

Sur l'application de la méthode de la « zone fondue » à la purification très poussée des métaux

Par PH. ALBERT

Laboratoire du C.N.R.S., Vitry-sur-Seine (France)

Zusammenfassung

Im Laboratorium von Professor G. CHAUDRON in Vitry ausgeführte Arbeiten haben deutlich gezeigt, wie wichtig der Einfluß kleinster Quantitäten von Verunreinigungen auf die Eigenschaften sehr reiner Metalle ist. Ein paar der wichtigsten Forschungsergebnisse aus dem Laboratorium von Vitry über die Löslichkeit von Sauerstoff in Eisen und die Rekristallisation und Polygonisation von Aluminium und Eisen werden kurz in Erinnerung gerufen.

Sofort nach Veröffentlichung der mit dem Zonenschmelzverfahren für Germanium erhaltenen Ergebnisse durch PFANN begannen wir damit, diese Methode zur größtmöglichen Reinigung von Aluminium anzuwenden. Seither wird das Zonenschmelzverfahren in Vitry zur Reinigung von Eisen, Uranium, Zirkonium, Kupfer, Zinn und Blei verwendet. Die Technik dieses Verfahrens zur Herstellung möglichst reiner Metalle wird hier beschrieben. Es wird darauf hingewiesen, daß andere französische Forscher in einer sehr wichtigen Arbeit die Reinigungsmöglichkeiten für anorganische und organische Verbindungen gezeigt haben. An Stoffen mit niedrigem Schmelzpunkt führten sie Reinigungen mit dem Zonenschmelzverfahren bei tiefen Temperaturen durch, indem sie die Stoffe bis zu -20° abkühlten.

Bei der Anwendung der Methode auf Metalle können besondere Schwierigkeiten auftreten. Es wird berichtet, wie dieselben überwunden werden können, wobei wir uns auf effektiv verwendete Verfahren zur Herstellung von Metallen sehr hoher Reinheit beschränken. Die Methoden zur Schmelzung einer engbegrenzten Zone am Barren werden beschrieben (Widerstandsofen, Hochspannungsinduktion, Elektronen-bombardierung, Gleichstrombogen). Dann werden Bedingungen angeführt, unter denen das Arbeiten mit Schiffschen vorzuziehen ist. Schließlich wird gezeigt, wie man eine schmale Zone eines metallischen Barrens schmelzen kann unter Vermeidung jeden Kontaktes mit einem feuerfesten Träger, der zu einer Verunreinigung führen könnte. Für jedes Metall müssen die günstigste Wanderungsgeschwindigkeit der Schmelzzone und die am besten geeignete Atmosphäre ermittelt werden, wenn man möglichst hohe Reinigungseffekte erzielen will. Das Verhalten bestimmter physikalischer Eigenschaften, wie des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen, sowie die analytischen Ergebnisse bei der Bestrahlung im Atomreaktor können herangezogen werden, um die außerordentliche Reinheitssteigerung festzustellen, die durch das Zonenschmelzverfahren erreicht werden kann.

Introduction

Dans cette conférence nous n'avons pas l'intention de présenter un exposé complet sur la méthode de la « zone fondue ». Dans un livre récent sur ce sujet W. G. PFANN a réuni une documentation considérable et il y développe longuement la théorie, les méthodes utilisées ou simplement imaginées et les applications déjà réalisées en 1958 (W. G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley, New-York 1958). Nous nous limiterons à une description générale de l'application de cette méthode de la « zone fondue » à la purification des métaux (sous forme métallique ou à l'état de composés salins) en insistant sur les perfectionnements techniques les plus récents et en général sur les procédés qui ont effectivement été utilisés pour la production d'un métal de haute pureté.

Les recherches effectuées au Laboratoire du Professeur CHAUDRON, à Vitry, ont clairement mis en évidence la très grande influence de très petites quantités d'impuretés sur les propriétés des métaux de haute pureté. Nous citerons à titre d'exemples les phénomènes

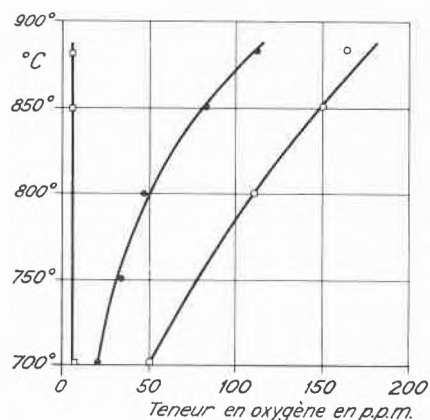


Fig. 1. Solubilité de l'oxygène dans différents échantillons de fer de haute pureté. Courbe 1: Fer de « zone fondue ». Courbe 2: Fer électrolytique purifié par recuit à 1200°C dans l'hydrogène. Courbe 3: Fer électrolytique recuit à 880°C dans l'hydrogène

de recristallisation et de solubilité de l'oxygène^{1,2}. Si un échantillon d'aluminium très pur contenant quelques dizaines de parties par millions d'impuretés recristallise, après un fort écrouissage, à 200°C on observe, pour l'aluminium purifié par « zone fondue », la recristallisation à -40°C . Les courbes de la figure 1 montrent la différence fondamentale de comportement du fer en ce qui concerne la solubilité de l'oxygène pour deux échantillons de pureté différente: les courbes II et III sont relatives à des échantillons de fer pur électrolytique et la courbe I montre les résultats observés sur du fer de « zone fondue ».³ Beaucoup d'autres exemples pourraient être donnés sur l'influence de très petites quantités d'impuretés sur la polygonisation, l'aptitude au chargement en hydrogène cathodique^{4,5}, les propriétés magnétiques et mécaniques⁶ des métaux de haute pureté.

¹ Colloque sur les propriétés des métaux de très haute pureté, Paris, 12 à 14 octobre 1959, Publications du C.N.R.S. (à paraître).

² PH. ALBERT et J. LE HÉRICY, *C.R. Acad. Sci.* 242 (1956) 1612. O. DIMITROV et PH. ALBERT, Supplément au *Bull. Inst. Intern. Froid* 1 (1958) 219-30.

³ R. SIFFERLEN, *Colloque sur la Diffusion*, Saclay, 1958.

⁴ Rapports J. TALBOT et J. MONTUELLE, Réf. 1.

⁵ S. BESNARD et J. TALBOT, *Rev. Metallurg.* LVI (1959) 163.

⁶ Rapports S. BESNARD, Réf. 1. S. BESNARD et J. TALBOT, *Acta Metallurg.* 7 (1959) 517.

