

## 70. Dosage spectrographique de l'aluminium, du zinc et du silicium dans les alliages à 90% de magnésium

par Jean-Pierre Puenzieux.

(22 I 51)

Le présent travail expose les résultats qui ont été obtenus au laboratoire d'analyse de l'*Usine du Magnésium* à Martigny-Bourg (Valais) dans la mise au point des dosages spectrographiques des alliages à 90% de magnésium. La rapidité d'exécution de la méthode spectrographique et sa précision suffisante pour des analyses de contrôle ont fait que ce mode de dosage ait convenu tout spécialement au laboratoire d'une usine où l'on doit contrôler rapidement la teneur de certains éléments pendant les coulées successives d'alliages.

### I. Appareillage utilisé.

1<sup>o</sup> Le spectrographe *Zeiss*, modèle Qu 24 à optique de quartz, avec dispositif d'éclairage uniforme de la fente suivant la région spectrale étudiée et possibilité d'éliminer une partie quelconque de l'étincelle par un diaphragme.

2<sup>o</sup> Le générateur à étincelles du type à décharges commandées par électeur tournant, selon le schéma indiqué par *Feussner*. Caractéristiques du circuit électrique: courant d'alimentation au primaire sous 110 volts; 50 périodes; tension efficace maximum au secondaire 12000 volts.

3<sup>o</sup> Le matériel photographique: Plaques 6 × 24, *Gevaert Process extra*. Révélateur à base de métol-hydroquinone selon la formule DIN 4512. Développement de 4 minutes en cuve ouverte à 18° ± 1°, précédé d'un bain d'une minute dans l'eau distillée pour amollir la couche de gélatine. Bain fixateur au thiosulfate de sodium d'une durée d'environ 15 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau courante de 15 minutes. Séchage à l'air tranquille.

4<sup>o</sup> Le photomètre, modèle *Zeiss*, à lecture directe.

### II. Méthode de travail et conditions opératoires.

1<sup>o</sup> *Méthodes de construction des courbes d'étalonnage.* Nous avons utilisé la méthode générale, dite «des étalons externes». La courbe d'étalonnage est déterminée à l'aide de valeurs trouvées pour une série d'alliages étalons dont on a déterminé par voie chimique les teneurs en les différents constituants.

Nous avons construit nos courbes selon deux méthodes.

a) Durant les essais préliminaires et pour le dosage du silicium on a établi les courbes d'étalonnage en fonction de la différence de noircissement du doublet d'analyse et du logarithme de la concentration de l'élément considéré. L'équation générale de la courbe est:

$$\log C = m \Delta S - K^1,$$

$\Delta S$  représentant la différence de noircissement,  $m$  étant une constante dépendant en particulier de la raie spectrale de l'élément analysé, des conditions de décharge et du coefficient de contraste  $\gamma$  de l'émulsion photographique. Ce mode de construction des courbes exige que le coefficient de contraste soit constant pour une sorte d'émulsion sur toute la surface d'une plaque photographique et également pour une série de plaques, si l'on en utilise plusieurs pour un même dosage. Or, on sait que ce n'est pas le cas et que ce coefficient varie non seulement d'une plaque à l'autre d'une même sorte d'émulsion, mais encore d'un point à l'autre de la surface d'une plaque. Nous avons mesuré des écarts s'élevant jusqu'à 11% de la valeur moyenne entre les différents  $\gamma$  d'une série de plaques, tandis que la dispersion sur une plaque était en général de 1 à 3% de la moyenne.

b) Pour éviter que les erreurs dues aux variations accidentnelles des propriétés de l'émulsion ne se répercutent sur les résultats d'analyse et pour augmenter la précision de la méthode, nous avons utilisé un deuxième mode de construction des courbes d'étaffonnage. Cette dernière est tracée en portant en abscisse non plus la différence de noircissement, mais le logarithme du rapport d'intensité du doublet d'analyse. L'équation de la courbe d'étaffonnage devient:

$$\log C_A = n \log \frac{I_{\lambda_A}}{I_{\lambda_B}} - K_2,$$

$I_{\lambda_A}$  = intensité de la raie du métal A analysé,

$I_{\lambda_B}$  = intensité de la raie du métal de base B.

Le coefficient angulaire  $n$  est indépendant du coefficient de contraste  $\gamma$ ; il est seulement fonction de la raie  $\lambda_A$  et des conditions de décharge.

La constante  $K_2$  dépend en particulier de la raie  $\lambda_B$  du métal B. La détermination du facteur analytique  $\log I_{\lambda_A}/I_{\lambda_B}$  implique la mesure du  $\gamma$  de l'émulsion.

Tous les spectres d'une plaque, ceux des étalons comme ceux des échantillons à analyser, sont enregistrés avec un filtre neutre à trois échelons de transparence graduée  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  (en l'occurrence nous avons utilisé le filtre Zeiss, 4%, 20% et 100%). On détermine le  $\gamma$  local à l'aide de la raie  $\lambda_B$ , en la photométrant dans deux zones d'absorption du filtre,  $T_1$  et  $T_2$ . On a:  $I_{\lambda_B} \times T_1$  = intensité de  $\lambda_B$  ayant traversé l'échelon  $T_1$  et ayant donné un noircissement  $P_{1\lambda_B}$ <sup>1)</sup>; d'après l'équation de la droite caractéristique de  $\lambda_B$ ,  $P_{\lambda_B} = \gamma_B \times \log (I_{\lambda_B} \times T_n)$ , on obtient:

$$P_{1\lambda_B} = \gamma_B \times \log (I_{\lambda_B} \times T_1). \quad (1)$$

$I_{\lambda_B} \times T_2$  = intensité de  $\lambda_B$  ayant traversé l'échelon  $T_2$  et le noircissement correspondant  $P_{2\lambda_B}$  étant

$$P_{2\lambda_B} = \gamma_B \times \log (I_{\lambda_B} \times T_2). \quad (2)$$

Le coefficient angulaire  $\gamma_B$  est donné par la relation:

$$\gamma_B = \frac{P_{2\lambda_B} - P_{1\lambda_B}}{\log T_2 - \log T_1}. \quad (3)$$

On photomètre ensuite la raie  $\lambda_A$  dans la zone  $T_1$ .

