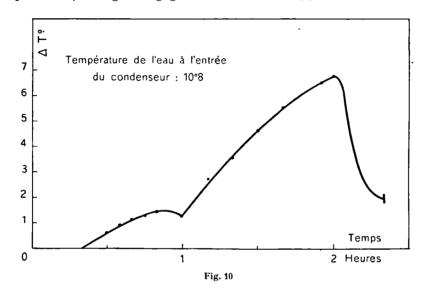
Le magnésium chauffé sous vide se dégaze progressivement, avec d'autant plus de violence que l'on est plus près du point de sublimation.

Comme nous le verrons plus tard, les gaz contiennent surtout de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'azote.

Le début de la sublimation est repéré de la façon suivante : la température de l'eau est notée, à l'entrée et à la sortie de la circulation d'eau du

condenseur, et la courbe des différences de température est établie, en fonction du temps, le débit restant constant. La courbe tracée ainsi est du genre de celle représentée sur la *figure* 10.

Quand le métal traité est chargé de gaz, la température de sortie d'eau croît rapidement, les gaz dégagés du fond de l'appareil viennent chauffer



le condenseur. Puis, le départ gazeux se ralentit, la courbe décroît. Enfin, au moment où la sublimation commence, le métal se condense sur la tige en apportant une grande quantité de chaleur, il y a une brisure dans la courbe.

Le magnésium « dégradé » condensé sur une surface froide.

Si nous opérons une sublimation en maintenant très froid, par une circulation d'eau très active, le tube condenseur, on constate que le condensat se ternit à l'air et noircit rapidement, avec élévation de température. Cette altération est d'autant plus prononcée que le métal a été condensé plus haut dans l'appareil, c'est-à-dire à plus basse température.

La masse n'a plus l'apparence métallique, elle est friable, terreuse. C'est évidemment l'erreur capitale qui a été commise par nos devanciers, ils ont tous eu des rendements très faibles en magnésium utilisable par suite de cette combustion spontanée du magnésium condensé à froid (magnésium « dégradé »).

A l'analyse, nous avons trouvé uniquement de la magnésie et du magnésium métallique, en proportions variables.

Par traitement dans le vide, le métal libre se sublime, il reste un squelette de magnésie plus ou moins blanche.

Ce phénomène s'est reproduit à la sublimation du calcium et du zinc. Nous avons prouvé, avec le zinc, que la formation de métal dégradé dépendait uniquement de la température de la surface de condensation.

La filtration des vapeurs.

Sous la pression très faible (0,01 à 0,001 mm) qui règne dans l'appareil lors de la sublimation, la vitesse des courants de vapeur devient considérable.

Des particules très fines de résidus de sublimation peuvent être entraînées mécaniquement; elles viennent souiller le métal condensé.

Un filtre peut être constitué par une toile métallique à mailles fines, en double ou triple épaisseur.

L'aménagement définitif de l'appareil.

Toutes les conditions nécessaires à la marche correcte d'une sublimation, conditions que nous venons d'énoncer, nous ont conduit à aménager l'intérieur de l'appareil de la façon suivante:

La partie inférieure reçoit la charge, répartie en principe sur la périphérie.

La partie médiane, où s'effectue la condensation du métal, est séparée de la précédente par un ensemble filtrant.

La partie supérieure comporte une série de plateaux fixés sur le tube condenseur. Ils reçoivent les impuretés plus volatiles (alcalins et chlorures de fer) et, faisant écrans, maintiennent chaude la zone de condensation. Un manchon de tôle limite la surface du condenseur.

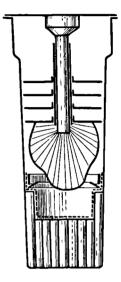


Fig. 11.
Ensemble des dispositifs qui permettent une sublimation correcte: filtre, chambre de condensation, plateaux pour isoler les chambres de condensation, tube refroidisseur, champignon de Mg sublimé.

Tout cet ensembe est représenté en schéma sur la figure 11.

Bibliographie.

(1) Chaudron et Garvin. — Four à résistance dans le vide de grande capacité pour la fabrication des alliages d'essais. Communication présentée au VII° Congrès de chimie industrielle (1927), parue dans « Chimie et Indusdrie », avril 1928.

Voir aussi Villachon (thèse, Lille, 1932) : Etudes expérimentales sur la préparation des métaux usuels exempts de gaz.

- (2) Hérenguel et Chaudron. Sur la préparation du magnésium pur par distillation et sublimation. Communication présentée au XI° Congrès de chimie industrielle (1931), parue dans « Chimie et Industrie », mars 1932.
- (3) Hérenguel et Chaudron. Préparation du Mg pur par sublimation. C. R., 193-771 (1931).

CHAPITRE III

La FUSION et la COULÉE du MAGNÉSIUM sous ARGON

La grande affinité chimique du magnésium pour tous les éléments en général conduit à écarter comme atmosphère de fusion, tous les gaz usuels. Seuls, les gaz rares de l'air (argon, krypton, etc.), par suite de leur inactivité chimique, constituent une atmosphère idéale. Nous avons choisi l'argon qui est le plus courant, et qui est insoluble dans le magnésium (1).

Nous diviserons ce chapitre en trois parties principales :

- 1º Les généralités sur l'emploi de l'argon sous pression réduite;
- 2º La fusion du magnésium sous argon;
- 3º Les appareils de fusion et de coulée du magnésium sous argon.

Généralités sur l'emploi de l'argon sous pression réduite.

L'argon industriel nous fut livré tout d'abord par la Société l'Air Liquide, comprimé à 50 kg/cm² environ.

Il titrait environ 90 % d'argon, les impuretés étant de l'azole et de l'oxygène. La purification était conduite comme l'indique M. Villachon (1), c'est-à-dire par passage en circuit sur du calcium chauffé à 550°, sur de l'oxyde cuivrique CuO chauffé, puis sur de l'anhydride phosphorique, qui éliminent successivement l'azote, l'oxygène, l'hydrogène et la vapeur d'eau. En faisant passer plusieurs fois l'argon dans le cycle, on l'obtient à un très haut degré de pureté.

Puis, la même Société nous a fourni de l'argon à 99,5 % de pureté et enfin de l'argon ne contenant que quelques millièmes d'impuretés (oxygène + azote). L'épuration était devenue pratiquement inutile.

L'introduction de l'argon dans un appareil sous vide. — Sur la bouteille d'argon comprimé est adapté un manodétendeur ordinaire, qui permet de disposer de gaz à une pression supérieure à l'atmosphère. Mais le côté basse pression de ce détendeur n'est pas étanche au vide, par les nombreux joints qu'il comporte. Il faut donc un intermédiaire entre ce manodétendeur et l'appareil sous vide. Nous avons réalisé ce dispositif dont nous ne donnons pas les détails.

L'introduction dans une chambre barométrique. — L'argon venant du manodétendeur peut également être amené, en légère surpression, et se dégager dans une cloche remplie de mercure. Il remonte bulle à bulle dans la chambre

barométrique. Une série de séparateurs évite ensuite l'entraînement dans l'appareil de gouttelettes de mercure, entraînées par le courant d'argon (fig. 12). L'ensemble sert également à mesurer la pression qui règne dans l'appareil. Nous préférons toutefois le détendeur à deux étages qui nous libère de l'emploi du mercure.

La fusion du magnésium sous argon.

Le procédé le plus simple (2 et 3) pour obtenir du magnésium sous argon, consiste à placer les morceaux de métal dans la lingotière elle-même, et à chauffer l'ensemble au-dessus du point de fusion, sous atmosphère d'argon. On évite ainsi le transvasement du métal par la coulée, opération difficile à pratiquer dans l'enceinte d'un appareil rigoureusement étanche.

Si cette méthode est simple, elle présente par contre des inconvénients graves que nous allons signaler.

Il est difficile d'être maître de la loi de refroidissement de la lingotière, elle-même enfermée

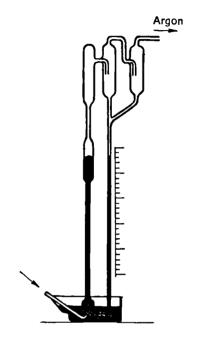


Fig. 12. — Dispositif permettant l'introduction de l'argon dans les appareils de sublimation et la mesure des pressions

dans une chambre étanche. La solidification commence par la partie supérieure du lingot, provoquant des retassures internes et des poches de gaz. Des cristaux de 10 à 12 cm de longueur ont été ainsi produits, et les poches suivent les intervalles entre cristaux.

L'adhérence du métal à la lingotière est inévitable, cette dernière étant portée à la même température que la charge. Un enduit sur la surface de la lingotière, empêchant l'adhérence, risque de compromettre la pureté du métal fondu.

Malgré ces inconvénients, la méthode a été utilisée, nous la décrirons sommairement.

La marche d'une fusion. — Un seau en tôle est placé dans la cuve de l'appareil de sublimation. Il contient le métal sublimé que l'on veut fondre. Le condenseur est remplacé par un chapeau plat muni d'écrans de tôle fine réunis entre cux par des tiges de faible section.

La charge est chauffée sous vide jusqu'à la température de 450 à 500° environ. Puis, l'argon est introduit sous la pression de 8 à 10 cm environ.

Le chauffage est poursuivi jusqu'à la fusion, l'appareil se refroidit et le lingot est extrait du seau qui le contient. Le métal prélevé dans les parties pleines apparaît sain au microscope, sans bulles ni inclusions d'oxyde.

Le magnésium en poudre. — Les écrans supérieurs de l'appareil se recouvrent, lors de la fusion, d'une couche grisâtre, extrêmement ténue, de magnésium. Au microscope, les cristaux apparaissent isolés hexagonaux et tous de même grosseur.

Il semble que cette condensation se fait à partir des vapeurs dans le sein même de l'argon froid contenu dans l'appareil, et non sur une surface froide. Il y a là un moyen de produire de la poudre de magnésium en cristaux parfaitement réguliers et de grosseur voulue.

Les appareils de fusion et de coulée du magnésium.

La fusion du métal, suivie de la coulée dans une lingotière, est l'opération métallurgique normale. Elle permet d'obtenir un lingot de forme désirée, sain, avec une retassure minimum et se démoulant facilement de la lingotière.

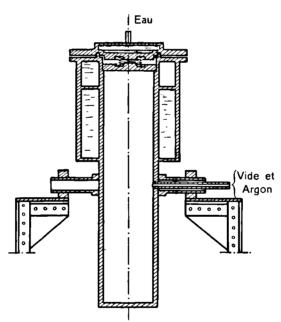


Fig. 13. — Appareil de coulée sous argon par basculement

Il faut adapter à un appareil de fusion un dispositif permettant de transvaser le métal fondu du creuset dans la lingotière et ceci sous atmosphère inerte. Nous avons mis au point deux types d'appareils réalisant la coulée : l'appareil à basculement et l'appareil à siphonnage.

L'appareil de coulée par basculement. — Nous avons tout d'abord réalisé un appareil où la coulée se faisait par rotation de 180° autour d'un axe horizontal, quand le métal était fondu dans le creuset.

Le corps est un tube d'acier doux (fig. 13) de 160 mm de diamètre intérieur. La partie supérieure, usinée en tronc de cône sert de lingotière. Deux circulations d'eau permettent, l'une de refroidir les joints de fermeture, l'autre de refroidir le métal coulé suivant une loi déterminée.

Une rondelle reposant sur un épaulement forme le fond de la lingotière. Un ressort la maintient en place au moment du basculement et permet de serrer le joint en caoutchouc.

