

50376
1967
102

50376
1967
102

. T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE LILLE

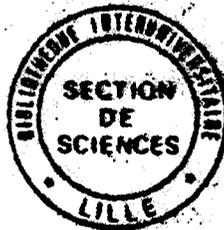
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

ALAIN VANDERSCHAEGHE

Ingénieur E. N. S. C. L.



PREMIERE THESE : PURIFICATION DU MAGNESIUM PAR ZONE FONDUE, SON
ANALYSE PAR RADIOACTIVATION -
PREPARATION DE MONOCRISTAUX DE CE METAL

DEUXIEME THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 JUIN 1967

soutenues devant la commission d'examen :

.M.M. : G. TRIDOT,

F. MONTARIOL

F. MARION

Président -

Examineurs



CHAPITRE II - APPLICATION AU MAGNESIUM DE LA METHODE DE
PURIFICATION PAR ZONE FONDUE -

- 1) - Introduction : Principe de la méthode
- 2) - Essais préliminaires de recherche d'une atmosphère protectrice
- 3) - Techniques utilisées
- 4) - Préparation du Magnésium purifié -

CHAPITRE III- PREPARATION DE MONOCRISTAUX -

- 1) - Généralités
- 2) - Technique utilisée
- 3) - Préparation d'éprouvettes monocristallines.

.../...

Les résultats ont montré qu'un très grand degré de purification pouvait être atteint ; en effet, pour l'aluminium, on est arrivé à obtenir un total d'impuretés inférieur à 1 p.p.m. Nous allons donc essayer de purifier le Magnésium et de voir si les propriétés de ce métal purifié varient de façon identique à celles des autres métaux lorsqu'ils sont purifiés par zone fondue.

Notre travail se divise comme suit :

Dans un premier chapitre, nous allons exposer les moyens chimiques et physiques qui permettent un contrôle de la pureté du métal. Nous ferons d'abord une introduction à l'analyse par activation. Le chapitre se subdivisera ensuite en trois grandes parties :

- la première traitera du dosage de routine de quelques impuretés du Magnésium
- la deuxième consistera en un schéma d'analyse systématique du Magnésium
- la troisième traitera enfin du dosage d'éléments tels que le carbone, l'azote et l'oxygène , ces dosages utilisant une technique spéciale d'irradiation.

Le deuxième chapitre traitera de la mise en oeuvre de la zone fondue. A l'encontre d'autres métaux qui ont été purifiés par zone fondue à l'air ou sous vide, nous ne pouvons procéder de même dans notre cas. Il a donc fallu rechercher une atmosphère gazeuse permettant la fusion sans contamination, oxydation, ni volatilisation de ce métal. La dernière partie de ce chapitre décrira le matériel utilisé et donnera quelques résultats obtenus sur des Magnésium de qualités différentes.

.../...

Le troisième chapitre , enfin, traitera d'un sujet différent : celui de la préparation de monocristaux.

Nous exposerons la technique employée , puis les diverses opérations permettant la fabrication d'éprouvettes monocristallines, d'orientation déterminée et de forme adaptée à des mesures de propriétés mécaniques et physiques.

Le principe de l'analyse consiste à comparer l'activité du radioisotope de l'élément à doser créé par l'irradiation dans l'échantillon à celle d'un étalon irradié dans les mêmes conditions. On vérifie la pureté du radioisotope en traçant, en fonction du temps, la courbe de décroissance de l'activité due aux photons γ émis, cette décroissance se faisant suivant une loi exponentielle. Par conséquent, si le radioisotope est pur, la courbe $\text{Log (Activité)} = f(\text{Temps})$ est une droite (fig. 1 B) par contre, si deux radioisotopes sont présents, le graphique va présenter une courbure due à la différence des périodes des radioisotopes : par construction graphique, on peut décomposer celle-ci en deux droites (fig. 1 A) (12).

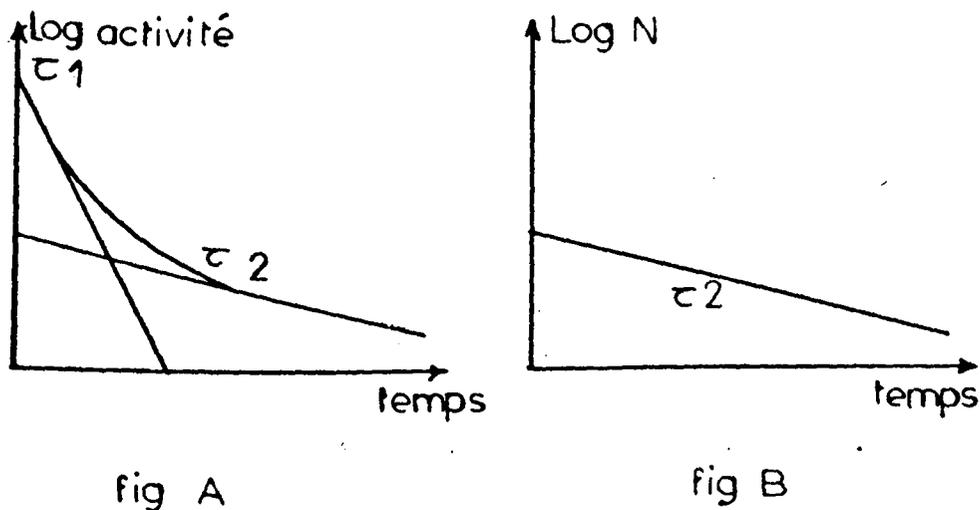


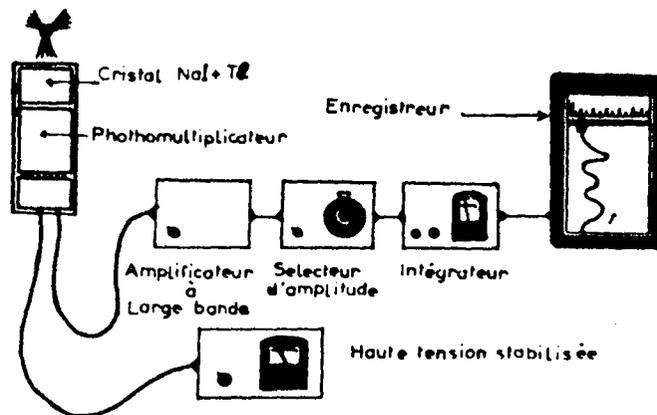
Fig. 1 - Décomposition d'une courbe de décroissance

Si les isotopes sont plus nombreux, cette décomposition devient difficile; on fait alors appel à la radiochimie qui consiste en une série de séparations chimiques de ces radioisotopes de façon à les isoler et on procède ensuite à la mesure de leur activité. Une autre méthode d'identification du radioisotope formé est l'utilisation de la spectrométrie gamma dont nous allons rappeler brièvement le principe (13). Certaines substances s'illuminent sous l'influence du rayonnement produit par une substance radioactive. Les premiers comptages de particules α furent faits en comptant à l'oeil les scintillations produites sur un écran de sulfure de zinc activé. Les détecteurs à scintillations reposent sur ce principe, mais l'oeil est remplacé par un photo-multiplicateur d'électrons qui transforme chaque impulsion lumineuse en impulsion électrique. Pour que le tracé d'un spectre γ soit possible, il faut que le détecteur soit proportionnel, c'est-à-dire que le signal électrique sortant du photomultiplicateur soit proportionnel à l'énergie abandonnée dans le détecteur par le rayonnement γ : c'est le cas en particulier des cristaux d'iodure de sodium activé au Thallium. Il suffit ensuite d'amplifier les impulsions, de les trier et de les compter.

Par conséquent, un spectromètre γ se composera comme suit (fig. 2) :

- une haute tension stabilisée pour l'alimentation du photomultiplicateur .
- une tête de détection composée d'un cristal de Na I(Tl) et d'un photomultiplicateur.

- un amplificateur large bande.
- un sélecteur d'impulsions
- un Intégrateur.



Spectrographe γ Schéma de principe

Fig. 2 - Schéma de principe d'un spectromètre γ

Le sélecteur ne laisse passer que les impulsions comprises entre V et $V + \Delta V$. Le seuil V est déplacé linéairement en fonction du temps, et de ce fait, le sélecteur explore tout le spectre; c'est ce type d'appareil que nous avons utilisé (Fig. 3) .

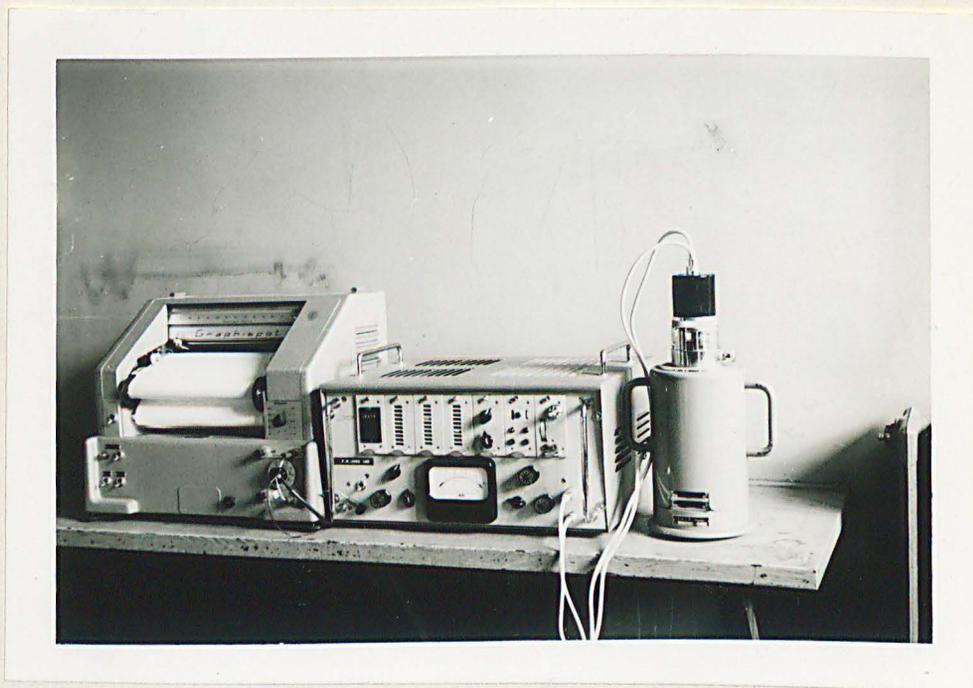


Fig. 3 - Spectromètre δ - S.A.I.P.

II - SENSIBILITÉ DE L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION -

La quantité de radioisotopes produits ne dépend que de la section efficace pour la réaction nucléaire utilisée, du temps d'irradiation rapporté à la période du radioisotope produit, et du flux de particules.

.../...

Dans le cas d'une réaction nucléaire donnée, on ne peut faire varier que le flux de particules, leur énergie et le temps d'irradiation; en général, on fait varier le temps. Si on trace la courbe donnant l'activité d'un radioisotope "At" en fonction du temps d'irradiation, on obtient la figure suivante (fig. 4) :

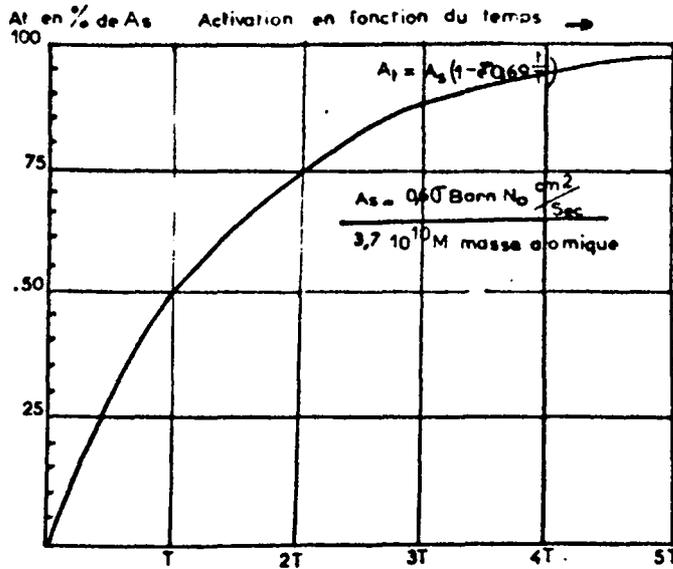


Fig. 4 - Croissance de la radioactivité d'un isotope en fonction du temps d'irradiation.

.../...

.../...

On constate qu'en irradiant durant un temps égal à quatre fois la période du radioisotope produit, on obtient 93,7 % de l'activité à saturation. De cela découlent les principes suivants : une irradiation courte favorise les radioisotopes de courte période; au contraire, une irradiation longue accroît l'activité des radioisotopes de longue période, sans augmenter notablement celles des radioisotopes de courte période.

III - REACTIONS NUCLEAIRES UTILISEES :

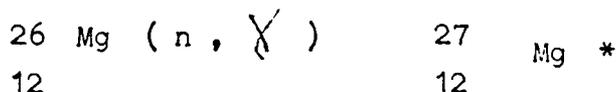
1) - Réactions (n, γ) -

C'est la réaction nucléaire la plus simple et la plus facile à produire; elle consiste en une réaction de capture d'un neutron thermique (E = 0,025 Mev) par un noyau atomique; dans ce cas, le radioisotope est de même nature que l'isotope stable de la cible, mais en diffère par une unité de masse. Cette absorption du neutron provoque un réarrangement dans le noyau se traduisant par une émission de photons γ de grande énergie (de l'ordre de quelques millions d'électron-volt : MeV) et la production d'un autre isotope, le plus souvent radioactif.

Par exemple, avec le Magnésium, la réaction est la suivante :



que nous écrivons :



Pour nos irradiations dans les neutrons, nous avons utilisé la pile E. L. 3 de SACLAY.

.../...

.../..

2) - Réactions : (γ , n) -

a) - Généralités :

C'est une réaction qui nécessite des particules de haute énergie; en effet, les seuils des réactions qui nous intéressent sont le plus souvent supérieurs à 10 Me V. Le tableau (1) ci-dessous donne quelques valeurs de seuils d'excitation (14).

Ce rayonnement γ énergétique est produit pendant le freinage par une cible de Platine, refroidie par l'eau, d'électrons préalablement accélérés.

b) - Dispositif d'irradiation :

Pour nos irradiations, nous utilisons l'accélérateur linéaire de SACLAY. La cible est constituée par deux disques en Platine entre lesquels circule l'eau de refroidissement. La cartouche d'irradiation, amenée par circuit pneumatique, débouche perpendiculairement à l'axe du faisceau. Un montage électrique fait tourner la cartouche d'un angle de 90 ° , ce qui amène celle-ci dans l'axe du faisceau. De cette façon, toutes les cartouches sont irradiées dans les mêmes conditions de géométrie.

La durée du parcours de la chambre des cibles , jusqu'au Laboratoire, est d'une vingtaine de secondes.

.../...

Eléments	Réaction nucléaire	Période	Seuil
O	$^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$	2,02 mn	15,7 Me V
P	$^{31}\text{P}(\gamma, n)^{30}\text{P}$	2,56 mn	12,4 Me V
S	$^{32}\text{S}(\gamma, pn)^{30}\text{P}$	2,56 mn	19,15 Me V
Zr	$^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89\text{m}}\text{Zr}$	4,3 mn	12,3 Me V
	$^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$	79 h	11,8 Me V
K	$^{39}\text{K}(\gamma, n)^{38}\text{K}$	7,7 mn	13,2 Me V
Fe	$^{54}\text{Fe}(\gamma, n)^{53}\text{Fe}$	8,9 mn	13,8 Me V
Cu	$^{63}\text{Cu}(\gamma, n)^{62}\text{Cu}$	9,7 mn	10,9 Me V
	$^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$	12,8 h	9,7 Me V
N	$^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N}$	10,08 mn	10,5 Me V
C	$^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$	20,74 mn	18,8 Me V
Cl	$^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34}\text{Cl}$	32,5 mn	9,95 Me V
F	$^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$	1,82 h	10,5 Me V
Na	$^{23}\text{Na}(\gamma, n)^{18}\text{F}$	1,82 h	27 Me V
	$^{23}\text{Na}(\gamma, n)^{22}\text{Na}$	2,60 ans	12,05 Me V

- TABLEAU 1 - Tableau donnant les seuils de réaction (γ, n) pour divers éléments

c) - Techniques de comptage : α Périodes inférieures à quelques minutes -

Deux ensembles de détection commandés par un programmeur et reliés à un numérateur d'impulsions, permettent, par des mesures faites à des temps rapprochés, de suivre la décroissance de deux sources à la fois (l'échantillon et l'étalon).

Ce dispositif a été utilisé pour le dosage de l'oxygène.

 β Périodes supérieures à quelques dizaines de minutes : -

Un passeur automatique à quinze positions est associé à un programmeur, de sorte que chaque échantillon est compté toutes les quinze minutes.

Cet ensemble a été utilisé pour suivre la décroissance des étalons de carbone et d'azote.

 γ Comptages après séparations chimiques -

Après les séparations chimiques, les sources sont, soit sous forme liquide, soit sous forme pulvérulente; on mesure leur activité à l'aide d'un spectromètre γ multicanaux dont l'emploi est plus souple que les ensembles automatiques précédents.

- IV - DOSAGE EN DIRECT OU METHODE INSTRUMENTALE -

D'après ce qui a été dit au paragraphe II, par irradiations courtes dans un flux de neutrons, nous produisons soit des radioisotopes de courte période, soit des radioisotopes de fortes sections efficaces : c'est le cas du Manganèse, du Cuivre, du Vanadium et de l'Aluminium. Il est donc possible, en choisissant judicieusement les conditions d'irradiation, de doser ces éléments en direct, c'est-à-dire en mesurant directement l'intensité du rayonnement émis .../...

par le radioisotope.

1) - Dosage du cuivre -

La réaction nucléaire utilisée est :



Le radioisotope ${}_{29}^{64}\text{Cu}^*$ produit se désintègre en émettant des rayons β^+ d'énergie 0,65 Me V et des rayons γ d'énergie 1,34 Me V. Après la perte de leur énergie cinétique, les rayons β^+ sous l'effet du choc avec un électron, s'annihilent selon la réaction de dématérialisation, en émettant dans deux directions à 180° l'une de l'autre, des photons γ d'énergie 511 Ke V.



Leur énergie se calcule de la façon suivante : elle correspond à l'équivalent de la masse de l'électron, d'après l'équation d'EINSTEIN :

$$\Delta W = \Delta m_{e1} \times C^2 = 0,511 \text{ Mev par électron.}$$

Le principe de la mesure consiste à placer deux détecteurs à scintillations de part et d'autre de l'échantillon, et à enregistrer les impulsions des deux rayonnements γ de 511 Ke V reçus par ces deux détecteurs reliés au sélecteur par un circuit de coïncidence.

Grâce à ce dispositif, on ne mesure que l'activité provenant des rayons β^+ .

.../...

Cette technique a été mise au point par PETIT ET ENGELMAN (15)
(voir Fig. 5 ci-dessous).