$I_{\lambda_A} \times T_1$  = intensité de  $\lambda_A$  ayant traversé l'échelon  $T_1$  et  $P_{1\lambda_A}$  le noircissement correspondant; d'après l'équation de la droite caractéristique de  $\lambda_A$ ,  $P_{\lambda_A} = \gamma_A \times \log (I_{\lambda_A} \times T_n)$ , on a:

$$P_{1\lambda_A} = \gamma_A \times \log (I_{\lambda_A} \times T_1). \quad (4)$$

On admet alors que les droites caractéristiques de  $\lambda_A$  et de  $\lambda_B$  sont parallèles et décalées d'une certaine valeur par rapport à l'axe des logarithmes des transparencies. Donc  $\gamma_A = \gamma_B$ , ceci parce que le doublet d'analyse  $\lambda_A/\lambda_B$  est formé de deux raies pas trop

<sup>1)</sup> Nous avons utilisé le noircissement corrigé  $P$  selon *Kaiser & Seidel* (Spectrochimica Acta **2**, 399 (1944)):

$$P = \frac{S + W}{2},$$

où  $W = \log (\varphi_0/\varphi - 1)$  et  $S = \log (\varphi_0/\varphi)$ . En construisant la courbe de noircissement avec les différentes valeurs de  $P$ , on obtient une courbe rectiligne s'étendant dans le domaine des petits noircissements jusqu'à une valeur de  $P = -0,244$ ; ceci correspond à une déviation du galvanomètre du photomètre de 793 div., lorsque  $\varphi_0$ , le flux lumineux ayant traversé le verre de la plaque photographique, débarrassé de la couche de gélatine, correspond à une déviation de 1000 div.

différentes en intensité et voisines sur l'échelle des longueurs d'onde<sup>1)</sup>). La valeur de ce décalage mesuré à l'ordonnée  $P_{1\lambda_A}$  représente le  $\log I_{\lambda_B}/I_{\lambda_A}$  que nous avons désigné par le symbole  $\Delta Y$ . En tenant compte des équations 1, 3 et 4, on obtient la relation (5) qui nous donne  $\Delta Y$ .

$$\Delta Y = \log \frac{I_{\lambda_A}}{I_{\lambda_B}} = \frac{P_{1\lambda_A} - P_{1\lambda_B}}{P_{2\lambda_B} - P_{1\lambda_B}} \cdot (\log T_2 - \log T_1). \quad (5)$$

Ainsi la valeur analytique cherchée  $\Delta Y$  est fournie par trois données expérimentales,  $P_{1\lambda_A}$ ,  $P_{1\lambda_B}$ ,  $P_{2\lambda_B}$  et par la valeur connue,  $\log T_2 - \log T_1$ .

## 2<sup>o</sup> Les conditions opératoires.

a) Les conditions d'excitation suivantes furent adoptées: tension efficace au secondaire: 7250 volts (touche 4 du transformateur); capacité du circuit de charge:  $2800 \cdot 10^{-12} \text{ F}$ ; self du circuit de décharge: 0,0008 Hy; intensité du courant au primaire: 0,9 amp.; résistance du circuit primaire: 72 ohms.

A cet effet nous avons intercalé dans le circuit primaire un appareil stabilisateur de tension, parce que nous avions remarqué que la tension du réseau d'alimentation variait suivant le temps dans les limites de  $110 \pm 2$  volts. L'appareil utilisé consiste en une série de lampes *Philips Miniwatt*, à filament de fer, représentant une résistance globale de 72 ohms. De la sorte nous avons pu augmenter sensiblement la reproductibilité des décharges, ce qui a diminué l'erreur moyenne de 3 à 2% pour le dosage de Al, de 4,2 à 3% pour le Zn.

b) Réglage du dispositif optique du spectrographe pour 3000 Å, sans diaphragme; largeur de la fente: 0,03 mm avec filtre neutre *Zeiss* à trois échelons (4%, 20% et 100%).

- c) Temps d'éteillage: 90 sec.
- d) Temps de préflambage: 20 sec.
- e) Doublets d'analyse:

|                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| Al II 2660 (20%)          | Al I 3082 (4%)      |
| voile de fond (20%, 100%) | Mg I 2915 (4%, 20%) |
| Zn I 3282 (20%)           | Zn I 3282 (20%)     |
| voile de fond (20%, 100%) | Mg I 3329 (4%, 20%) |
| Si I 2516 (20%)           |                     |
| Mg I 2915 (4%)            |                     |

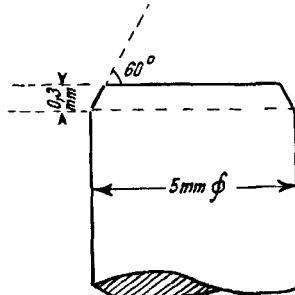


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Pour l'émulsion Process Extra les raies, dont les intensités relatives sont dans le rapport de 1 à 8, ont des coefficients de contraste égaux pour un domaine du spectre de 2500 à 3300 Å.

