

N° D'ORDRE :

6

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

PAR

ALBERT VILLACHON

Licencié ès sciences physiques

Ex-préparateur à l'Institut de Chimie appliquée de Lille

Ingénieur aux Services de Recherches de la Société de Commentry-Fourchambault

1^{re} THÈSE

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES SUR LA PRÉPARATION DES METAUX USUELS
EXEMPTS DE GAZ

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le ~~5 Mars~~ 1932, devant la Commission d'Examen

Jury . . . { MM. H. PARISELLE, *Président*
G. CHAUDRON
M. LAMBREY
P. CHEVENARD } *Examineurs*

N° D'ORDRE :

6

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

PAR

ALBERT VILLACHON

Licencié ès sciences physiques

Ex-préparateur à l'Institut de Chimie appliquée de Lille

Ingénieur aux Services de Recherches de la Société de Commentry-Fourchambault

1^{re} THÈSE

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES SUR LA PRÉPARATION DES MÉTAUX USUELS
EXEMPTS DE GAZ

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le ~~5~~ 1932, devant la Commission d'Examen

Jury . . . { MM. H. PARISELLE, *Président*
G. CHAUDRON
M. LAMBREY } *Examineurs*
P. CHEVENARD }

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

MM.		
<i>Doyen</i>	MAIGE.....	Botanique générale et appliquée.
<i>Assesseur</i>	MALAQUIN.....	Zoologie générale et appliquée.
<i>Doyen honoraire</i>	DAMIEN.	
<i>Professeurs honoraires</i> ..	HALLEZ.	
	DAMIEN.	
	CHATELET.	
	BARROIS.	
	BRUHAT.	
	PAUTHENIER.	
	FOSSE.	
	PASCAL.	
	PAILLOT.	
	BEGHIN.	
<i>Professeurs</i>	SWYNGEDAUV.....	Physique et électricité industrielle.
	GAMBIER	Mathématiques générales.
	CHAZY.....	Calcul différentiel et intégral.
	PELABON	Chimie générale.
	PARISELLE.....	Chimie physique et organique.
	BERTRAND.....	Paléobotanique.
	LERICHE	Géologie générale et géographie physique.
	DEHORNE.....	Histologie comparée et biologie maritime.
	PRUVOST	Géologie et minéralogie.
	JOUNIAUX	Chimie analytique.
	CHAUDRON	Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.
		FLEURY.....
	KAMPE DE FERIET.	Mécanique des fluides.
	CHAPELON.....	Mécanique rationnelle et calcul des probabilités.
<i>Professeurs sans chaire</i> ..	DOLLE	Hydrogéologie.
	GALLISSOT.....	Mathématiques.
<i>Maîtres de conférences et Chargés de cours</i>	DUPARQUE.....	Géologie.
	DUBREIL.....	Mathématiques.
	MAZET.....	Mathématiques.
	BOGROS	Physique
	LAMBREY.....	Physique.
	CAU.....	Physique.
	ROUELLE	Mécanique, physique et électricité industrielles.
	QUINET.....	Maître de conférences adjoint de physique générale.
<i>Secrétaire des Facultés</i> ..	ETLICHER.	
<i>Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences.</i> }	DONNART.	
<i>Secrétaires honoraires</i> ..	GUILLET.	
	LEBRUN.	

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES
SUR LA
PRÉPARATION DES MÉTAUX USUELS
EXEMPTS DE GAZ

INTRODUCTION

Il y a encore une vingtaine d'années, on ne se préoccupait pas des gaz dissous dans les métaux en dehors des problèmes analytiques de très haute précision, par exemple pour la détermination des poids atomiques. Après de nombreuses études, les auteurs ont tantôt négligé leur influence sur les propriétés des métaux, tantôt exagéré leur importance. Ces derniers sont évidemment plus près de la vérité, car chaque jour on trouve de nouvelles applications pour les métaux privés de gaz.

Dans la préparation de ces métaux dégazés, on pouvait penser qu'il était possible de prendre comme guide la loi exprimant que la quantité de gaz dissous est proportionnelle à la racine carrée de la pression. Cette loi, comme nous le verrons, est inexacte. On arrive donc à un résultat fort imparfait si l'on se contente de fondre sous une pression, même très réduite, le métal ou l'alliage à dégazer.

Nous avons fait une étude systématique des métaux usuels pouvant contenir de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'azote, de l'oxygène, du gaz carbonique et de la vapeur d'eau.

Bien des auteurs n'ont pas précisé l'état physique du métal; or, comme nous le verrons, les phénomènes varient du tout au tout avec celui-ci et il est même étonnant que l'on ait pu supposer que les mêmes lois puissent s'appliquer dans tous les cas.

Nous avons pu nous rendre compte des erreurs de méthode commises par de nombreux chercheurs : ils ont souvent utilisé pour leurs mesures de solubilité des métaux contenant initialement des quantités de gaz supérieures à celles qu'ils voulaient mesurer. De plus, tous les chiffres obtenus en étudiant simplement l'absorption des gaz par les métaux ne peuvent indiquer la vraie valeur de la solubilité. Il faudrait, en effet, dans les mêmes conditions de température et de pression, obtenir par dégazage une limite au nombre obtenu par absorption. Autrement, un expérimentateur plus patient obtiendra généralement une solubilité plus grande.

Si nous avons poussé dans notre travail, avec le plus de précision possible, l'étude des plus petites quantités de gaz contenues dans les métaux usuels, nous n'avons jamais eu l'illusion de croire, que l'on pourrait, dans la pratique, employer des traitements compliqués possibles seulement au laboratoire; mais, comme il arrive généralement lorsqu'on étudie méthodiquement une question, des solutions plus simples sont trouvées, et nous pensons bien que la méthode des rochages successifs sous vide sera un procédé industriel de préparation des métaux dégazés.

C'est dans le domaine des métaux et alliages légers que ces questions se révèlent de la plus grande importance. Nous indiquons dans ce travail que le magnésium privé de gaz et refondu dans l'argon est particulièrement peu corrodable.

