

MESURE DU COEFFICIENT DE PARTAGE DE Ir, Os ET Ru  
ENTRE LE NICKEL SOLIDE ET LIQUIDE PAR FUSION DE ZONE

A.A. SAMADI\* et M. FEDOROFF

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique  
15, rue Georges Urbain - 94400 VITRY - FRANCE\* adresse actuelle : Université Ferdowsi  
MASHAD - IRAN

(Received April 3, 1977)

Introduction

La méthode de fusion de zone est utilisée depuis de longues années au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique pour la purification des métaux. Elle a été notamment appliquée à la purification ultime du nickel et a permis de déterminer les coefficients de partage effectifs de quelques éléments entre les phases solide et liquide (1). Un dosage systématique des éléments de la mine du platine par activation nous a montré que l'iridium semble se concentrer préférentiellement dans la tête des barreaux de fusion de zone du nickel (2). Dans la présente étude nous avons voulu vérifier si l'iridium se comporte effectivement comme une impureté inverse lors de la fusion de zone du nickel et mesurer son coefficient de partage ainsi que celui de l'osmium et du ruthénium. A notre connaissance le coefficient de partage de ces trois éléments n'est pas connu. Seuls les diagrammes d'équilibre des systèmes Os-Ni et Ru-Ni sont en partie connus (6,7). Ils indiquent que les coefficients de partage de Os et de Ru sont supérieurs à l'unité.

L'étude de la répartition d'un élément le long d'un barreau qui a subi une fusion par déplacement de zone permet de calculer le coefficient de partage effectif de cet élément (3,4). Ce calcul est plus simple si le barreau n'a subi qu'un seul passage de zone. C'est la méthode que nous avons adoptée, en utilisant une fusion sur une nacelle de cuivre refroidie (5).

Conditions expérimentales

Les fusions ont été effectuées par chauffage par induction de courants de haute fréquence (450 kHz). Le barreau de nickel est placé sur une nacelle de cuivre refroidie par circulation d'eau. La partie fondue du barreau a une longueur de 15 mm environ. Un moteur électrique assure un déplacement régulier de l'ensemble creuset-barreau par rapport à la spire inductrice. La fusion est effectuée sous atmosphère d'hydrogène purifié par diffusion dans du palladium à 300°C.

Comme matériau de départ nous avons utilisé du nickel d'origine carbonyle formé en barreau (diamètre : 1 à 2 cm, longueur : 15 cm) par deux passages de zone à une vitesse de 30 cm/h, le barreau étant retourné entre les deux passages.

Par ailleurs nous avons préparé par fusion au four à plasma des alliages à base de nickel contenant les uns 1 % de ruthénium et 0,1 % d'osmium et les autres 0,005 % d'iridium (8,9). Ces concentrations ont été choisies de façon à obtenir des radioactivités comparables lors du dosage de ces trois éléments par activation dans les neutrons. Après fusion des fils de sections carrées de 2 mm de côté ont été obtenus à l'aide d'un laminoir à gorges. La composition et l'homogénéité ont été contrôlées par activation neutronique et spectrométrie  $\gamma$  sur des prélèvements effectués le long des fils (10). Comme étalons nous avons utilisé des alliages à teneurs connues en Os, Ru et Ir (9).

Chaque fil a été introduit dans une rainure pratiquée le long des barreaux de nickel. Les barreaux ont été ensuite soumis à un passage de zone fondue à vitesse constante. Nous avons étu-

dié la migration de Ru et du Os sur une série de barreaux et celle de Ir sur une autre série.

Après le passage de zone, des tranches d'environ 1 mm d'épaisseur ont été prélevées le long des barreaux. Un décapage à l'acide nitrique 6 N nous a montré que les barreaux n'ont pas subi la fusion sur toute leur épaisseur. Ceci se produit d'ailleurs toujours au cours d'une fusion sur nacelle refroidie. De plus le pourcentage non fondu au contact de la nacelle varie le long du barreau. Nous avons mesuré ce pourcentage sur chaque tranche prélevée sur les barreaux.

Un prélèvement a ensuite été effectué dans la partie fondue de chaque tranche. Dans ce prélèvement les éléments Ru, Os ou Ir ont été dosés par activation comme précédemment.

#### Principe des calculs

Les premiers résultats nous ont montré que la teneur moyenne en Ru et en Os dans les barreaux après fusion était inférieure à la teneur introduite. Une partie de ces deux éléments s'est donc éliminée par évaporation. Un modèle mathématique de la fusion de zone qui tient compte de ce phénomène a déjà été proposé (11). Pour notre part nous avons développé un modèle plus complet qui tient compte de la ségrégation, de l'évaporation et du fait que l'épaisseur fondue varie le long du barreau.