Pour le doublet Al/voile de fond on a mesuré le noircissement du voile de fond à 0,2 mm de l'axe de la raie, et pour le doublet Zn/voile de fond, à 0,5 mm.

f) Forme des électrodes et de la surface d'étincellement: éprouvettes cylindriques de 5 mm Ø, avec une face d'étincellement plane (forme N), légèrement chanfreinée (fig. 1).

g) Distance entre les deux électrodes: 2 mm.

h) Réglage du photomètre: grossissement de l'image du spectre sur la fente: 30 ×, largeur de la fente: 0,6 mm.

### III. Fabrication des éprouvettes.

Les éprouvettes d'un diamètre de 6 mm et d'une longueur de 70 mm ont été coulées dans une coquille en fonte de fer, à jet d'alimentation vertical. Le canal d'alimentation se trouve à la base de la coquille; son diamètre est de 10 mm et sa longueur de 70 mm. La figure 2 représente une coupe verticale de cette coquille.

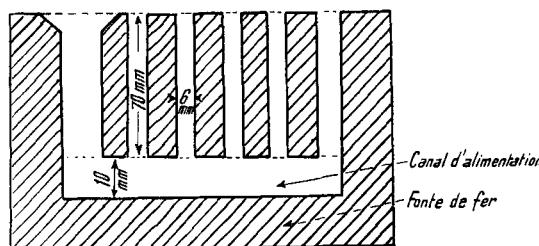


Fig. 2.

La température du moule avant la coulée est fixé à environ 100°. Pour l'étincellement, le diamètre des électrodes est ramené par tournage à 5 mm.

### IV. Composition des étalons.

Pour l'établissement des courbes d'étalonnage nous avons fabriqué une série de 10 alliages différents, contenant en proportion croissante de l'aluminium, du zinc et du silicium avec des traces de fer, de cuivre et de manganèse. Le tableau 1 donne les teneurs en pourcents des différents éléments, obtenues par l'analyse chimique effectuée sur des copeaux provenant du métal du canal d'alimentation de la coquille. Les électrodes ont été coulées dans le moule dont nous avons donné la description plus haut.

Tableau I.

| No. de l'alliage | 1    | 2    | 3     | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10    |
|------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| % Al . . . .     | 6,42 | 6,92 | 7,32  | 7,84 | 8,01 | 8,44 | 8,92 | 9,38 | 9,0  | 9,14  |
| % Zn . . . .     | 3,32 | 2,78 | 2,56  | 2,19 | 1,94 | 1,64 | 1,25 | 1,18 | 1,03 | 0,96  |
| % Si . . . .     | 0,44 | 0,43 | 0,375 | 0,33 | 0,28 | 0,24 | 0,18 | 0,14 | 0,11 | 0,063 |

Dans la suite du travail nous désignerons ces étalons par le symbole «Magnésium», suivi du numéro de l'alliage.

Nous avons eu à disposition une autre série d'étalons, fabriquée par la firme *I. G. Farbenindustrie*. Ces alliages contenaient 5 à 10% d'aluminium, 0,95 à 3,2% de zinc et 0,029 à 0,59% de silicium, plus également, en proportion variable, du cuivre, du fer et du manganèse. Nous ne possédions pas d'indications précises quant au mode de fabrication de ces éprouvettes. De leur apparence extérieure on a déduit qu'elles avaient été pressées et filées. Nous désignerons ces dernières par le symbole «I.G.F.». Nous n'avons pas utilisé ces étalons pour établir les courbes d'étalonnage lors des analyses de contrôle de fabri-

cation, mais ils nous ont permis, comme nous le relaterons plus loin, de faire d'intéressantes constatations quant à l'influence de la texture métallique de la fonte sur l'allure des courbes d'étalonnage.

### V. *Précision de la méthode.*

Les calculs de l'erreur moyenne ont donné les résultats consignés dans le tableau II. Nous avons procédé selon deux méthodes différentes (*Kaiser*<sup>1)</sup>):

a) en enregistrant sur une même plaque une série de  $n$  spectres successifs de plusieurs échantillons différents; l'erreur moyenne est donnée par la formule:

$$M_{u \cdot n}^2 = m_1^2 + m_2^2 + \dots + m_u^2 \quad (6)$$

$u$  = nombre d'échantillons,

$n$  = nombre de mesures par échantillon,

$m_1, \dots m_u$  sont les erreurs moyennes relatives à chaque échantillon, calculées sur  $n$  mesures;

b) en enregistrant 7, 14, 21 et 28 fois un même échantillon sur une ou deux plaques; l'erreur moyenne est donnée par la formule:

$$m_n = \sqrt{\frac{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_n^2}{n-1}} \quad (7)$$

$a_n$  = écart entre les mesures isolées et la moyenne arithmétique des  $n$  mesures;

$n$  = nombre de mesures.

Si nous résumons ces calculs sur la précision d'un dosage spectrochimique, nous pouvons admettre qu'avec notre méthode de travail les résultats d'analyse sont donnés avec les erreurs relatives suivantes:

Aluminium 2%; Zinc 3%; Silicium 5%

pour des alliages de magnésium contenant en moyenne:

Aluminium 5–10%; Zinc 1–3,5%; Silicium 0,05–0,7%

On peut comparer ces résultats à ceux que donnent les autres expérimentateurs.

*K. E. Mann*<sup>2)</sup>, qui a travaillé avec les mêmes appareils que nous obtient:

Aluminium 1,7%; Zinc 5–7%

*Averbach*<sup>3)</sup> donne:

Aluminium et zinc: 5%

L'éclateur à étincelles qu'il utilise, n'est pas construit selon le schéma indiqué par *Feussner*, mais le principe de fonctionnement en est le même, c'est-à-dire qu'il produit une décharge du type dite «conduite», avec un interrupteur synchrone, monté sur le circuit secondaire.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für techn. Physik 17, 219 (1936).