Notre travail se divise en cinq chapitres :

- I) Généralités sur la solubilité des gaz dans les métaux et historique.
- II) Dégazage des métaux dans l'état solide.
- III) Dégazage des métaux dans l'état liquide.
- IV) Dégazage par changements d'état et transformations chimiques.
- V) Quelques applications de ces études.

ANNEXE. — Le magnésium dégazé et sa corrodabilité.

CONCLUSIONS.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici notre profonde reconnaissance à M. Georges CHAUDRON, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée de Lille, qui nous a dirigé au cours de ce travail.

Nous remercions les Services Techniques de l'Aéronautique qui nous ont subventionné pour l'exécution de nos expériences et M. le Directeur Technique de l'Aéronautique qui a bien voulu accepter ce mémoire pour la publication au Buletin technique de l'Aéronautique .

Enfin, que M. P. CHEVENARD, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Chef du Service des Recherches Scientifiques à la Société de Commentry-Fourchambault, notre Directeur actuel, qui nous a donné toutes les facilités pour terminer la rédaction de ce mémoire, veuille bien trouver ici l'expression de notre dévouement et de notre vive gratitude.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS sur la SOLUBILITÉ des GAZ dans les MÉTAUX et HISTORIQUE

Nous indiquons ici sommairement les idées qui nous ont guidé dans le choix de nos expériences et leur interprétation.

Lorsqu'on parle de solubilité d'un gaz dans un métal, ce qui est du reste un terme probablement impropre dans nombre de cas, il importe de bien préciser d'abord l'état physique du métal.

Sur le tableau ci-dessous nous indiquons, pour les divers états du métal, ses différentes possibilités de liaison avec un gaz : elles vont de la simple occlusion à la combinaison chimique ordinaire.

TABLEAU N° 1
Systèmes gaz-métal

MÉTAL A L'ÉTAT SOLIDE	MÉTAL A L'ÉTAT LIQUIDE	VAPEUR MÉTALLIQUE
1° Gaz occlus <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> { <ul style="list-style-type: none"> a) Poches de retassure b) Micro-retassures c) Soufflures </div>	1° Gaz occlus (bulles dans le liquide)	
2° Gaz adsorbés <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> { <ul style="list-style-type: none"> a) Surface externe b) Surface interne (ou des micro-retassures) </div>		1° Gaz libres entraînés
3° Gaz combinés <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> { <ul style="list-style-type: none"> a) En solution solide b) Combinaison à l'état libre </div>	2° Gaz combinés <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> { <ul style="list-style-type: none"> a) Dissous dans l'état liquide b) Combinaisons non dissoutes </div>	2° Gaz combinés entraînés par la vapeur métallique
4° Gaz dissous physiquement <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> { <ul style="list-style-type: none"> a) État atomique b) État moléculaire </div>	3° Gaz dissous physiquement <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> { <ul style="list-style-type: none"> a) État atomique b) État moléculaire </div>	3° Gaz dissous physiquement dans la vapeur métallique

MÉTAL A L'ÉTAT SOLIDE

1^o *Gaz occlus.* — Ils ont plusieurs origines que nous rappelons ici :

- a) Gaz emprisonnés dans des poches de retassure. Celles-ci pourraient être réduites en modifiant judicieusement les conditions de la coulée et de la solidification du lingot.
- b) Gaz emprisonnés dans les microretassures, dont la quantité pourra varier comme précédemment suivant la marche du refroidissement.
- c) Gaz des soufflures provenant soit des changements de solubilité des gaz au cours de la solidification, soit encore de réactions entre les impuretés.

Ces occlusions de gaz sont une cause importante d'erreurs dans les mesures de solubilité et il faut chercher à les éviter. Pour cela, dans nos expériences, les échantillons seront coulés dans le vide, puis laminés en feuilles extrêmement minces.

Pratiquement, pour chasser les gaz occlus, on devra s'efforcer de les faire diffuser à l'intérieur le plus rapidement possible, donc d'opérer sur une feuille métallique très mince et de chauffer dans un vide très poussé à la plus haute température compatible avec l'appareil.

En effet, la vitesse de diffusion est donnée par la formule :

$$V = K \cdot a^T \cdot \frac{\sqrt{p}}{e}$$

T = température absolue.

p = pression.

e = épaisseur du métal à traverser.

Nous verrons plus loin que le laminage des métaux a pour effet de chasser une partie des gaz occlus; ce qui est une cause d'erreur dans le cas d'un dosage.

2^o *Gaz adsorbés.* — On considère qu'à la surface des métaux comme de tous les corps solides, qui ont été en contact avec un gaz, il existe une couche de gaz adsorbés. Généralement, on n'attribue de l'importance à ce phénomène que dans le cas où le métal se trouve à l'état très divisé, par exemple lorsqu'il est préparé à l'état pyrophorique. On a pu vérifier, dans un certain nombre de cas, mais dans des limites très étroites de précision, que cette adsorption pouvait être représentée par la formule de FREUNDLICH :

$$m = K \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad \text{ou} \quad \log m = \log K + \frac{1}{n} \log p.$$

m = masse gazeuse.

p = pression.

K = constante qui égale m pour p = 1.

$\frac{1}{n}$ = dépend du système gaz-métal considéré et de l'état physique du métal.

Dans le cas du fer pyrophorique avec l'hydrogène et le gaz carbonique, on a pu vérifier cette loi (1); mais ce mode de fixation de gaz est peut être prépondérant même quand il s'agit de métaux en lingots. On sait, en effet, que, par suite des microretassures, un métal est plus ou moins poreux, puisqu'il est possible, sous une très forte pression, d'y faire diffuser du mercure.

On peut penser que les lois de l'adsorption trouvées avec les corps poreux, comme le charbon de bois, par exemple, s'applique encore aux métaux; la quantité de gaz adsorbée décroît avec l'élévation de température et croît avec le poids moléculaire du gaz.