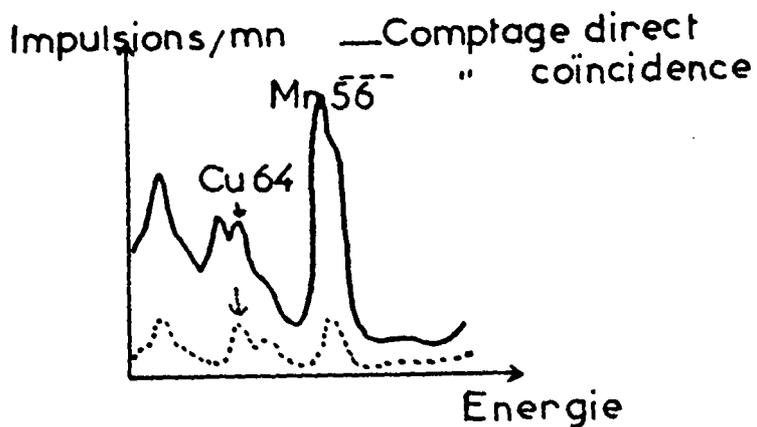


Fig. 5 - Influence du mode de comptage sur les
possibilités de détection du CUIVRE.

.../...

De plus, en un temps d'irradiation relativement court (10mn), seule l'activité du CUIVRE 64 est prépondérante : en effet, les autres éléments susceptibles d'émettre des rayons β^+ (58 Co , 114 In , 65 Zn), donc de fausser le dosage du Cuivre, ont une très faible section efficace et n'ont , de ce fait, par le temps de s'activer de façon importante.

REMARQUE : Pour doser de très faibles traces de Cuivre en présence de fortes quantités de Manganèse, il faut attendre que l'activité de celui-ci ait disparu ; en effet, le pic dû à l'effet Compton du 56 Mn *, (c'est-à-dire perte d'énergie par diffusion) n'est pas totalement éliminé par ce système de comptage en coïncidence, et interfère avec le pic photoélectrique de 511 Kev. (voir Fig. 6)

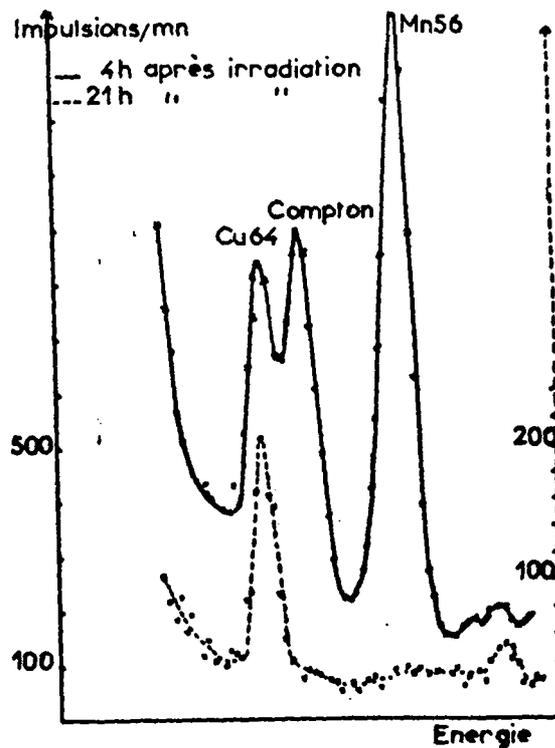
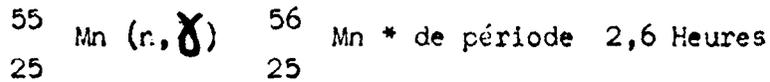


FIG. 6 Interférence des pics photoélectriques du Cuivre et du Manganèse

2) - Dosage du MANGANESE -

Nous utilisons la réaction nucléaire suivante :



On mesure l'intensité du rayonnement d'énergie 0,834 MeV émis par ce radioisotope; il nous faut attendre après l'irradiation, que l'activité du radioisotope $^{27}\text{Mg}^*$ produit dans la matrice lors de l'irradiation, ait totalement décru, car le pic photoélectrique de 0,84 MeV du $^{27}\text{Mg}^*$ masque le pic de 0,834 MeV de $^{56}\text{Mn}^*$.

On s'aperçoit que la matrice de Mg est devenue inactive quand le second pic de $^{27}\text{Mg}^*$ a disparu; à ce moment, seul le pic photoélectrique correspondant au $^{56}\text{Mn}^*$ subsiste. La figure N° 7 représente les spectres γ d'un échantillon de Magnésium irradié, enregistré à des temps différents.

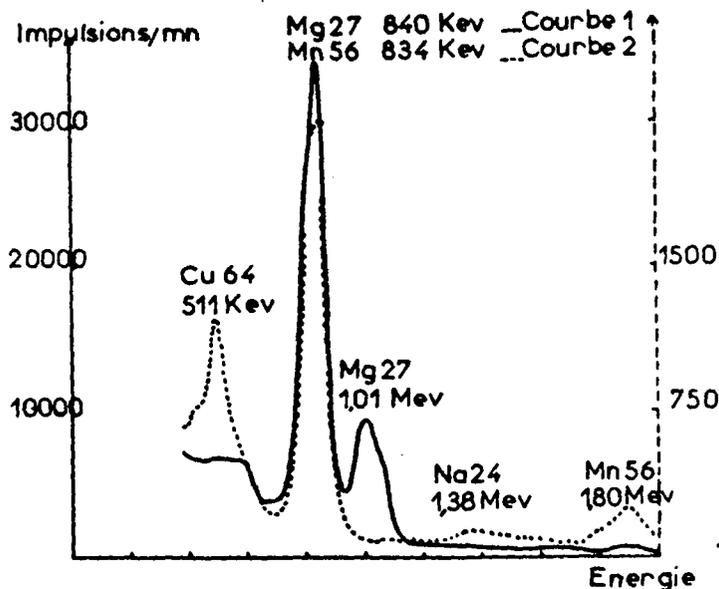


Fig. 7 - Spectre γ du Magnésium émis par un échantillon de Mg. irradié 10 minutes -

Courbe 1 : 60 mn après la sortie de pile

Courbe 2 : 240 mn " " " " " "

On voit nettement sur la courbe II que le pic de 1,01 Me V de $^{27}\text{Mg}^*$ a disparu.

- V - DOSAGE PAR SEPARATIONS RADIOCHIMIQUES -

Lorsqu'on irradie longuement un échantillon, on obtient un mélange de radioisotopes qu'il n'est plus possible de doser par la méthode instrumentale : il est nécessaire d'effectuer des séparations chimiques.

Celles-ci consistent à isoler d'abord les radioisotopes en quelques sous-groupes à l'intérieur desquels on effectuera les séparations par des méthodes chimiques appropriées.

1 - Avantages :

L'emploi simultané des méthodes de séparations chimiques, d'analyse des courbes de décroissance de la radioactivité et de la spectrométrie γ permet d'identifier un radioisotope à la fois par ses propriétés chimiques et par ses propriétés nucléaires ; ce procédé donne donc une grande sélectivité dans l'analyse.

D'autre part, comme on ne mesure que la radioactivité des radioisotopes produits dans la pile, aucune pollution de la part des réactifs et des récipients n'est à craindre.

Un autre avantage réside dans le fait que l'on peut doser plusieurs éléments sur une prise d'essai extrêmement faible de l'ordre du gramme.

Enfin, sa très grande sensibilité l'impose pour l'analyse des métaux très purs ; en effet, il est possible de doser des éléments jusqu'à des teneurs de l'ordre du centième de la partie par million (P.P.M.) ou mieux.

- 2 - Technique de la méthode des entraîneurs (16) -

La teneur des éléments à doser étant de l'ordre du microgramme, il faut ajouter une quantité pondérable (quelques milligrammes) de l'élément à doser (non radioactif) dont on veut précipiter le radioisotope.

En opérant cette précipitation, nous coprécipitons des éléments dont les propriétés chimiques sont identiques à l'agent "précipitant", d'où le nom d'entraîneur donné à cette quantité de matière.

Les solutions d'entraîneur que nous utilisons sont à la concentration d'environ 5 mg/cc. Des additions répétées d'un entraîneur, suivies de précipitations permettent un épuisement presque total d'un sous-groupe : par exemple, l'utilisation des entraîneurs Cu et As isolera le sous-groupe des sulfures. De plus, l'addition d'un entraîneur sera faite, suivant les cas, soit avant, soit après une précipitation, pour éviter l'absorption d'un radioisotope étranger sur ce précipité.

- VI - SCHEMA D'ANALYSE SYSTEMATIQUE DU MAGNESIUM -

Un échantillon de Magnésium et plusieurs étalons sont emballés dans une feuille de papier d'aluminium de faible épaisseur, puis placés à l'intérieur d'un tube en aluminium ou en polythène.

Cette cartouche est irradiée 145 Heures à E. L. 3 dans un flux de neutrons de l'ordre de $2,510^{12} \text{ n / cm}^2 \text{ / sec.}$

Cette cartouche parvient à Notre Laboratoire de LILLE, 24 heures après la sortie de pile, ce qui nous permet de doser des éléments dont les périodes des radioisotopes sont supérieures ou égales à 10 Heures.

Le tableau (2) ci-après nous indique les éléments dosés, la période des divers isotopes obtenus et l'énergie du rayonnement sur lequel on effectue le dosage .

.../...

Eléments	Périodes des isotopes obtenus		Energie du Rayonnement -
Arsenic	^{76}As	26,5 H	0,550 Me V
Antimoine	^{122}Sb	2,8 J	0,560 Me V
Molybdène	^{99}Mo	66 H	0,140 Me V
Tungstène	^{187}W	24 H	0,060 Me V
Cuivre	^{64}Cu	12,8 H	0,511 Me V
Or	198 Au	2,7 J	0,412 Me V
Argent	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	249 J	0,660 Me V
Fer	^{59}Fe	45 J	1,1 Me V
Gallium	^{72}Ga	14 H	0,840 Me V
Chrome	^{51}Cr	27,8 J	0,320 Me V
Zirconium	^{95}Zr	65 J	0,720 Me V
Scandium	^{46}Sc	84 J	0,890 Me V
Indium	$^{114\text{m}}\text{In}$	50 J	0,191 Me V
Cobalt	^{60}Co	5,26 ans	1,17 Me V
Cadmium	$^{115\text{m}}\text{Cd}$	43 J	0,940 Me V
Manganèse	^{56}Mn	2,56 H	0,840 Me V
Zinc	^{65}Zn	245 J	1,110 Me V
Rubidium	^{86}Rb	18,7 J	1,08 Me V
Caesium	^{134}Cs	2,1 ans	0,600 Me V
Baryum	^{131}Ba	11,6 J	0,031 Me V
Strontium	^{85}Sr	64 J	0,514 Me V

Après l'irradiation, l'échantillon de Magnésium est décapé dans une solution de Nital à 10 %, lavé à l'alcool, séché, pesé.

L'échantillon est alors dissous par une solution HCl 6 N, dans un erlenmeyer, surmonté d'un réfrigérant, ceci pour éviter les pertes en produits volatils.

Nous effectuons alors les diverses opérations chimiques décrites dans le tableau suivant.

Ce schéma d'analyse est, dans ses grandes lignes, celui mis au point par GAITTET (16), ALBERT (17), mais auquel nous avons apporté plusieurs modifications afin de l'adapter au MAGNESIUM.

DÉCAPAGE

Dissolution HCL 6 N

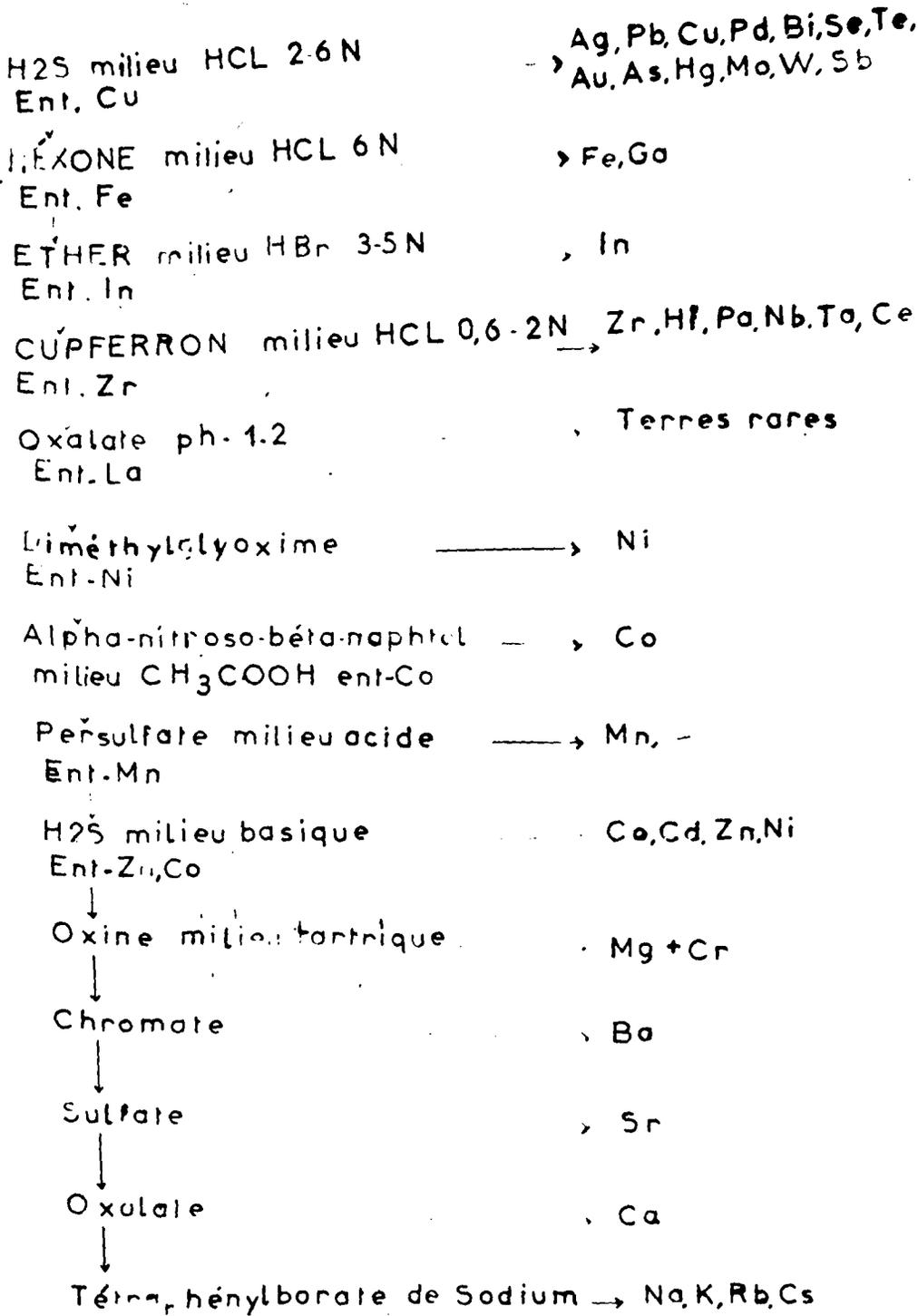


SCHÉMA D'ANALYSE SYSTÉMATIQUE
DU MAGNESIUM

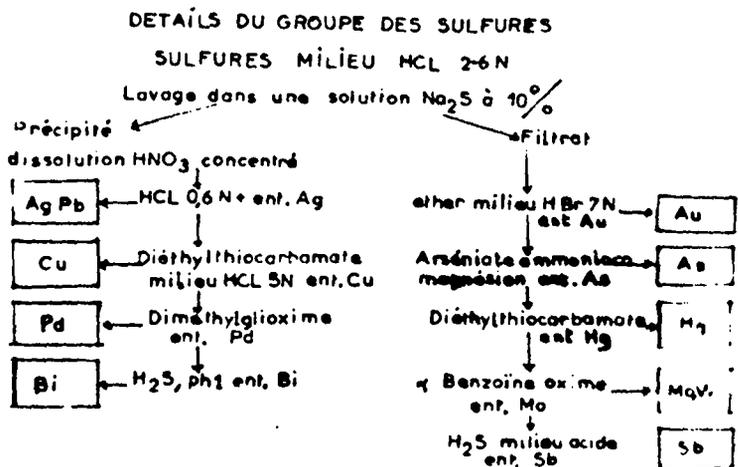
A - GROUPE DES SULFURES PRECIPITES EN MILIEU HCL 2 - 6 N -

=====

Sur la solution, on effectue une première séparation chimique en saturant la solution acide par l'hydrogène sulfuré, après addition des entraîneurs "Cu", "As".

Les sulfures des radioisotopes suivants : Argent, Plomb, Palladium, Bismuth, Or, Mercure, Molybdène, Tungstène, Antimoine, copécipitent avec les sulfures de cuivre et d'arsenic. Trois précipitations, suivies de centrifugations sont nécessaires pour épuiser complètement la solution de ces éléments.

On effectue alors une séparation en deux sous-groupes par lavage du précipité dans une solution aqueuse de monosulfure de Sodium à 10 % (17)



a) - Sous-Groupe des Sulfures Insolubles dans Na 2 S :

Nous obtenons un précipité et une solution.

Le précipité est dissous dans le minimum d'acide nitrique concentré (d : 1,38) et chaud dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à boules. La solution ainsi obtenue est alcalinisée par NH_4OH

jusqu'à pH 6 - 7.

1° - Séparation du plomb et de l'argent -

L'argent et le plomb sont précipités sous forme de chlorures. Après addition d'entraîneur argent, on verse $\text{HCl } 0,6 \text{ N}$ jusqu'à obtention d'un trouble; on fait bouillir la solution et on filtre à chaud.

Le chlorure d'argent insoluble à chaud, reste sur le filtre, tandis que le chlorure de plomb passe dans le filtrat. On effectue plusieurs lavages à l'eau bouillante. On laisse refroidir le filtrat auquel on ajoute de l'entraîneur "Pb", et on filtre le chlorure de plomb, ainsi précipité.

NOTA : En pratique, seul l'Argent, de période 253 Jours, est décelé, car le Plomb ayant une période trop courte (68 minutes) est devenu inactif quand l'échantillon parvient à notre Laboratoire.

2° - Séparation du cuivre :

On sépare le Cuivre par le diethyldithiocarbamate qui donne, avec les sels cuivriques, en présence d'E.D.T.A., un précipité jaune-brun que l'on extrait par le chloroforme (18).

Après addition d'entraîneur "Cu", on ajoute 5 cm³ de citrate d'ammonium, 10 cm³ de solution aqueuse d'E.D.T.A. à 10 % - on neutralise par l'ammoniaque jusqu'à pH 8,5, on ajoute 5cm³ d'une solution aqueuse de diethyldithiocarbamate.

- On extrait le précipité par 10 cm^3 de chloroforme.
- On effectue une deuxième extraction avec 5 cm^3 de chloroforme - on obtient alors une phase aqueuse et une phase organique : le bismuth gêne : aussi lave-t-on la solution chloroformique deux fois avec de l'acide chlorhydrique 5 N ($10 \text{ cm}^3 + 5 \text{ cm}^3$) : le bismuth passe dans la phase acide, tandis que le cuivre reste dans le solvant - cette phase acide est jointe à la phase aqueuse -.

Trois extractions successives sont nécessaires pour épuiser en cuivre la solution.

On joint les trois phases organiques, on ajoute un peu d'eau, on fait évaporer le chloroforme, le Cuivre passe dans la phase eau : une partie du Cuivre précipite , on filtre, on reprend ce filtrat, on l'acidifie par HCl - on y ajoute une goutte d'entraîneur Cu et on sature le filtrat par $\text{H}_2 \text{S}$, ceci afin de récupérer totalement le Cuivre qui a été extrait par l'E.D.T.A. (Remarque 1).