Principe

Pour commencer, nous décrirons rapidement cette nouvelle méthode de purification qui fut proposée par W.G. PFANN en 1952⁷. L'équilibre solide-liquide entre un métal *A* et une impureté *B* peut-être représenté par le diagramme de la figure 2. L'addition de *B* abaisse le point de solidification de *A* et on remarque que *B* est

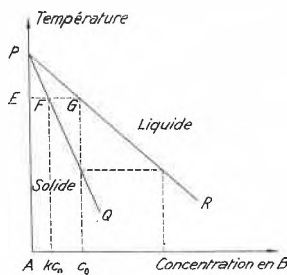


Fig. 2. Schéma d'un diagramme d'équilibre entre deux éléments *A* et *B*

plus soluble dans la phase liquide que dans la phase solide. A une température *E* le solide de composition *F* (concentration $k c_0$ de *B*) est en équilibre avec le liquide de composition *G* (concentration c_0 de *B*). Considérons un barreau de métal contenu dans une nacelle. Si l'on fond une petite zone, que l'on déplace lentement, la concentration en impureté *B* sera plus petite dans le

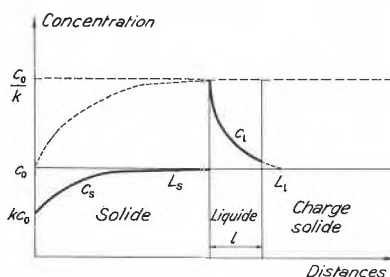


Fig. 3. Schéma de la distribution d'une impureté dans les phases solide et liquide pendant le déplacement d'une « zone fondue » au long d'un barreau métallique. c_0 = concentration initiale uniforme de l'impureté, k = coefficient de partage, la courbe en pointillé représente la variation de la concentration en impureté de l'interface de solidification de la zone liquide

métal solidifié que dans le métal dissous pendant la progression de la « zone fondue » le long du barreau. La courbe de la figure 3 montre la variation de la concentration de *B* dans le métal *A* au début du premier passage. En répétant dix à vingt fois cette « fusion par zone » on peut obtenir ainsi le drainage de la plus grande partie des impuretés les plus solubles dans la phase liquide dans la fraction du barreau solidifiée en dernier et que nous appellerons « queue »; la partie du barreau ainsi purifiée étant considérée comme la « tête » du lingot. Les impuretés plus solubles dans la phase solide que dans la phase liquide se déplaceront en sens inverse et s'accu-

muleront en tête du barreau. Les courbes des figures 4 et 5 montrent les distributions respectivement du cuivre dans l'aluminium et de l'antimoine dans l'étain; on

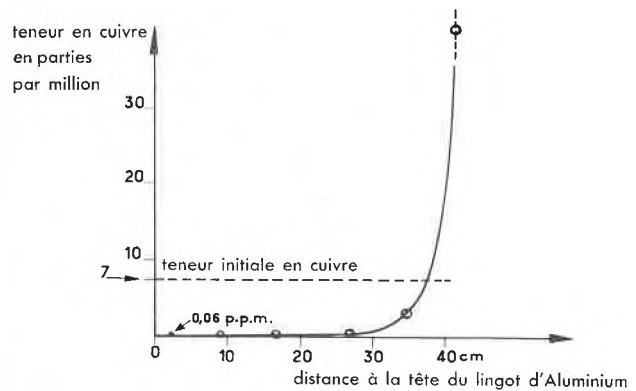


Fig. 4. Variation de la concentration en cuivre au long d'un barreau d'aluminium purifié par neuf passages de « zone fondue »

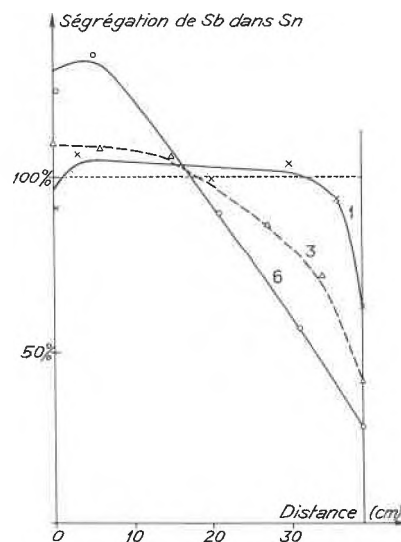


Fig. 5. Variation de la concentration en antimoine au long d'un barreau d'étain traité par « zone fondue ». On porte en ordonnées la radioactivité de l'antimoine après traitement en fonction de l'activité initiale, prise égale à 100. Courbe 1 : après un passage de zone fondue; courbe 3 : après trois passages de zone fondue; courbe 6 : après six passages de zone fondue

peut observer que la présence d'une impureté à coefficient de partage $k > 1$ peut empêcher de pousser la purification du métal jusqu'à la concentration ultime désirée. Signalons tout de suite deux autres causes importantes limitant la purification que l'on peut obtenir par cette méthode : la présence d'une impureté à coefficient de partage très voisin de 1 ($k \approx 1$) et les pollutions par les nacelles.

« Zone fondue » des sels

Cette méthode de purification dite de la « zone fondue » a, en premier lieu, permis d'obtenir le germanium et le silicium de très hautes purités nécessaires à la fabrication des transistors. Avant de décrire son ap-

⁷ W.G. PFANN, *J. Metals* 4 (1952) 747.

plication aux métaux, je désire vous présenter quelques résultats obtenus par notre regretté collègue le Professeur P. SUE et ses collaborateurs sur les possibilités d'application de cette méthode à la purification des sels minéraux. Ces auteurs⁸ ont étudié avec des traceurs radioactifs les conditions de la purification du nitrate de potassium dans lequel ils introduisaient environ 10^{-3} de nitrate de sodium (marqué au ^{22}Na) de nitrate de strontium (marqué au ^{90}Sr) de nitrate d'yttrium (marqué au ^{90}Y) de sulfate de potassium (marqué au ^{35}S) et de phosphate de potassium (marqué au ^{32}P); les valeurs des coefficients k trouvés sont :

^{22}Na	^{90}Sr	^{90}Y	^{35}S	^{32}P
0,28	0,20	0,3	0,1	0,03

Ces résultats montrent que pour les cations étudiés la purification ne varie pas beaucoup avec la valence, que les anions oxygénés SO_4^{--} et PO_4^{---} sont éliminés de façon très complète et que les différences de k sont importantes. Dans ces expériences préliminaires avec traceurs radioactifs ces mêmes auteurs ont déterminé l'influence de la vitesse de déplacement de la zone pour ces mêmes sels, la valeur du coefficient k , constante pour des vitesses de l'ordre de 2,8 et 5 mm/heure, passe de 0,25 à 0,55 quand la vitesse est portée de 5 à 40 mm/heure.

Au cours d'essais de purification ces auteurs⁹ ont pu obtenir une élimination très poussée des impuretés Na, Sr, Y, SO_4^{--} et PO_4^{---} dans le nitrate de potassium. Ils utilisaient un dispositif comprenant une nacelle en verre glissant à 5,6 mm par heure dans un tube sur lequel étaient disposés 20 petits fours en nichrome espacés d'environ 15 mm les uns des autres. Les résultats sont les suivants :

Impuretés dans le NO_3K	Nombre zones fondues	Teneur		Facteur de purification
		initiale	finale	
$\text{NO}_3^{22}\text{Na}$	10	10^{-3}	$0,8 \cdot 10^{-6}$	1250
	20		$0,25 \cdot 10^{-6}$	4000
$(\text{NO}_3)_2^{90}\text{Sr}$	40	10^{-3}	$0,08 \cdot 10^{-6}$	12500
$(^{35}\text{SO}_4)\text{K}_2$	10	10^{-3}	$1 \cdot 10^{-6}$	1000
$(^{32}\text{PO}_4)\text{K}_3$	10	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-6}$	500
	30		$0,2 \cdot 10^{-6}$	5000

En vue de pouvoir étendre l'application de ce mode de purification très puissant à des composés ne supportant pas la fusion sans risques de décomposition, Messieurs PAULY et SUE ont imaginé de traiter par « zone fondue » des eutectiques glace-sels. La méthode

⁸ P. SUE, J. PAULY et A. NOUAILLE, *C. R. Acad. Sci.* 244 (1957) 1212.