<sup>2)</sup> Spectrochimica Acta I, 563–571 (1941).

<sup>3)</sup> Industrial and engineering Chemistry [6] 17, 341–348 (1945).

Tableau II.

| Dé-<br>signation<br>de<br>l'erreur | Aluminium       |  | Zinc          |                 | Silicium                                   |               | Mode<br>opératoire | Spécification<br>de l'échantillon          |               |                             |                           |
|------------------------------------|-----------------|--|---------------|-----------------|--|---------------|--------------------|--|---------------|-----------------------------|---------------------------|
|                                    | $m_n(\Delta Y)$ | pente de<br>la droite<br>d'étalon-<br>nage | $m_n(C)$<br>% | $m_n(\Delta Y)$ | pente de<br>la droite<br>d'étalon-<br>nage | $m_n(C)$<br>% | $m_n(S)$           | pente de<br>la droite<br>d'étalon-<br>nage | $m_n(C)$<br>% |                             |                           |
| $M_{5,2}$                          | 0,0014          | 1,4  | 0,45          | 0,011           | 1,3  | 3,3           | 0,016              | 1  | 3,7           | 2 électrodes<br>métalliques | alliages Mg 1, 2, 3, 5, 6 |
| $M_{3,5}$                          | 0,0054          | 1,4  | 1,8           | 0,012           | 1,3  | 3,6           | —                  | —  | —             | “                           | “ Mg 3, 6, 10             |
| $M_7$                              | 0,0057          | 1,4  | 1,8           | 0,014           | 1,3  | 4,2           | 0,009              | 1  | 2,0           | “                           | “ Mg 4                    |
| $M_{14}$                           | 0,0054          | 1,4  | 1,8           | 0,014           | 1,3  | 4,2           | 0,0135             | 1  | 3,1           | “                           | “ Mg 4                    |
| $M_{28}$                           | 0,0064          | 1,4  | 2             | 0,013           | 1,0  | 3,0           | 0,024              | 1  | 5,5           | “                           | I.G.F. 5                  |
| $M_{21}$                           | 0,0058          | 1,4  | 1,9           | 0,011           | 1,0  | 2,5           | 0,024              | 1  | 5,5           | “                           | I.G.F. 5                  |
| $M_{14}$                           | 0,0050          | 1,4  | 1,6           | 0,011           | 1  | 2,5           | 0,022              | 1  | 5,0           | “                           | I.G.F. 5                  |
| $M_7$                              | 0,0063          | 1,4  | 2,0           | 0,007           | 1  | 1,6           | 0,016              | 1  | 3,7           | “                           | I.G.F. 5                  |
| $M_{14}$                           | 0,0038          | 2,0  | 1,8           | 0,018           | 1,3  | 5,4           | 0,019              | 1  | 4,4           | “                           | Mg 3 refondu              |
| $M_{14}$                           | 0,0046          | 2,0  | 2,1           | 0,012           | 1,3  | 3,6           | 0,0123             | 1  | 2,8           | “                           | Mg 3 refondu              |

Hess<sup>1)</sup> obtient:

Aluminium 2,38% ; Zinc 3,58%

avec le même type d'éclateur à étincelles que Averbach.

Hasler<sup>2)</sup> donne:

Aluminium 1,2–1,6% ; Zinc 0,6–1,8% ; Silicium 3,6%.

Ces résultats sont nettement les meilleurs, ceci étant sans doute dû à l'emploi du générateur «Multisource». Quant à la précision de nos dosages, elle est meilleure que celle indiquée dans les trois autres travaux.

#### VI. La reproductibilité des courbes d'étalonnage.

Pour chaque dosage, on a établi l'allure de la courbe d'étalonnage à l'aide d'une série d'alliages étalons. On a répété à plusieurs reprises cette opération, à des intervalles de 1 à 2 semaines. Sur un graphique on a ensuite réuni les différents points étalons, obtenus pendant les opérations successives.

Les figures 3 et 4 représentent les points relatifs aux étalons «Magnésium» No 2, 6 et 10, enregistrés 4 fois en 2 semaines. Nous avons établi la dispersion moyenne  $m_{3,4} (\Delta Y)$  d'après la formule indiquée sous chiffre 6. Ceci nous a permis de tracer les rectangles d'erreur; on a admis que les valeurs chimiques des étalons étaient données avec une erreur relative de 1,8% pour Al et de 2,8% pour Zn.

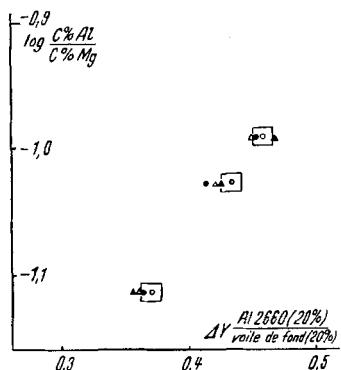


Fig. 3.

Erreur moyenne  $m_{3,4} (\Delta Y) = \pm 0,008$

Erreur relative sur le dosage chimique =  $\pm 0,007$

○ Enregistrement 72 • Enregistrement 73 ▲ Enregistrement 74 ▲ Enregistrement 76

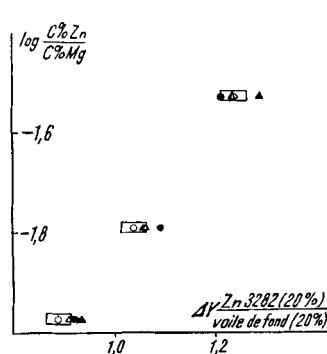


Fig. 4.