3° - Séparation du Palladium :

Le Palladium est précipité sous forme d'un composé formé avec la diméthylglyoxime (19) .

Après s'être placé en milieu HCl 0,2 N, et avoir ajouté une forte quantité d'entraîneur "Pd", on fait bouillir la phase aqueuse, et on effectue la précipitation à l'ébullition, en ajoutant une solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 % - on laisse la solution au bain-marie 1/2 Heure jusqu'à ce que le précipité se sépare - on filtre et sur le filtrat, on effectue une deuxième précipitation (Remarque 2).

4° - Séparation du Bismuth :

Ce filtrat est acidifié par HCl 0,1 - 0,3 N - on ajoute quelques gouttes d'entraîneur "Bismuth" et on précipite le sulfure de bismuth - deux précipitations sont nécessaires.

Le Tableau N° 5 donne les rendements et les diverses absorptions pour les éléments dont les sulfures sont insolubles dans le mono-sulfure de Sodium.

ELEMENTS	Pourcentage absorbé sur les autres éléments	RENDEMENT
Ag	Soluble Na ₂ S 0,3 % sur Pb 3 % Cu < 0,2 % Pd 1,5 % Bi < 2,5 %	86 %
Cu	Soluble Na ₂ S 1 % sur Ag < 0,4 % Pd < 0,25 % Bi < 2 %	90 %
Pd	Soluble Na ₂ S 1 % sur Ag < 3 % Cu < 2 % Bi < 3,5 %	84 %
Bi	Soluble Na ₂ S 1 % sur Ag 0,5 % Cu 3 % Pd < 0,05 %	95 %

TABLEAU N° 5 - Pourcentage d'absorption sur les différents précipités du sous-groupe des sulfures insolubles.

b - Sous-Groupe des Sulfures solubles dans Na_2S -

Pour éviter la formation de soufre, on oxyde le sulfure de sodium. Cette opération se fait dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux - on ajoute H_2O_2 à froid jusqu'à formation d'un trouble blanchâtre, vraisemblablement du S, puis on verse HNO_3 concentré jusqu'à disparition du trouble, avant de porter à l'ébullition. On laisse ensuite refroidir, puis on alcalinise la solution avec NH_4OH . Cette solution est alors concentrée jusqu'à un volume de 25 cm^3 environ.

1° - Séparation de l'Or -

On sépare l'Or par extraction du tribromure d'or dans l'éther (20) .

Après addition à la solution de 3 Gouttes d'entraîneur "Or", on ajoute 5 cm^3 d'acide bromhydrique concentré ; on effectue l'extraction du tribromure d'or dans l'éther isopropylique (2 fois 15 cm^3); on effectue une deuxième extraction. Les deux phases éthérées sont réunies ; la phase bromhydrique est conservée pour la suite de l'analyse.

On refait passer l'Or en phase aqueuse en agitant les deux phases éthérées réunies avec deux fois 10 cm^3 d'eau. On chauffe au bain-marie pour chasser l'éther, on sature par l'hydrogène sulfuré la solution, et on filtre le précipité de sulfure d'or obtenu.

NOTA : L'entraîneur "Or" est préparé en dissolvant des feuilles d'or dans de l'eau régale et il faut neutraliser la solution obtenue par l'ammoniaque concentrée. En effet, lors de l'ajout de cet entraîneur, si on ne prend pas cette précaution, il y a oxydation par ce mélange chloro-nitrique de $\text{Sb} + 3$ en $\text{Sb} + 5$..//..

ce dernier étant extrait par l'éther isopropylique.

2° - Séparation de l'Arsenic -

L'Arsenic est séparé sous forme d'Arséniate ammoniacomagnésien (21) .

Après avoir chassé HBr par ébullition et réduit le volume de la solution à 25 cm³ environ, on ajoute quelques gouttes d'entraîneur "Arsenic", 1 à 2 cm³ environ d'acide nitrique fumant, 10 cm³ de mixture magnésienne, une goutte de phénolphtaleine, enfin de l'ammoniaque jusqu'à virage rose. On laisse une demi-heure dans la glace, la précipitation de l'arséniate ammoniacomagnésien ayant lieu à froid.

On amorce la précipitation en grattant les parois du récipient avec un agitateur en verre.

On recommence la précipitation deux fois.

3° - Séparation du Mercure :

La séparation du Mercure se fait par l'extraction du complexe E.D.T.A. dans le tétrachlorure de Carbone (22) .

On concentre le volume du filtrat provenant de la séparation de l'arsenic à 25 cm³, on ajoute quelques gouttes de l'entraîneur mercure, 5 cm³ de solution aqueuse d'E.D.T.A. à 5 % - On ajuste le pH entre 9 - 10 avec de la soude. On verse alors 1 cm³ de solution alcaline de cyanure de potassium à 1 % et 10 cm³ de tétrachlorure de carbone, et on agite la solution 15 minutes, à l'aide d'un agitateur magnétique. On transvase le tout dans une ampoule à décanter et on sépare les deux phases ; on refait une séparation sur la phase alcaline - les deux phases organiques obtenues sont réunies - on ajoute un peu d'eau et on évapore le tétrachlorure de carbone - on acidifie cette phase aqueuse par un peu d'acide chlorhydrique dilué (0,6 N)

- on sature par H_2S et on filtre le précipité de sulfure obtenu . Une deuxième précipitation par H_2S est nécessaire après une nouvelle addition d'une goutte d'entraîneur (Remarque 3)

4° - Séparation du molybdène et du tungstène -

Le molybdène et le tungstène sont précipités et extraits par l' α benzoïne oxime (23) .

On concentre la solution alcaline provenant de l'élimination du mercure, puis on y ajoute quelques gouttes de molybdène et tungstène entraîneurs. La solution est placée dans une ampoule à décantation et le molybdène et le tungstène sont précipités en milieu sulfurique N par une solution alcoolique d' α benzoïne oxime à 2 % - on extrait par des portions de chloroforme qui sont successivement de 10, 5,5 et 5 cm^3 , en agitant longuement chaque fois. La phase chloroformique est séparée, puis on recommence une extraction sur la phase sulfurique en opérant de la même façon . Les phases chloroformiques sont réunies, additionnées d'un peu d'eau, puis on chasse le chloroforme par chauffage.

Après acidification de cette phase devenue aqueuse, on précipite le sulfure de molybdène et de tungstène, en saturant cette phase par H_2S . On trace ensuite la courbe de décroissance de ce précipité et comme les deux éléments ont des périodes assez différentes (67 H pour le molybdène et 24 H pour le tungstène) , il est possible de décomposer la courbe comme décrit au paragraphe a (Y). - (Remarque 4) -

- 5° - Séparation de l'antimoine -

On concentre la solution provenant de la séparation du molybdène et du tungstène à 5 cm³ - on ajoute de l'acide chlorhydrique et quelques gouttes de l'entraîneur "antimoine". On précipite le sulfure d'antimoine - Deux précipitations sont nécessaires.

Le tableau N° 6 donne les divers rendements et absorptions des éléments dont les sulfures sont solubles dans le monosulfure de Sodium.

ELEMENTS	ABSORPTION	RENDEMENT
Au	Insol. Na ₂ S : 3,65 % sur As ≤ 0,02 % Hg ≤ 1 % W ≤ 1 % Sb 0,25 %	82 %
As	Au ≤ 0,1 % Sb 1 % Insol Na ₂ S ≤ 1,4 %	75 %
Hg	sur Au 1,5 % As 1,4 % Sb ≤ 0,3 % Insol. Na ₂ S ≤ 0,22 %	60 %
Mo	Au 0,1 % As 1,4 % Hg 0,2 % Sb ≤ 4 % Insol. Na ₂ S : 0,7 %	76 %
Sb	Insol. Na ₂ S 0,6 % sur Au 0,9 % As 1,1 % Hg 2,6 % W ≤ 1 %	94 %

TABLEAU N° 6 -

6° - Séparation du Fer et du Gallium -

Après la séparation des trois précipités de sulfures, on fait bouillir la solution pour en chasser H_2S et réduire le volume à 20 cm^2 - On ajoute quelques gouttes d'entraîneur Fer, 2 cm^3 d'eau oxygénée afin de faire passer le fer et le gallium à la valence supérieure, de l'acide chlorhydrique pour que la solution soit 6 N. On effectue l'extraction dans 20 cm^3 d'hexone (méthylisobutylcétone) (24) - on agite le mélange 30 secondes - on laisse décanté et on sépare les deux phases, l'une organique contenant le Fer et le Gallium, l'autre HCl 6 N contenant les autres impuretés. A la phase hexone, on ajoute 25 cm^3 d'acide chlorhydrique 6 N, ceci afin de faire passer en solution acide, les éléments autres que le Fer et le Gallium qui étaient passés en solution organique.

On agite 25 à 30 secondes - on laisse décanté et on sépare la solution acide qui sera jointe à la phase acide chlorhydrique 6 N pour la suite de l'analyse.

A la phase hexone, on ajoute alors 25 cm^3 d'eau, on agite 30 secondes, on laisse décanté - le Fer et le Gallium passent dans la phase aqueuse.

Une deuxième séparation de ces deux éléments sera effectuée et les deux phases aqueuses seront réunies. Puis on ajoute à la solution aqueuse, un peu de sulfate d'hydrazine et on fait bouillir.

La séparation du Fer et du Gallium s'effectue par le traitement à la soude, le Gallium donnant des gallates solubles tandis que l'hydroxyde ferrique précipite.

On précipite donc à l'ébullition, l'hydroxyde de Fer par la soude à pH 14 au moins. On effectue sur le filtrat une deuxième précipitation après une nouvelle addition d'entraîneur Fer.

Après filtration du fer, la solution est acidifiée par l'acide chlorhydrique pour détruire le gallate de sodium, et on précipite l'hydroxyde de gallium par l'ammoniaque.

Une deuxième précipitation du Gallium après addition d'une nouvelle portion d'entraîneur, est effectuée (Remarque 5).

7° - Séparation de l'Indium -

L'Indium est précipité à l'état d'hydroxyde après avoir été extrait à l'état de bromure par l'éther (25).

La phase HCl 6 N , obtenue au cours des opérations d'extraction du Fer et du Gallium est concentrée à 20 cm³. On ajoute quelques gouttes d'entraîneur "Indium", puis 10 cm³ d'acide bromhydrique concentré (le milieu devant ^{être} 3 - 5 N) - on chauffe sans bouillir.

On extrait le Bromure d'Indium par 30 cm³ d'éther - L'Indium est réextrait de la phase étherée par 30 cm³ d'eau.

Une deuxième extraction est effectuée sur la phase bromhydrique. L'Indium est copécipité sur un hydroxyde de Zirconium après addition de quelques gouttes d'entraîneur Zirconium.

ELEMENTS	ABSORPTION	RENDEMENT
Ga	Sulfures \leq 0,5 % Fe	80 % \pm 5 %
Fe	Sulfures \leq 0,5 %	98 %
In	Sulfures \leq 0,15 % Fe 45 %	53,5 %
Sc	Sulfures \leq 0,5 % Fe Ga 0,1 % In 1,4 % Zr 0,7 % Terres rares 0,75 %	95,5 %

- TABLEAU N° 7 -

c - Précipitation du Zirconium, Niobium, Tantale, Cérium
Hafnium - Protoactinium

Tous ces éléments sont précipités à l'état de cupferrates (26)

L'acide bromhydrique est chassé de la solution, et celle-ci est concentrée à 10 cm³. On se place en milieu acide chlorhydrique 0,6-2 N par l'addition 1 cc d'acide chlorhydrique 12 N et on ajoute quelques gouttes d'entraîneur "Zirconium". On verse la solution aqueuse de Cupferron à 6 % goutte à goutte, jusqu'à ce que le réactif soit en excès, ce qui se traduit par un trouble blanchâtre. On laisse reposer 15 Minutes - on filtre sur verre fritté et on lave le précipité avec de l'acide chlorhydrique 1,5 N contenant du cupferron à la teneur de 1,5 g/Litre (Remarque 7)

1) - Séparation du Niobium et Tantale - (27) -

Le précipité des cupferrates est dissous par le minimum d'acide nitrique à chaud - on ajoute 20 cm³ du mélange acide sulfurique acide fluorhydrique (210 cc d'eau - 83 cc d'acide sulfurique concentré - 210 cc d'acide fluorhydrique concentré -)

On extrait trois fois par 10 cm³ d'hexone. Les trois phases organiques sont réunies et lavées cinq fois avec 5 cm³ d'une solution de lavage, composée comme suit : 250 cm³ du mélange des acides précédents et 50 cm³ d'hexone.

Le Niobium et le Tantale sont réextraits de la phase organique par agitation avec 10 cm³ d'eau oxygénée. Cinq réextractions sont nécessaires - on ajoute de l'acide sulfurique pour rendre le milieu 4 - 5 N, puis on précipite à nouveau les cupferrates de Niobium et Tantale comme précédemment.

2) - Séparation du Zirconium, Protoactinium, Hafnium - (28)

La solution du mélange des acides est concentrée à 10 cm³, puis le ph est ajusté à 1.

On ajoute alors 2 cm³ de phosphate diammonique en solution à 1 %, ainsi que quelques gouttes d'entraîneur "Zirconium".

Le phosphate de Zirconium précipite en entraînant avec lui le reste du Tantale et le Protoactinium.

Après avoir effectué une deuxième précipitation du phosphate, on filtre. On ne cherche pas à séparer ces éléments : on peut effectuer la spectrométrie () des échantillons.

Le filtrat provenant du phosphate de Zirconium est conservé et sera joint aux terres rares car une partie du Cérium est présent dans ce filtrat.

d) - Séparation du Scandium -

Le Scandium est extrait à l'état de chlorure par le phosphate de tributyle (29).

Le filtrat provenant de l'élimination des cupferrates est concentré jusque 5 cm^3 - on ajoute une goutte d'entraîneur "Scandium" et on complète par 20 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. On effectue l'extraction par 25 cm^3 de tributylphosphate après avoir ajouté 1 cm^3 d'eau oxygénée 110 Vol, ceci pour oxyder le Cérium.

On sépare les deux phases par centrifugation et décantation (Remarque 6) et on lave la phase organique; trois fois avec 20 cm^3 d'acide chlorhydrique 12 N en centrifugeant et décantant à chaque fois. Ces diverses portions d'acide sont conservées en vue de la séparation des autres éléments.

On ajoute 100 cm^3 d'eau à la phase organique - on agite énergiquement puis on sépare les deux phases ainsi obtenues - on extrait le tributylphosphate résiduel de la phase aqueuse en ajoutant 25 cm^3 d'éther et on sépare à nouveau les deux phases.

Le Thorium et le Scandium étant dans la phase aqueuse, on sépare le Thorium du Scandium en le précipitant sous forme d'iodate. La solution étant concentrée à 20 cm^3 , on se place en milieu nitrique 0,5 - 1 N - on ajoute 2 cm^3 d'une solution de nitrate de Mercure et 20 cm^3 d'une solution saturée d'iodure de potassium, en agitant fréquemment pendant 15 minutes.

Une deuxième précipitation est effectuée. Il ne reste donc plus que le Scandium et l'Yttrium en solution.

On ajoute quelques gouttes d'entraîneur "Yttrium", puis de l'ammoniaque pour précipiter l'hydroxyde de Scandium.

Une deuxième précipitation de Scandium est effectuée sur le filtrat après une nouvelle addition d'entraîneur Scandium.

Ce précipité contient comme principale impureté l'Yttrium ; toutefois, la très grande différence entre les périodes de ces éléments : 64 Heures pour l'Yttrium et 84 Jours pour le Scandium, permet le dosage.

e) - Séparation des Terres rares -

La séparation des Terres Rares se fait par la précipitation de l'Oxalate (30).

On joint le filtrat provenant de la précipitation du phosphate de Zirconium à celui obtenu après l'élimination du Scandium. On concentre la solution, puis on se place à ph 2. On ajoute 5 mg d'entraîneur Lanthane et 2 cm³ d'acide oxalique (en solution saturée). Trois précipitations sont nécessaires, celles-ci se faisant après une nouvelle addition d'entraîneur Lanthane.

Nous ne cherchons pas à séparer les Terres Rares, bien que cela soit possible avec les résines échangeuses d'ions.

f) - Séparation du Cobalt -

Le Cobalt est précipité à l'état de composé obtenu par l'alphanitroso-bétanaphtol (31).

Après réduction du volume de la solution à 5 cm³, et addition de quelques gouttes d'entraîneur "Cobalt" et de 5 cm³ d'acide acétique, on chauffe, on ajoute 20 cm³ d'eau, 5 cm³ d'alphanitroso-bétanaphtol, on porte à ébullition et on filtre.

Le précipité de Cobalt est lavé sur filtre avec de l'acide acétique chaud dilué (1/3) puis avec de l'eau faible chlorhydrique (0,005 N).

Deux précipitations sont nécessaires.

g) - Séparation du Nickel -

On sépare le Nickel en précipitant le composé obtenu par le diméthylglyoxime (32).

Après la séparation du Cobalt, le réactif organique est détruit par l'eau oxygénée. La solution est concentrée à 5 cm³, puis additionnée de quelques gouttes d'entraîneur Nickel, et de chlorhydrate d'hydrazine, ceci au cas où serait présente une forte quantité de Manganèse.

On ajoute 5 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % de citrate de sodium, puis 2 cm³ d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 %. On extrait ce composé par le chloroforme et on lave la phase chloroformique par de l'ammoniaque au 1/50. On effectue une 2^{ème} extraction du Nickel sur la phase aqueuse.

NOTA : Ce métal ne peut être dosé dans notre Laboratoire, car le radioisotope Ni* a une période trop courte (2,6 Heures). Nous avons étudié sa séparation pour le cas où des facilités nous seraient procurées pour effectuer les séparations chimiques peu de temps après la sortie de pile.

h) - Séparation du Manganèse -

Le Manganèse est précipité à l'état de bioxyde (33) -

On concentre le filtrat précédent à 5 cc et on ajoute 4 cm³ d'acide chlorhydrique 6 N, 30 cm³ d'eau, puis du persulfate d'ammonium pour précipiter le bioxyde de Manganèse en milieu acide.

- Si le milieu est trop acide, on amorce la précipitation en ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à ph 3. Le Magnésium ne gêne pas car l'hydroxyde de Magnésium commence à précipiter à ph 9.

Deux précipitations sont nécessaires pour obtenir la totalité du Manganèse.

ELEMENTS	Absorption	Rendement
Zr	Sulfures acides $\leq 0,85\%$ Fe - Ga $< 1,25\%$ In $1,25\%$ Nb - Ta : $1,40\%$	95%
La	Sulfures acides $< 0,7\%$ Fe - Ga $\leq 0,05\%$ In $1,4\%$ Zr $0,1\%$ Sc $0,05\%$	97,5%
Co	Sulfures acides $0,8\%$ Fe - Ga $0,04\%$ In $1,45\%$ Zr $0,1\%$ Sc $1,8\%$ Terres rares $\leq 1,9\%$ Alphanitroso- Betanaphtol 70% Sulfures ba- siques $19,2\%$	89,2%
Cr	Sulfures acides $< 1\%$ Fe - Ga $0,02\%$ In $< 0,25\%$ Zr $0,4\%$ Sc $0,25\%$ Terres rares $\leq 0,40\%$ Co $0,90\%$ Ni $< 0,15\%$	60%

TABLEAU N° 8 -

B - GROUPE DES SULFURES INSOLUBLES EN MILIEUX ALCALINS -

La solution provenant de la séparation du Manganèse est alcalinisée jusque ph 8 par de l'ammoniaque, et additionnée des entraîneurs Ni, Co, Cd, Zn. Cette solution est saturée 5 minutes par l'hydrogène sulfuré, puis portée à l'ébullition 5 minutes, et enfin traitée de nouveau par l'hydrogène sulfuré. Le précipité des sulfures est filtré, on recommence une deuxième précipitation, après une nouvelle addition des entraîneurs précités. On concentre la solution à 10 cc, on ajoute 5,6 cm³ d'acide citrique, quelques gouttes d'entraîneur Zn, on neutralise par l'ammoniaque jusque ph 6, puis on verse 5 cc du mélange tampon acide formique - formiate, et on sature par H₂S à chaud. Une deuxième précipitation de sulfure de zinc est reconduite.