Pour établir ce modèle mathématique, nous avons écrit que la variation de masse d'une impureté dans la partie liquide pendant un déplacement  $dx$  de celle-ci est égale à la masse apportée par fusion moins la masse enlevée par solidification et par évaporation :

$$\rho \, dC_L \int_x^{x+1} S \, dx = \frac{C_f \, m \, dx}{L} - C_S \, \rho \, S \, dx - \frac{k_e \, s \, C_L \, dx}{v} \quad (1)$$

où :  $\rho$  : densité du métal que nous supposons subir peu de variation entre le solide et le liquide ;  $x$  : position du front de solidification par rapport à la tête du barreau ;  $l$  : longueur de la zone fondue ;  $S$  : section du barreau qui a effectivement subi la fusion ;  $C_f$  : concentration massique dans le fil ;  $m$  : masse du fil ;  $L$  : longueur totale du fil égale à celle du barreau ;  $C_S$  : concentration dans le solide après fusion ;  $k_e$  : constante qui définit la vitesse d'évaporation ;  $s$  : surface libre du liquide ;  $C_L$  : concentration dans le liquide ;  $v$  : vitesse de déplacement de la zone .

Nous avons supposé être dans un régime tel que la masse évaporée est proportionnelle à la concentration de l'impureté dans le liquide .

En posant :  $y = \frac{S}{S_0}$ , où  $S_0$  est la section totale du barreau ;  $C_0 = \frac{C_f \, m}{\rho \, S_0 \, L}$  ;  $X = \frac{x}{l}$  ;  $Y = \frac{C_S}{C_0}$  ;  $k = \frac{C_S}{C_L}$  (coefficient effectif de partage) ;  $K_e = \frac{k_e \, s}{v \, \rho \, S_0}$  on obtient l'équation différentielle :

$$y \, Y + \frac{K_e}{k} \, Y + \frac{1}{k} \, \frac{dY}{dX} \int_X^{X+1} y \, dX = 1 \quad (2)$$

Cette équation n'est pas valable pour le début du barreau lorsque la solidification ne se produit pas encore ( $x < l$ ). Dans ce cas :

$$\rho \, C_L \, S \, dz + \rho \, dC_L \int_0^z S \, dz = \frac{C_f \, m \, dz}{L} - \frac{k_e \, s \, C_L \, dz}{v} \quad (3)$$

où  $z$  est la position du front de fusion .

En posant :  $U = \frac{C_L}{C_0}$  et  $Z = \frac{z}{l}$  on obtient l'équation différentielle :

$$y \, U + K_e \, Z \, U + \frac{dU}{dZ} \int_0^Z y \, dZ = 1 \quad (4)$$

Cette équation peut être intégrée en prenant une valeur moyenne  $\bar{y}$  de  $y$  entre 0 et 1. On obtient alors l'équation :

$$\bar{y} \, U + K_e \, Z \, U + \frac{dU}{dZ} \bar{y} \, Z = 1 \quad (5)$$

La solution de cette équation est :

$$U = \frac{1}{K_e} Z (1 - e^{-K_e Z / \bar{y}}) \quad (6)$$

Nous avons besoin de la valeur de  $U$  pour  $z = 1$  c'est à dire quand apparait le premier germe de solide :

$$U_0 = \frac{1}{K_e} (1 - e^{-K_e / \bar{y}}) \quad (7)$$

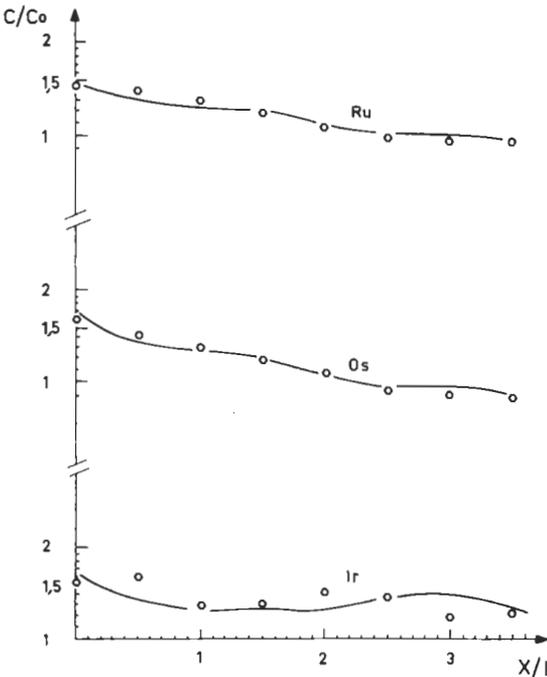
qui conduit à

$$Y_0 = \frac{k}{K_e} (1 - e^{-K_e / \bar{y}}) \quad (8)$$

Pour intégrer numériquement l'équation différentielle (2) nous avons utilisé la méthode de RUNGE et KUTA (12). Les calculs ont été faits sur une calculatrice programmable Hewlett Packard 9810 A. Les données numériques ont été introduites par l'intermédiaire de rubans perforés. Les valeurs de  $k$  et de  $K_e$  ont été déterminées par approximations successives de façon à rendre minimaux les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