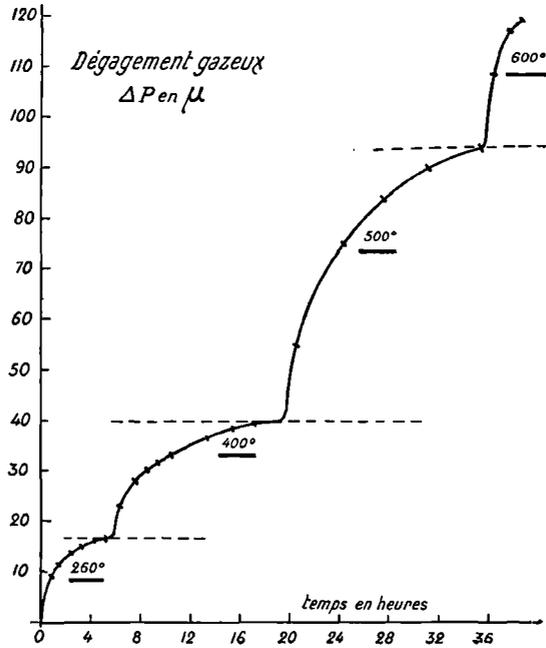


Fig. 1. — Courbes de dégazage de l'or (Tableau n° 9)

Le dégazage d'un métal en fonction du temps doit alors avoir l'allure indiquée par les courbes à 200° et à 400° du diagramme (*fig. 1*) où l'on voit que pour chaque température, on aboutit à une pression limite correspondant à la tension :

$$p = \sqrt[n]{\frac{m}{K}}$$

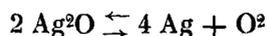
Dans ce cas, le dégazage doit se faire encore dans le vide le plus poussé et à la plus haute température possible.

3° Gaz combinés.

a) GAZ COMBINÉS A L'ÉTAT LIBRE DANS LE MÉTAL. — Dans un certain nombre de cas, la combinaison du gaz avec le métal est peu soluble et forme une phase distincte. Par exemple, l'oxyde de fer FeO dans le fer, ou l'oxyde de

cuire, Cu^2O , dans le cuivre. Dans ce cas, la tension du gaz est celle du composé pur, en l'espèce la tension de FeO est, par exemple, de 10^{-21} atm. à 1.000° .

b) GAZ COMBINÉS EN SOLUTION SOLIDE. — L'oxyde d'argent, Ag^2O est soluble dans l'argent et, si l'on applique la loi d'action de masse à l'équilibre :



on a, en appelant c la concentration de Ag^2O , c' celle de l'argent et p la pression d'oxygène on a, à une température donnée :

$$\frac{c^2}{c'p} = K$$

comme $c' = 1$, on tire :

1° Que $p = hc^2$.

C'est-à-dire que la pression d'oxygène est proportionnelle au carré de la concentration en Ag^2O . Cette formule nous indique la marche du dégazage au fur et à mesure que la concentration diminue; il en est de même de la pression de dissociation de la solution solide. Il faut donc, si l'on veut extraire de nouveau des gaz, élever la température ou diminuer la pression.

2° $c = K \sqrt{p}$.

Comme nous le verrons plus loin, cette loi a été trouvée expérimentalement et on a conclu que les gaz se trouvaient dissous dans les métaux à l'état atomique; mais, ces lois théoriques ont-elles été réellement vérifiées ? plusieurs auteurs ont étudié l'équilibre oxygène-argent ? On a bien mesuré l'absorption de l'oxygène par l'argent pour une température donnée et sous une pression donnée. mais on n'a jamais vérifié s'il y avait un véritable équilibre en trouvant les mêmes limites en sens inverse, c'est-à-dire en dissociant de l'oxyde dissous dans l'argent. Il y a là une erreur grave de méthode que nous retrouvons presque chez tous les auteurs ayant étudié le problème des gaz dans les métaux.

Combinaison des gaz avec les métaux. — Il sera probablement souvent très difficile de dire avec certitude si un gaz est à l'état combiné dans un métal. Il est vraisemblable de l'admettre lorsqu'on aura pu isoler les combinaisons, par exemple, dans le gaz de l'oxyde Ag^2O ou des nitrures d'aluminium et des hydrures de calcium. Mais pour d'autres systèmes métal-gaz, la combinaison paraît très hypothétique. La classification périodique peut servir à étayer quelques suppositions.

Possibilité d'études par les rayons X. — Quand la quantité de gaz fixée par le métal est suffisamment grande, la méthode des rayons X peut être appliquée et peut apporter une contribution intéressante au problème des gaz dans les métaux. En effet, si nous avons affaire à un gaz combiné, nous aurons une modification du spectre X du métal. Dans le cas d'une solution solide, ce sera un simple déplacement des raies correspondant aux variations des distances réticulaires. On sait que le palladium, ainsi qu'un grand nombre d'autres métaux

tels que le titane, le tantale, l'uranium, absorbent de grandes quantités d'hydrogène; d'autres, comme le chrome, absorbent de l'azote; et, à la saturation, on obtient un système à tension fixe qui, pour le palladium, correspond, d'après TROOST et HAUTEFEUILLE (1*) à la dissociation de Pd²H et, d'après HOITSEMA ou ROOSEBOOM (2), à la dissociation de la solution solide saturée de Pd²H dans le palladium. Cette dernière interprétation serait en bon accord avec les expériences de YAMADA (3); cet auteur trouve un spectre qui correspond à une expansion du réseau du palladium de 2,8 %.

4° *Gaz dissous physiquement.* — Suivant certains auteurs, les gaz pourraient se dissoudre dans les métaux sans l'intervention de phénomènes chimiques. Dans ce cas, la loi de HENRY :

$$m = Kp$$

pourrait s'appliquer comme pour la solubilité des gaz dans les liquides, mais la molécule gazeuse se dissocierait en deux atomes et la loi deviendrait, d'après SIEVERTS (4) :

$$m = K\sqrt{p}.$$

Cette hypothèse sur cet état des gaz dans les métaux serait appuyée par la loi de diffusion où intervient la \sqrt{p} et par le fait que les gaz à l'état atomique sont extrêmement solubles dans les métaux.

Les expériences d'absorption de gaz par SIEVERTS (4) qui tendent à démontrer cette loi sont malheureusement entachées de l'erreur grave déjà signalée plus haut à propos du système Ag-O². On n'a jamais établi la solubilité par excès ou par défaut de gaz. Il en résulte que toutes les mesures établies par SIEVERTS en un temps trop court ont été contestées par IWASÉ (5) qui a fait des expériences de plus longue durée.