Sulfures milieu NH₄OH

dissolution dans HNO₃



Diméthylglyoxime (ph 4) → Ni

destruction

α nitroso β naphтол → Co

destruction

Diéthylthiocarbamate (ph 0,5), Cd

extraction CHCl₃

H₂S milieu tampon formiate, Zn

TRAITEMENT DU GROUPE

DÉS SULFURES INSOLUBLES

EN MILIEU AMMONIACAL

1) - Séparation du Nickel (34) -

Les deux précipités des sulfures sont dissous à l'ébullition dans l'acide nitrique ($d : 1,49$) ; la pulpe de papier filtre et le soufre sont ensuite éliminés par filtration. On concentre à 5 cm^3 et après addition de 3 cm^3 d'acide acétique, 10 cm^3 d'eau, on amène à pH 4 avec de l'ammoniaque diluée. On précipite alors le nickel par 10 cm^3 d'une solution de diméthylglyoxime à 1 %. Une deuxième précipitation est effectuée sur le filtrat après une nouvelle addition de Nickel entraîneur.

2) - Séparation du Cobalt - (35) -

La solution étant concentrée à 5 cm^3 , et additionnée de 5 cm^3 d'acide acétique, on chauffe, on ajoute 20 cm^3 d'eau, puis 5 cm^3 d'alphanitroso-betanaphtol. La solution est portée à l'ébullition, puis après refroidissement, on filtre le précipité du Cobalt.

3) - Séparation du Cadmium - (36) -

Après destruction de l'excès de l'alphanitroso-betanaphtol, par l'acide nitrique, la solution est concentrée à 5 cm^3 - On ajuste le Ph de la solution à 0,5, on ajoute 2 cm^3 de cyanure de potassium à 10 %, 2 cm^3 de diethyldithiocarbamate à 5 % et on extrait le diethyldithiocarbamate de cadmium. Cette opération est reconduite par deux fractions successives de 10 cm^3 de chloroforme
(Remarque 10) -

4) - Séparation du Zinc - (37)

La solution est concentrée à 10 cm^3 , puis additionnée d'entraîneur "Zinc". On ajoute 5 cm^3 d'acide citrique, on neutralise par l'ammoniaque jusqu'à virage de l'indicateur méthyl orange, puis on

.../...

ajoute 5 cm³ du mélange tampon (acide formique 24 N : 20 cm³ - Ammoniaque 14 N : 30 cm³ - Eau 600 cm³).

On porte à 60° et on fait barboter l'hydrogène sulfuré. Le précipité est filtré et lavé par l'acide formique N/ 10.

Une deuxième précipitation de Zinc est opérée après une nouvelle addition d'entraîneur Zinc.

ELEMENTS	ABSORPTIONS	RENDEMENTS
Cd	Sulfures acides < 0,15% Fe - Ga 0,03 % In 0,90 % Zr < 0,13% Sc 1 % Terres rares 2,75% Co 0,04% Ni 0,02% Cr Mn Zn 0,85%	87 %
Zn	Sulfures acides 0,06 % Fe - Ga 0,01 % In 0,24 % Zr 0,15 % Sc 0,20 % Terres rares < 3,6 % Co (alphanitroso-0,5 % betanaphtol) Ni 0,02 % Mn 1,10 % Co (Sulfures alcalins) 0,5 % Ni (Sulfures alcalins) 0,02 % Cd (Sulfures alcalins) 1,5%	90 %

TABLEAU N° 10 -

.../...

C - ELIMINATION DU METAL DE BASE - (38) -

Après la filtration des sulfures alcalins, le filtrat est porté à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré et ensuite concentré à 10 cm³. On ajoute 0,3 g de tartrate de sodium, 0,5 à 1 g d'acétate d'ammonium, quelques gouttes de phénolphtaleine, puis on verse de l'ammoniaque N jusqu'à virage de l'indicateur.

On chauffe vers 60° , puis on introduit goutte à goutte une solution chloroformique d'oxine à 2 % (environ 7 cc d'oxine suffisent pour 1 g de magnésium).

On porte ensuite à l'ébullition pour évaporer le chloroforme, puis on filtre sur verre fritté après avoir refroidi la solution. Le précipité d'oxinate de magnésium est dissous sur le verre fritté par le minimum d'acide chlorhydrique 0,6 N chaud.

On ajoute alors le tartrate de sodium, l'acétate d'ammonium et on procède comme ci-dessus.

On filtre le précipité sur Büchner et on lave celui-ci par de petites quantités d'eau tiède légèrement ammoniacale et contenant de l'acétate d'ammonium. Ce précipité contient le chrome. En effet, on ne peut distiller le chlorure de chromyle, car cela exige plusieurs évaporations. Celles-ci ne sont pas possibles avec le Magnésium qui est en solution. Nous avons essayé de séparer le Chrome par le diphenylcarbazide, mais malheureusement, le rendement de la séparation est très mauvais (10 %) ; aussi n'avons-nous pas retenu cette solution.

D - SEPARATION DU CALCIUM, STRONTIUM & BARYUM -1) - Séparation du Baryum - (39) -

Le Baryum est précipité à l'état de Chromate.

Le filtrat provenant de la séparation du Magnésium est concentré à 10 cm^3 . Dans la solution chaude, on ajoute 1 cm^3 d'une solution aqueuse d'acétate d'ammonium à 30% et 3 cm^3 d'une solution aqueuse de chromate d'ammonium à 10 % - le ph doit être 4,5.

On laisse reposer une heure, puis le précipité est filtré sur verre fritté N° 4 - On lave le précipité par de l'eau contenant un peu de chromate, puis par de l'eau bouillante. Le précipité est alors redissous dans 2 cm^3 environ d'acide nitrique 4 N, puis on recommence la précipitation du chromate de baryum dans les conditions décrites précédemment.

2) - Séparation du Strontium - (40)

Le Strontium est précipité à l'état de Sulfate.

Dans le filtrat, on ajoute de l'entraîneur "Strontium" et 20 cc de Sulfate d'ammonium en solution saturée. On laisse reposer au bain-marie durant 15 minutes, puis on filtre.

3) - Séparation du Calcium -

Le Calcium est précipité à l'état d'Oxalate (41).

Après concentration de la solution à 10 cm^3 , on ajoute de l'entraîneur "Calcium" et du Baryum et Strontium comme entraîneurs en retour, 10 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, quelques gouttes de rouge de méthyle et 10 cm^3 d'une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium à 40 %.

On porte à $70/80^\circ$ et on verse de l'ammoniaque 6 N jusqu'à teinte orange de l'indicateur.

On laisse la solution une heure à froid et on filtre, on lave le précipité par de l'ammoniaque N. On opère une deuxième précipitation du Calcium sur le filtrat par la méthode décrite ci-dessus. Les

.../...

Les deux précipités d'oxalate sont réunis, puis redissous dans H Cl 6 N. On effectue alors sur cette solution chlorhydrique une précipitation de l'oxalate de calcium dans les conditions décrites précédemment.

Ce précipité sera de nouveau dissous dans l'acide chlorhydrique et on effectue une troisième précipitation de l'oxalate. Toutes ces opérations permettent une purification du précipité de Calcium.

La purification de l'Oxalate de Calcium est nécessaire pour éliminer les atomes étrangers absorbés sur ce précipité, en particulier le Magnésium, car nous mesurons la radioactivité du rayonnement β de 0,25 Me V émis par le radioisotope ^{45}Ca *. Ce rayonnement étant peu énergétique, il est fortement absorbé ; aussi est-il nécessaire de précipiter le Calcium dans des conditions bien définies et reproductibles. Le Tableau montre l'influence du traitement de dissolution et reprécipitation.

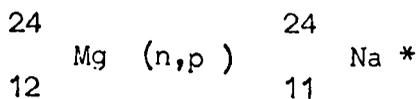
Précipité d'Oxalate de Ca	% Ba coprecipité
1er précipité d'Oxalate	26,5
2ème précipité d'Oxalate	3,5
3ème précipité d'Oxalate	0,5

.../...

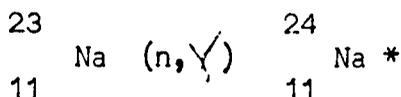
ELEMENTS	ABSORPTION	RENDEMENTS
Ca	Sulfures acides Fe - Ga In Zr Sc Terres rares Co Ni Cr Mn Sulfures basiques Oxinate de Magnésium Ba Sr	
Ba	Sulfures acides Fe - Ga In Zr Sc Terres rares Co Ni Cr Mn Sulfures basiques Oxinate de Magnésium	
Sr	Sulfures acides Fe - Ga In Zr 0,8% Sc Terres rares 2,6% Co Ni Cr Mn Sulfures basiques Oxinate de Magnésium 3,5% Ba 0,1%	86%

SEPARATION DES ALCALINS -

Il ne reste plus en solution que le Sodium, le Potassium, le Rubidium et le Coesium. Nous n'avons pas fait de dosage de ces éléments sur le Magnesium, car il se produit une réaction parasite avec les neutrons rapides ($E \geq 1 \text{ Me V}$)



Cet isotope est le même que celui qui est créé par les neutrons thermiques par la réaction :



Or, dans toutes les positions d'irradiation dans la pile E. L. 3, il existe une certaine proportion de neutrons rapides. Aussi, pour augmenter la sensibilité du dosage du Sodium, il est nécessaire de déterminer les proportions relatives des deux réactions; la méthode de BOCK - WERTHMAN & SCHULZE est la technique utilisée (42) Nous exposerons rapidement cette technique.

Pour ces irradiations, on utilise un grand tube en aluminium et un petit tube tapissé d'une feuille de Cadmium de 1mm d'épaisseur, qui arrête les neutrons thermiques, mais qui laisse passer les neutrons rapides (fig. 8).

Dans le tube tapissé de Cadmium, on place un échantillon et deux étalons sodium. Au-dessus, on place un échantillon et deux étalons Sodium, ceux-ci étant éloignés du petit tube par un garnissage de feuille d'Aluminium.

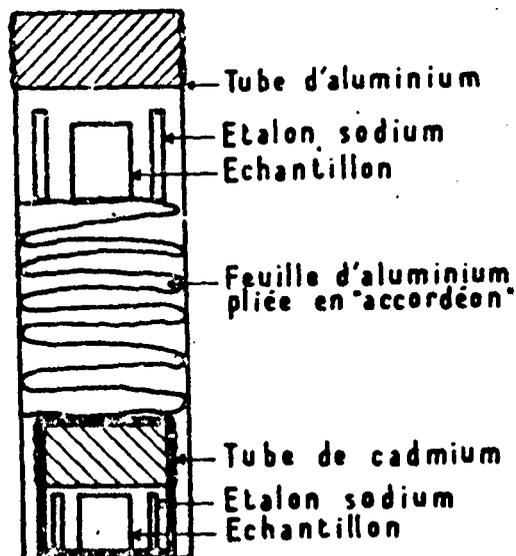


Fig. 8 - Disposition des échantillons durant l'irradiation.

Les étalons et échantillons 1 nous renseignent sur l'influence des neutrons thermiques et rapides, les étalons et échantillon 2 nous renseignent sur les neutrons rapides. La mesure des diverses radioactivités permet de déterminer la teneur en sodium de la matrice de Magnésium. A titre d'exemple, l'activité du ^{24}Na * produit par la réaction (n,p) dans le Magnésium par irradiation à E. L. 3 dans un flux de 3.10^{12} $n/cm^3 / sec$, correspond à celle de 0,2 à 0,5 ppm de sodium.

REMARQUES :

1) - Deux éléments peuvent gêner lors de l'extraction du Cuivre par le diethyldithiocarbamate, le mercure et le bismuth. Le Mercure se trouve dans l'autre sous-groupe des sulfures, donc ne gêne pas. Le Bismuth qui est partiellement extrait dans la phase organique repasse en solution après un lavage de cette phase organique par de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, seuls 2 % du .../...

Bismuth restent sur le précipité de Cuivre.

2) - Le seul métal gênant, lors de la précipitation du Palladium par le diméthylglyoxime, est l'Or. En effet, celui-ci est réduit et précipité. Dans notre cas, ce n'est pas gênant car l'Or est dans l'autre sous-groupe. De plus, une forte quantité d'entraîneur est nécessaire pour obtenir une précipitation pratiquement quantitative.

3) - Le rendement assez faible de la séparation du Mercure est dû à des pertes de cet élément lors de la concentration des solutions par des entraînements par la vapeur. En effet, dans le filtrat provenant de la séparation des sulfures, aucune présence de Mercure radioactif n'a été observée.

4) - En milieu acide fort, le Palladium peut précipiter par l'alphabenzoin-oxime; dans notre cas, cela n'est pas gênant car le Palladium est dans l'autre sous-groupe.

5) - L'emploi de l'hexone lors de l'extraction du Fer, a été préféré à celui de l'éther; en effet, son coefficient de partage est plus grand que pour l'éther. Par contre, son utilisation présente le désavantage d'entraîner l'Indium en quantités assez importantes. Toutefois, cet entraînement ne gêne pas le dosage du Fer, car les énergies des deux rayonnements γ émis sont suffisamment distinctes - 0,191 Me V pour l'Indium et 1,11 Me V pour le Fer. Par contre, l'hexone présente l'avantage de ne pas entraîner le Cobalt, le Zirconium, les Terres rares, le Chrome. On peut purifier le précipité de fer en opérant de la manière suivante : on sépare l'Indium par la cyclohexanone de la phase aqueuse provenant de la réextraction du Fer. La phase aqueuse est concentrée à 10 cm³, puis on ajoute 1 cm³ d'acide sulfurique 10 N, 2 g d'iodure de potassium, puis on effectue l'extraction

de l'iodure d'Indium par 50 cm^3 de cyclohexanone après une agitation de 3 minutes.

6) - La centrifugation est nécessaire, car nous avons observé que la décantation se faisait mal : certains éléments restent en effet dans la phase organique. Des expériences ont donné les résultats suivants : 25 % pour le Cobalt et 30 % pour le Zinc.

7) - En précipitant le Zirconium en milieu acide fort dilué, par le cupféron, on empêche la précipitation du Cobalt, du Nickel, du Zinc, du Manganèse et du Chrome. De plus, en utilisant la précipitation au phosphate, des traces de Gallium ne gênent pas.

8) - Le lavage de la phase chloroformique par l'ammoniaque fait passer en solution aqueuse les traces de Cobalt et de Cuivre qui auraient été entraînées dans la phase organique.

9) - La pulpe de papier et les globules de Soufre retiennent peu d'éléments; en effet, nous avons trouvé : 0,2 % de Cobalt, 0,15% de Cadmium et 0,01 % de Zinc.

10) - La présence des ions CN^- permettent l'extraction seule du composé avec le Cadmium.

INCONVENIENTS :

Par irradiation aux neutrons, on ne peut pas doser tous les éléments : d'une part, ceux qui ont une faible section efficace et une période courte, et d'autre part, ceux qui ne donnent pas naissance à un radioisotope; aussi est-il nécessaire de faire appel à d'autres réactions nucléaires.

VII - DOSAGE DU CARBONE, DE L'OXYGÈNE & DE L'AZOTE -

Ces différents éléments ne s'activent pas lors d'une irradiation aux neutrons thermiques ; il est nécessaire d'irradier .../...

.../...

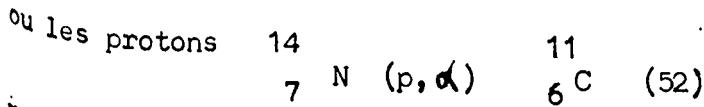
dans un flux de photons γ .

De nombreux chercheurs ont pensé à utiliser des particules autres que les neutrons en vue d'une analyse de certains éléments ; ces particules sont les particules chargées (43) (44) (45) (46) et les photons γ (47) (48) (49) (50).

Nous nous sommes attachés au dosage du Carbone, de l'Azote et l'Oxygène dans le Magnésium à l'aide des photons γ .

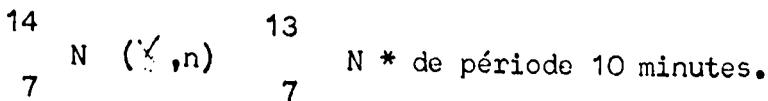
1) - Dosage de l'Azote -

On peut utiliser les neutrons rapides suivant la réaction :



mais nous avons préféré les photons γ .

a) - la réaction nucléaire utilisée dans le cas du dosage de l'Azote est la suivante :



Cet isotope est émetteur de rayons β^+ d'énergie 1,12 Me V.

Outre l'activité parasite induite à partir de la matrice, des interférences nombreuses sont possibles avec d'autres impuretés du Magnésium telles que le Cuivre, le Fer, le Zirconium, qui donnent naissance aux isotopes suivants :

62 Cu * de période 9,8 minutes

53 Fe * de période 8,9 minutes

89 Zr * de période 4,4 minutes

.../...

Une séparation chimique, possible grâce à la période de 10 minutes, est donc indispensable pour un dosage sensible : une distillation de NH_3 , suivant la méthode Kjeldahl est d'ailleurs couramment utilisée.

Des essais synthétiques ont déterminé le rendement de la distillation qui a été trouvé égal à $70 \pm 5\%$ (53).

Le comptage est effectué sur le pic d'annihilation d'énergie 511 Kev sur le distillat liquide.

b) - Etalon :

Le témoin d'Azote utilisé jusqu'à présent pour les mesures instrumentales et donnant les résultats les plus reproductibles, est le Nitrure de Bore BN , renfermant 56 % d'Azote. Le composé se présente sous la forme de pastilles frittées de masse importante, et contient comme impureté du Carbone; il n'est pas utilisable pour les irradiations de longues durées à cause de la masse de la pastille et de cette impureté C qui donne l'isotope $^{14}C^*$ de période 20 minutes.