L'ensemble de l'appareil est supporté par un collier en deux parties, portant des tourillons creux. Dans l'un d'eux passe le tube de prise de vide, relié aux accessoires et conduites par un tube de caoutchouc.

Une précaution est nécessaire pour la prise de vide. Au moment du basculement, la pression de l'argon augmente grâce à l'homogénéisation de la température. Il en résulte un courant de gaz de l'appareil vers les accessoires. Pour éviter les entraînements de gouttelettes métalliques, une pièce percée en oblique est placée à l'entrée du tube.

Le chauffage de l'appareil. — Le chauffage au gaz a été adopté : nous avons construit un four à deux brûleurs Méker soufflés; l'ensemble est mobile en hauteur et équilibré. Il n'y aurait aucun inconvénient à chauffer au mazout ou par tout autre mode de chauffage industriel.

La marche d'une opération. — La quantité voulue de magnésium est introduite dans l'appareil, celui-ci est fermé et le vide établi.

Le four est amené en position de chauffage, puis allumé.

La charge est chauffée sous vide jusqu'à la température de 500° environ, puis l'argon est introduit à la pression de 5 cm environ. Quand la totalité du métal est fondue, et que sa température est de 700° environ, le four est éteint, descendu, et l'appareil est basculé de 180°. La lingotière se remplit de métal, à ce moment elle est refroidie par la circulation d'eau.

Quand le métal est refroidi, on enlève le chapeau et on extrait le lingot, ce qui se fait facilement.

Les résultats.

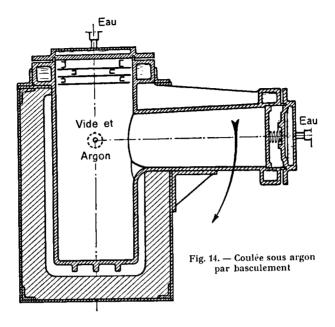
Cette coulée est une opération brutale, qui doit être conduite trop rapidement.

Toutes les peaux superficielles d'oxyde peuvent être entraînées dans la masse et ne peuvent se décanter. La figure 1 de la planche II montre ce métal.

Le lingot présente une forte poche de retassure, qui ne peut, bien enlendu, être nourrie.

L'appareil industriel définitif. — Pour éviter tous ces inconvénients, l'appareil peut être semblable à celui de la figure 14 où la lingotière a son axe perpendiculaire à celui du creuset de fusion. Les sections peuvent être calculées de façon à réaliser la coulée tranquille. Le lingot peut être nourri et présente ainsi une faible poche de retassure.

L'appareil de coulée par siphonnage. — Le métal est fondu dans une cuve sous pression réduite d'argon. Cette première cuve communique avec une cuve placée sous elle par un siphon et une canalisation extérieure (fig. 15).



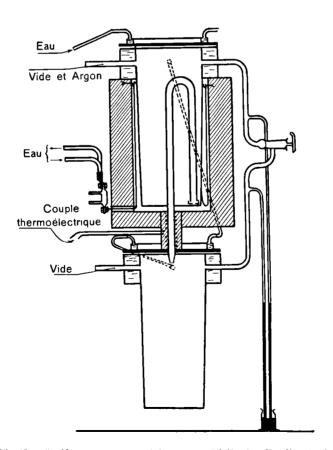


Fig. 15. — Coulée sous argon par siphonnage — Réalisation d'un lingot sain, le lingot est nourri jusqu'à la fin de la solidification

Avant la fusion, les atmosphères des deux chambres communiquent à la fois par le siphon et la canalisation. Quand le métal est fondu, la canalisation seule assure l'équilibre des pressions.

Quand tout le métal est fondu et à la température de 700°, les deux chambres sont isolées l'une de l'autre par obturation de la conduite. Une surpression d'argon est créée dans la chambre supérieure, le siphon s'amorce et tout le métal coule dans la lingotière de la cuve.

La construction et l'agencement thermique de l'appareil. — Nous avons suivi, pour construire cet appareil, les principes énoncés au sujet de la construction des appareils de sublimation. En particulier, tous les joints sont refroidis, les assemblages faits par soudure autogène soignée. Le siphon est démontable pour plus de commodité.

Le four de fusion était un four électrique de caractéristiques suivantes :

Puissance	6 kwa
Voltage	65 V
Ampérage	75 à 85 A

Le fil de chauffage en RNC 3 de 5 mm est disposé comme dans le four de sublimation, les connexions sont identiques.

Il était intéressant de faire un four électrique démontable, afin de pouvoir facilement changer l'enroulement chauffant. Il fallait placer le four autour de l'appareil sur son support.

Nous avons donc coulé en ciment réfractaire armé, des briques de forme spéciale, et qui, placées côte à côte et cerclées de fer, constituent le four.

Le fond est également en deux parties, une enveloppe de tôle enferme le tout, entouré de calorifuge. L'ensemble est supporté par une plate-forme mobile rattachée à la partie supérieure du support par des tirants qui permettent le réglage en hauteur et la fermeture étanche du four.

Le canal de coulée est réchauffé par un petit four électrique auxiliaire qui permet de chauffer à 650° environ. Un couple mesure la température. Ceci a pour but d'empêcher la solidification du magnésium lors de la coulée (fig. 16).

La marche d'une opération. — La cuve inférieure contenant une lingotière est appliquée sur son chapeau, le métal à fondre est placé dans la cuve supérieure, la communication extérieure est établie.

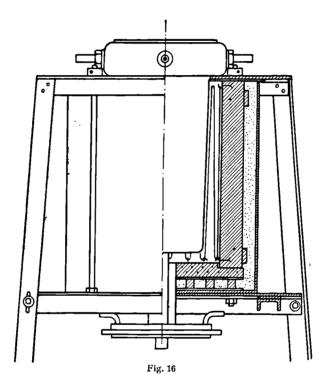
L'ensemble est parfaitement vidé d'air, la cuve supérieure est mise en chauffage, la pompe continuant à faire le vide.

Quand le métal atteint la température de 500°, l'argon est introduit dans l'ensemble jusqu'à la pression de 8 cm environ.

Quand toute la charge est fondue, la communication extérieure est coupée par le robinet, et une surpression d'argon très faible est faite dans la chambre supérieure. Le siphon fonctionne, la lingotière se remplit. Si la hauteur d'ascension du liquide est N mm, la surpression d'argon nécessaire, en mm de mercure sera :

$$\frac{N \times 1.5}{13.5}$$
, soit environ $\frac{N}{9}$ mm.

Il faut cependant remarquer que le départ du métal de la cuve supérieure produit une détente. Son arrivée dans la cuve inférieure a pour effet au contraire d'augmenter la pression de cette chambre. Il faut donc amorcer le siphon par une surpression, puis créer une dépression dans la chambre infé-



rieure, afin de maintenir au moins la différence de pression $\frac{N}{9}$ mm de mercure dans les deux cuves.

Il faut enfin réchauffer préalablement la lingotière, puis la refroidir suivant la loi la plus favorable.

Les résultats obtenus.

Les lingots obtenus sont particulièrement sains; par un réglage de l'orifice d'écoulement et de la différence des pressions dans les deux cuves, il est possible d'obtenir des lingots pratiquement exempts de retassure.

A l'entrée du siphon, une crépine arrête les peaux d'oxyde qui, accidentellement, pourraient être entraînées.

L'appareil industriel.

Un four du type précédemment décrit a été construit pour le lingotage de calcium préalablement sublimé. Cet appareil, dont nous reparlerons dans un chapitre suivant, a permis de préparer des lingots homogènes, sains, de 50 kg de calcium environ. Nous soulignons dès maintenant tout l'intérêt de l'opération, qui permet de préparer du calcium sous forme d'un produit de transformation directe : ébauche de filage ou de laminage. Cette opération est pratiquement impossible à l'air par les techniques usuelles de fonderie.

Nous donnerons plus loin quelques précisions sur cet appareil et les résultats qu'il a donnés.

Bibliographie.

- (1) VILLACHON. Thèse, Lille, 1932. Etudes expérimentales sur la préparation des métaux usuels exempts de gaz.
- (2) HÉRENGUEL et CHAUDRON. La sublimation du magnésium dans le vide et sa coulée sous atmosphère d'argon. C. R., 195-1 272 (1932).
- (3) Hérenguel. Présentation d'échantillons de magnésium et de calcium purifiés par sublimation dans le vide et de lingots de ces métaux ou de leurs alliages obtenus par fusion sous argon. Communication présentée au XIIIe Congrès de Chimie industrielle et parue dans « Chimie et Industrie » en avril 1934.

CHAPITRE IV

La PURIFICATION du MÉTAL BRUT d'ÉLECTROLYSE

Les méthodes de sublimation et de fusion sous argon nous ont permis de préparer par grandes quantités du magnésium de très grande pureté. Nous avons en somme résolu le problème que nous nous étions proposé. Cependant, comme nous l'avons indiqué, nous avions purifié un métal déjà débarrassé à peu près complètement des inclusions salines. Le magnésium, produit par électrolyse de bains fondus à base de MgCl² et KCl est, en général, obtenu sous la forme de pains contenant des inclusions salines considérables, 3 % en poids en moyenne. Ce mélange doit être raffiné rapidement, car il est très corrodable à l'air atmosphérique. Ici, nous devons placer une remarque importante. Le « raffinage » du magnésium est une expression impropre. Jusqu'à présent, aucune opération industrielle portant sur le magnésium ne permet d'obtenir une diminution de la teneur en impuretés métalliques.

Voici les analyses d'un produit brut d'électrolyses et après « raffinage ».

	Mg BRUT D'ÉLECTROLYSE	Mg « raffiné »			
Cl	3% environ	0,02 à 0,005			
K + Na	0,09 %	traces			
Ca	0,6 %	0,003			
Si	0,02 %	0,02			
Fe + Al	0,02 %	0,02			
Mn	0,01 %	0,01			

Il y a simplement purification du métal en chlorures, chlorures existant sous forme d'inclusions salines.

L'opération est une décantation, car on ne peut dire que les sels forment un constituant du métal. Le métal est à sa pureté maximum en sortant du bac d'électrolyse, il suffit de séparer le mieux possible les particules du flux d'électrolyse qu'il peut accidentellement contenir.

Il était intéressant de tenter d'obtenir du métal véritablement raffiné, à partir d'un produit brut d'électrolyse. Nous avons essayé l'opération, nous exposerons le détail de nos diverses expériences (1).

Les difficultés que nous avons rencontrées nous ont amené à traiter le problème en deux fois :

- séparer d'abord les inclusions de sel;
- purifier ensuite par sublimation.

Nous diviserons donc ce chapitre en trois parties :

- 1º Les tentatives de sublimation ou de distillation directes;
- 2º La décantation et la filtration du métal liquide;
- 3º La sublimation du métal filtré préalablement.

Les tentatives de sublimation ou de distillation directes.

Un métal titrant 3 % de chlore est très instable à l'air, il absorbe des quantités considérables de vapeur d'eau et de gaz carbonique. Quand on le chauffe sous vide, il y a tout d'abord dégagement de vapeur d'eau, puis cette eau elle-même se décompose en présence du magnésium, libérant de l'hydrogène et produisant de la magnésie. On obtient donc d'importants résidus de sublimation pulvérulents. Ceci nous a conduit à soigner particulièrement la filtration des vapeurs métalliques. Enfin, nous avons essayé la distillation fractionnée.

 1° La sublimation simple d'un métal riche en chlore. — La charge de métal titrant environ 3 % de chlore est tout d'abord dégazée longuement sous vide, vers 300 à 400° .