TABLEAU N° 2

Comparaison entre quelques résultats obtenus par SIEVERTS et IWASÉ

AUTEURS	TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ : cm ³ par 100 grammes D'ÉCHANTILLON
<i>Système fer-hydrogène</i>		
SIEVERTS.....	409°	0,392
	899°	4,368
	930°	4,781
IWASÉ.....	410°	5,120
	900°	13,325
	931°	15,570

TABLEAU N° 2 (suite)

Comparaison entre quelques résultats obtenus par SIEVERTS et IWASÉ

AUTEURS	TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ : cm ³ par 100 grammes D'ÉCHANTILLONS
<i>Système fer-azote</i>		
SIEVERTS.....	981°	16,824
	1.033°	16,176
IWASÉ.....	980°	3,815
	1.030°	5,495
<i>Système cuivre-hydrogène</i>		
SIEVERTS.....	1.123°	6,809
	1 270°	9,52
IWASÉ.....	1.118°	12,740
	1.285°	15,590

MÉTAUX A L'ÉTAT LIQUIDE

Les mesures qui ont été faites par différents auteurs sur la solubilité des gaz dans les métaux s'accordent toutes pour montrer un *accroissement brutal* de cette propriété au passage de l'état solide à l'état liquide. Inversement, si l'on observe un métal au moment de sa solidification, on constate toujours un rochage plus ou moins violent, correspondant au départ des gaz dissous.

1° *Gaz occlus dans l'état liquide.* — D'après SIEVERTS, la loi de la racine carrée s'appliquerait encore à l'état liquide. Il suffirait donc, pour extraire les gaz dissous, de fondre le métal dans un vide très poussé. En fait, l'expérience n'a pas confirmé cette prévision. On peut supposer que la loi de SIEVERTS est inexacte ou bien que le dégagement des gaz à travers la masse est extrêmement difficile à cause de la grande viscosité du métal fondu. On cherchera à faciliter le départ des gaz par agitation, coulée en mince filet dans le vide, barbotage d'un gaz insoluble, ou élévation de la température du bain pour diminuer sa viscosité.

2° *Gaz combinés.* — La combinaison est soluble dans le métal. Soit, par exemple, Ag²O dans l'argent, on aura, comme nous l'avons déjà établi théoriquement pour l'état solide :

$$p = Kc^2$$

lorsque la quantité d'oxygène diminue, la pression de dissociation décroît comme le carré de la concentration, donc très vite. Il faudra donc élever la température

pour augmenter la pression de dissociation et opérer sous vide aussi poussé que possible pour se trouver largement au-dessous de p .

3^o *Gaz dissous physiquement*. — D'après SIEVERTS, les gaz seraient à l'état atomique et la loi d'HENRY deviendrait :

$$m = K \sqrt{p}.$$

Cette loi s'appliquerait pour l'hydrogène, l'azote et l'oxygène.

VAPEURS MÉTALLIQUES

On a souvent pensé qu'il suffisait de volatiliser les métaux dans le vide pour pouvoir en extraire les gaz dissous. Il est assez logique, au contraire, d'admettre que les vapeurs métalliques peuvent entraîner les gaz, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison. Il faut aussi tenir compte que le métal condensé va réadsorber les gaz libérés ou se recombiner avec eux. Nous verrons dans le chapitre IV, comment l'expérience confirme ces dernières hypothèses.

HISTORIQUE et QUELQUES APPLICATIONS de MÉTAUX PRIVÉS de GAZ

Nous diviserons ce paragraphe en deux parties : 1^o les travaux antérieurs sur la préparation des métaux exempts de gaz; 2^o quelques applications actuelles des métaux ainsi préparés.

1^o *Travaux antérieurs*. — Dans un travail sur la détermination du poids atomique de l'iode, GUICHARD (6) a utilisé du cuivre dégazé avec autant de soins que possible. Le cuivre, étiré en fils très fins, était chauffé dans le vide pendant un temps extrêmement long. Finalement, GUICHARD avait conclu à l'impossibilité de priver rigoureusement certains métaux des gaz qu'ils contiennent.

CHAUDRON et GARVIN (7) ont chauffé du fer fondu à haute température dans un vide très poussé; ils ont conclu, eux aussi, à l'impossibilité de priver rigoureusement le fer à l'état fondu d'un certain nombre de gaz.

Aux laboratoires de la General Electric Co, on a étudié le dégazage d'un certain nombre de métaux, en particulier du tungstène pour la fabrication des lampes, mais ces travaux n'ont pas été publiés entièrement SMITHELLS (7*).

Plus récemment, HUGUES (8) a étudié le dégazage du fer électrolytique dans l'état solide à différentes températures.

Des travaux analogues ont été faits sur le cuivre et le nickel électrolytiques par HESSENBRUCH (9) et sur les aciers par GUILLET et ROUX (10).

En résumé, aucun auteur n'indique les conditions les plus favorables à la préparation des métaux privés de gaz.

2° *Quelques applications de ces métaux.* — Pour les lampes à incandescence, les valves thermioniques, les lampes à trois électrodes, il est nécessaire d'employer des métaux dégazés : nickel, molybdène, tungstène.

Les fils soudés dans le verre doivent être exempts de gaz. sinon ils produisent dans les soudures des bulles gazeuses qui nuisent à la solidité.

ROHN (11), DEJEAN (12), puis HUGUES (8) ont signalé l'importance du gaz sur les propriétés magnétiques du fer. On obtient une augmentation notable de la perméabilité magnétique du fer par dégazage à l'état solide dans un vide très poussé.

Le titane, le zirconium, le thorium ne peuvent pas être travaillés s'ils renferment de faibles quantités d'oxygène ou d'azote; dégazés, ils sont aussi ductibles que le cuivre (15).

On a constaté que l'acier décapé par les acides devient fragile par absorption d'hydrogène; on observe en métallographie un véritable décollement des grains (13). Les propriétés normales se rétablissent par recuit ou vieillissement à l'air.

Par utilisation de la fusion dans le vide, on peut préparer en quantités industrielles le tantale très ductible (14). Peut-être arriverait-on au même résultat avec le glucinium qui se trouve dans la même colonne de la classification périodique.