Dans le cas présent, où nous irradiions 10 minutes, cette interférence serait trop importante; aussi avons-nous utilisé comme étalon secondaire, des disques de Cuivre de faible épaisseur dont l'activité a été reliée à celle du nitrure de Bore par une série d'irradiations préliminaires de courte durée (1 minute) - Fig. 9 -

En effet, nous pouvons écrire :

$$A_{Cu}^t = A_{Cu}^S (1 - e^{-0,69 \frac{t}{T_{Cu}}})$$

$$A_N^t = A_N^S (1 - e^{-0,69 \frac{t}{T_N}})$$

Les périodes très proches : 10,0 minutes pour l'Azote et 9,8 minutes pour le Cuivre n'introduisent qu'une erreur très faible; aussi

pouvons-nous considérer que :

$$\frac{A^t_{Cu}}{A^t_N} \quad U \quad - \quad \frac{A^S_{Cu}}{A^S_N}$$

La connaissance de ce rapport et de la masse des étalons secondaires permettront de relier l'activité mesurée de l'étalon Cuivre à la masse d'Azote équivalente.

c) - Mode opératoire -

L'échantillon, placé entre deux feuilles de Cuivre (épaisseur 3/100 mm Ø 20 mm) servant d'étalon, est contenu dans une cartouche; l'activité acquise par deux feuilles de cuivre situées de part et d'autre de l'échantillon nous renseigne sur la pénétration moyenne des photons γ (schéma); grâce à un tube pneumatique, la cartouche est envoyée à l'irradiation, puis revient au Laboratoire où les échantillons sont défournés. Après décapage, lavage, séchage et pesée, l'échantillon de Magnésium est dissous dans H Cl 6 N - On ajoute un entraîneur sous forme de chlorure d'ammonium; par neutralisation à la soude, on provoque la formation de N H 3 qu'on récupère par distillation. Le distillat contenant l'azote 13 est compté sur le spectromètre γ déjà mentionné (fig. 9).

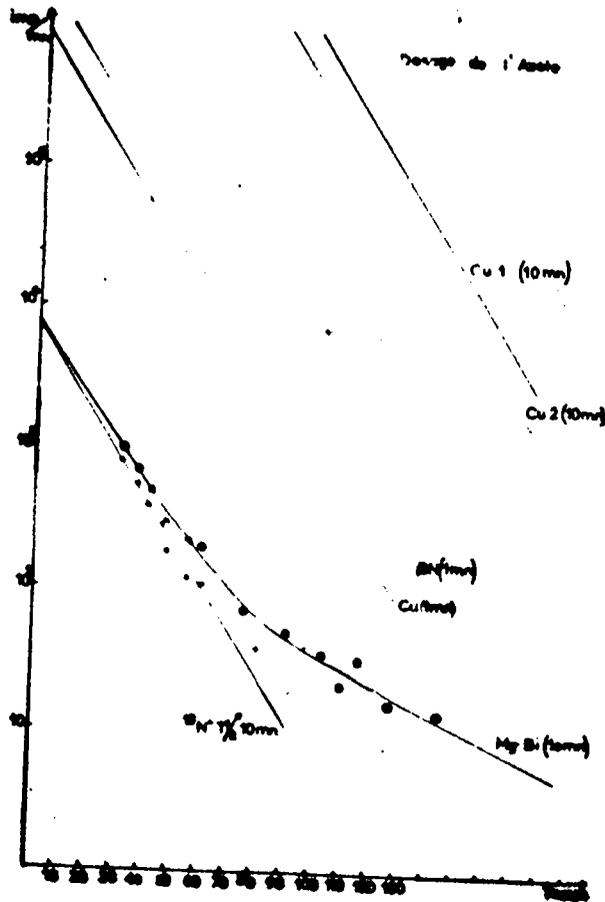
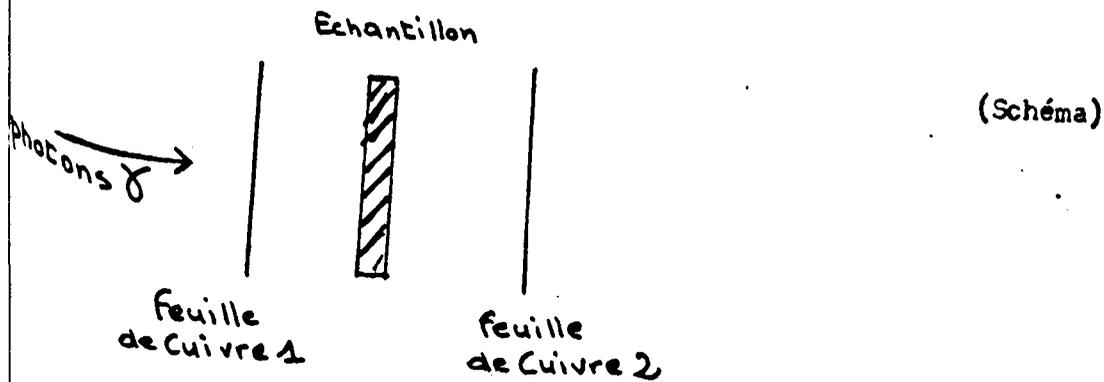
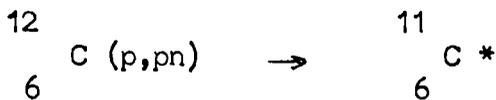
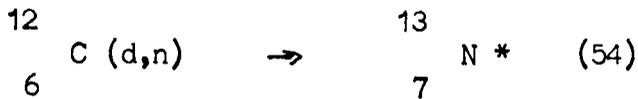


Fig. 9 - Courbe de décroissance du distillat Kjeldahl et des étalons d'Azote.

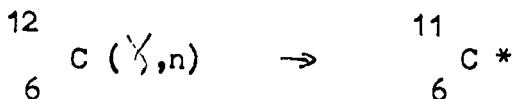


2 - Dosage du Carbone -

Ce dosage peut être effectué par irradiation dans les protons et les deutons.



La réaction nucléaire que nous utilisons est

a) Mode opératoire (56) - (57) -

L'isotope C*, de période 20,5 minutes, est émetteur β^+ d'énergie 0,98 Me V. Pour les mêmes raisons que pour le dosage de l'Azote, une séparation chimique est nécessaire. Celle-ci consiste en une combustion du Magnésium dans un courant d'oxygène. Le gaz obtenu après combustion du métal, passe à travers un absorbeur à laine de verre dont le rôle est d'arrêter les poussières (la magnésie dans notre cas), puis dans un four à 600° contenant des copeaux d'oxyde de Cuivre dont le rôle est d'oxyder le C* O formé lors de la combustion, puis à travers un absorbeur rempli d'hopcalite (mélange d'oxydes métalliques et de Bioxyde de Manganèse), dont le rôle est d'oxyder les traces de C* O résiduelles, et de retenir le Soufre, le Phosphore, le Fluor et les oxydes d'Azote. Le C* O² est enfin absorbé par de l'Ascarite.

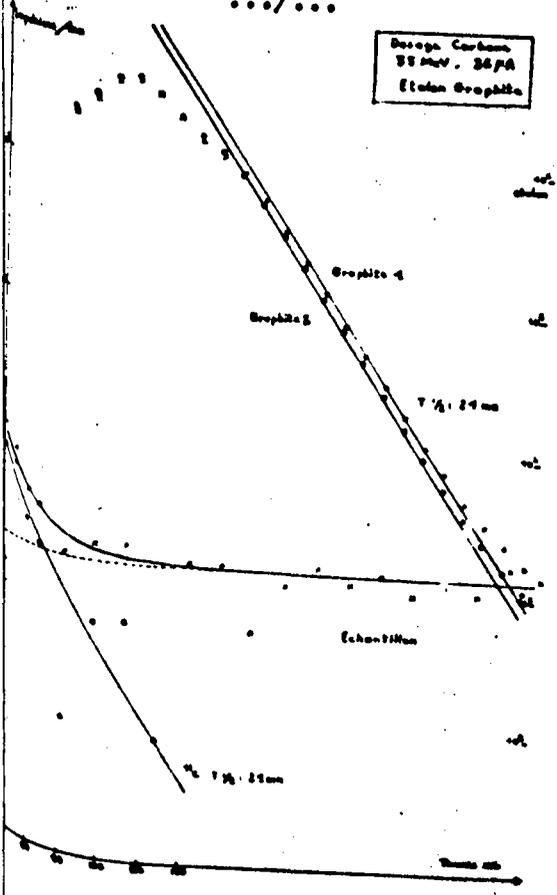
Après combustion, et absorption du $C^{14}O_2$, on suit la décroissance du radiocarbone sur l'ascarite à l'aide d'un spectromètre muni du dispositif de coïncidence. Le temps de l'opération depuis la fin de l'irradiation jusqu'au premier comptage, est de l'ordre de 25 à 30 minutes, soit une période environ.

Il existe également une méthode utilisant la fusion oxydante sous courant d'argon. Nous avons essayé cette méthode, mais malheureusement, la réaction de combustion est incontrôlable ; il y a "flash" ; de plus, nous soupçonnons une combustion incomplète à cause des projections se produisant lors du "flash".

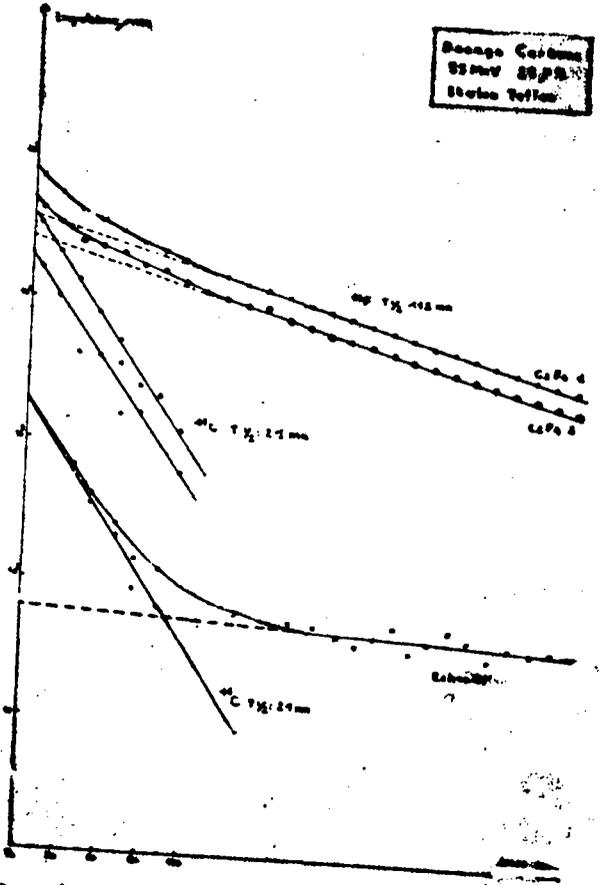
b) Etalons -

Nous avons utilisé deux types d'étalons : le Téflon et le Graphite. Le Téflon se présente sous forme de disques de faible épaisseur contenant 7,7 mg de carbone ; mais il ne peut être utilisé pour des irradiations de longues durées, ceci à cause de sa décomposition par l'échauffement des cartouches d'irradiation. Le Graphite se présente sous la forme de disque de 2 mm d'épaisseur. Les figures (10) et (11) montrent les deux types d'expériences.

Dosage Carbone
35 MeV - 26 pA
Etalon Graphite

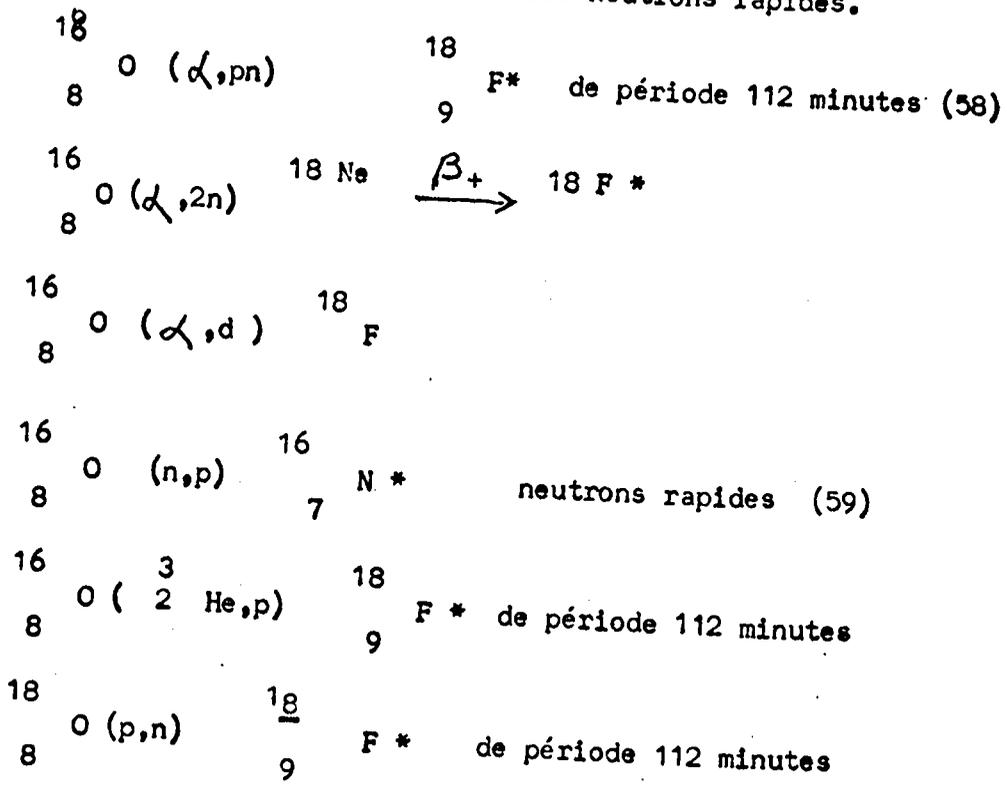


Dosage Carbone
35 MeV 26 pA
Etalon Teflon

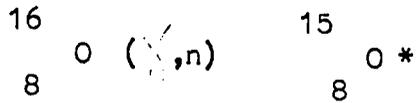


3° - Dosage de l'Oxygène -

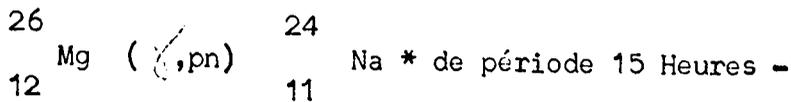
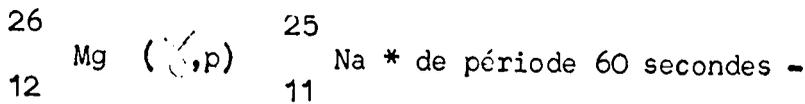
Ce dosage peut être effectué par irradiation dans les particules γ , les Hélicons, les Protons et les Neutrons rapides.



Dans le cas qui nous intéresse ici, l'irradiation aux photons γ donne lieu à la réaction nucléaire suivante :



La période très courte (2,05 minutes) du radioélément permet de n'envisager qu'une analyse non destructive, qui peut être faite par mesure de l'activité au moyen d'un dispositif de comptage en coïncidence ; en effet, le radioisotope ${}^{15}\text{O}$ est émetteur β^+ d'énergie 1,7 Me V, et l'annihilation de ces particules dans la matière donne lieu à deux rayonnements γ de 511 KeV émis à 180° l'un de l'autre, Mais à partir de la matrice, les deux réactions suivantes sont possibles :



Les deux isotopes de Sodium produits sont également émetteurs β^+ , et il est bien évident que leur activité gêne considérablement une mesure sensible de ${}^{15}\text{O}$, la limite de détection possible étant fonction de l'activité relative de ${}^{15}\text{O}$ et de celle due au Magnésium - cf. Courbes des figures (12) et (13) -

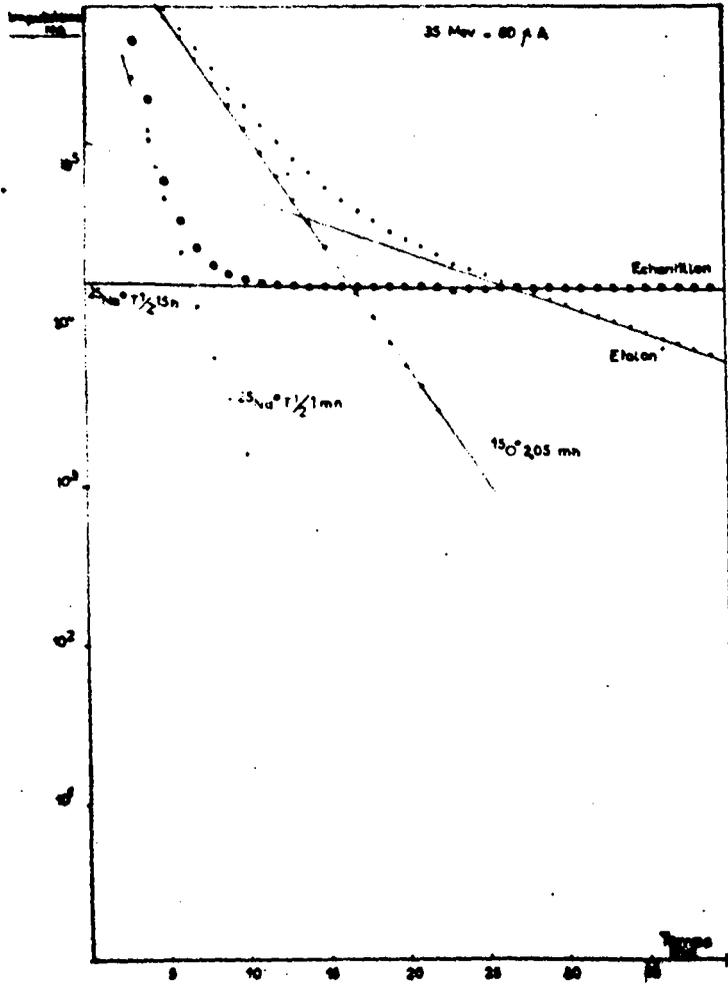
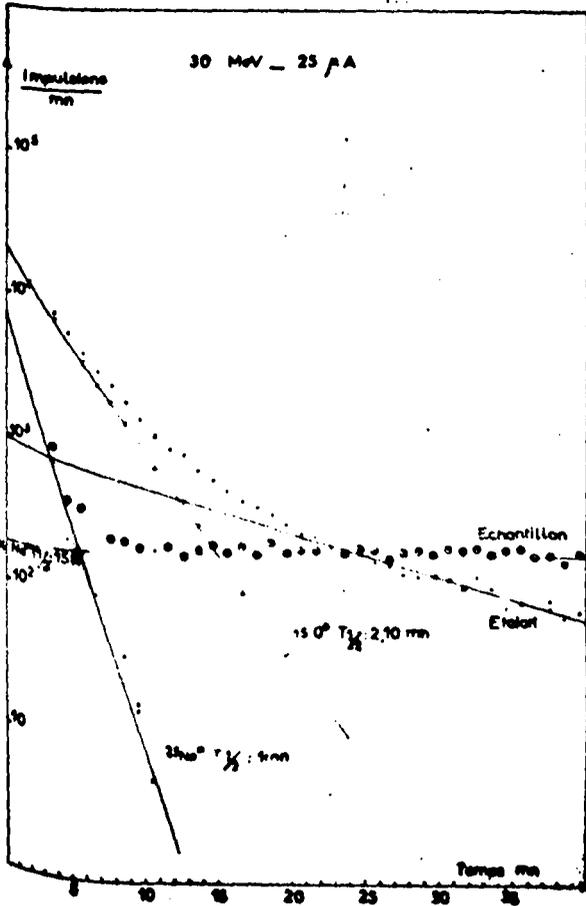


FIG. 12 - Courbes de décroissance de l'activité d'un échantillon de Magnésium et d'un étalon Oxygène après irradiation mn dans un flux de photons de 30 Me V.

FIG. - 13 - Idem e figure 12 - mais irradiation dans un flux de photons de 35 Me V.

Les étalons utilisés sont des feuilles de mica.