### Résultats

La figure reproduit trois exemples de répartition des impuretés le long du barreau de nickel avec les points expérimentaux et les courbes calculées. Les modèles théoriques que nous avons utilisés décrivent assez bien les résultats expérimentaux. Dans le cas de l'iridium les pertes par évaporation sont négligeables. Pour l'osmium et le ruthénium nous avons calculé des constantes d'évaporation  $k_e$  variant de 6 à  $10 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Comme ces éléments ont une tension de vapeur plus faible que le nickel au point de fusion, il est probable que cette évaporation se produise sous forme d'oxydes. La production d'oxyde est due à la présence de traces d'oxygène, soit dans l'atmosphère, soit dans le métal. La présence d'une concentration faible mais constante d'oxygène dans l'atmosphère expliquerait une vitesse d'évaporation variant proportionnellement à la concentration en Ru ou Os dans le nickel.



Les calculs permettent de déduire les coefficients de partage effectifs  $k$  entre le nickel solide et liquide (Tableau I). Ces résultats montrent que les trois éléments étudiés sont des impuretés inverses dans le nickel. Les coefficients de partage effectifs augmentent lorsque la vitesse décroît, ce qui montre qu'aux vitesses utilisées, les valeurs mesurées sont loin d'atteindre la valeur du coefficient de partage  $k_0$  à l'équilibre.

Pour calculer ce dernier coefficient nous avons utilisé une formule qui permet de tenir compte de la diffusion au voisinage de l'interface liquide-solide (12) :

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-vd/D}} \quad (9)$$

Concentration de Ru, Os et Ir en fonction de la distance après un passage de zone sur un barreau de nickel. Points expérimentaux et courbes calculées.

où  $v$  est la vitesse de déplacement de la zone,  $d$  l'épaisseur de la couche de diffusion et  $D$  le coefficient de diffusion dans

le liquide. Les valeurs du Tableau I ont été utilisées pour calculer les coefficients de partage à l'équilibre (Tableau II).

Tableau I - Coefficients de partage effectif pour quelques vitesses de déplacement de zone fondue.

Vitesse cm/h	Os	Ru	Ir
0,9	1,46	1,30	-
1,8	1,20	1,14	1,62
2,4	-	-	1,45

Tableau II - Coefficient de partage à l'équilibre  $k_0$  de Os, Ru, Ir entre le nickel solide et liquide.

Elément	Os	Ru	Ir
$k_0$	2,47	1,77	3,54
$\frac{d}{D}$ s.cm <sup>-1</sup>	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$

#### Conclusion

La fusion de zone sur nacelle refroidie est une très bonne technique de purification, notamment grâce à l'absence de pollutions. Toutefois cette méthode était peu précise pour le calcul des coefficients de partage des éléments entre le matériau solide et liquide. Cette imprécision était due à la fusion incomplète et irrégulière du barreau, dont ne tenaient pas compte les formules proposées jusqu'alors. Nous avons établi un modèle mathématique qui tient compte de ce phénomène et qui permet de calculer les coefficients de partage avec beaucoup plus de précision. Ce calcul tient compte également des pertes éventuelles par évaporation. Ce modèle a été appliqué au calcul des coefficients de partage de Ir, Os et Ru entre le nickel solide et liquide. Les valeurs trouvées sont en accord avec l'existence d'un péritectique tel que l'indiquent les diagrammes d'équilibre Ru-Ni et Os-Ni.

#### Remerciements

Nous remercions Mesdames S. TALBOT et M.F. TRICHET, Mademoiselle A.M. WACHE et Monsieur J. BIGOT pour l'aide apportée au cours de cette étude.

#### Références

1. L. KUCHAR, N. DESCHAMPS, A.M. WACHE, B. DUBOIS et O. DIMITROV, Mém. Sci. Rev. Met. 64,3(1967)
2. A.A. SAMADI et M. FEDOROFF, C.R. Acad. Sc. Paris 282,667(1976)
3. W.G. PFANN, Trans. A.I.M.E. 194,747(1952)
4. L. BURRIS, C.M. STOCKMANN et J.G. DILLON, J. Metals 7,1917(1955)
5. A. BERGHEZAN et E. BULL SIMONSEN, Trans. A.I.M.E. 221,301(1961)
6. M. HANSEN, Constitution of binary alloys, p.1026, McGraw Hill, New-York (1958)
7. F.A. SHUNK, Constitution of binary alloys, 2nd Suppl., p.550, McGraw Hill, New-York (1969)
8. J.C. DURAND, B. RONDOT et J. MONTUELLE, Mém. Sci. Rev. Met. 68,639(1971)
9. A.A. SAMADI, G. GRYNSZPAN et M. FEDOROFF, Radiochem. Radioanal. Letters 19,171(1974)
10. M. FEDOROFF, J. BLOURI et G. REVEL, Nuclear Instr. and Methods 113,589(1973)
11. T. OOKA, H. MIMURA et S. YANO, Proc. Japan Acad. 39,5(1963)
12. J.A. BURTON, R.C. PRIM et W.P. SLICHTER, J. Chem. Phys. 21,1983(1953)