⁹ J. PAULY et P. SUE, *C. R. Acad. Sci.* 244 (1957) 1505.

a été appliquée au système ClK-glace dont la composition du cryohydrate comprend 24,1 g de ClK pour 100 g d'eau. Les essais en traceurs radioactifs montrent ici que l'influence de la vitesse de déplacement de la zone est particulièrement grande dans le domaine des petites vitesses.

Leur appareil est constitué de barres d'aluminium de 4 mm d'épaisseur percées d'un trou, jouant chacune le rôle d'un petit réfrigérant qui produit une zone solide (ces barres pénètrent toutes dans un coffre calorifugé rempli de neige carbonique) entre deux zones liquides obtenues, elles, par un léger chauffage électrique. Les barres d'aluminium sont écartées de 5 cm les unes les autres. Par vingt passages de zone à 5 mm/heure la concentration en ClCs dans ClK peut être abaissée de 10^{-3} à $1,5 \cdot 10^{-5}$.¹⁰

Cette possibilité de purifier des sels minéraux est très importante car elle peut permettre d'éliminer certaines impuretés avant l'élaboration finale du métal dans le cas où les coefficients de partage entre les éléments sont défavorables à une bonne élimination des impuretés¹¹. Signalons, en passant, que les recherches de Monsieur PAULY se développent dans l'application de la méthode de la zone fondue à la purification des composés organiques tels que le phénanthrène, le naphthalène, le Stilbène, le Xylène, le benzène ...¹¹

« Zone fondue » des métaux

La mise au point des conditions expérimentales de la purification d'un métal demande en général l'étude de l'influence d'un grand nombre de facteurs, et celle-ci exige de nombreuses analyses. L'emploi d'un radioisotope en « traceur » permet de suivre l'élimination ou le cheminement des éléments avec une très grande sensibilité et simplifie considérablement les problèmes analytiques, c'est pourquoi nous rappellerons qu'il est très commode pour définir les conditions de la purification d'un métal par la « fusion par zone » de faire appel à la technique des radioisotopes.

Choix de la vitesse de déplacement de la « zone fondue »

La première des caractéristiques expérimentales à définir est la vitesse de déplacement de la « zone fondue » la plus favorable à une bonne purification. Le tableau I montre que l'efficacité des passages de « zone fondue » dépend du mode de chauffage employé; on observe que, pour l'aluminium, d'après les essais de MONTARIOL¹²

¹⁰ J. PAULY et P. SUE, *C. R. Acad. Sci.* 244 (1957) 2722.

¹¹ P. SUE, J. PAULY et A. NOUAILLE, *Bull. Soc. Chim. Franç.* 1958, 593, 5. J. L. RICHARDS, *Nature* 177 (1956) 182. R. HANDLEY et E. F. G. HERINGTON, *Chem. & Ind.* 16 (1956) 304. G. HESSE et H. SCHILDKNECHT, *Z. angew. Chem.* 68 (1956) 641. F. W. SCHWAB et E. WICHERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 25 (1940) 747. H. ROCK, *Naturwiss.* 43 (1956) 81. H. C. WOLF et P. H. DEUTSCH, *Naturwiss.* 41 (1954) 425. R. HANDLEY, *Ind. Chem.* 31 (1955) 535. B. RUBIN et coll., *Chem. Eng. News* 34 (1956) 42, 5007.

¹² F. MONTARIOL, Thèse Paris, Publications Ministère de l'Air n° 344 (1958). PH. ALBERT, F. MONTARIOL, R. REICH et G. CHAUDRON, *Second Radioisotopes Conference, Oxford 1954*, p. 75.

Tableau I :

Influence de la vitesse de déplacement de la « zone fondue » sur la purification

Vitesse	Nombre de passages	Pourcentage d'impuretés éliminées	
		zinc	cuivre
Chauffage par four à résistance			
1 cm/mn	10	5	5
1,2 cm/h	2	30	53
0,5 cm/h	3	75	96,5
0,25 cm/h	3	74	95
Chauffage par induction			
4,1 cm/h	2	40	66
0,5 cm/h	2		85
	3		96

on obtient une purification comparable par passage de zone à une vitesse environ quatre fois plus grande dans le cas du chauffage par induction de courants haute fréquence que dans le cas du chauffage par four à résistance. La vitesse de zone choisie pour la purification de l'aluminium dans le cas du chauffage par induction est de l'ordre de 4 cm/heure.

le rapport $\frac{\text{concentration en tête}}{\text{concentration en queue}}$ est très voisin de $1/5^{13}$.

La purification du fer est déjà satisfaisante pour des vitesses de zone de l'ordre de 3 à 4 cm/heure mais des essais traceurs montrent que la vitesse optimum est environ 6 mm/heure¹⁴. Mais en fait dans le choix de la vitesse de zone il faudra aussi tenir compte du temps total nécessaire pour obtenir une purification donnée.

Certains essais de détermination par des « traceurs » radioactifs de la vitesse de déplacement de la « zone fondue » la plus favorable ont montré la nécessité de bien choisir le radioisotope le plus approprié au métal étudié. Ainsi dans le cas de l'étain, un essai avec du zinc 65 a mis en évidence une importante oxydation sélective de cet élément même pour une oxydation très faible de l'étain fondu sous argon¹⁵. Dans beaucoup de cas, par suite du choix d'un radioisotope d'un élément qui a un coefficient de partage très petit ($k \ll 1$), une vitesse de déplacement de zone qui paraîtra efficace pour cet isotope ne sera pas suffisamment lente pour permettre une bonne élimination de l'impureté principale du métal étudié si celle-ci a un coefficient de partage beaucoup moins favorable¹⁵.

En résumant, nous rappellerons que les vitesses de déplacement de la « zone fondue » adoptées actuellement au laboratoire de Vitry sont les suivantes :

Tableau II : Influence de la vitesse de déplacement de la « zone fondue » sur la purification (alliage uranium-cobalt radioactif traceur)

Vitesse de déplacement de la zone fondue	3,5 cm/h	1,5 cm/h	0,6 cm/h
Activité en ⁶⁰ Co (rayonnement γ) pour une répartition uniforme du cobalt dans le lingot	480 impulsions/minute	480 impulsions/minute	735 impulsions/minute
Activité en ⁶⁰ Co dans différents prélèvements après « zone fondue »			
Tête =			
0 cm			11 imp./min
1 cm		37 imp./min	20 imp./min
2 cm	282 imp./min		
5,8 cm		45 imp./min	16 imp./min
8,5 cm			24 imp./min
14 cm		75 imp./min	80 imp./min
21 cm			131 imp./min
22,6 cm		542 imp./min	
25 cm			1 200 imp./min
26,7 cm		1526 imp./min	
28 cm			2 400 imp./min
30,2 cm		4000 imp./min	
31 cm			3 600 imp./min
32 cm		4900 imp./min	6 000 imp./min
32,6 cm			11 000 imp./min
Queue = 33,2 cm	1480 imp./min	4900 imp./min	33 900 imp./min

Cependant pour l'uranium, malgré un point de fusion beaucoup plus élevé, le tableau II montre que la vitesse optimum est de l'ordre de 6 mm/heure les résultats des expériences effectuées à 3,5 cm/heure indiquant une très faible élimination du cobalt 60 puisque en huit passages

¹³ PH. ALBERT, O. DIMITROV, J. LE HÉRICY et G. CHAUDRON, C.R. Acad. Sci. 244 (1957) 965. J.E. ANTILL, Nuclear Power 1956, 156. C.I. WHITMAN, V. COMPTON et R.B. HOLDEN, J. Electrochem. Soc. 1957, 240.