Deux irradiations faites à 35 et 30 Me V ont donné les

résultats suivants :

Me V	Activité spécifique /mg O ₂ 15 O	Activité spécifique		15 O 25 Na	Limite de Sensibi- lité
		/g Mg			
35	$8,27 \cdot 10^5$	$1,85 \cdot 10^6$	$1,210^4$	0,45	250 ppm
30	$3,54 \cdot 10^3$	$4,710^3$	$1,210^2$	0,75	130 ppm

Nous voyons que le rapport de l'activité de ¹⁵O à celle de ²⁵Na est le plus favorable à 30 Me V ; il semble donc intéressant de reconduire l'expérience à une énergie plus basse, 25 Me V par exemple.

Comme l'échantillon n'est pas démonté au cours des deux mesures, nous pouvons écrire que :

$$\frac{R_{He}}{R_{amb}} = \frac{\rho_{He}}{\rho_{amb}}$$

en supposant négligeables les effets de la dilatation thermique aux deux températures ; cette technique nous permet d'éliminer les erreurs dues aux facteurs géométriques de l'échantillon.

Comme tous les échantillons ont subi le même traitement thermique de recuit, celui-ci étant choisi de telle sorte que la plupart des défauts cristallins soient éliminés, les différences entre les rapports seront dues uniquement aux différences de teneur en impuretés.

Par conséquent, plus le rapport :

$$\frac{R_{He}}{R_{amb}}$$

sera faible, moins il y aura d'impuretés dans le métal ; donc plus le procédé de purification aura été efficace.

Bien que la résistivité à la température de l'hydrogène liquide comporte une certaine composante due à l'agitation thermique, une mesure à cette température permet néanmoins de classer les échantillons suivant leur pureté.

C H A P I T R E I I



PRINCIPES DE LA METHODE DE PURIFICATION



- I - INTRODUCTION -
=====

Principes de la méthode de purification
par fusion de zone -

Nous ne ferons que quelques brefs rappels de cette technique.

Considérons la partie relative au domaine des solutions solides du diagramme d'équilibre entre phase solide et phase liquide d'un corps M et d'un soluté A, ce soluté abaissant le point de fusion Fig. 14 a -

- Soit C_0 la concentration en A -

Lorsque le liquide "L" se solidifie à la température Θ , il donne naissance à un solide "S" de composition kC_0 ; par conséquent le liquide est plus riche en "A" que le solide déposé.

Ce coefficient "k" est appelé coefficient de partage; c'est le rapport de la concentration en impureté dans la phase solide à celle dans la phase liquide.

Si nous assimilons le solidus et le liquidus à des droites, il est constant. Pour la figure 14 a, k est inférieur à 1.

Si nous considérons les compositions des phases durant la solidification, le point figuratif de la phase liquide décrit "LL'", celui de la phase solide "SS'", et l'impureté va donc se déplacer de la partie solidifiée en premier, que nous appellerons "tête du barreau", à la partie solidifiée en dernier ou "queue".

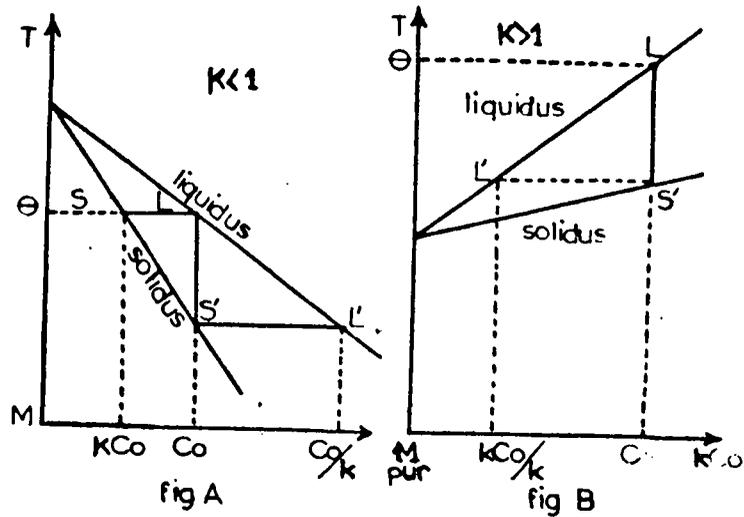


FIG. 14 - Diagramme d'équilibre d'éléments abaissant ou élevant le point de fusion. -

Les phénomènes sont inversés dans le cas où "k" est supérieur à 1. (Fig.14 b)

Le principe de la méthode consiste donc à fondre une partie d'un barreau du corps à purifier et à déplacer dans le même sens cette zone liquide d'une extrémité à l'autre un certain nombre de fois. Suivant la valeur du coefficient de partage, les impuretés vont être drainées, soit dans le sens du déplacement, soit dans le sens contraire. Dans le cas du Magnésium, seuls le Manganèse et le Zirconium ont un coefficient de partage supérieur à 1 ; respectivement : 1,64 pour le Manganèse et 1,85 pour le Zirconium.

Cette technique a été appliquée au Magnésium par divers auteurs (62) (63) , 64) .

Le métal sur lequel nos recherches ont porté est un Magnésium élaboré par la SOCIETE DU PLANET, et refondu sous Argon,

.../...

dans des lingotières en Fer.

II - ESSAIS PRELIMINAIRES DE RECHERCHE D'UNE ATMOSPHERE PROTEC

-TRICE -

Le Magnésium étant un métal à forte tension de vapeur (2 mm Hg à 650° C contre 10^{-7} mm Hg à 660 ° C pour l'Aluminium, ces deux métaux ayant des températures de fusion voisines), on ne peut songer à fondre ce métal sous vide ; il est donc nécessaire de trouver une atmosphère gazeuse qui protégera le Magnésium pendant les passages de zone.

Tous nos essais de fusion ont été effectués sous la pression d'un bar.

Les gaz susceptibles d'être retenus sont : l'Azote, le Gaz Carbonique, l'Hydrogène, l'Argon et le Gaz Sulfureux.

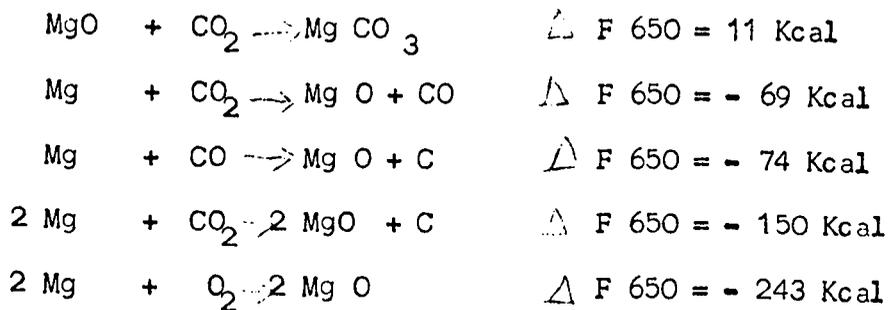
1) - AZOTE :

Son utilisation ne semble pas intéressante ; NEUMAN (65) signale qu'une réaction se produit entre le Magnésium et l'Azote à partir de 600 ° C, sous la pression atmosphérique et que la formation du nitrure devient effective après la fusion du métal, celui-là se formant à partir de la vapeur de Magnésium. Au point de vue métallurgique, l'Azote est désastreux pour les propriétés mécaniques et le Nitrure en inclusion, très mauvais pour ce métal vis-à-vis de la corrosion ; aussi avons-nous rejeté ce gaz à priori.

.../...

2) - GAZ CARBONIQUE -

Considérons les diverses réactions susceptibles de se produire entre le Gaz Carbonique et le Magnésium (66) .



D'après les valeurs de Δ F , le stade final des réactions est la formation de Carbone et d'Oxyde de Magnésium.

Pour les mêmes raisons que citées précédemment, c'est-à-dire pour éviter l'introduction du Carbone dans le métal, le Gaz Carbonique a été rejeté, le Carbone ayant une forte influence sur la taille des grains du métal.

3) - HYDROGENE -

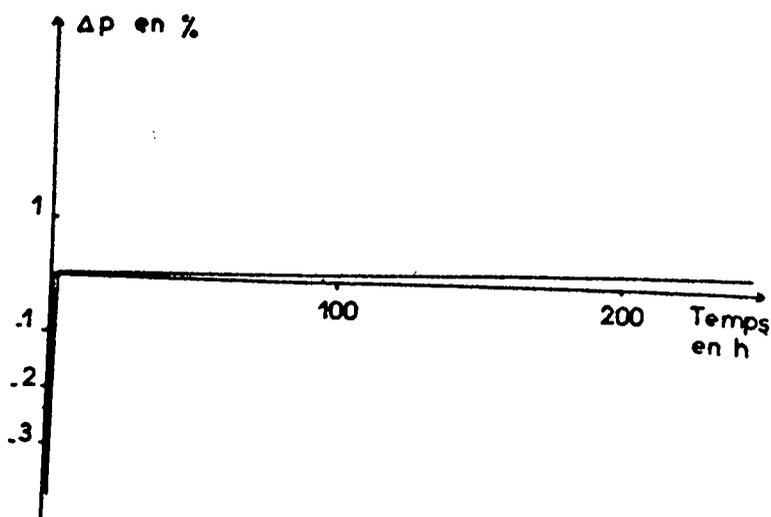
La littérature (67) signale l'existence d'hydrures de Magnésium "MgH" et "MgH²"; ceux-ci seraient susceptibles d'assurer la protection du métal, mais ils ne sont pas stables ; en effet, un essai de fusion sous atmosphère d'hydrogène nous a permis de constater une volatilisation importante du métal.

4) - ARGON -

L'Argon nous paraissait une solution intéressante, car aucune réaction n'était à craindre avec le Magnésium. Toutefois, des fusions sous Argon sous pression atmosphérique ont montré que la volatilisation n'était pas négligeable, et que d'autre part, il y avait collage du Magnésium à la nacelle en alumine pure frittée.

5) - GAZ SULFUREUX :

La fusion sous gaz sulfureux est intéressante car la volatilisation du Magnésium est arrêtée par la formation d'une couche protectrice constituée, d'après YUE (68), de sulfate de Magnésium. Pour le vérifier, nous avons effectué des essais de fusion isotherme et de durée variable sous atmosphère de gaz sulfureux.



- FIGURE 15 - Variation de poids d'un échantillon de Magnésium fondu sous S O₂

Après une perte de poids initiale, due vraisemblablement à une légère volatilisation, le poids de l'échantillon remonte et se stabilise sensiblement. D'autre part, l'étude de la variation de pression lors de fusions de Magnésium sous atmosphère d'Argon et de Gaz Sulfureux nous montre l'existence d'une absorption du Gaz Sulfureux par le Magnésium, ce qui est en accord avec les expériences de SCHNEIDER & ESCH (69).

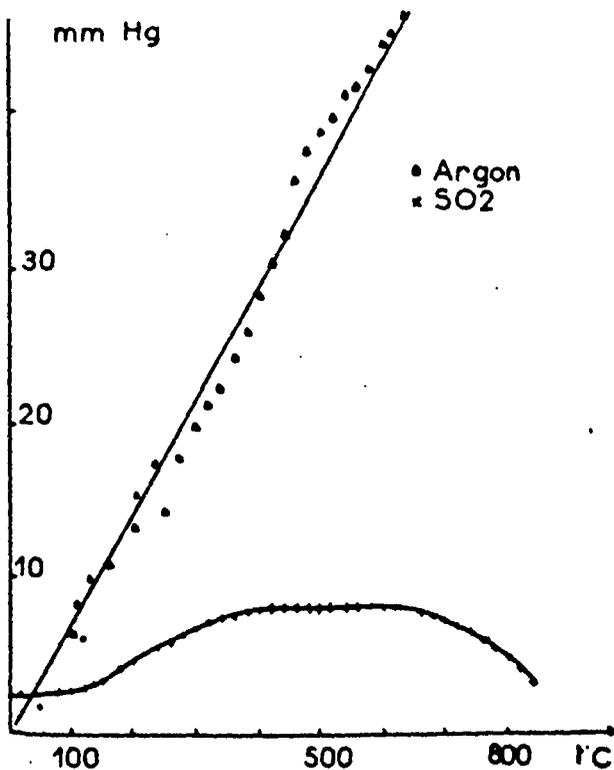


FIG. 16 - Variations de pression lors de la fusion de Mg sous gaz Argon et sous S O ₂

Ceci nous fait craindre une diffusion du soufre dans le métal ; aussi sera-t-il nécessaire de faire des dosages de Soufre dans les lingots obtenus.

Pour essayer de diminuer l'absorption du Soufre, nous avons utilisé des mélanges d'Argon à 20 et 30 % de Gaz Sulfureux ; ces atmosphères n'ont pas empêché la volatilisation du métal.

Comme la protection obtenue par le gaz sulfureux nous semblait efficace, nous nous sommes décidés à utiliser ce gaz comme atmosphère protectrice durant le procédé de purification.

III - TECHNIQUE UTILISEE -

1) - Description de l'appareil -

La technique utilisée est la fusion en nacelle d'Alumine frittée - qualité étanche.

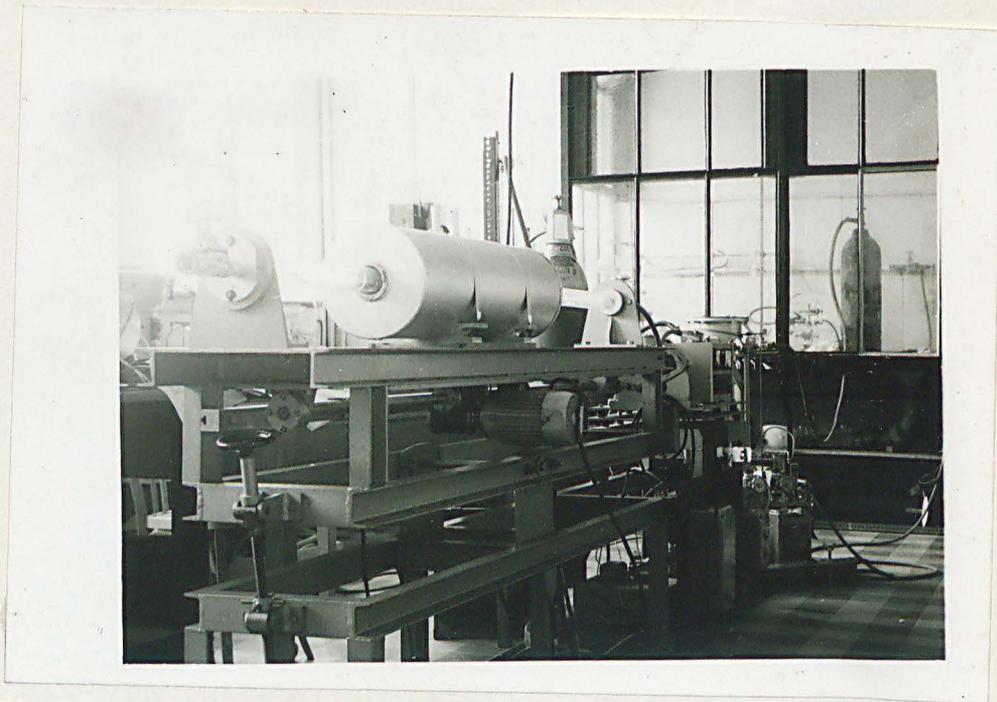
Celle-ci se trouve à l'intérieur d'un tube de Quartz, fermé aux deux extrémités par deux vannes "Speedy-Valves Edwards", montées sur

.../...

deux bouchons en Dural avec joints toriques en Néoprène.

Le Magnésium est fondu à l'aide d'un four à résistance électrique dont la longueur utile de chauffe est : dix centimètres.

L'ensemble du bâti est incliné d'un angle de 0,012 Rad, la vitesse de déplacement du four est de 8,1 mm/h pour le premier essai.



FIG;17 - Vue d'ensemble de l'installation de zone fondue

2) - Mode opératoire :

Lors d'une fusion préliminaire, le barreau de Magnésium (longueur 16,5 cm - section 1 cm^2) est mis en forme. Il est décapé, replacé dans la nacelle ; celle-ci est introduite dans le tube qui est alors empli de Gaz Sulfureux à la pression atmosphérique, et les passages de purification sont effectués.

La longueur de la zone de métal fondu est de 7 centimètres au milieu du barreau - elle augmente légèrement aux extrêmités.

Le nombre des passages a été successivement 5 et 10 .

3) - Premiers résultats -

Suivant le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent, nous avons dosé le Cuivre, le Manganèse et le Soufre à divers endroits du lingot, le Cuivre et le Manganèse ayant des coefficients de partage opposés.

D'autre part, les mesures de résistivité électrique à basse température ont été effectuées pour des échantillons prélevés au milieu du lingot, partie qui est la plus pure.

Les résultats des analyses sont consignés dans les figures ci-dessous : C_s / C_o représentant le rapport de la concentration dans le métal obtenu à celle du métal initial.

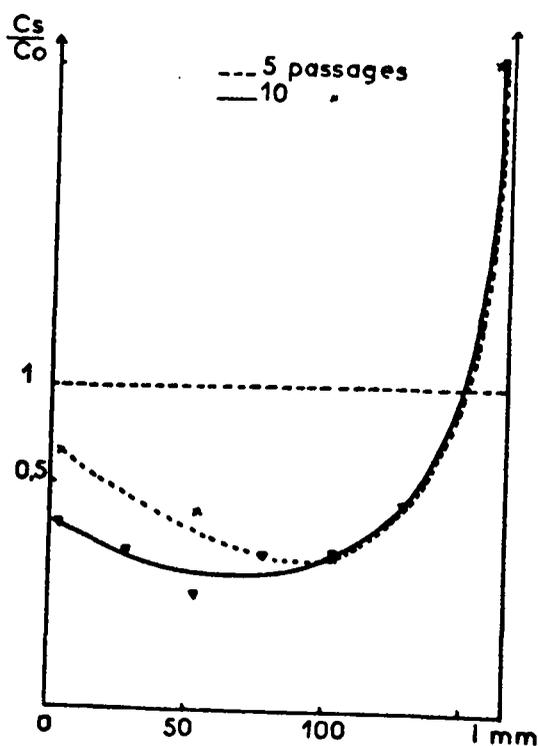


FIG. 13 - Concentration en Cuivre le long d'un Barreau en fonction du nombre de passages -

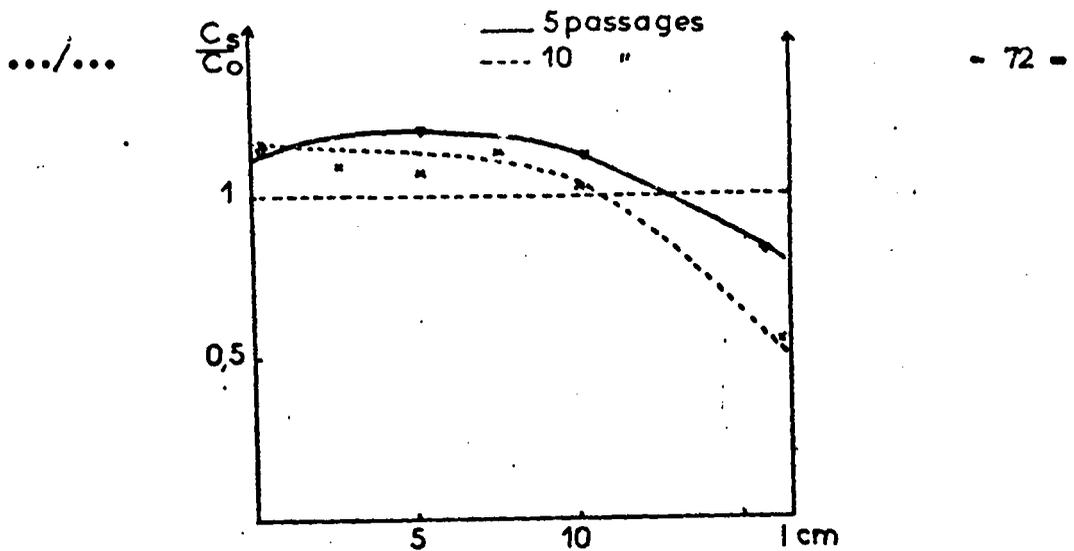


Fig. 19 - Concentration en Manganèse le long d'un Barreau en fonction du nombre de passages

ECHANTILLON	$\frac{R_{H_2}}{R_{amb.}} \times 10^3$
Magnésium purifié sous $S O_2$ 5 Passages	2,35
Magnésium purifié sous $S O_2$ 10 passages	2,51
Magnésium "fluoré" purifié sous $S O_2$ - 5 passages	2,33
Magnésium de départ	3,07 3,44

TABLEAU N° 12 - Tableau des résistivités électriques à basse température

4) - Discussion :

Nous observons que la tête est légèrement enrichie en Manganèse tandis que la queue est appauvrie. La migration du Manganèse est très faible ; en effet, son coefficient de partage est de 1,04 d'après TINER (70) et de 6,1 d'après YUE (71). Par contre, la purification en Cuivre de la tête et du centre du barreau est importante, le Cuivre migrant plus facilement : son coefficient de partage est de 0,048 d'après YUE. Enfin, la contamination du lingot en Soufre est assez importante.