Puis, quand le vide est atteint, le chauffage est poussé et la sublimation commence.

Le sublimat titrait environ 0,05 % de chlore, ce qui est peu, relativement au métal d'origine, mais beaucoup trop pour être acceptable comme produit « raffiné ».

Nous avons tenté une deuxième sublimation sur le produit obtenu, la teneur en chlore reste fixe: 0,05 %. Les résidus de sublimation étant fort importants, nous craignions un entraı̂nement mécanique considérable de particules contenant des chlorures.

2º La sublimation avec filtration soignée des vapeurs. — Le filtre fut tout d'abord constitué par une couche de granules de magnésie pure fondue, préalablement calcinée au moufle à 800°. La surface de la magnésie était restée libre : le dégagement de vapeur se faisait avec une telle violence que des grains de 1,5 mm se trouvaient inclus dans le sublimat.

La magnésie fut placée dans une cartouche filtrante, entourée d'une toile métallique à mailles fines; des tôles perforées obligeaient les vapeurs à un long trajet dans le filtre.

Avec une seule cartouche ainsi faite (fig. 17), la teneur en chlore passe de 3 % à 0,038 % environ, ce qui est beaucoup trop encore. Le produit, bisublimé dans les mêmes conditions, garde une teneur en chlore fixe, voisine

de la valeur indiquée. Nous avons alors disposé sur le chemin des vapeurs trois filtres identiques à celui décrit plus haut (fig. 18).

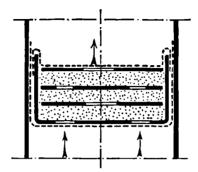


Fig. 17. — La filtration des vapeurs métalliques (1º dispositif)

La magnésie de la cartouche inférieure, après l'opération, est souillée de poussière noire. Cette poussière, recueillie par lavage, montre à l'analyse la présence de :

Fig. 18
La filtration des vapeurs métalliques

(2° dispositif)

Carbone;

Oxyde de manganèse;

Oxyde de fer.

La dernière cartouche, celle du haut, n'est pas noircie, ce qui prouve que les deux premières ont eu seules un rôle à jouer.

Chaque filtre a relenu du chlore à l'état de $\rm FeCl^2$ et MgCl².

Le premier a recueilli : 0,047 g de chlore.

Le deuxième a recueilli : 0,011 g de chlore.

Le troisième a recueilli : 0,011 g de chlore.

Le métal sublimé ne présentant trace d'aucune inclusion poussiéreuse, titrait 0,025 % en chlore.

La séparation du chlore est pratiquement impossible par cette méthode.

Enfin, le produit, bisublimé, garde la même teneur en chlore, qui est d'ailleurs à l'état de chlorure de fer.

Le métal est du reste parfaitement purifié, si on ne tient pas compte du chlore ni du fer.

La méthode ne donnant pas le résultat cherché, c'est-à-dire la purification parfaite du magnésium, nous avons alors essayé la colonne à rectifier, avec plateaux, telle qu'elle est employée dans les appareils de séparation de liquides de volatilités différentes. 3º La distillation fractionnée sous atmosphère d'argon. — Dans un creuset cylindrique (fig. 19) est placée la charge de métal brut d'électrolyse. Quatre plateaux avec cheminées surmontées de chapeaux coniques sont forcés dans ce creuset; l'ensemble est chauffé sous vide par le bas, puis sous la pression de 1 cm d'argon. Le condenseur se trouve au-dessus du dernier plateau.

Le métal distillé avec ce dispositif titrait environ 0,01 % de chlore, quand tout le métal était distillé.

Nous avons cependant trouvé, sur le dernier plateau, un disque de magnésium qui s'était solidifié, l'opération s'étant arrêtée avant qu'il fût totalement passé par le condenseur. Ce métal était exempt chlore.

Conclusions. — La distillation dans une colonne à rectifier ne permet pas la séparation parfaite du chlore, de même la sublimation avec filtration des vapeurs métalliques quand la charge contient une teneur en chlore voisine de 3 %.

Il est probable que les chlorures libres réagissent sur les tôles en fer de l'appareil, donnant du chlorure de fer très volatil. La méthode de distillation fractionnée doit être retenue pour la séparation d'impuretés beaucoup plus volatiles. Nous verrons dans un chapitre ultérieur l'application qui en a été faite à la purification du calcium par exemple.

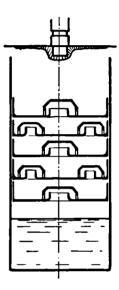


Fig. 19 Appareil à plateaux pour la distillation du magnésium (Essais de purification par fractionnement)

Nous avons donc résolu de traiter l'opération en deux fois :

- 1º séparer d'abord les chlorures à l'état liquide;
- 2º sublimer ensuite le produit pauvre en chlore obtenu.

La décantation et la filtration du métal liquide.

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, le « raffinage » industriel est en réalité une séparation des inclusions salines contenues dans le métal brut d'électrolyse et nous le démontrons dans les expériences qui vont suivre. Nous avons voulu avoir quelques précisions sur la façon dont se comportent les chlorures inclus dans le magnésium, lors de la fusion et de la solidification. Nous avons opéré une fusion simple de magnésium brut d'électrolyse, en atmosphère d'argon.

Quelques observations sur la fusion sous argon du métal chargé de chlore.

— Le métal étudié a été chargé dans un creuset en tôle. Ce creuset a été placé dans la cuve de l'appareil de sublimation, et chauffé sous une pression de 5 à 7 cm d'argon, jusqu'à 700-725° environ.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la charge est dégazée sous vide jusqu'à la température de 450 à 500° .

Après fusion et refroidissement, le creuset est sorti du four, le lingot de métal est extrait, et ouvert suivant un plan diamétral.

Nous avons pu faire sur cette coupe les observations suivantes :

1º Les inclusions de chlorures, préalablement disséminées dans la masse de la charge, sont coagulées et forment des traînées verticales dans le bain fondu ;

2º Une grande partie de ces chlorures est d'ailleurs passée au fond du creuset (environ les 2/3), ou est restée accrochée à la partie inférieure de la paroi verticale;

3º Les retassures et poches de gaz sont identiques à celles qui furent observées dans les fusions et lingotages en cuve;

4º La partie saine du métal est très pauvre en chlore, elle en contient moins de 0,001 %. Cela indique qu'une opération purement mécanique peut fournir un métal parfaitement débarrassé du chlore.

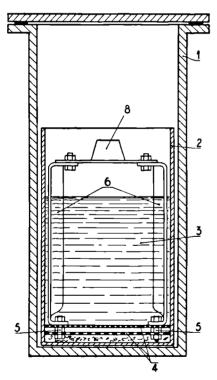


Fig. 20. — Appareil pour réaliser la décantation forcée du magnésium

En résumé, par simple fusion sous argon, il se produit une coagulation, puis une décantation des inclusions salines de chlorures. Cette décantation est imparfaite, car la différence de densité entre les inclusions et le métal est certainement très faible, dans les limites de température de l'opération.

Les films salins en suspension semblent avoir une viscosité assez grande vers 700°.

Enfin si la décantation était totale, le métal serait parfaitement épuré en chlore, sans adjonction au bain d'autres sels. Deux méthodes peuvent être envisagées pour faire descendre les inclusions au fond du creuset :

- a) L'alourdissement des inclusions;
- b) La filtration ou décantation forcée;
- a) L'alourdissement des inclusions salines.— C'est à peu près le principe de certains procédés de raffinage. Les sels qui servent pour obtenir ce résultat sont en général : MgF², BaCl², etc. Le mélange de sels descend lentement à travers la masse en provoquant un un collage des inclusions. On attribue généralement à ces flux une action physico-chimique

sur le bain de métal (dissolution d'oxydes, des nitrures, etc.); c'est comme nous le démontrons tout à fait inexact.

Nous avons par contre essayé, avec beaucoup plus de succès, la décantation forcée.

La décantation forcée. — La filtration. — En principe, un ensemble filtrant traversera de haut en bas le métal fondu sous argon, chassant devant lui les films de chlorures et toute autre inclusion insoluble.

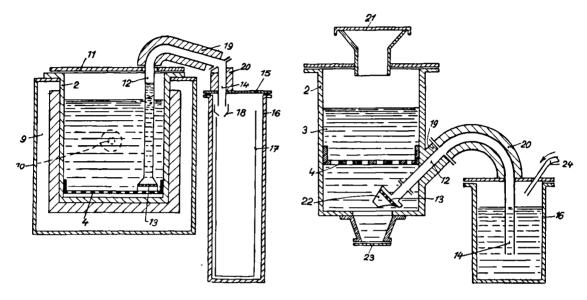


Fig. 21. — Dispositifs permettant la filtration et le siphonnage du magnésium purifié

Voici comment était réalisé l'essai :

La charge de métal riche en chlore était placée dans un creuset cylindrique. Le filtre mobile était constitué par deux tôles perforées, la tôle supé-

rieure de trous de 1,5 mm environ, la tôle inférieure de trous de 5 mm. Ces deux tôles sont réunies par des boulons, une toile métallique en fer, placée sous la tôle supérieure, forme le joint entre la tôle et le creuset (fig. 20). Voir aussi la figure 21 qui représente la coulée par siphonnage après filtration.

Le filtre est placé au-dessus de la charge, il est destiné à se déplacer verticalement, les deux tôles sont rendues solidaires par deux montants en profilés qui, placés à la périphérie du filtre, assurent son guidage.

Ces montants sont réunis par une plate-forme supportant une charge qui, avec le poids propre du filtre, provoque la descente.

Quand la fusion commence, le filtre pénètre dans le bain liquide progressivement; quand toute



Fig. 22. - Coupe d'un lingot décanté

la charge est fondue, le filtre est arrivé au bas du creuset. On laisse le tout refroidir.

LES RÉSULTATS. — Le lingot est scié en deux suivant un plan diamétral. On constate que tous les films où se concentrent les chlorures, se trouvent sous le filtre. La partie supérieure est tout à fait débarrassée du chlore, la teneur n'est plus que de 0,008 %.

Dans la partie saine, se trouve également les poches de gaz (fig. 22).

Voici donc prouvé le fait qu'il est possible de raffiner sous argon tout au moins, un métal riche en chlore, par simple décantation, aidée mécaniquement.

Il fallait évidemment tenter la même opération, mais à l'air, afin d'éviter l'opération en cuve étanche et l'emploi d'argon.

La fusion et la filtration à l'air.

En principe, voici comment est conduite l'opération. Le métal est fondu sous la protection d'un flux, puis filtré absolument comme dans l'essai sous argon, et enfin coulé en lingotière. Entrons dans le détail de l'essai :

Dans un creuset cylindrique assez haut, en fer, on introduit une petite quantité du mélange MgCl² 60 %, KCl 40 % quand le creuset est amené au rouge cerise. Une petite quantité de métal est alors projetée dans le fond du creuset, elle entre rapidement en fusion, protégée par le flux fondu. La charge est ensuite ajoutée progressivement dans le bain, on évite ainsi :

l'altération des charges divisées;

la surchauffe, donc l'oxydation du bain fondu.

Quand tout est fondu, une petite quantité de flux est projetée sur la surface libre. Elle assure la protection contre l'oxydation et agglomère les crasses et impurctés laissées par la fusion, en les mouillant. Le bain est porté à 750° environ.

Le filtre, poussé par une tige, est alors introduit dans la masse fondue. Il faut laisser toute la surface libre du métal, qui constitue déjà un gâteau filtrant sous le filtre.