Erreur moyenne  $m_{3,4} (\Delta Y) = \pm 0,024$

Erreur relative sur le dosage chimique =  $\pm 0,012$

En considérant ces graphiques on a remarqué que les différents points étalons étaient fortement décalés les uns par rapport aux autres. La dispersion moyenne  $m_{3,4} (\Delta Y)$ , traduite en erreur relative

<sup>1)</sup> J. opt. Soc. Amer. 34, 104 (1944).

<sup>2)</sup> J. opt. Soc. Amer. 34, 21 (1944).

sur la teneur d'après la courbe d'étalonnage construite avec les moyennes des 4 mesures, a donné 2,8% pour Al et 7,2% pour Zn. Cette dispersion des résultats est donc due à quatre causes d'erreur agissant simultanément; elle se calcule d'après la formule:

$$\text{erreur totale } M^2 = m^2 I + m^2 II + m^2 III + m^2 IV \quad (8)$$

$m I$  = erreur de photométrage;  $m III$  = erreur d'étincelle;  
 $m II$  = erreur de plaque;  $m IV$  = erreur d'éprouvette.

On sait d'une part que  $m I$  n'intervient que peu dans la somme de l'erreur totale et que d'autre part  $m II$  est éliminée avec notre méthode de mesure de  $\Delta Y$ ; cette dispersion résulte donc presque entièrement de la somme  $m III + m IV$ . C'étaient les conditions d'émission des différents éléments qui avaient varié d'une opération d'étalonnage à l'autre.

Cherchant à déceler la cause responsable de la mauvaise reproductibilité des conditions d'émission, nous avons supposé que les variations des conditions atmosphériques du milieu ambiant avaient pu jouer un rôle dans ce phénomène. Notre laboratoire n'était pas pourvu d'une installation de climatisation nous permettant de maintenir constante l'humidité relative; seule la température était fixée à  $20^\circ \pm 2^\circ$ . Durant les opérations d'étalonnage successives, l'humidité relative a varié dans les limites de 51 à 72%. Nous avons alors effectué des essais en faisant varier artificiellement cette dernière de 46 à 68% pendant l'enregistrement des étalons. On a pu constaté que les variations de ce facteur n'avaient pas d'influence sur l'allure des courbes. Cette dispersion des points étalons durant les opérations d'étalonnage successives avait été causée par un autre phénomène, que nous ne sommes pas arrivé à caractériser et qui avait agi sur les conditions de décharge au secondaire de l'appareil *Feussner*.

Des remarques que nous venons de faire, nous avons tiré les conclusions suivantes:

Pour une grande série de dosages, s'étendant sur un espace de plusieurs jours, il est nécessaire de retracer à plusieurs reprises la courbe d'étalonnage.

En travaillant de la sorte, la courbe d'étalonnage ainsi tracée est valable pour les éprouvettes à analyser, puisque ces dernières sont enregistrées avec des conditions d'excitation se rapprochant le plus possible de celles dans lesquelles les étalons ont été flambés.

## VII. *Influence de la texture métallique sur l'allure des courbes d'étalonnage.*

Les figures 5, 6 et 7 représentent les courbes d'étalonnage pour les dosages de l'aluminium, du zinc et du silicium, relatives aux deux sortes d'étalons «Magnésium» et «I.G.F.». A part celles du dosage de l'aluminium qui coïncidaient, on a obtenu, comme on peut le voir

sur ces figures, des courbes qui diffèrent d'allure suivant que l'on a affaire à l'une ou à l'autre des séries d'alliages étalons.

Ces décalages et cette différence de pente pouvaient être causés par deux phénomènes, agissant simultanément ou séparément, à savoir:

l'influence d'un troisième élément sur le pouvoir émissif du métal analysé;

une différence de texture métallique entre les deux sortes d'alliages.

D'après les remarques tirées de la bibliographie et parce que les deux sortes d'alliages contenaient dans des proportions identiques leurs différents constituants, on a admis que ce n'était pas la présence d'un troisième élément qui avait agi sur le pourvoir émissif du zinc et du silicium dans l'une des deux sortes d'étalons. Ce devait être donc la cause d'une différence dans la texture métallique. On sait en effet que la nature de cette dernière agit fortement sur l'émission du spectre d'un élément. Lorsque la fonte, soumise à l'analyse spectrale, est composée de cristaux relativement fins, l'intensité des spectres, correspondant aux éléments présents, en est augmentée. La volatilisation dans l'étincelle des gros cristaux est au contraire plus difficile et plus lente. Moins d'atomes sont volatilisés au cours de l'étincellage, et pour une même quantité d'énergie dépensée dans l'étincelle, l'intensité des différents spectres est comparativement plus faible.

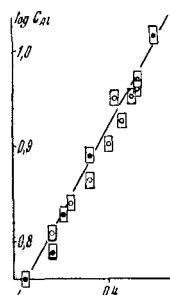


Fig. 5.

Erreur moyenne  
 $m_{14} (\Delta Y) = \pm 0,0054$

Erreur relative sur le dosage  
 chimique = 1,8%

Étalons I. G. F.

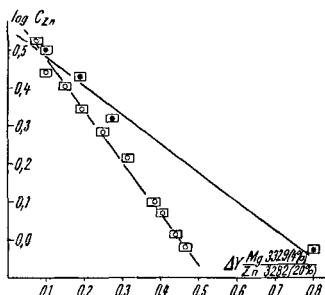


Fig. 6.