5) - Nouvelle technique utilisée :

a)- Film de protection -

Dans la littérature (72) (73) (74) ,on met en évidence le rôle protecteur du fluorure de Magnésium contre la corrosion. Nous avons pensé utiliser la formation d'une couche de fluorure à la surface du lingot pour protéger celui-ci durant la purification. Des essais de fusion sous Argon de Magnésium "fluoré" par voie chimique ont révélé que la volatilisation était encore importante; par contre des essais de fusion sous atmosphère de gaz sulfureux du métal traité par fluoruration nous ont donné de bons résultats ; nous n'avons pas observé de volatilisation du Magnésium, ni de contamination en Soufre : les dosages nous ont donné des teneurs équivalentes à celles du métal du départ.

b) - Application -

Nous avons effectué un essai de purification par zone fondue sous atmosphère de gaz sulfureux d'un barreau de Magnésium traité par fluoruration . Pour fluorer l'échantillon, deux techniques s'offrent à

.../...

à nous : celles de DARRAS ou celle de LELONG & DOSDAT (75) . Nous avons choisi cette dernière, car le film de protection est plus épais. Elle consiste en une fluoruration galvanique dans une solution aqueuse à 10 % en volume d'acide fluorhydrique - densité 1,14 - le Magnésium étant en position anodique, sous une densité de courant de 15 mA/dm²

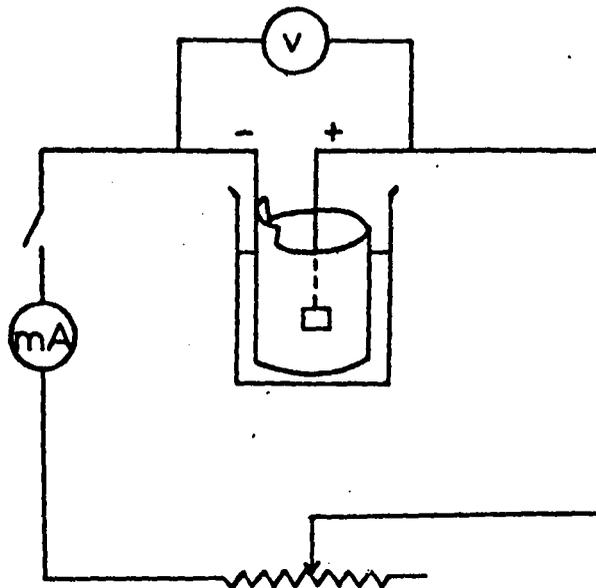
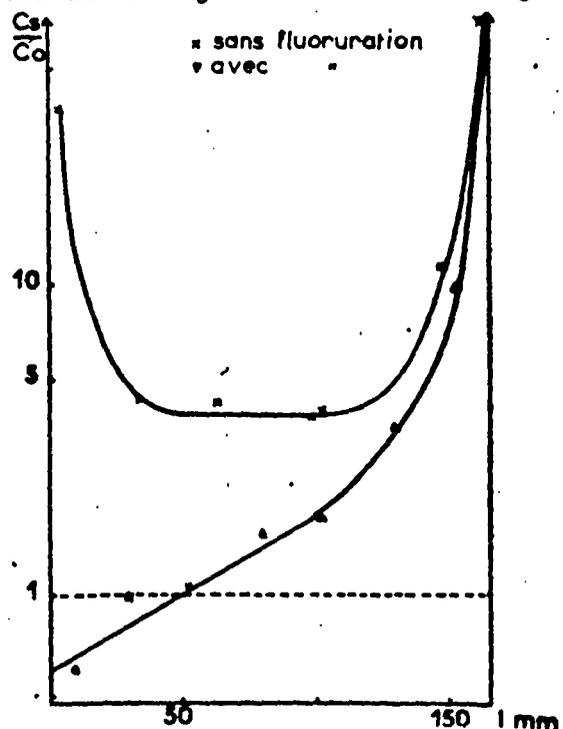


FIG 20 -Schéma de principe de la fluoruration galvanique

Une purification du métal protégé à l'aide de ce procédé a été menée et nous avons effectué des dosages de Soufre le long du barreau après 5 passages.



21: Concentration
 Soufre le long d'un
 barreau de zone fondue
 avec ou sans le traite-
 ment de fluoruration

Sur la figure on a reporté les résultats des dosages de Soufre pour un lingot non traité et un lingot fluoré pour un même nombre de passages.

En comparant les deux courbes, nous observerons que la contamination en Soufre a été nettement abaissée grâce au traitement de fluoruration ; d'autre part, nous observons un enrichissement en Soufre de la queue du lingot, ce qui nous laisse supposer un drainage de cette impureté le long du barreau.

III - PRÉPARATION DU MAGNESIUM -

1) - Purification du métal A -

Les essais préliminaires étant terminés, nous avons effectué dix passages dans les conditions décrites précédemment sur un lingot de Magnésium traité par fluoruration de longueur 225 mm ; la vitesse de déplacement de la zone était de 5 mm / h.

a) - Résultats :

Après l'opération, nous observons que la partie du lingot solidifiée en dernier (environ 5 cm) présente de nombreuses soufflures, ce qui la rend inutilisable aux fins d'analyse. Celle-ci effectuée dans la partie saine du lingot, nous a donné les résultats suivants :

(voir Tableau N° 13 - Concentrations en Cuivre,

- Manganèse
- Soufre, le long

d'un barreau

X mm	Cu		Mn		S	
	Teneur en ppm.	Cs / Co	Teneur en ppm	Cs / Co	Teneur en ppm	Cs / Co
0-6	0,165	0,132	0,41	1,63		
6-11	0,113	0,07	0,41	1,63	3,61	0,335
32-29	0,091	0,065	0,314	1,25	5,9	0,545
60-65	0,031	0,065	0,317	1,26	6	0,555
85-90	0,031	0,065	0,317	1,26	8,45	0,78
122-127	0,142	0,114	0,325	1,29	5,34	0,498
143-148	0,212	0,17	0,329	1,30	7,28	0,675
165-170	0,65	0,52	0,340	1,35	6,75	0,625
210-225					7,64	71
Mg initial	1,25		0,252		10,8	

TABLEAU N° 13 - Concentrations en Cuivre, Manganèse et Soufre le long d'un barreau.

La teneur en Manganèse est à peine modifiée, celle en Cuivre est abaissée à 7/100 de la teneur initiale sur une longueur de 7 centimètres et celle en Soufre réduite presque de moitié dans toute la partie saine du lingot.

Pour déterminer la différence de composition entre le métal de départ et celui obtenu par zone fondue, nous avons effectué une analyse systématique d'un échantillon prélevé à 45 mm de la tête ; cette analyse étant faite par activation à la pile et séparations radiochimiques, et par irradiation aux photons.

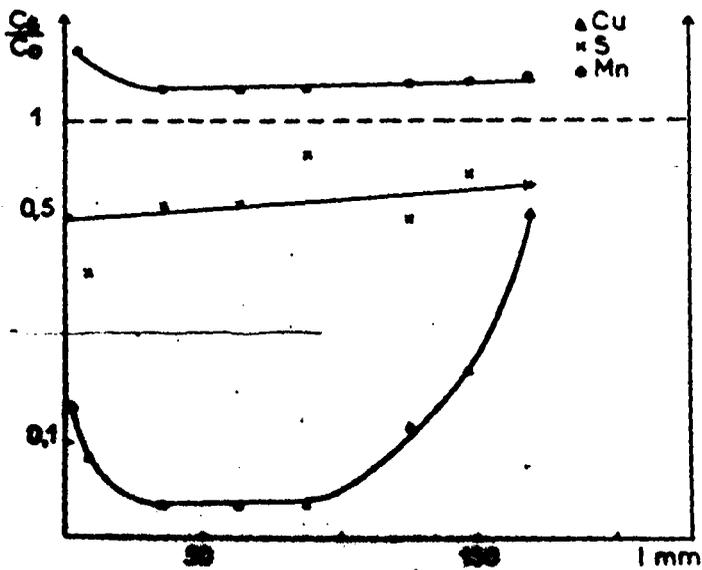


FIG. 22 - Variation de la teneur en Soufre, Cuivre et Manganèse le long d'un barreau de zone fondue.

Eléments	Mg A C en ppm	Z F C en ppm	Cs/ Co
Cu	1,25	0,08	0,065
As	4,4	0,26	0,06
Sb	0,9	0,3	0,33
Fe	780	280	0,35
Mn	0,25	0,31	1,24
Co	0,3	0,1	0,33
Zn	120	60	0,5
Ba	2,6	0,9	0,35
Ca	36	3	0,083
S	10,8	6	0,45
C	129	20	0,17
N	72	21	0,30

TABLEAU N° 14 - Concentration de divers éléments dans le Magnésium initial et le Magnésium de zone fondue.

b) - Discussion -

Nous observons que le Cuivre, l'Arsenic, le Calcium sont très bien éliminés d'un facteur 14 environ

- ensuite l'Antimoine, le Baryum, le Cobalt, le Fer d'un facteur 3
- enfin le Soufre, le Zinc d'un facteur 2 seulement.

Par contre, le métal ne peut être purifié en Manganèse.

Les mesures de résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide, effectuées par Monsieur HILLAIRET au Département de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE, confirment la purification du métal.

ECHANTILLON	$\frac{R_{H2}}{R_{amb}} \times 10^3$
Mg A	3,12
Z.F. 6 - 11 mm	2,35
33 - 38 mm	2,37
60 - 65 mm	2,36
85 - 90 mm	2,37
122 - 127 mm	2,33
143 - 148 mm.	2,38
165 - 170 mm	2,46

TABLEAU N° 15 - Mesures des résistivités électriques
d'un barreau de Mg. de zone fondue -

Le rapport $\frac{R}{R_{amb}}$ qui était en moyenne de $3,12 \cdot 10^{-3}$ pour le métal de départ, est abaissé à $2,35 \cdot 10^{-3}$ dans les quinze premiers centimètres du lingot de zone fondue.

Toutefois, la teneur en Fer du métal initial était anormalement élevée par suite d'une contamination accidentelle et n'a pas permis d'obtenir les puretés ultimes espérées.

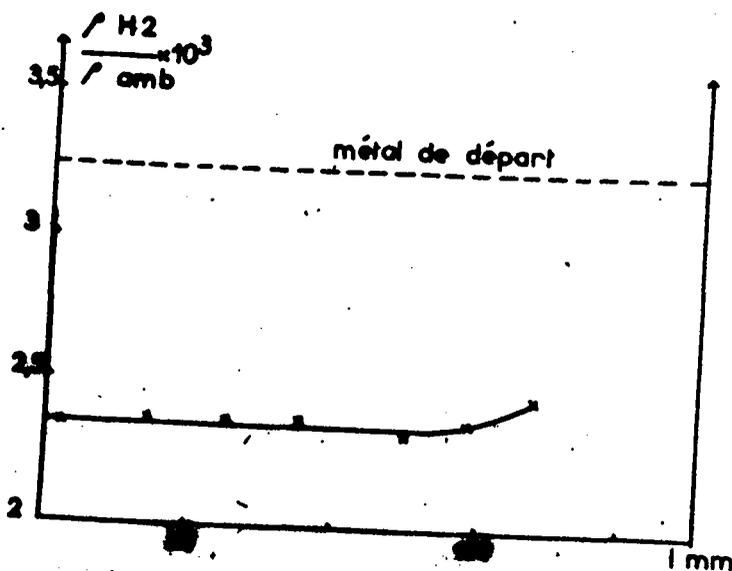


FIG. N° 23 - Variations de la résistivité électrique le long d'un barreau de zone fondue.

2° - Purification du métal "B" -

a) - Résultats -

Nous avons reconduit une purification par zone fondue d'un Magnésium bisublimé d'une autre qualité et refondu dans un creuset en Fer chemisé de Tantale ; par ce traitement, la teneur en Fer du métal de départ a été abaissée à 95 ppm en moyenne. Les résultats de l'analyse systématique d'un échantillon prélevé à 82 mm de la tête

confirment les renseignements déjà obtenus quant à la migration des divers éléments.

ELEMENTS	Mg B teneur en ppm	Z. F. teneur en ppm	Cs/Co
Fe	95	30	0,31
As	0,104	0,0103	0,1
Sb	1,025	0,023	0,02
Co	0,12	0,04	0,33
Zn	80	2,28	0,03
Ba+Sr	0,36	0,102	0,28
Ca	36	3	0,08
Cu	1,25	0,08	0,06
Mn	0,22 - 0,30	0,31	1,19

TABLEAU N° 16 - Concentration en impuretés de
deux Magnésium de qualités différentes

ECHANTILLONS	$\frac{R_{H2}}{R_{amb}} \times 10^3$
Métal B	5
5 - 13	2,9
43 - 50	3,1
82 - 90	3,4
129 - 136	4,5
181 - 184	5,5

TABLEAU N° 17 - Variations des résistivités électriques le long d'un
barreau de zone fondue

b) - Conclusions :

Nous observons que le Zinc et l'Antimoine voient leurs teneurs abaissées respectivement d'un facteur 35 et 44, le Cuivre et le Calcium d'un facteur 14, le Baryum, le Fer et le Cobalt d'un facteur 3.

Comme pour le métal "A", il n'est pas possible de purifier le métal en Manganèse.

Certains facteurs de purification ont été augmentés pour le métal "B", ce qui est dû vraisemblablement à une teneur beaucoup plus faible en Fer dans le métal de base.

Nous supposons que la migration des impuretés a été gênée par cette teneur excessive en Fer, lors de l'essai avec le métal "A".

Les renseignements tirés des résultats de la mesure de la résistivité électrique corroborent ces observations.

I - GENERALITES -

1) - Croissance à partir d'une phase liquide -

ANDRADE fut le premier à préparer des monocristaux en refroidissant lentement des échantillons à partir du métal liquide.

La majorité des techniques ont été basées sur les méthodes de CZOCHRALSKI (Fig.24 A) et BRIDGMAN (Fig. 24 B). (76) -

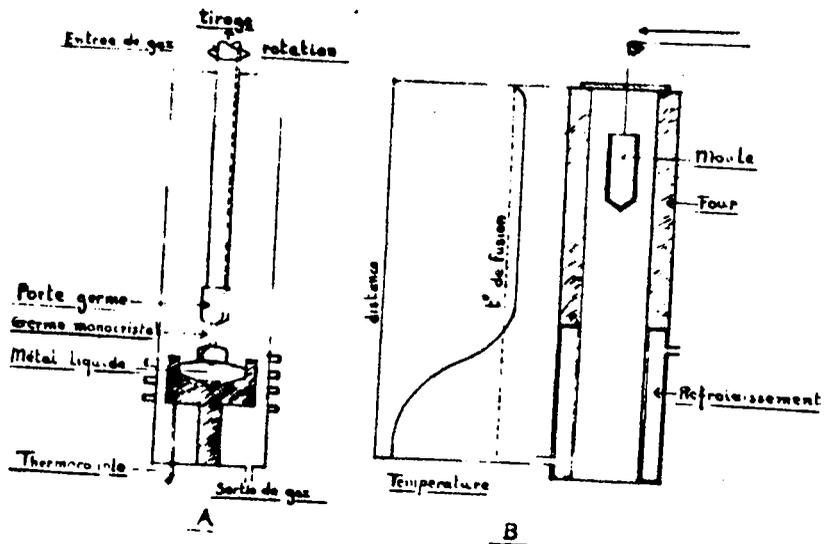


Fig. 24 - Principe de la méthode de CZOCHRALSKI & BRIDGMAN -

La différence entre les deux méthodes est la suivante :

- dans le premier cas, le cristal croît à partir d'un germe qui est retiré graduellement de la surface du bain ;
- tandis que dans le deuxième cas, le métal fondu est déplacé lentement à travers un gradient de température qui induit une solidification directionnelle de toute sa masse.

2) - Croissance à partir de l'état solide :

Cette méthode a été utilisée en 1921 pour l'Aluminium, par CARPENTER & ELAM, et plus récemment par MONTUELLE (77) .

Elle repose sur le fait que la dimension du grain recristallisé, obtenu après recuit, croît, tandis que la déformation introduite décroît jusqu'à une valeur limite appelée écrouissage critique, valeur en-dessous de laquelle la recristallisation ne se produit pas.

L'écrouissage critique est celui qui permet la croissance de quelques germes ou même d'un seul, dans la matrice écrouie. Dans cette méthode , la taille du grain avant déformation et le procédé de recuit ont une forte influence.

Des études dans ce sens sont entreprises dans notre Laboratoire, mais n'ont pas encore abouti à une production.

Ce sont les principales méthodes utilisées ; il en existe d'autres :

- croissance du grain ;
- recristallisation secondaire ;
- transformation de phases ;
- croissance à partir de la phase vapeur (whiskers).

3) - Phénomène mis en jeu durant la solidification :

CHALMERS a indiqué trois conditions dont l'une doit être remplie, pour obtenir la croissance d'un simple germe :

- un petit germe d'ensemencement est placé à la base du moule ;
- un petit volume seulement de métal est maintenu dans le domaine de température où un germe peut se créer.

- quelques germes sont susceptibles d'être produits, mais un seul est dans les conditions favorables pour se développer.

La première condition est satisfaite si on utilise un germe préalablement orienté.

Dans la plupart des cas de formation de monocristaux à partir d'une phase liquide, on répond à la deuxième condition en refroidissant très lentement le bain liquide. Si d'autre part, plusieurs germes se forment, l'un d'eux peut exclure les autres par sa plus grande vitesse de croissance provenant de son orientation favorable ; ce cas est important pour les phénomènes de croissance de grains à l'état solide.

Après avoir initié un germe, il faut que celui-ci croisse seul, et par conséquent, exclure la formation et le développement d'autres germes parasites.

L'existence effective d'un germe dépendra de l'étendue de la "surfusion".

Durant le refroidissement, l'interface liquide / solide est à une température inférieure à celle de l'équilibre solide - liquide (T^* de fusion), et plus la vitesse de refroidissement est grande, plus le degré de "surfusion" sera grand.