Le cuivre gazé, contenant en particulier de l'hydrogène, par suite du supercharge est plein de soufflures qui diminuent sa conductibilité électrique.

La fabrication des métaux électrolytiques se développe de plus en plus. Leur utilisation n'est possible qu'après départ de l'hydrogène dissous.

Enfin, il paraît général qu'un acier fondu dans le vide est plus malléable que s'il était préparé dans les conditions ordinaires, par suite de l'élimination de l'oxyde de carbone et de l'azote. C'est ainsi qu'on aurait pu obtenir des aciers à très hautes teneurs en chrome et nickel doués de propriétés mécaniques remarquables ROHN (11).

Nous verrons dans l'annexe au chapitre V que les gaz peuvent avoir un rôle dans les phénomènes de corrosion, ce qui n'avait pas encore été signalé.

CHAPITRE II

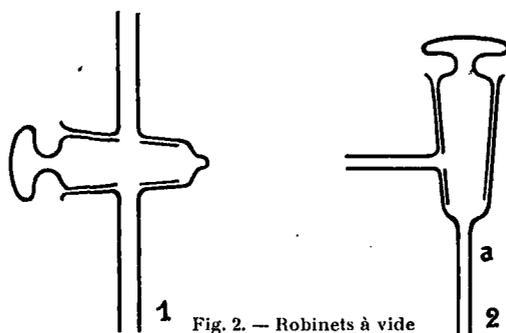
DÉGAZAGE des MÉTAUX dans l'ÉTAT SOLIDE

Généralités.

Notre travail a consisté à étudier dans un vide très poussé le départ des gaz de différents métaux à des températures fixes. Ces expériences avaient toujours une durée de plusieurs jours et même souvent de plusieurs semaines. On devait donc avoir un appareillage qui tienne rigoureusement un vide très poussé; il fallait mesurer les chutes de vide, pour suivre le dégazage avec une précision aussi grande que possible. Enfin, on devait pouvoir recueillir, puis analyser de très petits volumes gazeux.

Nous n'avons rien innové d'important au point de vue des appareils, mais nous n'avons pu mener à bonne fin nos expériences que grâce à la mise au point de certains détails expérimentaux sur lesquels nous insisterons.

Nous renverrons, pour l'emploi des appareils généraux, au très bon livre de M. DUNOYER sur la Technique du Vide.



Description de l'appareillage.

Nous pouvons faire fonctionner simultanément plusieurs appareils branchés sur une canalisation métallique où le vide était maintenu aux environs du 1/10 de millimètre au moyen d'une pompe à huile. Pour chaque appareil, le vide, très poussé, était ensuite obtenu grâce à une trompe à mercure en verre Pyrex.

Vanne à mercure. — Pour isoler, nous nous sommes servis généralement de robinets à vide à clef creuse, du modèle indiqué par la *figure 2* en utilisant

comme lubrifiant de la graisse au caoutchouc qui assure une étanchéité parfaite, mais qui a toutefois l'inconvénient de durcir assez rapidement et demande à être renouvelée souvent.

Pour éviter un incident de graissage au cours des expériences de longue durée, nous nous sommes servis, pour isoler les tubes-laboratoires, de vannes à mercure conformes au modèle de la figure 3.

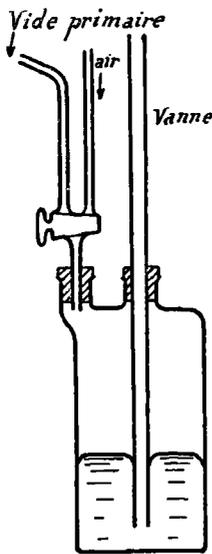


Fig. 3.
Vanne à mercure

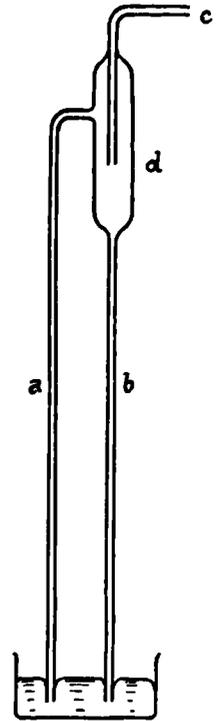
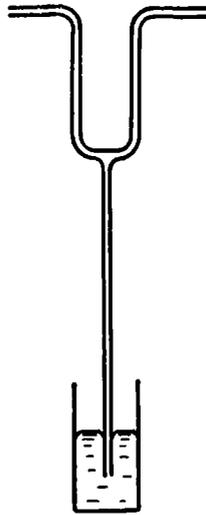


Fig. 4
Introduction des gaz

Mesure des faibles pressions. — Sur les canalisations secondaires, nous avons des tubes de PLUCKER. L'aspect de la décharge de la bobine de Ruhmkorff nous donnait commodément une idée approximative du vide obtenu. Mais la mesure du vide dans le tube-laboratoire se faisait au moyen d'une jauge de Mac-Léod qui nous permettait d'apprécier le 1/100 de millimètre de pression.

Bien entendu, le tube-laboratoire pouvait être mis en communication avec un tube à P^2O^5 , afin d'effectuer la mesure sur des gaz rigoureusement secs.

Appareil pour l'introduction des gaz. — Il est généralement assez difficile d'introduire des gaz dans un appareil où on a fait le vide. L'emploi d'un simple tube barométrique est à éviter par suite des entraînements de mercure qui résulteront nécessairement de l'augmentation de volume des bulles gazeuses au moment de leur arrivée à la surface libre du mercure. Nous avons résolu cette difficulté en employant un appareil représenté par le schéma de la figure 4; les gaz montent par le tube *a* et tout le mercure entraîné retombe par le tube *t*.

Liaisons entre les différentes parties de l'appareil. — Nous avons employé autant que possible la soudure verre sur verre qui offre le plus de garanties. Malheureusement, elle n'est pas toujours possible et l'on est obligé d'avoir

recours à des mastiquages qui ont toujours tendance à se fendiller et à ne pas adhérer parfaitement aux surfaces de verre si l'on ne prend pas certaines précautions. Nous indiquons sur la *figure 5*, le dispositif employé pour faire les joints au Golaz.