Erreur moyenne  
 $m_{14} (\Delta Y) = \pm 0,014$

Erreur relative sur le dosage  
 chimique = 2,8%

○ Étalons «Magnésium»

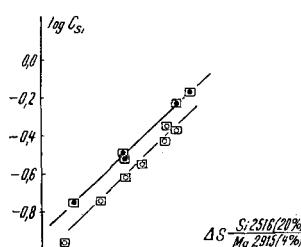


Fig. 7.

Erreur moyenne  
 $m_{28} (\Delta S) = \pm 0,024$

Erreur relative sur le dosage  
 chimique = 4%

Un examen microscopique en lumière réfléchie d'une surface polie (simple polissage de la surface d'étincellage, sans traitement chimique) nous a permis d'observer une différence dans la grosseur des cristaux du composé défini  $Mg_2Si$ , contenus dans la fonte des alliages «Magné-

sium» et «I.G.F.». Les cristaux de la fonte «I.G.F.» apparaissent plus gros que ceux des alliages «Magnésium». Sur le graphique No 7 on constate en effet que pour des concentrations égales en silicium, les étalons «Magnésium» sont caractérisés par des rapports Si/Mg plus forts que les étalons «I.G.F.».

Quant au zinc, on remarque sur le graphique No 6 que les deux droites paraissent s'écartier fortement depuis l'ordonnée 0,3; pour des concentrations identiques, les alliages «Magnésium» se caractérisent par des valeurs plus faibles du rapport Mg/Zn, donc par une intensité du spectre du zinc plus forte que celle des alliages «I.G.F.». L'examen microscopique ne nous a pas permis de relever une différence de grosseur des cristaux de la solution solide ternaire Mg-Al-Zn; les contours des cristaux sont difficilement repérables. Cependant il ne semble pas que ce soit cette cause qui ait agi sur le pouvoir émissif du zinc; si cela avait été le cas, on aurait dû observer une non-coïncidence des droites également pour l'aluminium, car celui-ci est contenu dans les mêmes cristaux de la solution ternaire que le zinc. Il se peut que le fait de couler en coquille la fonte des électrodes «Magnésium», donc avec un refroidissement brusque, ait provoqué une répartition des cristaux sur la surface d'étincelage, qui facilitait leur volatilisation dans l'étincelle.

Afin de caractériser nettement l'influence du mode de coulée et par là de la texture métallique sur l'allure des courbes d'étalonnage, nous avons comparé les droites obtenues avec des éprouvettes coulées dans deux coquilles de forme différente. Pour cela nous avons refondu un lot de 5 alliages «Magnésium» et nous avons coulé une série de 5 éprouvettes dans une coquille en fonte de fer, à jet horizontal et à alimentation directe. Le fait d'alimenter directement la fonte de l'éprouvette provoque un refroidissement plus lent, donc la formation d'une fonte composée de plus gros cristaux que dans le cas d'une fonte coulée avec le modèle de coquille, représentée dans la figure 2.

L'examen microscopique a montré en effet que les cristaux de  $Mg_2Si$  avaient des dimensions plus fortes dans la fonte coulée en coquille à alimentation directe.

En examinant la figure 8 on constate que les rapports Si/Mg sont plus petits pour la série d'alliages coulés dans cette coquille. La figure 9 montre que la rapidité de refroidissement a eu la même influence sur l'intensité du spectre du zinc.

Nous avons tenté d'éliminer cette influence de la texture métallique sur le pouvoir émissif des éléments analysés, en adoptant la méthode de la contre-électrode en charbon. Nous avons constaté au cours des essais que l'emploi de la contre-électrode en charbon était inopérant pour ce qui concerne le zinc, tandis que pour le silicium, il paraissait éliminer l'influence de la grosseur des cristaux de  $Mg_2Si$  sur l'allure de la courbe d'étalonnage.

Ainsi les remarques faites au sujet de l'action de la texture métallique sur l'intensité des spectres, nous ont prouvé qu'un dosage spectrographique ne donne des résultats exacts, c'est-à-dire concordant avec les valeurs chimiques, pour autant que les alliages étalons aient la même texture métallique que les éprouvettes soumises à l'analyse spectrale.

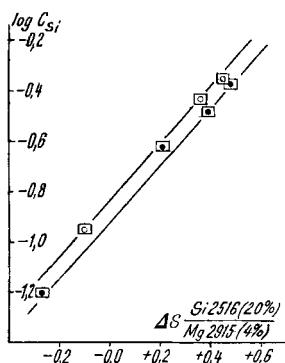


Fig. 8.

Erreur moyenne  $m_{28}$  ( $\Delta S$ ) =  $\pm 0,024$ 

Erreur relative sur le dosage chimique = 4%

o Étalons coulés dans coquille à jet vertical.

o Étalons coulés dans coquille à jet horizontal.

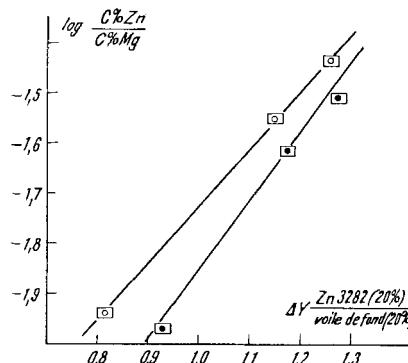


Fig. 9.