Il s'ensuit que si l'interface est en-dessous de la température de fusion, une partie du liquide en avant du front de solidification le sera également.

par contre a le désavantage de placer la partie chaude du moule très au-dessus de la température de fusion, ceci à cause du profil de température du four.

Le métal est contenu dans un creuset cylindro-conique en alumine frittée, qualité étanche, dont les caractéristiques sont données ci-dessous (Fig. N° 25) -

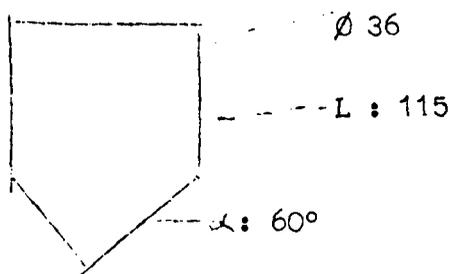


Fig. 25 - Côtes d'un creuset utilisé.

Les parois sont soigneusement polies au papier émeri 600, puis nettoyées à l'aide de soude concentrée afin de faciliter le démoulage du monocristal et éviter un écrouissage mécanique. L'ensemble métal-creuset est placé dans un tube en acier inoxydable 18/8, que l'on charge en Argon sous une pression de 1,5 atm, et on fond le métal dans un four vertical.

Quand le métal est fondu, nous opérons un refroidissement lent, de l'ordre de 5°C/H , jusqu'à solidification complète.

Le métal est alors démoulé, décapé dans une solution aqueuse HNO_3 à 10 %, lavé à l'alcool et séché.

2) - Orientation prise par les Germes -

Quand un cristal croît en contact avec son propre liquide, la loi de BAVAIS FRIEDEL, selon laquelle les faces cristallo-graphiques compactes croissent plus lentement que les

autres , est généralement valable.

Le Tableau N° 18 ci-dessous donne un certain nombre de ces textures:

Structure	Métal	Direction (u, v, w) normal à la surface froide
C.C.	Cu	100
C.F.C.	Al, Cu, Ag Au, Pb	100
H.C.	Cd, Mg, Zn	100
Rhomboédrique	Bi	111
Tétraqonal	-Sn	110

TABLEAU N° 17 -

Mais pour les métaux non-cubiques, il y a une anisotropie assez marquée, et l'orientation du monocristal obtenu dépend fortement des conditions de refroidissement (80).

Nous avons observé que dans la plupart des monocristaux produits, le plan de base (0001) faisait un angle de 30° avec le plan de l'interface de solidification.

III - P R E P A R A T I O N d' E P R O U V E T T E S

MONOCRISTALLINES

Pour obtenir des éprouvettes monocristallines présentant une orientation définie, nous avons construit une installation permettant la détermination de l'orientation, le découpage et le polissage de ces éprouvettes.

Pour cela, une tête goniométrique est montée sur une queue d'aronde mâle et les différentes installations comportent les queues d'aronde femelles correspondantes.

L'intérêt de cette réalisation réside dans le fait qu'un échantillon est successivement en position d'orientation de découpage et de polissage, sans avoir à démonter celui-ci de la tête goniométrique : ceci permet un parallélisme rigoureux des faces de chaque éprouvette.

a) - Découpage :

Après démoulage, le monocristal est fixé sur la tête goniométrique, le plan de l'interface de solidification sensiblement parallèle au plan de découpage.

Une première mesure de l'orientation est effectuée à l'aide des R. X. Nous utilisons pour cela la méthode de LAUE en retour dans les conditions expérimentales suivantes :

- 35 K V - 25 MA - temps d'exposition : 3 Heures
anticathode de cuivre. (voir Fig. N° 26) -

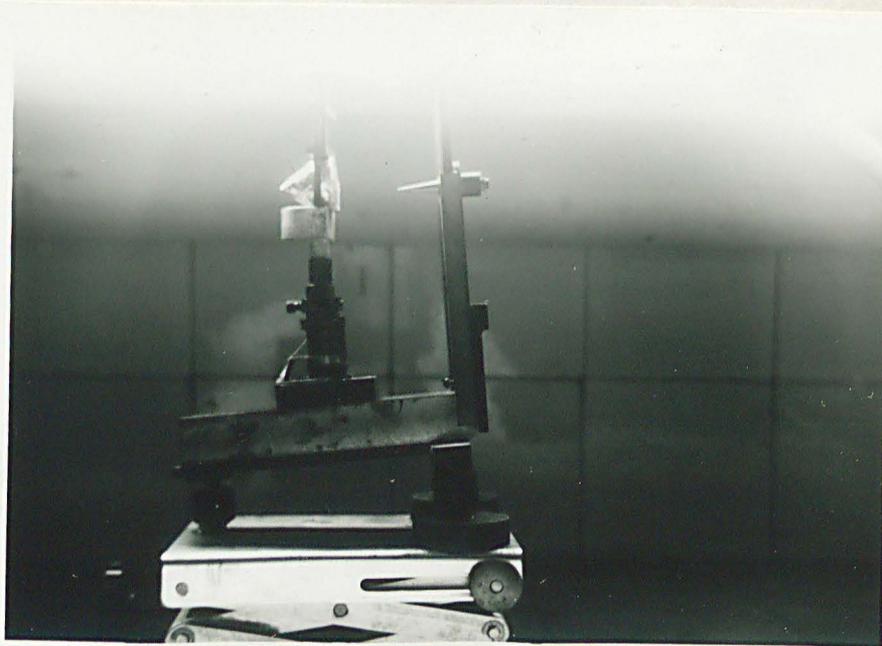


FIG. N° 26 - Dispositif de LAUE

Après une série de clichés, nous orientons le plan cristallographique désiré parallèlement au plan de découpage, la précision de la mesure étant de l'ordre du degré.

La principale difficulté est d'effectuer le découpage du monocristal sans introduire d'écrouissage superficiel et de déformations mécaniques.

Nous avons utilisé une scie chimique qui est la seule à résoudre ce problème. Nous avons préféré ce procédé à celui du clivage à l'azote liquide, qui donne des échantillons fortement écrouis et d'une seule direction cristallographique, et au découpage par étincelage, qui écrouit également le métal.

Le principe de fonctionnement est le suivant :

- un fil imbibé d'acide animé d'un mouvement de va et vient à la surface d'un métal, entraîne la dissolution de celui-ci, la largeur du trait de scie correspondant au diamètre du fil.

Les détails expérimentaux de la machine sont les suivants (Fig.27)

Le guidage du fil est assuré par deux poulies montées sur une glissière solidaire d'un moteur. Le moteur déplace le fil de bas en haut au fur et à mesure du découpage - la vitesse de déplacement est de 2 mm / H (81).

Le fil est en Tergal et l'électrolyte utilisé est de l'acide nitrique à 8 %

b) - Polissage -

Après découpage, la surface de l'échantillon n'est pas rigoureusement plane.

Le polissage mécanique se fait à l'aide d'un touret horizontal, dont la vitesse de rotation est de 6 Tours/mn. Le papier émeri utilisé est un papier 600 Bramet, lubrifié avec du Xylène, fluide employé de préférence à l'eau qui entraîne des piqûres de corrosion à la surface de l'échantillon (FIG.28)

.../...
L'avance de l'échantillon se faisant très lentement, nous n'avons pas constaté d'écrouissage.

Après polissage mécanique, nous effectuons un polissage électrolytique dans un bain d'acide phosphorique - alcool absolu, la tension étant de 3,5 V (82) - Le temps de polissage est de l'ordre de 30 mn.

c) - Qualité des Monocristaux obtenus -

Nous nous sommes aperçus à l'aide de photographies et de clichés de Rayons X, que les monocristaux contenaient des macles.

Celles-ci sont dûes lors du démoulage ; en effet, il y a toujours collage du Magnésium et du creuset; aussi sommes-nous obligés d'exercer quelques contraintes mécaniques lors du démoulage.

Nous avons abandonné cette technique , et utilisé des creusets en carbone vitreux C.V.25

Des fusions effectuées dans de tels creusets permettent un démoulage aisé ; il suffit en effet, de retourner le creuset.

La question était de savoir s'il y avait contamination du métal en carbone, par le creuset, lors de la fusion, car en effet, ce problème est important.

De nombreuses expériences montrent que la vitesse de diffusion du carbone dans le Magnésium est assez grande ; par conséquent, si nous voulons étudier quelques propriétés physiques fondamentales sur un Magnésium de plus grande pureté possible,

il était important de faire des dosages de carbone dans le Magnésium avant et après fusion.

Ces dosages ont montré qu'il n'y avait aucune contamination du Magnésium, fondu 48 Heures sous pression d'Argon, refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs obtenues :

Mg initial	Mg. refondu
1,61 ppm	0,90 ppm
3,38 ppm	0,26 ppm
1,89 ppm	1,83 ppm
2,78 ppm	0,90 ppm
2,60 ppm	
3,10 ppm	

C O N C L U S I O N S



Nous avons mis au point un schéma d'analyse systématique du Magnésium, permettant le dosage d'une quarantaine d'éléments sur une prise d'essai de l'ordre du gramme environ.

Basé sur des séparations chimiques après activation aux neutrons, il est utilisable par un Laboratoire de province, situé loin des piles, et repose sur des méthodes chimiques simples à mettre en oeuvre, comme, par exemple, l'extraction de composés spécifiques.

Ce schéma est susceptible d'être amélioré, en particulier le dosage des Terres Rares, pour lequel l'utilisation des résines est à recommander, et la purification des divers précipités.

De plus, il faudra vérifier la séparation des alcalins, et déterminer l'influence des neutrons rapides lors de l'irradiation en pile.

Nous avons adapté et mis en oeuvre les dosages du Carbone et de l'Azote après irradiation aux photons γ ; nous avons montré que ces dosages étaient tout à fait utilisables pour le Magnésium. De plus, nous avons tenté de doser l'Oxygène par irradiation photonucléaire, mais cet essai n'a pas donné

de résultats ; il semble qu'il faudrait recommencer le dosage de l'Oxygène en utilisant des photons γ d'énergie moins grande pour diminuer les réactions nucléaires parasites sur le Magnésium ou en irradiant par des particules chargées, les protons par exemple.

En nous inspirant d'autres expériences déjà réalisées, nous avons mis au point une technique de purification du Magnésium par zone fondue.

Nos essais nous ont conduit à adopter la fusion en nacelle d'Alumine sous atmosphère de SO_2 , la pollution en Soufre étant évitée par une couche de fluorure.

Les analyses ont montré l'efficacité de ce procédé : en effet, les facteurs de purification suivants ont été obtenus :

40	environ	pour	Sb et Zn
15	"	"	Cu et Ca
3	"	"	Ba, Fe, Co

Ce Magnésium obtenu après ce traitement, semble se comporter vis-à-vis du métal non purifié, comme les autres métaux, après une purification analogue en particulier (83).

La température de recristallisation après un écrouissage important du métal, est abaissée (84) (85) .

Il reste toutefois à étudier différents facteurs régissant les processus de purification par zone :

- la vitesse de passage
- le nombre de passages
- le rapport des longueurs de la zone fondue à celle

du barreau

afin d'améliorer l'efficacité de la purification.

De plus, il serait souhaitable d'opérer à partir d'un Magnésium contenant moins de 30 p.p.m. de Fer (86), ainsi que le moins possible d'impuretés qui migrent vers la tête, telles que le Zirconium et le Manganèse.

Enfin, nous avons installé tout un dispositif pour la détermination de l'orientation par la méthode de LAUE en retour et pour le façonnage sans écrouissage d'éprouvettes monocristallines orientées.

Ces éprouvettes serviront à déterminer quelle est l'influence des atomes étrangers sur le mouvement des dislocations lors de l'étude du système de glissement $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$

En conclusion, ce présent travail a permis d'établir les bases de futures études fondamentales sur le réseau cristallin du Magnésium et sur les divers mécanismes de glissement mis en jeu lors de l'écrouissage, en utilisant du Magnésium de haute pureté.

- 13 - P. LEVEQUE -
Utilisation de la spectrométrie gamma
dans l'analyse par activation -
Rapport C.E.A. N° 1.249
- 14 - Charles ENGELMANN -
Emploi de particules autres que les neutrons
en analyse par activation -
Rapport C.E.A. N° R. 2559
- 15 - Ph. ALBERT -
L'analyse par radioactivation -
Gauthier Villars Paris (1962)
- 16 - J. GAITTET
Thèse PARIS 1960 -
- 17 - P. ALBERT
Thèse PARIS 1955
- 18 - G. CHARLOT -
Dosages colorimétriques des Eléments minéraux
Principes et méthodes - Masson & CIE 1961 -
- 19 - G. CHARLOT -
Analyse quantitative minérale -
Masson & CIE 1961 -
- 20 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960
- 21 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960
- 22 - E. A. HAKKILA & G.R. WATERBURG -
Annal. Chem. 32 - 1340 - 1960
- 23 - G. B. BONES -
Anal. Chim. Acta - 10584 - 1954 -
- 24 - G. CHARLOT -
Analyse quantitative minérale -Masson & CIE 1961 -
- 25 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960
- 26 - G. CHARLOT -
Analyse quantitative minérale-Masson & Cie.1961 - .../...



- 27 - G. CHARLOT -
Analyse quantitative minérale - Masson & cie. 1961 -
- 28 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960
- 29 - A.R. EBERLE et M. W. LERNER -
Anal. Chem. 27 - 1551 - 1955
- 30 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960
- 31 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960
- 32 - G. CHARLOT -
Analyse quantitative minérale - Masson & cie. 1961
- 33 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960
- 34 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960
- 35 - J. GAITTET -
Thèse PARIS 1960 -
- 36 - Mme. Annick LESBATS -
Thèse Paris 1966
- 37 - Mme. Annick LESBATS -
Thèse PARIS 1966 -
- 38 - BERG -
Dasoxin - Stuttgart Enke - 1938 -
- 39 - G. CHARLOT -
Analyse quantitative minérale - Masson & Cie 1961 -
- 40 - Mme. Annick LESBATS -
Thèse PARIS 1966
- 41 - G. CHARLOT -
Analyse quantitative minérale - Masson & Cie 1961

- 42 - Mme. Annick LESBATS -
Thèse PARIS 1966
- 43 - Ph. ALBERT - G. CHAUDRON et P. SUE -
Bull. Soc. Chim. France
1953 - 20 C - 97 -
- 44 - Ph. ALBERT -
Modern Trends in Activation Analysis
College Station Texas - Dec. 1961 -
- 45 - C. ENGELMANN -
C.R. (1964) - 258 - 4281 -
(Séance du 27 Avril 1964)
- 46 - C. ENGELMANN -
Thèse C.N.A.M. (1964) rapport C.E.A. 2559 (1964)
- 47 - R. BASILE - J. HURE - P. LEVEQUE - C. SCHUHL -
C.R. Acad. Sc. 239 - 422'424 - (1954)
- 48 - Ph. ALBERT - C. ENGELMANN - S. MAY - J. PETIT -
C.R. Acad. 254 - 119 (1962)
- 49 - C. ENGELMANN -
Thèse C.N.A.M. (1964) -rapport C.E.A. 2559 (1964)
- 50 - Emile SCHWEIKERT -
Thèse PARIS Décembre 1964 -
- 51 - Ph. ALBERT -
L'analyse par radioactivation -Gauthier Villars
Editeur Paris 1962
- 52 - Ch. ENGELMANN - G. CABANE -
Moderne trends in Activation Analysis
Texas 19-22 Avril 1965
- 53 - Ch. ENGELMANN -
Rapport C.E.A. R. 2559 -
- 54 - Ph. ALBERT - Andrée NOUAILLES - G. CHAUDRON - Pierre SUE -
" Le microdosage du carbone dans les aluminiums de
haute pureté

- 56 - Ph. ALBERT -
L'analyse par radioactivation -
Gauthier-Villars Editeurs Paris 1962
- 57 - CH. ENGELMANN -
Colloque sur les méthodes radiochimiques
d'analyse - SALZBOURG - 19/23 Octobre 1964 -
- 58 - CH. ENGELMANN -
Rapport C.E.A. 2559 -
- 59 - Ph. ALBERT -
L'analyse par radioactivation -
GAUTHIER VILLARS Editeur - Paris 1962 -
- 60 - M. CARON -
Thèse PARIS (1955) - Pub.Sc. Tech. Min. Air. N°328
- 61 - F. MONTARIOL -
Colloque International sur les propriétés des
métaux de très haute pureté PARIS (1959)
- 62 - A.S. YUE et J.B. CLARK -
Trans. Mét. Soc. Amer. Inst. Min. Met. Ing.
1958 - 212 (6) - 881 - 884
- 63 - A.P. KAZAKOV - A.I. BELYAEV - V.n. VIDGOROVICH -
Izvest. Akad. Nayk. S.S.S.R. Metallurgiya 1965
(4) (92-96)
- 64 - T. CHAUDRON - G. REVEL - Mme. LESEATS - Ph. ALBERT -
Compt. Rend. Acad. Sciences - Tome 261 - N° 16 - p.3125
- 65 - G. RAYNOR -
The Physical Metallurgy of Magnesium and its alloys
Pergamon Press 1959
- 66 - R. DARRAS -
Rapport C.E.A. N° 2.280
- 67 - GMELINS HANDBUCH - Magnesium Teil B
System numéro 27
- 68 - A.S. YUE - J.B. CLARK -
Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. Ing. 1958 -
212 (6) - 881 - 884 -

- 69 - G. RAYNOR -
The Physical Metallurgy of Magnesium and
its alloys- Pergamon Press 1959 -
- 70 - G. RAMNOR -
The Physical Metallurgy of Magnesium and
its alloys - Pergamon Press 1959 -
- 71 - A.S. YUE - J.B. CLARK -
Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met.Ing.
1958 - 212 - (6) - 881 - 884 -
- 72 - R. DARRAS - R. CAILLAT -
C.R. Acad. Science Pa is t.249 -
p. 1517-1519 - 19/10/1959
- 73 - R. CAILLAT, R. DARRAS - D. LECLERCQ -
Inhibition de la corrosion du Magnésium
3è Colloque annuel de Métallurgie-Corrosion
- 74 - R. DARRAS -
Rapport C.E.A. 2280
- 75 - LELONG & DOSDAT -
Mémoires scientifiques Revue de Métallurgie
LVII N° 10 - 1960
- 76 - R. HONEYCOMBE -
Metallurgical Reviews Vol.4 - 1959 - N° 13
- 77 - J. MONTUE ILE -
Thèse PARIS 1958
- 78 - OBREIMOV, SHUBNIKOV -
2 - Physik - 25 - 32 - 1924 -
- 79 - STRAUMANIS -
2 Kyst. 89 - 490 - 1934 -
- 80 - R. HONEYCOMBE -
Metallurgical Reviews - Vol. 4 - 1959 - N° 13 -
- 81 - G. DEPREZ et H. FONTAINE -
Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 1965 -
LXXXVIII - 523-4

- 82 - JACQUET -
Polissage électrolytique des surfaces métalliques
- 83 - J.P. CATTEAU - C. BOUCHERON - F. MONTARIOL -
Communication aux Journées Métallurgiques d'Automne-
Octobre 1965 -
- 84 - J. P. CATTEAU -
Diplôme d'Etudes Supérieures LILLE - 15.6.1965 -
- 85 - P. BECUWE -
Diplôme d'Etudes Supérieures -LILLE - 23.6.1966
- 86 - A.S. YUE -
J. of. Metals - Dec. 1963 -