¹⁴ J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, C.R. Acad. Sci. 244 (1957) 1577. R.L. SMITH et J.L. RUTHERFORD, J. Metals 1957, 478.

¹⁵ Rapport PH. ALBERT, Réf. 1.

Métal	Mode de chauffage	Vitesse de zone fondue
Aluminium	H. F.	4 cm/h
	Four à résistance	0,5 cm/h
Fer	H. F.	3 à 4 cm/h
Uranium	H. F.	0,6 à 0,8 cm/h
Zirconium	H. F.	6 cm/h
Etain et Plomb	Four à résistance	0,5 cm/h

Nacelles utilisées

Pour l'aluminium les nacelles utilisées sont en alumine de haute pureté (analyse spectrographique) spécialement traitée¹⁷. L'emploi de nacelles de graphite (graphite nucléaire) permet d'obtenir en chauffage haute fréquence une meilleure stabilité de la « zone fondue ».

La « zone fondue » de l'uranium est effectuée en nacelle de bioxyde d'uranium fritté (UO_2)¹⁷, dont les impuretés principales sont le fer (100 p.p.m.), la silice (100 p.p.m.) et la magnésie (100 p.p.m.). Le traitement du fer, se fait soit en nacelle de chaux (CaO)¹⁷ de très haute pureté soit en « zone fondue flottante ». L'étain et le plomb sont respectivement traités en nacelles de verre et de graphite.

Les nacelles en réfractaires (Al_2O_3 , CaO , UO_2) sont très sensibles au choc thermique et on les dispose dans une nacelle en silice qui retient les fragments de la nacelle en réfractaire. Ce procédé nous a permis d'utiliser un grand nombre de fois des nacelles brisées en plusieurs morceaux.

Dans le cas des métaux comme le zirconium, l'uranium, le fer très réactifs vis-à-vis des réfractaires, on est conduit à utiliser la méthode de la « zone fondue flottante » proposée initialement par KECK et GOLAY¹⁶. Signalons que G. CABANE a utilisé pour quelques essais de zone fondue de l'uranium et du zirconium un four à arc en courant continu, la nacelle étant en cuivre et refroidie par une circulation d'eau¹⁷.

« Zone fondue flottante »

KECK et GOLAY¹⁶ ont, les premiers, proposé d'effectuer la purification par « zone fondue » en maintenant le barreau de métal verticalement par ses deux extrémités, la goutte liquide étant retenue par la *tension superficielle* entre les deux parties non fondues du barreau. Ils ont utilisé cette technique avec succès pour le silicium dont la fusion en nacelle de silice était une cause de pollution. Il sera d'autant plus facile de traiter un métal en « zone fondue flottante » qu'il possédera une grande tension superficielle et une faible densité.

Au Laboratoire de Vitry, l'application de la méthode de la « zone fondue flottante » a été d'abord faite sur le zirconium. En effet, ce métal à sa température de fusion attaque pratiquement tous les réfractaires et un procédé de fusion sans nacelle était absolument indispensable. Le premier appareillage (fig. 6) utilisé était d'une grande simplicité, toutefois, on avait soigné tout particulièrement l'étanchéité de l'enceinte à vide. L'échantillon était tenu entre deux barreaux en fer et le

passage du support supérieur à travers le bouchon qui fermait le tube de quartz était de conception spéciale. Chaque passage entre l'intérieur de l'enceinte et l'extérieur est isolé par deux joints torriques et dans l'espace compris entre ces joints on assure en permanence

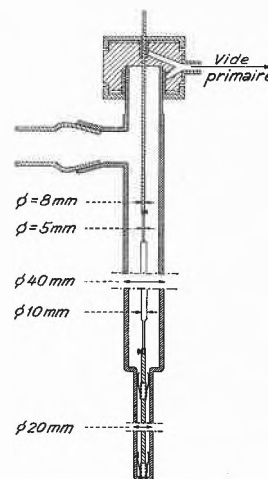


Fig. 6. Schéma de l'enceinte à vide utilisée pour la « zone fondue » du zirconium. On distingue : l'enceinte étanche en silice fondue transparente, l'échantillon de diamètre 10 mm

un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg, de cette façon si on a une atmosphère d'argon dans l'enceinte isolée il ne peut y avoir communication directe entre l'air et l'argon qui se trouvent séparés par le vide. Dans ces conditions il est possible, d'après les résultats des dosages effectués, de traiter un barreau de zirconium sous argon sans l'oxyder de façon sensible. Malheureusement on ne dispose pas toujours de zirconium suffisamment pur en fer pour pouvoir le traiter efficacement par « zone fondue » ; c'est ainsi que LANGERON a été conduit au Laboratoire de Vitry à purifier le zirconium par quelques passages de zone fondue sous vide afin d'éliminer le fer par distillation avant de pouvoir achever la purification sous argon. Dans ces conditions, il apparaît illusoire de songer à éviter les pollutions par l'oxygène si on n'effectue pas ce traitement sous vide en tube entièrement scellé. La figure 7 montre l'appareil construit par SMITH et RUTHERFORD au Franklin Institute de Philadelphie pour traiter le titane par « zone fondue flottante » sous argon ou sous vide en tube scellé¹⁸.

Cet appareil comprend un tube scellé lorsque le vide a été réalisé et qui est refroidi par une circulation d'eau afin d'éviter toute réaction entre le métal qui a distillé et la paroi du tube. L'échantillon est suspendu à un crochet soudé à la partie supérieure du tube ; l'extrémité inférieure du barreau est fixée à un chariot magnétique dont le déplacement le long du tube est assuré par un aimant extérieur qui peut être légèrement déplacé par rapport au support général de l'ensemble de l'appareil. Ce support général est un cylindre à commande hydraulique qui assure le déplacement du tube scellé par rapport à la self inductrice.

¹⁸ Rapport J. L. RUTHERFORD, R. L. SMITH, M. HERMAN et G. E. SPANGLER, Réf. 1.

¹⁶ P. H. KECK et M. J. E. GOLAY, *Physic. Rev.* 89 (1953) 1897.

¹⁷ G. CABANE, *Rapport C. E. A. (Saclay) Nov. 1956*, p. 371. R. POINTUD et J. ROGER, *Rev. Metallurg.* 54 (1957) 283. R. D. BURCH et C. T. YOUNG, *USAEC, NAA S. R.* 1735 (1957).