Le métal qui traverse le filtre a l'apparence du mercure. Quand il forme une surface libre continue, on projette à sa surface une couche de flux protecteur très visqueuse, et on continue d'enfoncer le filtre lentement.

. Quand le filtre est en bas et que le bain est à 700° environ, le métal est purifié.

LES RÉSULTATS. — La teneur en chlore dans le métal filtré est faible : 0,003 %.

La teneur en azote a également diminué: 1 cm³ pour 100 g de métal. Il est très remarquable que le nitrure soit séparé en grande partie et que la teneur en azote du métal filtré soit très faible. Ce nitrure se retrouve sous le filtre, il est facilement mis en évidence par ses réactions caractéristiques.

Les conclusions. — La filtration du magnésium paraît une méthode très efficace pour séparer les impuretés à l'état d'inclusions (chlorures par exemple). C'est une opération très courte, qui semble pouvoir remplacer avec ayantage l'affinage par les différents flux d'addition.

Nous verrons au chapitre suivant les analyses et propriétés de métaux traités par ce procédé.

Bibliographie.

(1) J. Hérenguel et G. Chaudron. — Purification du Mg par sublimation. C. R. du XIVe Congrès de Chimie industrielle, oct. 1934.

CHAPITRE V

Les ANALYSES et PROPRIÉTÉS du MAGNÉSIUM SUBLIMÉ, DISTILLÉ ou FILTRÉ

Nous indiquerons dans ce chapitre les analyses et propriétés (mécaniques par exemple), des différents produits que nous avons obtenus au cours de nos essais. Les méthodes courantes d'analyses ont dû être modifiées, car nous devions doser des impuretés à l'état de traces.

Analyse du magnésium industriel servant comme matière première.

La sublimation et la distillation ont été faites sur du magnésium industriel ordinaire (fabriqué en France de 1932 à 1933).

A l'analyse, les teneurs en impuretés principales étaient en moyenne, les suivantes :

C1	0,03 à $0,002~%$
Fe	0,02 %
Si	0,02 à 0,04 %
N	0,01 % en poids.

Les impuretés, et principalement Fe et Si, sont visibles par micrographie.

L'organomagnésien préparé avec le bromure d'éthyle, par exemple, est très coloré, souvent très foncé, il est instable.

Les propriétés mécaniques moyennes sont les suivantes :

ÉTAT DU MÉTAL	BRINNEL	R	A
		kg mm²	- %
Brut de coulée	40		
Laminé, non recuit	40	20	4
Recuit	35	22,5	8

Le chlore est irrégulièrement réparti dans la masse formant des points d'inclusion qui sont des centres de corrosion et d'altération très rapide du métal.

Les magnésiums sublimés. — Le métal dégradé.

Nous donnons ici les analyses de différents magnésiums sublimés suivant la méthode que nous avons indiquée et définie au Chapitre III. Auparavant, nous indiquerons les observations faites et les analyses de produits obtenus par les procédés de sublimation incorrects.

Le magnésium sublimé et condensé sur une paroi froide. — Le métal condensé sur une paroi froide s'altère à l'air atmosphérique, et se transforme en un produit noirâtre, terreux, friable, qui conserve la même forme extérieure. Cette oxydation peut s'accélérer et elle peut aller jusqu'à l'inflammation des particules.

Sans doute, la température de recristallisation joue là un rôle important. Ce métal, dégradé, est sous un état très divisé.

A l'analyse, le métal dégradé renferme de grandes quantités de gaz qu'il dégage par sublimation dans le vide.

Sur 1,5 g de produit, il a été recueilli en tout 28,85 cm³ de gaz, soit 1920 cm³ de gaz pour 100 g de métal.

Ces gaz ont été recueillis en trois fois; voici l'importance et l'analyse de chaque portion :

a) Gaz dégagés de 20° à 300°.

Volume total: 7,8 cm³:

CO ²	60,3%	
CO	13,9%	O ² , N ² , carbures : néant
H ²	25,8%	

b) Gaz dégagés de 300° à 500°.

Volume total: 9,58 cm³:

CO ²	13,4%
CO	25,5%
H ²	61,1%

c) Gaz dégagés de 500° à 600°.

Volume total: 11,47 cm³:

CO ²	1,4 %	
CO	8,55%	O ² , N ² , carbures : néant
H^2	90.05 %	

En rassemblant les trois éprouvettes, on arrive à la composition :

CO ²	21,3 %
CO	15,62%
H ²	63,06 %

M. VILLACHON, dans sa thèse, indique sur 5 g de métal : 10,5 cm³ de gaz et :

CO ²	10,5 %
CO	7,9%
H ²	63,0%
N ²	18,5 %

Remarquons que le magnésium dégradé cède environ dix fois plus de gaz qu'un métal ordinaire; le pourcentage en CO² est double environ, ainsi que celui en CO, et enfin, le dégradé ne cède pas d'azote par dégazage. La méthode chimique (réactif de Nessler) est négative également.

Par dégazage sous vide à 600°, il se dégage de la masse du magnésium métallique qui se sublime. Il reste un squelette blanc noirâtre, affectant la forme initiale, composé surtout de magnésie.

Le magnésium sublimé normal.

Voici les analyses faites sur le métal sublimé normal :

CI	0,0005 %
Cu	0,0007 %
Si	0,0028 %
Fe	0,0022 %

Le métal se condense en une masse de cristaux fibreux, ou en dendrites ramifiées et accolées les unes aux autres.

Un organomagnésien préparé par exemple avec C²H⁵Br et du magnésium sublimé est incolore et limpide, il est, comme nous le verrons plus tard, relativement très stable en présence d'un excès de bromure d'éthyle.

Des spectres d'arc ont été obligeamment faits par M. Bossuer du laboratoire de M. le Professeur Jolibois, à l'Ecole des Mines de Paris, sur différents échantillons de Mg sublimé; aucune impureté n'est révélée par cette méthode d'analyse.

Le magnésium bisublimé.

Si on sublime une deuxième fois du métal déjà sublimé, on constate que la charge ne laisse aucun résidu. A l'analyse, la teneur en Si est sensiblement nulle, ainsi que la teneur en fer. La teneur en chlore est également très faible, à la limite de la précision de la méthode d'analyse. L'analyse par spectre d'étincelles n'a naturellement permis de déceler aucune impureté.

L'organomagnésien préparé avec ce métal est absolument incolore. L'attaque du métal est plus difficile au début, mais tout le métal passe bien en solution quand la réaction est amorcée.

Le magnésium distillé sous argon.

Pour cette distillation, la pression d'argon était de 5 mm de mercure. L'opération a été conduite en deux phases. Tout d'abord, la moitié de la charge seulement a été distillée, puis le reste.

Le métal produit dans la première partie est très pur, analogue au métal sublimé sous vide. Seul, l'aspect des cristaux change. Le distillat se présente en grands cristaux à facettes, en général hexagonales, extrêmement lisses et brillantes (fig. 5, pl. I).

Les cristaux sont plus ou moins juxtaposés, au lieu de constituer une masse compacte comme ceux du métal sublimé.

La susceptibilité magnétique est $K=0.8\times 10^{-6}.$ L'organomagnésien est limpide et incolore.

Mais le métal obtenu dans la deuxième partie de la distillation est beaucoup moins pur, au fur et à mesure que la charge à distiller diminue.

Les portions de queue sont chargées en chlore par exemple, et polluées, malgré les filtres, de résidus de distillation très ténus.

C'est une des principales raisons qui nous ont fait abandonner la distillation au profit de la sublimation.

Les résidus de sublimation.

Quand la charge à sublimer reste en partie dans la cuve, on retrouve les morceaux de magnésium creusés de cavités toutes sphériques, de différents diamètres (fig. 2 et 3, pl. I). Ces cavités sont tapissées à l'intérieur d'un squelette très ténu d'impuretés, qui sont restées en place quand le métal s'est volatilisé. Ce sont ces impuretés qui constituent le véritable résidu de sublimation, car tout le métal peut être pratiquement volatilisé dans la cuve par chauffage.

Suivant sa composition, le résidu proprement dit peut avoir été fondu ou être resté pulvérulent. Il semble qu'un résidu fusible soit moins susceptible de venir polluer, par des parties très ténues, le condensat.

L'analyse chimique révèle dans ces résidus de la magnésie, du fer, du silicium, de l'aluminium, MgCl², parfois du cuivre, du nickel, du manganèse et même BaCl². Ces résidus représentent bien la somme d'impuretés des charges, soit de 0,2 à 0,5 % suivant la pureté relative du magnésium industriel traité.

Remarquons que, dans certains cas, il se formait des particules sphériques brillantes, de 1 à 4 mm de diamètre environ, fondues évidemment, et qui rassemblaient avec du magnésium, 2,16 % de Si environ, soit 5,85 % de Mg²Si, avec 0,2 % de baryum.

Des analyses, par spectre d'étincelles, faites par M. Bossuet, ont aussi révélé la présence de Si, Al, Mg, Cu, Ni, Sn, Pb, de traces de fer.

La magnésium bisublimé laisse un résidu exclusivement ténu qui semble être la « pellicule invisible » d'oxyde, ainsi nommée par Evans.

L'analyse par spectre d'étincelles de ce résidu ne donne que Mg.

Il est à remarquer que le métal sublimé ne donne pas de cavités sphériques par évaporation dans le vide. Le métal se volatilise régulièrement en suivant des lignes parallèles aux isothermes de la condensation.

Les analyses et les propriétés mécaniques du magnésium pur refondu sous argon.

L'analyse a prouvé que le magnésium sublimé garde toute sa pureté quand il est fondu sous argon. Sur le métal coulé, une détermination a été faite : la mesure de la dureté.

Les résultats ont été résumés dans le tableau ci-dessous :

	BRINNELL billes 2 mm	ROCKWELL bille 1,6 mm
	charge 10 kg	charge 10 kg
Mg industriel A	39	47
Mg industriel B	38 à 41	50
		l

DURETÉ SUR MÉTAUX COULÉS

Le magnésium sublimé et refondu sous argon est beaucoup moins dur que le magnésium ordinaire d'où il provient. L'écart sensible des chiffres de dureté laisse prévoir des propriétés mécaniques intéressantes du magnésium extra-pur.

Il fallait mesurer ces propriétés sur du métal corroyé et recuit. Nous avons donc laminé le magnésium extra-pur fondu sous argon en bandes de 1 mm d'épaisseur environ. Ce laminage était conduit à la température optima de 400-425°, les cylindres étant portés eux-mêmes à 150-200°. Chaque passe était de 20 % environ, les passes étant séparées par un recuit de 10 à 15 minutes à 400°. La bande était terminée écrouie, et des éprouvettes de 10 mm² de section étaient découpées, puis tirées sans recuit préalable, ou après recuit à diverses températures.

Les caractéristiques déterminées ont été: la charge de rupture R en kg/mm², l'allongement relatif pour 100 à la rupture A.

ım²	_
20 8 à 10	

Le tableau suivant résume les propriétés mécaniques du magnésium industriel, laminé et recuit, ainsi que celles prises dans les mêmes conditions, du Mg sublimé, et fondu sous argon.

R	A
kg mm²	
21,5	7,5
23,6	9
19,7	5
21,5	13 à 15
	21,5 23,6 19,7

Nous indiquerons dans une annexe à ce chapitre, les conditions dans lesquelles doit se faire le recuit qui développe les propriétés mécaniques optima du métal. Nous signalons dès maintenant que les caractéristiques mécaniques, charge de rupture et allongement, passent ensemble par un maximum pour une température de recuit de 250° environ.