Erreur moyenne  $m_{14}$  ( $\Delta Y$ ) =  $\pm 0,014$ 

Erreur relative sur le dosage chimique = 2,8%

### VIII. Exemples de dosages.

#### Comparaison de résultats chimiques et spectrographiques et recherche de la cause des écarts entre les deux valeurs.

Le tableau III contient les dosages comparatifs chimiques et spectrographiques du zinc et de l'aluminium dans un lot d'alliages du type «A 10». (Un alliage du type «A 10» renferme en moyenne 9–10% Al, 0,4–0,6% Zn, 0,2–0,25% Mn et des traces de Si et de Fe.) Les éprouvettes à analyser, comme celles des alliages étalons, ont été coulées dans la coquille en fonte de fer à jet d'alimentation vertical (fig. 2).

On constate que les résultats des échantillons 37, 38, 40, 41, 42, 48, 49, 50, 51, 53, 58 et 59 se caractérisent par une forte différence entre les valeurs chimiques et spectrographiques. Simultanément les concentrations en zinc et en aluminium données par l'analyse spectrale sont inférieures aux résultats chimiques. Les valeurs spectrales sont données avec une erreur relative de 2% pour Al et de 4% pour Zn, les données chimiques, avec respectivement 1,8% et 2,8%.

Ces écarts ne provenaient donc pas des erreurs inhérentes aux méthodes puisqu'en valeur absolue les différences dépassaient le domaine d'imprécision de chaque mode d'analyse; ils semblaient dus à une cause d'erreur systématique agissant sur l'une ou l'autre des méthodes. Dans leurs travaux sur le dosage spectrographique d'alliages de magnésium, *Hess & Reinhardt*<sup>1)</sup> ainsi que *Averbach*<sup>2)</sup> ont observé les mêmes faits. Ils ont obtenu également des écarts systématiques pour l'aluminium et pour le zinc entre les valeurs

<sup>1)</sup> J. opt. Soc. Amer. 34, 104 (1944).

<sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. [6] 17, 341 (1945).

chimiques et spectrochimiques. Ils expliquent ce fait par la présence dans la masse métallique de l'éprouvette de zones microtassées qui, à l'analyse, s'avèrent pauvres en aluminium en zinc par rapport aux teneurs moyennes de l'éprouvette entière. Ils ont repéré au microscope et au moyen des rayons X des plages et des zones riches en microporosités et ils ont remarqué que ces dernières donnaient à l'analyse chimique et à l'analyse spectrale des teneurs faibles en aluminium et en zinc. D'après ces observations, il est possible que l'effet du hasard joue un rôle dans la comparaison des résultats des deux méthodes; l'analyse chimique peut s'être faite sur une zone très microtassée, tandis que l'étincelle du dosage spectrographique peut avoir éclaté sur une surface bien homogène et sans microtassures; les deux résultats sont alors discordants, le chimique plus faible que le spectrochimique.

Tableau III.

| No.<br>d'échantillon | % spectrographiques |      | % chimiques |      |
|----------------------|---------------------|------|-------------|------|
|                      | Al                  | Zn   | Al          | Zn   |
| 37                   | 8,85                | 0,45 | 9,88        | 0,54 |
| 38                   | 9,33                | 0,43 | 9,87        | 0,52 |
| 39                   | 9,95                | 0,51 | 9,92        | 0,51 |
| 40                   | 9,85                | 0,50 | 10,0        | 0,51 |
| 41                   | 8,65                | 0,35 | 9,64        | 0,56 |
| 42                   | 8,94                | 0,38 | 9,83        | 0,54 |
| 43                   | 9,48                | 0,51 | 9,56        | 0,51 |
| 44                   | 9,78                | 0,46 | 9,70        | 0,53 |
| 45                   | 9,69                | 0,51 | 9,82        | 0,53 |
| 46                   | 9,58                | 0,49 | 9,78        | 0,48 |
| 47                   | 9,78                | 0,51 | 9,81        | 0,53 |
| 48                   | 9,14                | 0,45 | 9,5         | 0,55 |
| 49                   | 8,3                 | 0,36 | 9,94        | 0,53 |
| 50                   | 7,46                | 0,29 | 9,87        | 0,53 |
| 51                   | 8,40                | 0,38 | 9,80        | 0,52 |
| 52                   | 9,6                 | 0,44 | 9,78        | 0,51 |
| 53                   | 8,77                | 0,39 | 9,82        | 0,50 |
| 54                   | 10,10               | 0,48 | 9,92        | 0,50 |
| 55                   | 9,88                | 0,50 | 9,72        | 0,47 |
| 56                   | 9,80                | 0,48 | 9,81        | 0,48 |
| 57                   | 9,60                | 0,45 | 9,67        | 0,43 |
| 58                   | 7,95                | 0,36 | 8,35        | 0,44 |
| 59                   | 6,5                 | 0,22 | 8,25        | 0,42 |

Le fait contraire peut aussi se produire et c'est justement ce qui s'est passé dans notre cas. Le dosage chimique des échantillons s'est fait sur les copeaux provenant de la fonte du canal d'alimentation de la coquille. La plage d'étincellage de nos éprouvettes se trouvait à la partie supérieure du cylindre de l'électrode par rapport à la masse de canal d'alimentation, tel que le représente la figure 10.

Il est possible dès lors que les échantillons ayant donné de forts écarts entre les deux méthodes, se caractérisent par une zone fortement microtassée à la partie supérieure de l'électrode. Toutes les éprouvettes ont été coulées dans la même coquille et dans les mêmes conditions; il se peut cependant que, pour certaines d'entre elles, la température de la coquille et la vitesse de refroidissement de la fonte aient été différentes de celles des autres opérations de coulée.