Zone fondue flottante avec effet de lévitation

Dans le cas de la « zone fondue » en vertical du cuivre, LE HÉRICY a pu observer avec une self de forme conique et un couplage très serré un « effet de pincement » qui lui permet de maintenir en équilibre la « zone fondue » d'un barreau de 9 mm de diamètre ; ce phénomène est évidemment très précieux pour des métaux de faible tension superficielle¹⁹.

SMITH et RUTHERFORD en utilisant¹⁸ une self inductrice cylindrique mais avec un couplage très serré et une fréquence de 9,6 kHz ont pu effectuer la « zone fondue flottante » d'un barreau de fer de 2,5 cm de diamètre. La figure 8 montre le schéma de leur installation. Dans leurs expériences ils ont constaté que les effets de pincement sont si intenses à cette fréquence relativement basse qu'il est possible de couper totalement le barreau en rejetant le fer fondu. La meilleure démonstration de l'effet de lévitation est de couper brutalement la puissance dans la spire pendant un traitement par « zone fondue » : la zone liquide coule au

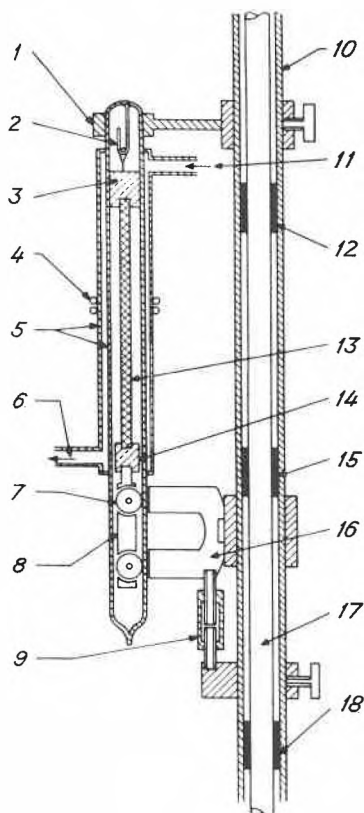


Fig. 7. Schéma de l'installation de SMITH et RUTHERFORD pour la « zone fondue » du titane et du fer (petits diamètres). 1 Anneau de fixation du tube de Vycor, 2 crochet en Vycor, 3 masse de titane, 4 bobine en cuivre inducteur, 5 double paroi pour la circulation d'eau de refroidissement, 6 sortie d'eau, 7 roue ferromagnétique, 8 chassis en acier inoxydable, 9 fixation réglable de l'aimant, 10 tube mobile dont le déplacement est assuré par l'intermédiaire d'un piston hydraulique, 11 entrée d'eau, 12 manchon en nylon, 13 échantillon, 14 masse de titane, 15 manchon en nylon, 16 aimant permanent, 17 barre fixe, 18 manchon en nylon

¹⁹ J. LE HÉRICY, Intervention dans la référence 1.

long du barreau, tandis que, si la tension superficielle est le principal support de la goutte liquide, l'arrêt brutal du chauffage n'a pas d'effet sur la forme de la zone liquide qui se solidifie sans couler.

« Zone fondue flottante » par bombardement d'électrons

Il s'agit d'une autre méthode de fusion d'une zone sur un barreau de métal maintenu verticalement.

L'intérêt de ce procédé de chauffage est la grande concentration locale d'énergie que l'on peut obtenir, ce qui conduit à la fusion des métaux les plus réfractaires avec une dépense d'énergie relativement faible par comparaison au cas du chauffage par induction de courants haute fréquence. On notera aussi comme un grand avantage la commodité du réglage de l'énergie fournie, et la facilité de maintenir une zone stable. Par contre il est difficile de traiter avec ce mode de chauffage des métaux à forte tension de vapeur car on doit se maintenir sous vide élevé. La figure 9 représente le schéma de l'appareil construit par CALVERLEY^{20,21} au S. E. R. L. de Baldock. Avec cette installation le tungstène, le tantalé, le niobium, le vanadium ont été purifiés par CALVERLEY. Dans d'autres essais, il a utilisé aussi le

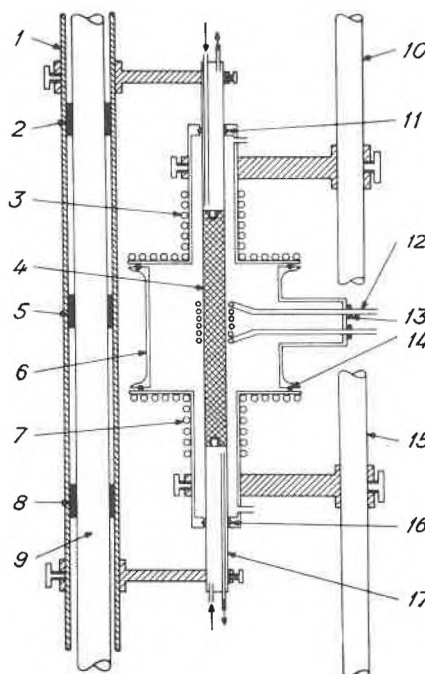


Fig. 8. Schéma de l'installation de SMITH et RUTHERFORD pour la « zone fondue » de barreaux de fer d'un diamètre de 25 mm. 1 Tube mobile dont le déplacement est assuré par l'intermédiaire d'un piston hydraulique, 2 manchon en nylon, 3 circulation d'eau de refroidissement, 4 échantillon, 5 manchon en nylon, 6 tube en verre pyrex de 15 cm de diamètre, 7 circulation d'eau de refroidissement, 8 manchon en nylon, 9 barre fixe, 10 barre fixe, 11 joint torrique en caoutchouc, 12 bobine en cuivre-inducteur, 13 et 14 joint torrique en caoutchouc, 15 barre fixe, 16 joint torrique en caoutchouc, 17 tube en acier inoxydable, support de l'échantillon

²⁰ Rapport A. CALVERLEY, Réf. J. A. CALVERLEY, M. DAVIS et R. F. LEVER, *J. Sci. Instr.* 34 (1957) 142.

²¹ *Symposium on Electron Bombardment Techniques*, S. E. R. L. Baldock, Herts (England) Mars 1959. Technical report n° 80.

bombardement d'électrons pour fondre des barreaux d'alliages de tantale et de niobium préparés par frittage des poudres. BELK (Fort Halstead, Sevenoaks, Kent) a traité par « zone fondue » flottante des barreaux de molybdène de 1 cm de diamètre avec une puissance de 3 kW (courant de 1 ampère)²¹. Divers autres auteurs ont aussi purifié par cette méthode les métaux de la mine du platine, le rhénium et le ruthénium²¹. Enfin, le bombardement d'électrons a même été utilisé par la « GECO » à Wembley pour la zone fondue en nacelle de graphite du germanium²¹.