L'allongement pour cent du magnésium pur est assez élevé, de 13 à 15 %, alors que la magnésium industriel a des allongements de rupture de 5 à 9 %. Le métal a donc une capacité de déformation plus grande quand il est pur, fait général, que nous retrouverons d'ailleurs d'une façon encore plus marquée avec le calcium.

Les analyses et les propriétés du magnésium filtré à l'état liquide.

Nous avons exposé au chapitre précédent, comment nous étions arrivé à la filtration du magnésium liquide, quand le produit à traiter était particulièrement riche en chlore. Nous donnerons ici les résultats des analyses et les propriétés mécaniques de deux produits :

- le magnésium brut d'électrolyse normal : A;
- un magnésium chargé en chlore et très corrodé : B.

Enfin, nous indiquerons comment du magnésium pur a été coulé à l'air par ce procédé, et les analyses prouvant qu'il a gardé sa pureté.

A.—La filtration du magnésium brut d'électrolyse normal.— Le tableau ci-dessous indique les teneurs en Cl et en azote, ainsi que les propriétés mécaniques du métal laminé et recuit. Pour le métal non traité, les analyses et propriétés ont été déterminées sur une partie la plus saine possible, pouvant subir le laminage.

DÉSIGNATION	Cl	N	ORGANO- MAGNÉSIEN	MÉCAN	RIÉTÉS HQUES et recuit
	%	" %		kg mm*	%
Métal brut d'électrolyse	3	0,0037	très coloré verdâtre	21,5	6
Filtré sous argon	0,008	0,0012	»	22	12,5
Filtré à l'air	0,003	0,0015	»	22	11,5

Le métal, après filtration à l'air, est un métal industriel de bonne qualité, ses propriétés mécaniques sont déjà élevées, sa teneur en chlore est très faible, sa teneur en azote également.

L'organomagnésien est identique dans les trois cas, ce qui prouve que la somme d'impuretés (Si, Fe, etc.) est constante. Pour avoir un métal pur, il faudrait sublimer maintenant ce métal filtré.

B.—La filtration du magnésium chargé de chlore et très corrodé.— Ce métal, très altéré par la corrosion, présentait dans la masse des cavernes contenant un produit noirâtre. Aux grossissements plus forts, des constituants apparaissent entre les grains, comme dans tous les magnésiums industriels; en outre, les grains paraissaient décollés comme par attaque d'un constituant intergranulaire (fig. 4, pl. II).

Par filtration à l'air, le magnésium est redevenu tout à fait normal (fig. 3, pl. II).

La teneur en chlore est de 0,001 %, celle en azote, qui était de 0,001 %, est passée à 0,0015 %, ce qui n'indique aucun changement.

L'organomagnésien, préparé avec le métal non traité, est impossible à conserver, il donne lieu à des explosions quand il entre en contact avec l'air.

Avec le métal filtré, il est comparable au produit obtenu avec du métal industriel.

Cette opération de filtration, dans ce cas, est non seulement une opération de séparation du chlore, mais un raffinage très poussé, qui, d'un métal presque inutilisable, a fourni un métal « raffiné » tout à fait normal.

Filtration de divers magnésiums sublimés. — Nous indiquerons tout d'abord les résultats d'une filtration à l'air effectuée sur du magnésium sublimé dans de mauvaises conditions, souillé de poussières de résidus de sublimation, et titrant 0,05 % de chlore.

Après filtration, la teneur en chlore était passée à 0,002 % et les propriétés mécaniques, prises sur métal laminé et recuit, sont :

$$R = 23 \text{ kg/mm}^2$$
, $A \% = 10$.

L'organomagnésien est légèrement coloré, ce qui est normal puisque des impuretés ont été entraînées lors de la sublimation.

Enfin, le magnésium sublimé normal donne, par fusion et filtration à l'air, un métal tout à fait comparable au métal obtenu par fusion sous argon. La teneur en chlore est très faible, inférieure à 0,001 %. L'organomagnésien est toujours incolore et limpide.

Influence des fusions successives, suivies de filtration sur les propriétés mécaniques du magnésium. — Avec du magnésium industriel nous avons opéré trois fusions successives, suivies chaque fois de filtration, afin de suivre la dégradation éventuelle du métal. Le tableau ci-après indique les différentes teneurs en chlore et en azote.

DÉSIGNATION	Cl	N	
	%	%	
Métal industriel	0,01	0,005	
Après 1 ^{re} fusion	0,0003	0,0017	
» 2º fusion	»	»	
» 3º fusion	»	»	

La teneur en fer, examinée qualitativement, décroît après chaque fusion. La quantité de gaz pour 100 g de métal reste sensiblement constante : 70 à 80 cm³. Toutefois, l'analyse de ces gaz est variable, le tableau donne le % de CO et H² dans les gaz recueillis.

GAZ EN % DU VOLUME TOTAL

NATURE DES GAZ	1re fusion	2° FUSION	3º FUSION
CO%	89	3,95 95	2,74 96

Les propriétés mécaniques prises sur métal coulé ou sur métal laminé, après chaque coulée, ont été tout à fait semblables.

La filtration empêche donc la dégradation du magnésium au cours des refusions successives. Les inclusions d'oxydes ou de nitrures sont, en effet, éliminés sous le filtre après chaque fusion. La dégradation du magnésium admise par tous les spécialistes, n'est donc, en réalité, que le résultat d'une mauvaise technique.

Les méthodes d'analyse du magnésium.

Nous avons rencontré pour l'analyse de nos produits des difficultés qui augmentaient à mesure que le magnésium arrivait à un plus haut degré de pureté. Les méthodes de dosages classiques s'appliquaient encore au métal industriel, mais les chiffres révélés par l'analyse du métal sublimé étaient bien au delà de la limite de sensibilité des méthodes ordinaires. Nous avons dû mettre au point des microdosages des éléments les plus importants comme impuretés, le chlore, le fer par exemple. L'organomagnésien peut donner une idée de la pureté du métal; on peut aussi séparer les impuretés du métal par cette méthode; enfin, le dosage des gaz est intéressant dans certains cas, la

teneur en azote est fort importante, car la corrodabilité et les propriétés mécaniques sont en rapport avec elle.

Le dosage du chlore (1). — Nous avons d'abord comparé les louches produits par attaque du métal par HNO³ chargé de nitrate d'argent. Mais l'aspect et l'évolution des louches variaient trop avec les conditions d'obtention.

Principe de la méthode adoptée. — Le chlore combiné au métal est transformé en chlorure d'argent, le précipité, filtré et lavé, est dissous dans l'ammoniaque, sur filtre. L'argent est ensuite dosé à l'état de sulfure par addition de sulfure de sodium à la liqueur ammoniacale. La teinte obtenue est comparée à une échelle de teintes préparées à l'avance avec des quantités connues de AgCl.

Pratique du dosage. — La prise d'essai (qui doit contenir entre 0,1 et 1 mg de chlore), est attaquée par une quantité suffisante d'acide nitrique chargé de AgNO³. Cet acide d'attaque est additionné de AgNO³ à l'avance, puis filtré, ce qui le rend exempt d'ion Cl.

La liqueur d'attaque est agitée, puis abandonnée à l'obscurité pendant le temps nécessaire pour rassembler le précipité de AgCl.

La liqueur est ensuite filtrée sur filtre double, le précipité est lavé sur filtre avec de l'eau acidulée de HNO³ jusqu'à disparition de l'ion Ag dans le filtrat.

Le chlorure d'argent est ensuite dissous dans quelques cm³ d'ammoniaque, la liqueur est recueillie dans un tube à essais calibré, diluée à un volume déterminé et additionnée de dix gouttes d'une solution aqueuse à 1 % de Na²S.

L'échelle de teintes est préparée de façon analogue, avec des solutions titrées et correspondantes de AgNO³ et de KCl. On obtient une série de colorations échelonnées et correspondant à 0,1, 0,2, 0,3, 1 mg de chlore.

La coloration correspondant à chaque teneur est très différente des voisines, l'interprétation est aisée, et l'on peut interpoler au colorimètre si l'on veut apprécier le 1/100 de mg.

Il est à remarquer que le dosage du chlore est remplacé, dès le début, par le dosage de l'argent. Sauf dans l'acide nitrique d'attaque, la présence d'ions Cl dans les réactifs est donc sans inconvénient.

Le dosage du fer. — La réaction colorée du sulfocyanure de fer peut être employée, celle du ferrocyanure également.

La balance de Curie donne également les indications sur la teneur en fer libre. Le magnésium, paramagnétique, a un coefficient K égal à 0.8×10^{-6} . Il croît rapidement lorsque le magnésium renferme de très petites quantités de fer métallique.

L'emploi des organomagnésiens comme moyen d'analyse. — Un organomagnésien, préparé avec du magnésium industriel, est coloré, plus ou moins fortement, suivant la teneur en impuretés du métal ayant servi à la préparation.

Nous avons pensé utiliser la dissolution du magnésium dans une solution éthérée de bromure d'éthyle, par exemple, pour concentrer les impuretés et les soumettre ainsi plus facilement à l'analyse.

Nous indiquerons ici comment nous opérions cette séparation des impuretés et les précautions nécessaires pour aboutir à une opération correcte.

Le principe est de placer le magnésium dans la cartouche d'un extracteur et de faire ruisseler sur lui le mélange d'éther et de bromure d'éthyle.

Le ballon renferme l'éther et le bromure d'éthyle, ainsi que l'organomagnésien déjà formé.

Le condenseur fait ruisseler dans la cartouche le mélange d'attaque d'éther et de bromure d'éthyle sur le magnésium.

Une tubulure, plongeant dans du mercure, fait dispositif de sécurité.

La conduite de l'extraction. — On introduit dans le ballon :

75 cm³ d'éther,

25 cm³ de bromure d'éthyle,

puis la cartouche, préalablement séchée au moufle, et contenant 5 g de métal, est mise en place, l'appareil est clos, et le chauffage est commencé. Il faut veiller à ce que la réaction dans la capsule, tumultueuse au début, ne fasse pas déborder le liquide dans cette capsule. Le chauffage est poursuivi jusqu'à dissolution complète du métal, puis la cartouche est séchée dans un courant d'air sec à 50°, le résidu est détaché et analysé.

Ainsi par cette méthode, nous avons dosé le silicium et le fer dans le magnésium industriel et nous avons trouvé:

Fe: 0,03 % Si: 0,02 %

chiffres tout à fait comparables à ceux qui furent obtenus avec les autres méthodes d'analyse.

Ajoutons encore que l'analyse par spectre d'étincelles, faite sur le résidu de sublimation ou sur le résidu de l'extraction par C²H⁵Br, donne les mêmes résultats : présence de Si, Al, Cu, Ni, Mn, Sn, Pb et Fe.

Enfin, le résidu donné par le magnésium sublimé, extrêmement ténu, ne révèle à l'analyse que du magnésium.

La pureté du magnésium peut encore être reconnue, grâce aux organomagnésiens, d'une autre manière; par mesure quantitative de la stabilité de l'organomagnésien en présence d'un excès de dérivé halogéné. Ceci sera traité spécialement dans l'annexe du chapitre.

Les analyses de gaz.

Il peut être important de connaître la quantité de gaz contenu dans le métal, ainsi que la composition de ces gaz.

L'azote, en particulier, est très important, car il peut modifier profondément les propriétés mécaniques du magnésium, et surtout sa corrodabilité.

En principe, le métal est chauffé dans un vide très poussé, les gaz sont évacués par une pompe qui maintient le vide, et recueillis ensuite par une chute de mercure par exemple.