Chauffage et mesure des températures. — Les tubes-laboratoires étaient chauffés dans un four électrique à enroulement de fil R. N. C. de 1 mm. sur tube de silice. Le choix d'un fil de gros diamètre nous a permis de faire un enroulement très serré aux extrémités, ce qui assure l'uniformité de température sur une longueur suffisante.

Le courant de chauffage était réglé au moyen de lampes à filament de fer conformément au montage de la *figure 6*. Dans ces conditions, nous pouvions être certains de la température à moins de 3 degrés.

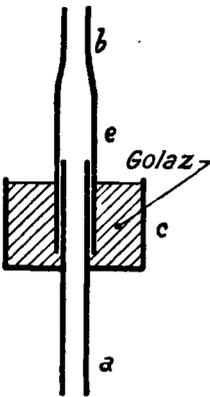


Fig. 5. — Joint étanche

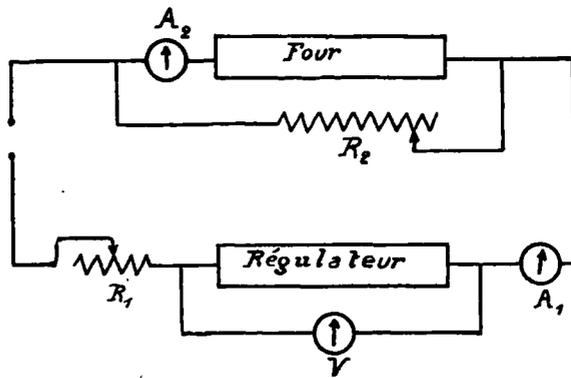


Fig. 6. — Régulateur de four à lampes

La mesure de la température était faite au moyen d'un couple Pt-Pt Rh ou d'un couple en R. N. C.

Description générale de l'appareil. — Sur la *figure 7*, nous voyons comment étaient disposés les différents appareils nécessaires à nos mesures.

En T, le tube de Pyrex ou de silice vitreuse où l'on chauffait le métal.

Il est en communication avec la jauge J et il peut être relié au tube à P^2O^5 par l'intermédiaire de la vanne V. Il peut aussi communiquer avec la pompe Tôpler A ou avec la chute de mercure F qui servent à l'extraction des gaz.

On remarquera sur la *figure 7*, le second tube-laboratoire T^2 qui sert pour des expériences qualitatives d'extraction de gaz. Il est directement relié à la chute de mercure F.

Contrôle de l'étanchéité du tube-laboratoire. — Nous utilisons des tubes-laboratoires en verre Pyrex ou en silice fondue, généralement munis de grands rodages. Ceux-ci étaient graissés à la graisse au caoutchouc et refroidis par un serpentin de plomb parcouru par un courant d'eau froide.

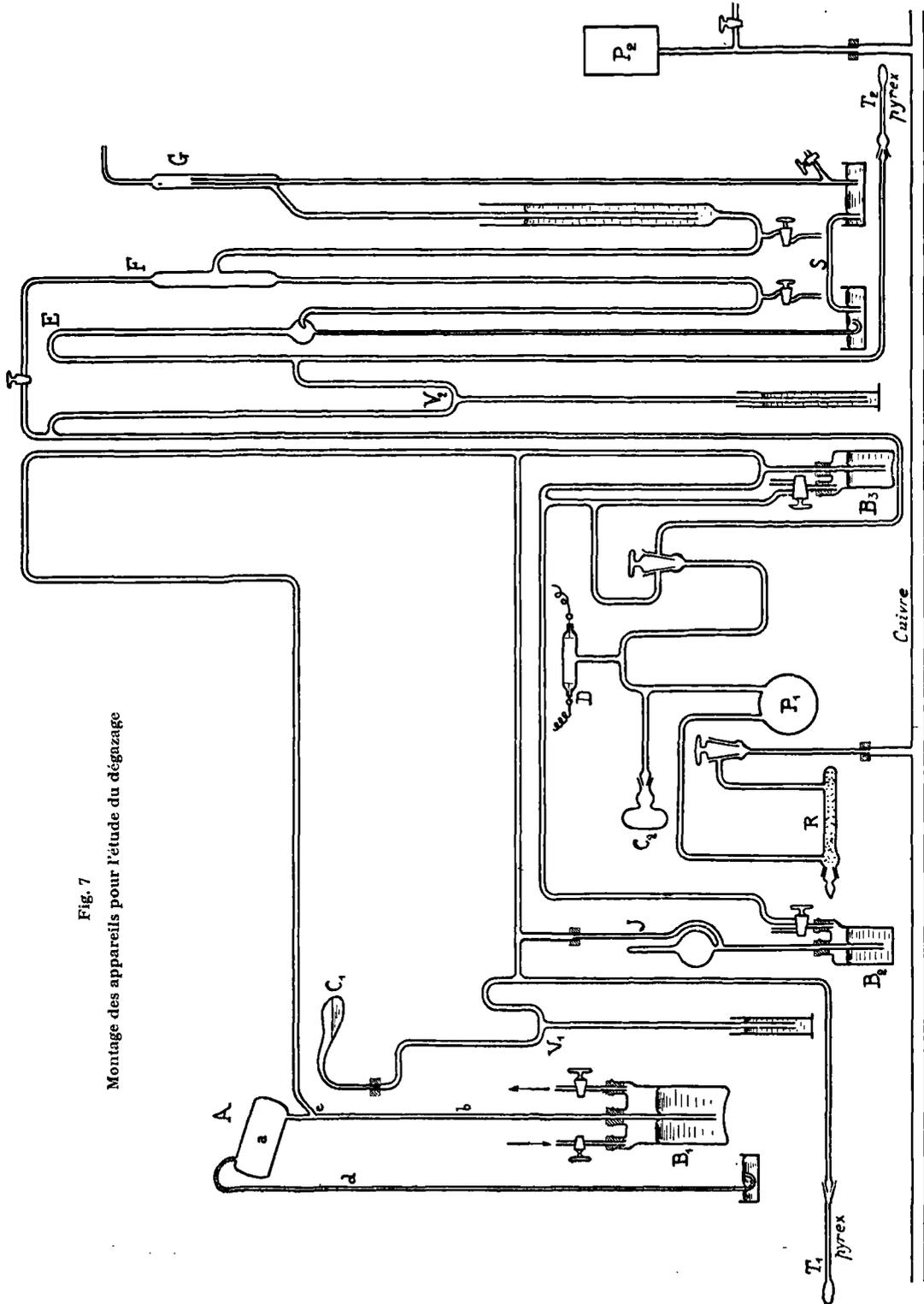


Fig. 7
Montage des appareils pour l'étude du dégazage

Le contrôle de l'étanchéité se faisait par une expérience analogue à celle qui est indiquée au tableau suivant :