Choix de l'atmosphère de l'enceinte isolée

L'expérience a montré qu'il n'est pas indifférent de traiter un métal par « zone fondue » dans le vide ou dans un gaz inerte et qu'une amélioration très importante de la purification peut être obtenue si le choix est convenable. Nous signalerons la possibilité, par exemple, d'abaisser par fusion sous vide la concentration en fer du zirconium de quelques milliers de p. p. m. à 30 p. p. m.²⁵ On sait aussi qu'il est possible d'éliminer le bore de silicium (impureté à $k \neq 1$) en effectuant le traitement de « zone fondue » sous une circulation d'un mélange

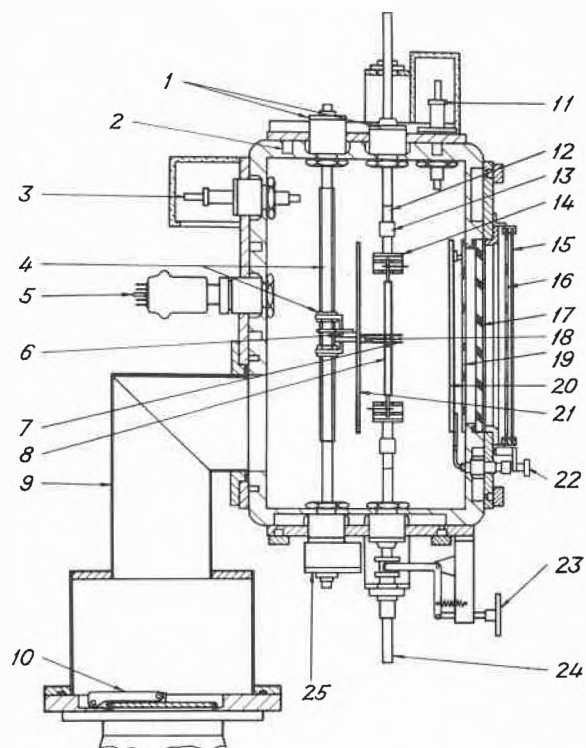


Fig. 9. Schéma de l'appareillage de CALVERLEY employé pour la « zone fondue flottante » avec chauffage par « bombardement d'électrons ». 1 Joint de WILSON, 2 canal de circulation d'eau, 3 passage électrique isolé, 4 vis mère et écrou, 5 jauge à ionisation, 6 support de cathode, 7 plaque de focalisation, 8 échantillon, 9 canalisation à vide, 10 vanne à vide, 11 borne électrique, 12 isolant, 13 fixation en molybdène, 14 support d'échantillon, 15 grillage métallique, 16 écran coloré, 17 verre de silice, 18 cathode, 19 verre de silice, 20 écran amovible, 21 écran protecteur, 22 bouton de commande de l'écran amovible, 23 commande manuelle du mouvement vertical du support inférieur de l'échantillon, 24 axe du support d'échantillon, 25 engrenage du mouvement de la vis mère assurant le déplacement vertical de la cathode

d'hydrogène et de vapeur d'eau²². Nous noterons enfin qu'il y a intérêt pour améliorer la purification en oxygène et en carbone d'effectuer la zone fondue du fer sous circulation d'hydrogène. Dans les cas de la « zone fondue flottante sous bombardement d'électrons », effectuée souvent à une trop grande vitesse pour que la ségrégation des impuretés soit très bonne, une grande partie de la purification est due à la distillation des impuretés sous vide.

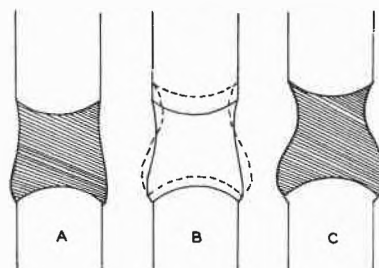


Fig. 10. Schéma montrant la formation d'une boule dans le cas du déplacement de la « zone fondue » de bas vers le haut

Importance du sens de déplacement de la « zone fondue »

LANGERON, au Laboratoire de Vitry, a constaté, dans l'étude de la « zone fondue » verticale du zirconium, que l'on se plaçait dans des conditions de stabilité de la

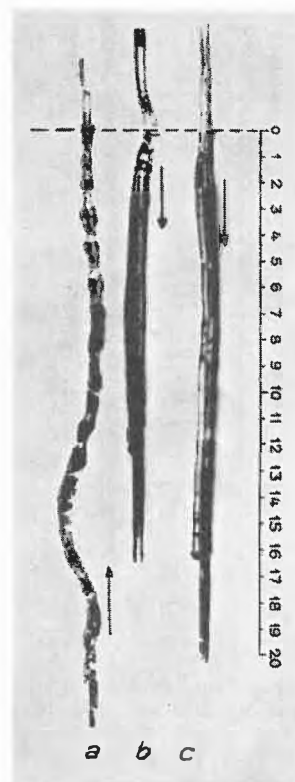


Fig. 11. Photos de barreaux de zirconium traités par : a quatre passages de bas vers le haut, b douze passages de haut vers le bas, c vingt passages de haut vers le bas

²⁵ M. CARON, Thèse Paris, Publications Ministère de l'Air n° 328 (1957).

« zone » beaucoup plus favorables si on déplace celle-ci non pas de bas en haut mais du haut vers le bas. En effet, le schéma de la figure 10 montre bien que lorsque la self se déplace de haut vers le bas l'interface de solidification est le plus étroit donc celui absorbant le moins d'énergie (couplage plus lâche) et si on doit baisser la puissance par suite d'une formation de boule, on augmente seulement un peu la vitesse de solidification tandis que dans le cas contraire où la self se déplace du bas vers le haut si on baisse la puissance pour réduire le diamètre de la boule, on n'a plus une puissance suffisante pour fondre le métal dans la région où s'est formée un étranglement et le traitement par « zone fondue » présente une discontinuité. La figure 11 a montre un barreau ayant subi quatre passages de bas en haut et qui est une suite de boules tandis que le barreau de la figure 11 b qui a subi vingt passages de haut en bas est beaucoup plus régulier tout en ayant un diamètre de l'ordre de 12 mm. On obtient les mêmes avantages dans le cas du fer.

Purifications obtenues par la méthode de la « zone fondue »

La pureté des métaux purifiés par « zone fondue » peut être évaluée par les mesures de la résistivité électrique à basse température, car en effet à la température de l'hélium liquide la contribution due à l'agitation thermique est négligeable et la résistance résiduelle qui est alors mesurée est produite par les imperfections du réseau dues aux impuretés ou à l'écroutissage du métal. Si on a bien recuit les échantillons pour éliminer la plus grande partie des défauts dus à l'écroutissage, on peut évaluer la concentration en impuretés en envisageant un coefficient d'action moyen. L'influence des impuretés sur la résistivité résiduelle de l'aluminium est particulièrement grande et CARON²³ a pu tracer les courbes de la figure 12.

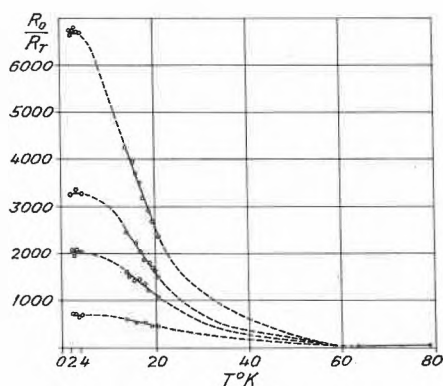


Fig. 12. Variation de la conductibilité (exprimée par le rapport $\frac{R_0}{R_{T^{\circ}K}}$) avec la température de la mesure. Les courbes sont relatives (de bas en haut) aux aluminiums : de titre 99,992% ; de titre 99,9975% ; de titre 99,998% ; de titre 99,999% (zone fondue)

²³ H. C. THEUERER, *Chem. Eng. News* 34 (1956) 4145.