Dans le four de MM. Chaudron et Moreau (2), la charge était de 40 à 50 g environ, elle était sublimée dans un vide de l'ordre du 1/100 de mm. Les gaz sont recueillis, puis dosés sur la cuve à mercure. L'azote est obtenu par reste de cette façon.

Voici, par exemple, dans un tableau, le volume de gaz en cm³ pour 100 g de métal dans du magnésium brut d'électrolyse (parties les plus saines) dans le même métal filtré sous argon, dans du magnésium industriel spécialement raffiné et dans le même fondu sous argon.

DÉSIGNATION	VOLUME TOTAL Pour 100 g de métal	со	H²	N ²
3% Cl parties saines	59,2	6,7	49,6	2,9
Le précédent filtré sous argon.	75,6	8,15	66,4	1,1
Superraffiné industriel	70,6	6,8	56	8
Superrassiné fondu sous argon .	80	4,8	69,6	5,6

L'augmentation du volume de gaz contenu dans 100 g de magnésium à 3 % de chlore s'explique de la façon suivante : la prise d'essai avant fusion a été faite dans une partie choisie, la plus saine possible. Au contraire, à la fusion, des quantités considérables de vapeur d'eau ont été libérées des parties très corrodées et très chargées de chlorures.

Le dosage direct de l'azote. — Le magnésium, à sa température de fusion, a une grande affinité pour l'azote; tout cet azote sera donc combiné sous forme de nitrures. S'il existe un peu d'azote libre, il nous intéresse beaucoup moins que l'azote combiné, car il a moins d'influence sur les propriétés du magnésium.

L'azote combiné peut être directement dosé de la façon suivante :

La prise d'essai est attaquée par de l'acide chlorhydrique reconnu exempt d'azote combiné. Le nitrure présent dans le métal est décomposé et passe à l'état de chlorure d'ammonium. Ensuite, on déplace NH³ par ébullition avec de la magnésie. Les vapeurs ammoniacales sont reçues dans une fiole contenant de l'eau distillée acidulée.

Quand les 2/3 du ballon ont distillé dans la fiole, l'opération est arrêtée, le distillat est dilué à un volume connu, rendu basique et additionné d'une quantité déterminée de réactif de Nessler. La teinte obtenue est comparée

à une échelle de teintes, préparée dans les mêmes conditions avec une solution diluée et titrée d'ammoniaque. Un essai à blanc vérifie l'absence d'azote combiné dans les réactifs et produits utilisés.

Cette méthode est relativement rapide, et très sûre.

Bibliographie.

- (1) Herlemont, Hérenguel, Delabre et Dandres. Méthode de dosage des traces de chlore dans le magnésium. Bull. Soc. chim. de France, T. 1-364 (1934).
- (2) Moreau, Chaudron, Portevin. Sur une nouvelle méthode d'extraction des gaz dans les métaux. C. R., 201-212 (1935).

Annexe 1

La STABILITÉ des ORGANOMAGNÉSIENS PRÉPARÉS avec du Mg PUR en PRÉSENCE d'un EXCÈS de DÉRIVÉ HALOGÈNE

L'influence de la pureté du magnésium sur la stabilité d'un organomagnésien en présence d'un excès d'un dérivé halogéné est bien connue. On peut citer, en particulier, les travaux de MM. Jolibois (1), Job et de Reich. Nous avons essayé (2) de mesurer en quelque sorte la stabilité de cet organomagnésien, en titrant la quantité qu'il restait après contact, dans des temps connus, avec un excès de 1 du dérivé halogéné. Cette mesure a été faite avec le bromure d'éthyle et le bromure de benzyle.

Le dosage de l'organomagnésien.

L'organomagnésien est détruit par l'iode :

$$C^2 H^5 Mg Br + I^2 = C^2 H^5 I + Mg Br I.$$

Si l'on verse l'iode dans l'organomagnésien, il peut se produire la réaction parasite suivante :

$$2 C^2 H^5 Mg Br + I^2 = Mg Br^2 + Mg I^2 + C^2 H^4 + C^2 H^6$$
 ou $C^4 H^{10}$

qui consomme moins d'iode, donc donnerait un titre plus bas que la réalité en C2H5MgBr.

Il faut, pour éviter cela, verser l'organomagnésien dans un excès d'iode dissous dans du toluène par exemple, et titrer l'excès d'iode.

Si on emploie une liqueur d'hyposulfite à une molécule par litre, et que les $50~\rm cm^3$ de solution d'iode dans le toluène renferment une quantité d'iode correspondant à N cm³ d'hyposulfite au titre indiqué, et s'il faut ajouter $n~\rm cm^3$ d'hyposulfite pour neutraliser l'excès d'iode, la prise d'essai de Mg étant de $p~\rm g$, la quantité de Mg à l'état d'organomagnésien, rapportée à $100~\rm g$ de métal, est :

$$\frac{(N-n)\times 24.3}{2\times 1000\times p}\times 100.$$

La préparation et la dégradation de l'organomagnésien.

Les précautions à prendre sont les suivantes : travailler avec des produits extrêmement secs, éviter l'emballement des réactions au début.

L'appareil est très simple, Un ballon renferme l'éther et le magnésium, et le bromure d'éthyle ou de benzyle sont introduits par une ampoule à brome.

Avant d'introduire le bromure, on chasse l'air du ballon par ébullition de l'éther.

La prise de métal est de 0,5 g, la quantité d'éther 6 cm³ et 3 cm³ de bromure d'éthyle, c'est-à-dire un excès de 1 est ajouté. Le ballon est chauffé doucement jusqu'à ébullition de l'éther, pendant un temps déterminé.

Les résultats. — La quantité de magnésium à l'état d'organomagnésien pour 100 g de métal mis en œuvre, est portée en ordonnées, le temps en abscisses.

La courbe ainsi obtenue caractérise la dégradation plus ou moins rapide de l'organomagnésien par l'excès de I de bromure d'éthyle ou de benzyle.

Des essais parallèles ont été faits en employant comme métal du magnésium industriel et du magnésium sublimé.

Pour le bromure d'éthyle. — On voit sur la figure qu'avec un temps de chauffage nul, le rendement est le même pour les deux métaux. Mais le bromure d'éthylmagnésium se dégrade rapidement quand il a été préparé avec du magnésium industriel. Il est remarquablement stable, au contraire, quand il a été préparé avec du métal sublimé.

Au bout de 4 heures, le rendement est respectivement dans les deux cas: 75,97 et 16,15 %.

Après 6 h. 1/4, 74,25 et 8,6 % au lieu de 79,5 % à l'origine.

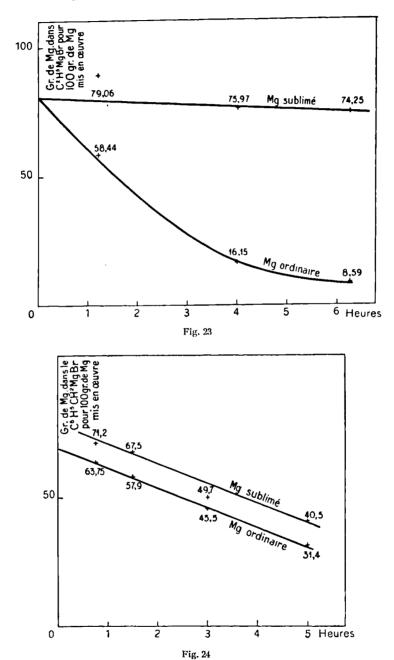
La dégradation, rapportée à 100 g d'organomagnésien existant au temps 0, est donnée par le tableau suivant :

MÉTAL	1 h 1/4	4 h	6 h 1/4
	00	<u>0</u>	00
Magnésium sublimé	99,4	95,5	93,4
Magnésium industriel	73,5	20,3	10,8

Il apparaît, dans ce cas, que le magnésium sublimé fournit un organomagnésien beaucoup plus stable; environ neuf fois plus, au bout de 6 h. 1/4 à 37° avec un excès de 1 de C²H⁵Br (fig. 23).

Pour le bromure de benzyle. — Les courbes indiquées à la figure 24 sont parallèles, il semble donc que le rendement, au temps 0, est supérieur 10 environ pour 100 g de métal mis en œuvre. Cette différence se conserve au cours de la dégradation.

Conclusions. — Les deux séries d'essais de rendement en organomagnésien et de dégradation de ce produit par un excès de bromure d'éthyle



ou de benzyle, montrent clairement tout l'avantage qu'on peut tirer de l'usage de magnésium sublimé.

Dans un cas, le bromure d'éthyl-magnésium est sensiblement stable à 39° en présence d'un excès de C2H5Br; dans l'autre cas, le rendement est meilleur de 10 % environ en employant le Mg pur.

Dans tous les cas, un avantage est assuré par le Mg sublimé : le magnésium préparé est limpide et clair.

De nombreux envois de magnésium sublimé ont été faits à des chimistes organiciens, tant en France qu'à l'Etranger.

Bibliographie.

- (1) Jolibois. Revue des Sciences nº 12, 30-6-26.
- (2) Duhamel et Hérenguel. Influence des impurelés du Mg sur la dégradation des organomagnésiens. Bull. Soc. Chim. de France, Т. 51, р. 1545 (1932).

ANNEXE II

RELATION entre les PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES et la STRUCTURE du MAGNÉSIUM PUR

Nous avons indiqué dans le chapitre précédent les propriétés mécaniques du magnésium pur, sublimé et refondu sous argon.

Nous avons étudié tout d'abord les conditions optima de recuit du magnésium laminé. En effet, les propriétés mécaniques dépendent de la grosseur des grains du métal. Nous apportons dans ce chapitre une importante vérification à cette règle. La finesse de structure améliore toujours en même temps et la charge de rupture et l'allongement.

On sait, d'autre part, que la grosseur des grains dépend de la température de recuit, du temps de recuit, et de l'écrouissage. Après un écrouissage qui détruit la structure granulaire, le recuit à une certaine température provoque la recristallisation.

Un corroyage trop poussé donne une structure stratifiée, chaque strate est souvent une rupture ou un décollement plus ou moins accentué par, l'accumulation des impuretés le long de ces lignes.

La recristallisation perpendiculairement à la direction de ce feuilletage est bien entendu impossible, le métal est abimé définitivement.

Si la température de recristallisation est dépassée, la struclure nouvelle prænd toujours naissance, mais est d'autant plus grossière que l'on dépasse plus la température de recristallisation. Ceci est d'autant plus exagéré que le temps de chauffage est prolongé davantage.

On sait fort bien qu'il y a intérêt à produire une tôle, un profilé, une pièce forgée avec le grain le plus fin possible qui correspond aux propriétés mécaniques les plus favorables. Il résulte de l'ensemble des faits précédents, des règles fort importantes pour le travail des métaux par écrouissage et recuit. Il est facile de déterminer expérimentalement, grâce au microscope, la température de recristallisation et les écrouissages à ne pas dépasser, pour un métal ou alliage en solution solide déterminée.

Dans le cas du magnésium qui nous occupe ici, nous avons pu établir de façon précise la relation qui existe entre les propriétés mécaniques et la finesse de structure.

La température de recristallisation. — L'écrouissage qu'il est possible de donner au magnésium, par laminage à chaud, est relativement grand, car le laminage se conduit à une température bien supérieure à la température de recristallisation.

On peut dire que le métal recristallise partiellement tout au moins entre chaque passe. Nous avons cherché la température de recuit nous donnant le maximum d'allongement et de résistance à la traction pour un écrouissage de 15 % à froid. Les résultats obtenus montrent que la température optimum de recuit se trouve à 250°.