Temps	0 h.	$p = 0,5 \mu$	température	16°
	4 h.	$p = 5,2 \gg$		21°
	9 h.	$p = 6 \gg$		»
	26 h.	$p = 6,4 \gg$		»
On ajoute P ² O ⁵	28 h.	$p = 2,3 \gg$		
	100 h.	$p = 5,2 \gg$		

On voit donc qu'avec la mise en relation avec le tube à P²O⁵, le vide devient meilleur par suite du dégagement de la vapeur d'eau adsorbée par les parois. Nous avons fait des expériences plus complètes sur tube Pyrex vierge de toute opération :

a) Le tube avait été mis en contact pendant 24 heures avec l'air à la température ordinaire, puis il a été porté à 200°. Après avoir fait le vide de l'ordre de 1 μ , on effectue les mesures et l'on constate un accroissement rapide de pression qui tend vers 12 μ au bout de 4 heures et reste sensiblement fixe pendant les 3 heures suivantes. Si l'on met la communication avec le tube à P²O⁵ la pression s'abaisse à 8 μ . Il y a donc eu dégagement de gaz adsorbé.

b) Nous avons fait deux expériences où nous avons comparé un tube abandonné à l'air comme précédemment et un tube laissé à l'air pendant le même temps (12 heures), mais à 200°. Dans ce dernier cas, nous avons constaté, après le vide de 1 μ , une augmentation de pression à peine sensible.

c) Nous avons répété le même genre d'essais, mais en laissant le tube dans du gaz carbonique sec à 0°. Après le vide, nous observons une augmentation de pression de 10 μ qui atteint 17 μ au bout de 7 heures. Le gaz carbonique se fixe donc en quantité relativement grande.

d) Les mêmes mesures avec l'hydrogène et l'azote n'indiquent aucune fixation sensible de ces gaz.

Il est impossible d'avoir une étanchéité convenable avec des tubes de silice opaque. Nous avons donc toujours utilisé la silice vitreuse jusque vers 900° ; au-dessus de cette température, la silice se transforme rapidement et il se produit des fuites.

Préparation mécanique des métaux à dégazer.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la vitesse de diffusion des gaz est donnée par la formule :

$$V = K \cdot a^r \cdot \sqrt{\frac{p}{e}}$$

On devra donc rechercher le départ des gaz, à une température aussi élevée que possible et il y aura aussi intérêt à diminuer l'épaisseur du métal à traverser. A cette fin, certains auteurs réduisent le métal en très petits fragments, voire même en poudre; ces procédés présentent plusieurs inconvé-

nients : sur des fragments irréguliers, de grosseur inconnue, on n'est pas certain de répéter une expérience dans les mêmes conditions; l'état et la grandeur des surfaces ne pouvant être définis. Par ailleurs, les phénomènes d'adsorption superficielle peuvent fausser les mesures.

Pour diminuer ces diverses causes d'erreur, nous avons toujours procédé, chaque fois que la chose était possible, sur des feuilles laminées d'une épaisseur constante et aussi faible que possible. La surface apparente du métal peut, dans ce cas, être mesurée; d'autre part, celle-ci est lisse et nette, ce qui diminue notablement l'adsorption superficielle. Il est évident qu'au cours du laminage, il faut avoir soin d'éviter soigneusement toute trace de graisse.

Dégazage partiel du nickel par laminage. — *A priori*, on peut penser que le laminage est susceptible de chasser les gaz occlus, partiellement du moins. Nous avons voulu vérifier cette hypothèse : l'expérience a porté sur du nickel électrolytique; le tableau (6) résume ces mesures :

TABLEAU N° 6
L'expérience a porté sur 24 grammes de métal.

TEMPS	TEMPÉRATURES	VOL. Ni BLOC	VOL. Ni LAMINÉ
	degrés	cm ³	cm ³
0	20	0	0
5 m.	300	1	1,2
15 m.	500	3,7	4,6
30 m.	500	7,1	11,6
45 m.	»	9,6	15,1
1 h.	»	11,2	15,7
2 h.	»	14,7	16,35
2 h. 30	»	15,8	16,5
5 h.	»	19,7	17,7
8 h. 30	»	21,8	19
9 h. 30	»	21,8	19

Ces expériences montrent nettement qu'il est plus avantageux de se servir du métal laminé et qu'il y a eu expulsion d'une quantité notable de gaz au cours du laminage. Au début, en effet, le départ de gaz est plus important avec le métal laminé par suite de la faible épaisseur à traverser. Ensuite, c'est, au contraire, le bloc contenant une plus grande quantité de gaz qui en abandonne davantage.

Dégazage de quelques métaux.

Nous avons étudié le départ des gaz de plusieurs métaux. Nous indiquerons ici les raisons qui ont guidé notre choix.

a) Il était intéressant d'étudier l'argent par suite de la solubilité de l'oxygène dans ce métal sous forme très probable de Ag^2O .

b) L'or peut être laminé en feuilles extrêmement minces. De plus, il peut être amalgamé, ce qui peut servir pour le contrôle du dégazage.

c) L'aluminium est un métal particulièrement commode pour des expériences à une température voisine du point de fusion, puisque cette température est relativement peu élevée.

d) Enfin, le nickel par suite de la grande vitesse de diffusion de l'hydrogène dans ce métal.