Nous avons examiné au microscope les surfaces d'étincelage polies des échantillons ayant donné les plus forts écarts, de même que celles des éprouvettes caractérisées par des résultats chimiques et spectrographiques concordants. En général, on a remarqué que toutes les électrodes contenaient à leur extrémité supérieure des microtassures en plus ou moins grand nombre. La surface d'étincelage du No 39 semblait contenir moins de porosités que celle des échantillons No 37, 41, 49 et 59.

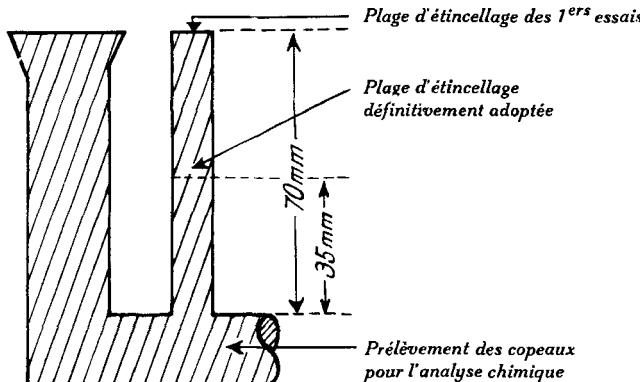


Fig. 10.

Un examen microscopique d'une coupe transversale de la masse du canal d'alimentation a prouvé que le métal y était sain, en tous les cas qu'il contenait beaucoup moins de microporosités que l'extrémité supérieure de l'électrode. Donc, les dosages chimiques des copeaux provenant de cette zone devaient donner des résultats correspondant aux teneurs véritables du métal.

Pour les dosages spectrographiques, il a fallu chercher dans la masse de l'électrode une zone également saine. En faisant à des hauteurs différentes des coupes perpendiculaires à l'axe, on s'est aperçu que les surfaces, localisées à mi-hauteur, contenaient peu de microporosités en comparaison de la surface supérieure. Nous avons choisi cette zone médiane comme plage d'étincelage, en soumettant les échantillons 37, 50, 53 et 59 à un deuxième dosage spectrographique avec ces nouvelles conditions. Nous avons obtenu les résultats suivants, consignés dans le tableau IV.

Tableau IV.

| N° des échantillons | % Al  |         | % Zn  |         |
|---------------------|-------|---------|-------|---------|
|                     | chim. | spectr. | chim. | spectr. |
| 37                  | 9,88  | 9,55    | 0,54  | 0,46    |
| 50                  | 9,87  | 9,82    | 0,52  | 0,505   |
| 53                  | 9,82  | 9,75    | 0,50  | 0,44    |
| 59                  | 8,25  | 8,69    | 0,42  | 0,40    |

La dispersion entre les résultats chimiques et spectrographiques a considérablement diminué pour l'aluminium, tandis que pour le zinc elle est restée forte à part les Nos 50 et 59. Malgré cela, on a définitivement adopté la surface située à 3,5 mm de la base de l'électrode comme plage d'étincelage, considérant que le métal de cette zone était plus sain que celui des extrémités.

Dans leurs comptes rendus, *Hess* et *Averbach* donnent une explication du phénomène de l'appauvrissement en aluminium et en zinc des zones microporeuses. Selon eux, ces zones ont des teneurs plus basses en aluminium et en zinc que la masse entière, parce que la solution solide ternaire Mg-Al-Zn, qui est la première à se solidifier lors du refroidissement, contient moins d'aluminium et de zinc que celle correspondant au point eutectique ternaire, se solidifiant à une température plus basse. Une fois que le métal de la zone microporeuse s'est solidifié, la fraction restante, encore liquide, de l'eutectique ne peut plus pénétrer dans les porosités; de ce fait, le métal à cet endroit est caractérisé par une teneur en Al et en Zn plus basse que la moyenne.

Ces résultats et ces remarques nous ont montré qu'il fallait prendre beaucoup de précautions dans le choix de la surface d'étincelage comme dans celui de la partie soumise à l'analyse chimique.

#### RÉSUMÉ.

Les observations et les remarques faites au cours de ce travail ont mis en évidence les principales conditions régissant la marche d'un dosage spectrographique d'alliages à 90 % de magnésium. Ce sont:

1<sup>o</sup> Les conditions électriques se rapportant à l'excitation des spectres et à la reproductibilité dans le temps des décharges.

En stabilisant la tension dans le circuit primaire du transformateur, nous sommes arrivé à diminuer sensiblement les erreurs moyennes des dosages.

2<sup>o</sup> Les conditions photographiques, correspondant aux propriétés caractéristiques de la couche sensible.

Nous avons adopté un système de mesure du rapport d'intensité des raies d'analyse, qui tient compte des variations locales du  $\gamma$  sur la couche sensible; l'erreur de plaque m II est de cette façon presque entièrement éliminée.

3<sup>o</sup> Les conditions métallurgiques se rattachant à la texture métallique des alliages soumis à l'analyse.

Nous avons observé, durant nos recherches, les décalages existant entre les droites d'étalonnage établies avec des alliages étalons d'origine différente. Un examen microscopique de la fonte des électrodes a permis de mettre en évidence une relation entre ces décalages et les différences de texture métallique dans chaque sorte d'éprouvette.

La dispersion entre les valeurs chimiques et spectrographiques a mis en évidence les précautions qu'il faut prendre pour choisir l'emplacement de la surface d'étincelage dans la fonte des électrodes. Nous avons déterminé par l'examen miscroscopique les zones de nos éprouvettes présentant le moins possible de microporosités. Les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec ceux que peut donner l'analyse chimique.

*Usine du Magnésium, Martigny-Bourg;  
Laboratoire de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique  
de l'Université de Lausanne.*