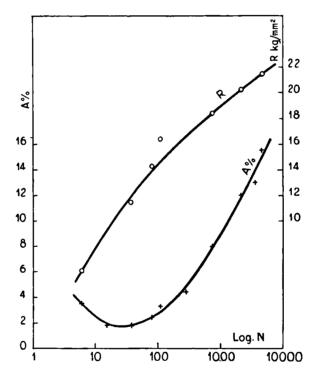


Fig. 25. — Influence de la grosseur des grains sur les propriétés mécaniques du magnésium pur

La mesure des dimensions des grains. — L'éprouvette est polie, puis attaquée, et examinée au microscope. L'image est reçue sur chambre claire et décalquée par exemple. Il est facile ensuite de compter le nombre de grains contenus dans un carré représentant à l'échelle 1/2 ou 1/4 mm². La constance du chiffre trouvé est vérifiée en plusieurs points de l'éprouvette.

Quand les grains sont très gros, nous comptons avec un grossissement plus faible par cm².

La relation entre le nombre de grains au mm² et les propriétés. — Si l'on porte en ordonnées les propriétés R kg/mm² et A % et en abscisses les logarithmes des nombres de grains au mm², par exemple, les points s'alignent sur une droite pour des valeurs comprises entre deux limites. On peut dire qu'entre N=200 et $N=8\,000$, l'allongement est pratiquement proportionnel à log N (fig. 25).

La courbe d'allongement passe par un minimum, puis semble remonter pour un nombre de grains au mm² de plus en plus faible. Vraisemblablement, pour un cristal unique, l'allongement de rupture serait considérable, le cristal glissant sur lui-même comme un paquet de cartes, à la traction.

Une conclusion se dégage évidemment de l'examen de la courbe précédente: les produits finis doivent être constitués par une structure cristalline à grains fins; l'allongement, par exemple, est considérablement influencé par la grosseur du grain, il faut s'efforcer d'obtenir au moins 3 000 grains par mm². Si l'on arrivait à produire 10 000 grains au mm² dans une tôle, il est vraisemblable que l'allongement serait égal à 18 % environ. Nous avons vu que la structure grossit très vite si l'on dépasse la température de 250°.

Avec des produits en magnésium pur, le recuit final ne devra jamais avoir lieu à une température supérieure à 250°; le temps de recuit lui-même ne sera pas exagérément prolongé, car la recristallisation semble être très rapide à 250°.

Une application des résultats précédents. — Nous avons eu en mains une tôle de magnésium, de 1,5 mm d'épaisseur, dont les cristaux étaient très gros. Les propriétés mécaniques étaient :

$$R kg/mm^2 = 19.5$$
 $A \% = 3.$

Un simple recuit à 250° améliorait les propriétés mécaniques qui devenaient :

$$R = 19.5$$
 $A_{0} = 5.$

Enfin, un laminage de 1,5 mm à 1 mm, suivi d'un recuit à 250°, amenait les propriétés à :

$$R = 21.5$$
 A % = 8.

Cette tôle, dont les propriétés mécaniques étaient extrêmement faibles, a vu son allongement augmenter de 160 % et sa charge de 10 % par un traitement thermique correct après un corroyage.

L'influence du calcium. — Le calcium est réputé insoluble dans le magnésium, mais il semble qu'une simple fusion, suivie d'un affinage, détruise le calcium libre du métal. Par fusion sous argon, nous avons pu préparer des alliages de titre connu en Ca, et notamment un alliage de Mg pur avec 0,1 % Ca. Cet alliage est d'apparence homogène à la micrographie, après laminage et recuit. Seuls, des points d'attaque se produisent à l'intérieur des grains. Le laminage du métal a été conduit à 400°. Par recuit, les propriétés sont fort différentes de celles du Mg pur. C'est ainsi que le contour polygonal apparaît seulement après un recuit à 420°, et les propriétés mécaniques sont optima après un recuit à cette température.

Le tableau ci-joint résume les propriétés mécaniques de l'alliage :

MÉTAL	R	A	BRINNELL
	kg/mm²	%	
Brut de laminage	22,2	6	53
Recuit 1 h à 250º	22	3	58
— 2 h à 300°	22,6	8,5	46,5
— 1 h à 420°	22	11	46,5

Des échantillons, recuits à 420° et trempés, sont revenus à 250 et 300° pendant 2 heures. Les propriétés mécaniques sont restées celles de l'alliage recuit à 420°.

Nous voyons qu'une faible quantité de calcium, 0,1 %, masque tout à fait les propriétés du magnésium pur. Ce dernier a son maximum d'allongement et de charge de rupture par recuit à 250°, l'alliage à 0,1 ° Ca est convenablement recuit à 420°. Ce traitement, appliqué au Mg pur, conduirait à des caractéristiques extrêmement faibles.

CHAPITRE VI

La PURIFICATION du CALCIUM et du ZINC par SUBLIMATION

La purification du calcium par évaporation et condensation est bien connue depuis les expériences de Guntz (1); plus récemment, Rinck (2) indique comment il a purifié du calcium par distillation dans le vide. Le produit qu'il obtenait restait altérable à froid par l'air atmosphérique, et les quantités qu'il produisait étaient de l'ordre de quelques dizaines de grammes.

Nous avons utilisé les mêmes appareils, décrits au sujet de la sublimation du magnésium pour préparer du calcium en quantités importantes. Nous indiquerons au cours de ce chapitre, les propriétés fort remarquables du calcium pur, propriétés qui furent étudiées par M. Bastien (3).

Deux difficultés principales furent résolues : tout d'abord, l'extraction préalable des alcalins que contenait le métal; enfin, le « calcium dégradé » prenait naissance par condensation, tout comme le « magnésium dégradé ».

La Société d'Electrochimie et d'Electrométallurgie d'Ugine a bien voulu mettre en marche dans ses usines de Jarrie, un appareil industriel de sublimation du calcium, ainsi qu'un appareil de refusion sous argon, capable de donner des lingots exempts de retassure d'un poids de 50 kg à 70 kg.

La purification du calcium par sublimation.

Le calcium industriel que nous avons soumis à une purification par sublimation avait la composition approximative suivante :

Ca métallique	85,5 %	environ
CaO		
CaCl ²	2,7	_
Si	0,35	
Fe	0,88	_
Al	0,2	_
Na + K	1	_

Il faut remarquer la teneur élevée en alcalins, qui, beaucoup plus volatils que le calcium, distillaient au début de l'opération. Il fallait se débarrasser de ces alcalins, et sublimer le calcium ensuite. Nous avons employé deux méthodes, et la deuxième a été définitivement adoptée, donnant les meilleurs résultats.

1º Extraction des alcalins dans le vide. — La charge de calcium industriel est chauffée sous vide dans l'appareil de sublimation. L'opération est suivie par la mesure des températures d'entrée et de sortie d'eau du condenseur, comme nous l'avons exposé précédemment.

L'opération est prolongée quelques minutes au delà du commencement de sublimation du calcium. On observe au cours de cette opération, un dégazage considérable de la charge, avant le début de sublimation.

Quand l'appareil est refroidi, il est ouvert et l'on peut constater que les alcalins de la charge sont déjà rassemblés sur le tube condenseur, en un mélange extrêmement altérable à l'air atmosphérique, s'enflammant parfois avec une véritable détonation. Il est toutefois bien difficile d'empêcher une partie du calcium de se volatiliser également et de venir se condenser avec les alcalins, formant des mélanges s'enflammant spontanément également à l'air.

Comme les produits à séparer sont de volatilités très différentes, nous avons alors pensé à réaliser une véritable distillation fractionnée sous pression réduite d'argon.

2º Extraction des alcalins par distillation fractionnée sous argon. — Nous avions déjà opéré des distillations fractionnées avec le magnésium. La technique a été appliquée avec plein succès à la séparation des alcalins du calcium. En effet, voici les températures auxquelles les tensions de vapeur du Ca, K et Na sont de 4 mm par exemple :

Ca	965°
Na	510°
K	400°

La séparation est fort nette dans un appareil où la distillation se fait sous une pression d'argon de 5 mm par exemple, vers 850°.

L'échelonnement des températures dans les quatre plateaux est réalisé naturellement, puisque l'appareil est chauffé par en bas et refroidi vers le haut.

En fin d'opération, le plateau inférieur contient du calcium pur qui s'est distillé du bas, et est resté liquide. Les derniers plateaux ne contiennent plus rien, ou un peu de sodium et de potassium, sans calcium.

La marche de l'opération est toujours suivie par la mesure des températures.

Par ce procédé, la séparation des alcalins est totale, en une seule opération, même si la charge en contient 1 %.

Sublimation proprement dite. — Le condenseur est débarrassé des alcalins, mis en place, et la sublimation proprement dite du calcium est faite. Elle s'opère comme pour le magnésium, et doit s'entourer des mêmes précautions. En particulier, la condensation doit se faire sur une paroi relativement chaude, si l'on veut obtenir un dépôt bien constitué et résistant à l'air. Le dépôt constitue une masse fibreuse d'un beau blanc d'argent, extrêmement ductible et malléable.

La purété du calcium sublimé. — Le calcium sublimé, à partir de métal industriel, dont nous avons donné l'analyse, contient encore les impuretés suivantes :

En fin de sublimation, il faut éviter la surchauffe qui entraînerait des vapeurs de chlorure de calcium sur le métal condensé. Il semble que le chlorure de calcium ait sur le calcium une action tout à fait analogue à celle du MgCl² sur Mg, mais plus violente encore.

Il faudrait évidemment filtrer le métal avant sublimation. La pureté du métal bi-sublimé est plus grande que celle du métal sublimé une seule fois.

Les cristaux fibreux restent blanc argent dans l'air sec, ne subissant aucune altération dans un flacon fermé hermétiquement.

Nous indiquerons plus loin les propriétés fort remarquables du calcium pur et, en particulier, les propriétés mécaniques du métal refondu sous argon.

Les résidus de sublimation représentent, pour le métal industriel indiqué, qui était très altéré, 10 à 12 % de la charge. La composition du squelette brun rougeâtre était la suivante :

Si	2,5 %	
Fe	5,75 %	
Al	1,5 %	
Ca métallique et à l'état de nitrure	14,5 %	
CaO	60,8 %	
CaCl ²	16,75 %	P : traces

L'opération de purification est ici d'une efficacité très grande, les résidus de sublimation sont très importants et très complexes.

Pour déterminer les différentes propriétés du calcium, il était nécessaire de le fondre; la méthode de fusion et de coulée sous argon s'est appliquée à ce cas particulier, sans aucune modification, il suffisait de porter l'appareil à 825° au lieu de 675.

La fusion et la coulée du calcium sous argon.

Il est actuellement à peu près impossible de fondre et de couler le calcium à l'air. Le point de fusion est 800° et, dès 600°, le métal subit une altération grave conduisant à l'inflammation. Les différents flux que l'on a essayé pour protéger la fusion sont, ou trop légers, ou instables vis à vis du calcium.

Le calcium, produit par électrolyse d'un bain à base de chlorure fondu, se trouve sous forme de « carottes », électrodes négatives de la cuve soulevées du bain à mesure que se fait le dépôt du calcium. On conçoit que ces cylindres soient irréguliers, creusés de cavités et renferment des inclusions de chlorure.

Il faut découper dans ces blocs, et tout lingotage est impossible. Le fait de couler un lingot de calcium sain d'une forme voulue est fort important, car il fait rentrer ce métal dans le cycle industriel normal : production de métal, fusion d'ébauches, travail mécanique, et récupération des chutes et déchets par fusion.