Toutefois, pour connaître les impuretés résiduelles de ces métaux, il était nécessaire de faire le dosage d'un grand nombre d'éléments, c'est pourquoi nous avons développé au Laboratoire de Vitry une méthode d'analyse systématique par irradiation à la pile atomique du

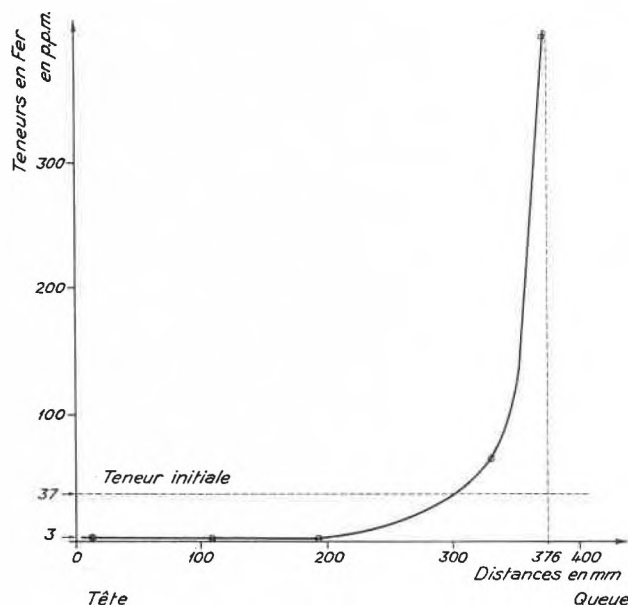


Fig. 13. Répartition du fer dans un barreau d'uranium après quinze passages de « zone fondue »

fer et de l'aluminium¹⁵. Les tableaux III a-e donnent en exemple l'analyse d'échantillons d'aluminium et de fer purifiés par « zone fondue ». Dans le cas de l'uranium et du zirconium, nous avons seulement des ana-

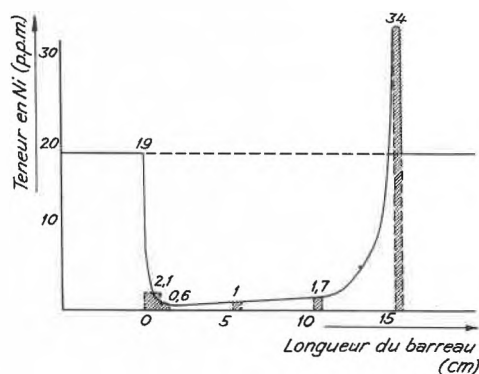


Fig. 14. Répartition du nickel dans un barreau de zirconium après traitement par « zone fondue flottante » : dix passages de zone sous vide ; 10 passages de zone sous argon

lyses spectrographiques et colorimétriques. Les courbes des figures 13, 14, 15 présentent ces résultats qui montrent la grande pureté de ces métaux. Dans tous les tableaux et courbes les concentrations sont données en partie par million.

Tableau IIIa : Analyses d'échantillons d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». Les quatre premières colonnes de résultats montrent les variations de concentration des différentes impuretés le long du barreau. Dans la dernière colonne on donne les concentrations en impuretés d'un échantillon d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » en nacelle d'alumine*.

Eléments**	Aluminium « zone fondue » nacelle graphite sous vide				Aluminium zone fondue Al ₂ O ₃
	Tête	Tête + 10cm	Tête + 20cm	Queue	
Cuivre	0,02	0,08	0,02	28,6	0,08
Arsenic	0,0004	0,0005	0,0015	1,28	0,001
Antimoine	0,004	0,003	0,003	40	0,002
Uranium				0,5 à 1	
Fer	≤ 0,2*	≤ 0,2*	≤ 0,2*		
Gallium	0,002	0,0015	0,02	9 à 10	0,05
Manganèse	0,2 à 0,3	0,2 à 0,3	0,1 à 0,2	0,3	0,15
Thorium				6	
Scandium	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	≈ 0,5	0,4 à 0,5
Yttrium		≤ 0,001		≈ 1	≤ 0,001
Lutécium		≤ 0,0001		≈ 0,05	≤ 0,0001
Holmium		≤ 0,0001		≈ 0,3	≤ 0,0001
Gadolinium		≤ 0,01		≈ 1	≤ 0,01
Terbium		≤ 0,001		≈ 0,2	≤ 0,001
Samarium		≤ 0,0001		≈ 0,5	≤ 0,0001
Néodyme		≤ 0,01		≈ 4	≤ 0,01
Praséodyme		≤ 0,001		≈ 2,5	≤ 0,001
Cérium		≤ 0,01		≈ 20	≤ 0,01
Lanthane		≤ 0,001		≈ 5	≤ 0,001
Nickel				5	< 1
Cadmium	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,2	0,02 à 0,07
Zinc	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,05	≤ 0,05	1
Cobalt	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
Sodium	< 0,2	< 0,2	< 0,2		< 0,2
Potassium	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01

* Dans ces échantillons le fer a été dosé à la pile EL 3 de Saclay. La limite de détection pour cet élément est de 0,1 à 0,2 p.p.m.
** Concentrations en p.p.m. (10⁻⁶)

Tableau IIIb : Liste des éléments non détectés dans les différents échantillons d'aluminium raffiné par double électrolyse et dans l'aluminium de « zone fondue » (10¹² n/cm²/s)

Eléments dont la teneur est inférieure à la limite de détection*	
Mercure	0,01
Sélénium	0,01
Tellure	0,05
Palladium	0,001
Bismuth	0,1
Argent	0,1
Or	0,0001
Tungstène	0,002
Molybdène	0,1
Indium	0,01
Fer	1
Chrome	0,01
Zirconium	0,2
Hafnium	0,01
Tantale	0,01
Calcium	0,5
Strontium	0,5
Cæsium	0,01
Rubidium	0,01

* Concentrations en p.p.m. (10⁻⁶)

Tableau IIIc : Analyses d'échantillons de fer de haute pureté : Fer « zone fondue » A : Fer électrolytique purifié par la méthode de la « zone fondue ». Nacelle de chaux. Vitesse de déplacement de la zone : 3,4 cm/h

Nombre de passages : 16 passages sous argon
11 passages sous hydrogène pur

Fer « zone fondue » B : Fer électrolytique purifié par la méthode de la « zone fondue flottante » (barreau vertical). Vitesse de déplacement de la « zone fondue » : 3,4 cm/h