Comme nous l'avons déjà indiqué, le calcium a été fondu et coulé sous argon, exactement comme le magnésium.

La coulée par siphonnage a permis de préparer industriellement des lingots de 40 à 50 kg de calcium, sans poche de retassure.

Les analyses et les propriétés du calcium pur refondu sous argon.

Le métal refondu sous argon conserve toute sa pureté, il gagne peut-être un peu de fer, car Fe + Al = 0.02 %.

Le métal est compact, blanc d'argent, inaltérable à l'air sec. Il semble extraordinairement malléable, ce fait est précisé par la mesure des propriétés mécaniques.

Les propriétés physiques et mécaniques du calcium purifié.

M. Bastien a étudié les propriétés et caractères physiques du calcium sublimé et fondu sous argon. Nous lui empruntons quelques chiffres ayant trait aux propriétés physiques et mécaniques de ce métal.

La dureté. — Déterminée avec l'appareil KS Guillery avec bille de 2 mm et charge comprise entre 5 et 10 kg, la dureté du calcium sublimé est de 13, alors que la dureté du calcium industriel est de 14, et 26 pour un calcium de fabrication défectueuse.

Les propriétés mécaniques. — M. Bastien a étudié, comparativement au calcium sublimé, un calcium industriel A et un calcium B, de mauvaise fabrication. Le tableau ci-contre indique la composition des trois métaux étudiés :

	Ca sublimé Ca A		Са В	
	%	%	- %	
Ca	99,3	98	86,7	
CaO	0	0	9,1	
CaCl ²	traces	1,33	2,7	
Si	0,14	0,07	0,35	
Fe	0,02	0,29	0,88	
Al			0,2	
Ca total	99,3	98,5	93,9	

Les déterminations faites furent :

La résistance à la traction;

La résistance au cisaillement;

La résilience (éprouvettes Mesnager).

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus sur les trois catégories de calcium considérées :

DÉSIGNATION	TRACTION				CISAIL- LEMENT	RÉSIL	IENCE
	R	R Ε• Α Σ				٥	α
	kg/mm*	kg mm²	 %		kg mm²	kg mm²	degrés
Ca sublimé	4,4	1,03	53	62	4,3	3,06	123
Са А	5,1	2,2	30,5	37	4,5	3,50	63
Са В	2,8	difficilement mesurable, faible allongement de rupture			2,7	0,16	4

Ce tableau met en évidence, d'une façon particulièrement frappante, l'influence des impurelés sur la capacité de déformation du calcium, capacité mesurée par l'allongement de rupture A %, la striction Σ %, et l'angle de pliage α .

Par comparaison avec les métaux à grande capacité de déformation, le calcium se situe entre le plomb et l'aluminium au point de vue résistance mécanique. Ses allongements de rupture sont supérieurs à ceux du plomb. L'allongement de striction du calcium sublimé est considérable, et il intéresse une grande longueur de l'éprouvette.

A l'essai de flexion statique, le calcium pur possède une capacité de déformation très grande : sur couteaux arrondis au rayon de 5 mm et écartés de 30 mm, l'éprouvette subissait une flèche de 9 mm pour une charge de 135 kg.

Le calcium se place entre l'aluminium et le plomb au point de vue déformation par flexion statique.

Essai de filage du calcium sublimé. — L'essai d'écrasement à chaud a précisé, au laboratoire, les conditions de filage du calcium. A partir de 300°, la vitesse de recristallisation est suffisante pour faire disparaître l'écrouissage qui se produit au cours de la compression de l'éprouvette.

Par écrasement de 50 %, il ne se produit aucune rupture à la surface des éprouvettes. Jusqu'à 430°, la peau est granuleuse et plissée. Au delà, elle devient assez lisse.

Les résultats ont fait adopter une zone de température de filage comprise entre 420 et 460°.

Le calcium sublimé fut obtenu à l'état filé sous forme de cylindres de 8 mm de diamètre, possédant les caractéristiques mécaniques suivantes :

Dureté Brinnel : 17 R = 5,7 kg/mm² E = 4,9 kg/mm² A % = 61 % Σ % = 67,9 %

La capacité de déformation du métal filé est considérable, c'est d'ailleurs cette propriété qui est une des plus frappantes du calcium sublimé, que celui-ci soit à l'état brut de coulée ou à l'état filé.

Un essai industriel de raffinage de calcium par sublimation (1).

La Société d'Electrochimie a bien voulu essayer dans son usine de Jarrie un appareil industriel de sublimation de calcium, traitant 40 kg de métal environ par opération.

L'appareil est en tout point comparable à l'appareil de sublimation du magnésium décrit précédemment.

Il a permis le raffinage du calcium appelé B, de fabrication ancienne et mauvaise.

Le calcium sublimé a été ensuite fondu et coulé sous argon dans un appareil à siphon, qui permit de couler un lingot de 50 kg, parfaitement sain et sans retassure.

La distillation du zinc.

Le zinc traité dans l'appareil de sublimation pour le magnésium était du zinc électrolytique, dont la principale impureté était le cuivre (0,002 %).

Le zinc laisse échapper des quantités fort importantes de gaz par chauffage sous vide, et le zinc électrolytique en particulier dégage beaucoup d'hydrogène. Comme le point de fusion du zinc est à basse température, 420°, le zinc distille au lieu de se sublimer. L'opération est très facile, le zinc étant très volatil.

La condensation du zinc présente les mêmes particularités que celle du magnésium et du calcium. Le zinc distillé est cristallisé en longues fibres ou en microcristaux. Nous avons pu également, en réglant la température de la surface condensatrice, obtenir du zinc dégradé à la surface externe du dépôt.

Une seule difficulté est spéciale au zinc : ce métal s'allie superficiellement au fer de l'appareil de sublimation.

Il suffit de recouvrir les parties métalliques de tôle de zinc pur, sur lesquelles se condense le métal.

⁽¹⁾ Avec la collaboration de notre collègue de laboratoire M. Dandres.

Les résidus de distillation contiennent le fer et le cuivre de la charge de zinc électrolytique.

Le fer, allié au zinc, abandonne le zinc à la distillation. Il reste, dans ce cas, du fer pulvérulent au fond de l'appareil.

La température de recuit optimum est très basse : 60° environ. Par recuit à cette température, la charge de rupture reste voisine de 15 kg/mm². Les recuits à plus haute température abaissent à la fois l'allongement et la charge de rupture.

Conclusions. — Nous avons pu appliquer directement au calcium les méthodes de sublimation et de fusion sous argon.

Une distillation fractionnée sous argon permet une séparation facile des alcalins.

Les propriétés mécaniques du calcium pur, à peu près inconnues, ont été étudiées par M. Bastien. Le calcium pur a une capacité de déformation considérable.

Bibliographie.

- (1) Guntz. C. R., 133-872 (1901).
- (2) Rinck. C. R., 192-421 (1931).
- (3) Bastien. Revue de Métallurgie nº 3, p. 120 (1935).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

A. — Nous avons mis au point un appareil de grandes dimensions permettant la purification du magnésium par sublimation dans un vide très poussé. Sous une légère pression d'argon, on peut opérer la distillation.

La condensation du métal dans une zone relativement chaude permet d'obtenir un métal bien cristallisé, et d'effectuer l'opération sans aucune perte notable.

L'emploi de filtres évite l'entraînement, dans la chambre de condensation, des résidus (qui forment souvent des poussières).

B. — Nous avons construit des appareils permettant la coulée des métaux sublimés ou distillés sous atmosphère d'argon. Les métaux ainsi préparés ont des propriétés mécaniques remarquables. La coulée sous flux n'est donc pas obligatoire.

Nos expériences ont montré que la coulée par siphonnage permet la préparation de lingots sains, exempts d'inclusions (pellicules d'oxydes) ou de soufflures.

C. — Les méthodes de sublimation ou de distillation ne s'appliquent pas au métal brut d'électrolyse, c'est-à-dire au magnésium chargé d'inclusions salines. Le métal doit être préalablement filtré.

La fusion sous argon d'un métal chargé de chlorures nous a montré qu'il se produit une décantation. Par filtration, on peut préparer un métal pratiquement exempt de chlore.

Au lieu d'opérer sous argon si on prolège le métal par un flux formant une croûte superficielle, la décantation, ou mieux, la filtration permet de préparer un métal exempt de chlore; il n'y a dans cette opération physique aucun affinage proprement dit; toutefois les nitrures insolubles sont séparées du métal.

 $\rm D.-Le$ magnésium sublimé ou bisublimé est d'une pureté supérieure aux métaux affinés par plusieurs électrolyses, dont on a signalé récemment la préparation.

Les fusions successives du magnésium suivies de filtrations correctement faites n'altèrent ni sa pureté, ni ses propriétés mécaniques. Tout magnésium après traitement correct est donc régénéré.

E. — Nous avons mis au point des méthodes de recherche des impuretés; en particulier, la méthode d'extraction des impuretés par formation d'organomagnésiens et aussi l'examen des organomagnésiens qui, dans le cas du magnésium extra-pur, sont parfaitement limpides nous ont rendu les plus grands

services. Certains organomagnésiens préparés à partir du magnésium extra-pur gagnent en stabilité. Enfin, nous avons indiqué un procédé de dosage des traces de chlore par voie colorimétrique.

- F. Nous avons indiqué les conditions de travail correct du magnésium et nous avons établi l'influence de la grosseur des grains sur les propriétés mécaniques.
- G. Les procédés de distillation fractionnée et de sublimation ont été appliqués au calcium et au zinc. Les travaux de M. Bastien ont montré tout l'intérêt que présente le calcium sublimé et refondu sous argon : ainsi préparé, le calcium possède une capacité de déformation considérable.

PLANCHE I

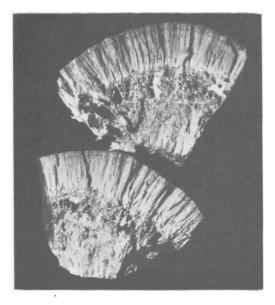


Fig. 1. — Métal sublimé. On a changé la température de refroidissement, vers le centre métal dégradé, vers la périphérie métal bien cristallisé qui reste intact à l'air

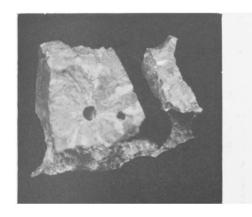


Fig. 2. - Bloc après sublimation partielle

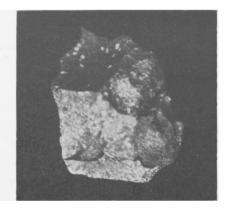


Fig. 3. — Bloc après sublimation partielle

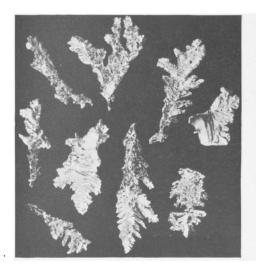


Fig. 4. — Dendrites de magnésium sublimé



Fig. 5. — Lamelles de magnésium obtenues par distillation

PLANCHE II



Fig. 1. — Inclusions de magnésie G = 250

Fig. 2. — Magnésium industriel G = 250



Fig. 3. — Magnésium de la micrographie 4 après filtration à l'air G=250



Fig. 4. — Magnésium impur avant filtration inclusions intergranulaires G=250

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LA MESURE DES VIDES TRÈS ÉLEVÉS

Vu et approuvé : Lille, le 28 Mai 1936 Le Doyen, A. MAIGE

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 29 Mai 1936

Le Recteur de l'Académie
de Lille,

A. CHATELET