Nombre de passages : 7 passages sous argon
10 passages sous hydrogène pur

Eléments *	Fer « zone fondue » A		Fer « zone fondue » B	
	Tête	Queue	Tête	Queue
Cuivre	0,5	1,5	0,7	3,4
Molybdène	4,5	15,5	6,3	14,5
Tungstène	0,02 à 0,06	0,4	0,45	3
Antimoine	0,002	0,02	0,001	0,04
Arsenic	0,002	1,45	0,001	0,07
Or	0,0002	0,006	0,0001	0,002
Gallium	0,025	0,03	0,001	0,01
Chrome	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,2 à 0,5
Zirconium	1,2	< 0,5	1	< 0,5
Manganèse	0,3	≤ 0,3	0,1	≤ 0,3
Nickel	20	220	50	190
Zinc	≤ 0,4	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Cobalt	0,26	1,4 à 2	0,24	0,8
Sodium	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04

* Concentrations en p.p.m. (10⁻⁶)

Tableau III d : Liste des éléments non détectés dans les différents échantillons de fer pur (10¹² n/cm²/sec)

Eléments dont la teneur est inférieure à la limite de détection*	
Mercure	0,01
Sélénium	0,01
Tellure	0,05
Uranium	0,002
Palladium	0,001
Bismuth	0,1
Argent	0,1
Indium	0,01
Scandium	0,01
Yttrium	0,001
Lutécium	0,0001
Holmium	0,0001
Gadolinium	0,01
Terbium	0,001
Samarium	0,0001
Néodyme	0,01
Praséodyme	0,001
Cérium	0,01
Lanthane	0,001
Thorium	0,002
Tantale	0,01
Hafnium	0,01
Cadmium	0,01
Calcium	0,5
Strontium	0,5
Potassium	0,01
Rubidium	0,01
Cæsium	0,01

* Concentrations en p.p.m. (10⁻⁶)

La méthode micrographique constitue aussi un moyen d'investigation très sensible à la pureté des métaux et, par exemple dans le cas de l'uranium et du zirconium de haute pureté, il est tout à fait remarquable de constater l'absence d'inclusions dans les micrographies ob-

Tableau IIIe : Dosages sur prises séparées

Eléments dosés ***	Aluminium 99,9992 0/0	Aluminium « zone fondue »		Fer « zone fondue »
		nacelle Al ₂ O ₃	nacelle « graphite »	
Baryum	6 ± 1	0,03 ± 0,005	0,03 ± 0,005	—
Chlore	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
Brome	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
Iode	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001
Phosphore	3	—	0,04	≤ 0,02
Soufre	15	—	1 ± 0,5	≤ 0,5
Carbone	1 à 2**	1 à 2**	—	10 à 25*

* Dosage par oxydation de C en CO₂

** Dosage par irradiation dans les deutons

*** Concentrations en p. p. m.

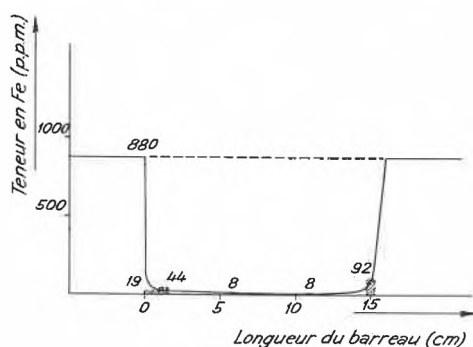


Fig. 15. Répartition du fer dans un barreau de zirconium après traitement par « zone fondue flottante » : dix passages de zone sous vide ; dix passages de zone sous argon

tenues sur de l'uranium et du zirconium de « zone fondue ». ¹³⁻²⁵

Au début de cette conférence, nous avons rappelé quelques propriétés nouvelles de métaux de « zone fondue ». Nous voudrions en terminant présenter deux micrographies de la polygonisation du fer pur, qui illustrent bien cette très grande influence des très petites quantités d'impuretés sur les propriétés des métaux de haute pureté. La figure 16 montre l'aspect de la polygonisation dans le fer électrolytique, tandis que la figure 17 présente l'aspect caractéristique de la polygonisation dans un échantillon de fer « zone fondue » ; on remarquera le petit nombre de figures de corrosion à l'intérieur des sous-grains ²⁴. Nous signalerons également que les propriétés de superconductibilité des métaux purs et même des alliages de métaux superconducteurs purifiés par « zone fondue » sont tout à fait intéressants ²⁰.

²⁴ J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *C.R. Acad. Sci.* 244 (1957) 1577.

²⁵ J. P. LANCEBON, P. LEHR, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *C.R. Acad. Sci.* 248 (1959) 35.

En conclusion, après vous avoir présenté quelques exemples de la grande influence de très petites quantités d'impuretés sur certaines propriétés des métaux de très haute pureté, je pense vous avoir montré les possibilités d'application de la méthode de la « zone fondue » à la purification très poussée des métaux usuels.

Rappelons aussi que ce procédé peut trouver de nombreuses applications en chimie minérale et organique pour la purification de sels ou de composés qui ne peuvent pas être purifiés par d'autres méthodes ou qui doivent être obtenus à un très haut degré de pureté.

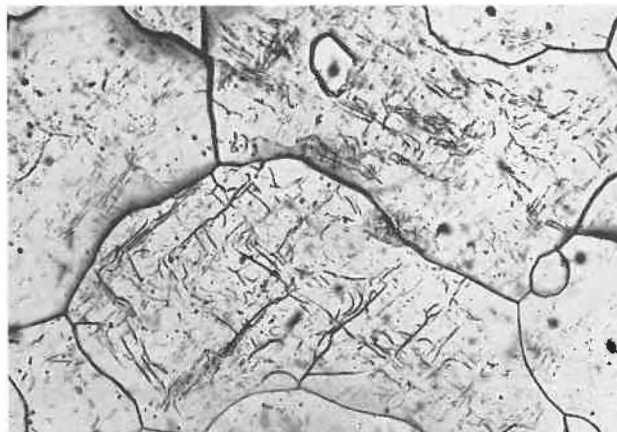


Fig. 16. Micrographie montrant la polygonisation dans un échantillon de fer électrolytique : Polissage électrolytique ; attaque au picral (acide picrique-alcool) ; G = 450

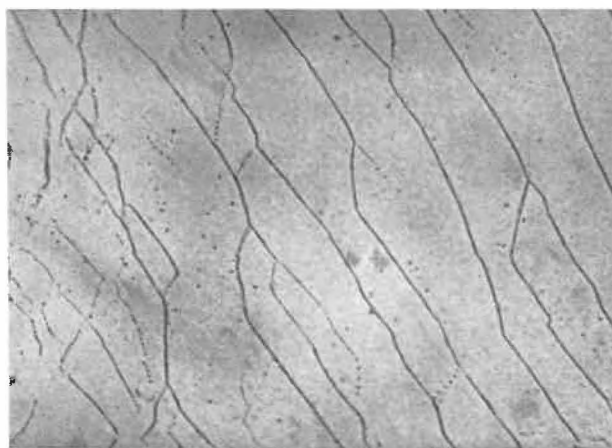


Fig. 17. Micrographie montrant la polygonisation dans un échantillon prélevé sur un barreau purifié par zone fondue : Polissage électrolytique ; attaque au picral (acide picrique-alcool) ; G = 400

Enfin nous désirons remercier vivement les organisateurs de cette réunion qui nous ont fait l'honneur de nous inviter à vous présenter cette conférence.