Dégazage de l'argent. — Nos expériences ont porté sur 5 gr. d'argent pur laminé en feuille de 1/10 de millimètre. Les mesures sont résumées dans le tableau :

TABLEAU N° 7

TEMPS	PRESSIONS LUES	D_p	VITESSE PAR HEURE	TEMPÉRATURES
	μ	μ	μ	degrés
0 m.	4,6	68	272	18
15 m.	72	49	196	300
30 m.	121,2	65	130	500
1 h.	186,4	32	32	500
2 h.	218,7	16	16	500
3 h.	234,9	45	13	500
6 h. 30	279	42	2,7	500
22 h.	321	1	0,3	500
25 h.	322			500
0 m.	322	4	8	500
30 m.	326	4	16	560
45 m.	330	39	52	580
1 h. 30	369	28	28	600
2 h. 30	397			600

Pour chaque température, on observe que la vitesse de dégazage, d'abord très grande pendant la première demi-heure, se ralentit peu à peu et, au bout de 6 heures de chauffage à 500°, elle correspond à une chute de pression de 13 μ à l'heure. Au bout de 25 heures, le dégagement paraît absolument négligeable, puisqu'il n'est plus que de 0 μ 3 à l'heure. Pourtant, il recommence si l'on élève de nouveau la température (voir tableau 7). Les gaz recueillis sont en majeure partie composés d'oxygène avec très peu de CO^2 . De même, si l'on abaisse la pression, le dégagement recommence, mais il fut toujours impossible

de constater la réversibilité du phénomène, c'est-à-dire l'absorption d'oxygène sous une pression plus forte que 330 μ à 500°.

Dégazage de l'or. — Les expériences ont porté sur 2 gr. d'or laminés en feuilles de 1/10 de millimètre. Les résultats sont groupés dans le tableau :

TABLEAU N° 8
Température 500°.

TEMPS	VARIATION DE p	Dp	VITESSE PAR HEURE
	μ	μ	μ
15 m.	0 à 51	51	200
6 h. 30	51 à 98	47	7
10 h.	114 à 130	16	1,6
13 h. 30	130 à 144	14	1
3 h.	5,6 à 8	2,4	0,8
1 h.	0	0	0

Les résultats indiqués dans le tableau n° 8 montrent donc qu'au bout de 30 heures à 500°, on n'observe plus de dégagement gazeux. Pourtant, si on effectue une amalgamation, on constate un départ très net de gaz pour lequel $Dp = 37 \mu$.

Or chargé uniquement d'hydrogène. — Dans les expériences précédentes, nous avons dégazé de l'or commercial contenant un mélange de gaz. Dans celles-ci, nous opérons sur de l'or dégazé aussi bien que possible provenant de l'opération précédente, puis mis en contact avec de l'hydrogène pendant 13 heures à 500°. Nos mesures montrent que l'or s'est chargé d'une quantité notable d'hydrogène; comme précédemment, le chauffage à température fixe (500°) n'a pu libérer la totalité de l'hydrogène (malgré sa grande diffusibilité dans l'or). L'amalgamation a donc permis d'en recueillir une quantité supplémentaire. Nous avons répété cette expérience afin de voir si l'hydrogène se fixait à froid. En effet, après dégazage à 500°, puis amalgamation, on observe une augmentation de pression de 60 μ . Donc, même à froid, l'hydrogène se fixe sur l'or.

Or et azote. — Des essais analogues faits avec l'azote n'ont pas permis de constater une fixation de ce gaz.

Or et anhydride carbonique. — Au contraire, l'anhydride carbonique dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à froid, s'est fixé énergiquement. On mesure une augmentation de pression de 110 μ , résultat comparable à celui obtenu avec l'hydrogène.

Influence de la température sur le dégazage de l'or. — Le tableau (9) résume ces mesures. Malgré la précision des mesures de pression, nous observons, au bout d'un certain nombre d'heures, une vitesse de dégazage sensiblement nulle à 260° et à 400°. A plus haute température, on ne constate plus d'arrêt.

TABLEAU n° 9

TEMPS	PRESSIONS LUES	Dp	VITESSE PAR HEURE	TEMPÉRATURES
	μ	μ	μ	degrés
0 m.	0			20
20 m.	2,3	2,3	6,9	260
30 m.	4,6	2,3	13,8	260
1 h.	9,3	4,7	9,4	260
1 h. 30	11,6	2,3	4,6	260
2 h. 30	14	2,4	2,4	260
3 h. 30	15,1	1,1	1,1	260
4 h. 30	16	0,9	0,9	260
5 h. 30	16,5	0,5	0,5	260
0 m.	16,5			260
1 h.	18,7	2,2	2,2	400
1 h. 10	21	2,3	13,8	400
1 h. 20	23,3	2,2	13,2	400
2 h.	28	4,7	7,2	400
3 h.	30,3	2,3	2,3	400
4 h.	31,8	1,5	1,5	400
5 h.	33	1,2	1,2	400
8 h.	36,5	3,5	1,1	400
10 h.	38,6	2,1	1	400
12 h.	39,6	1	0,5	400
14 h.	40	0,4	0,2	400
0 m.	0			400
1 h.	15	15	15	500
5 h.	35,5	20,5	5,1	500
8 h.	45	9,5	3,2	500
12 h.	50	5	1,2	500
16 h.	54	4	1	500
0 m.	0	0		500
1 h.	15	15	15	600
2 h.	23,5	8,5	8,5	600
3 h.	25,6	2,1	2,1	600

Dégazage de l'aluminium. — Nous avons répété ces expériences de dégazage à différentes températures avec l'aluminium. Mais nous avons prolongé nos mesures pendant des temps très longs et nous nous sommes efforcés de vérifier l'exactitude de nos résultats par l'analyse. En effet, on ne peut invoquer, dans ces expériences très délicates, une fuite des appareils, puisque nous avons fait, chaque fois que cela était nécessaire, des prélèvements gazeux au moyen de la pompe de Topler, et que nous avons toujours constaté la combustion dans

l'eudiomètre indiquant la présence d'hydrogène et d'oxyde de carbone. De plus, l'absence de résidu dans l'eudiomètre nous a permis de conclure qu'il n'y avait pas d'azote. Les tableaux 10, 11, 12 et 13 résument ces diverses mesures qui ont toujours porté sur 5 gr. de métal laminé au 1/10 de mm. et grossièrement dégazés au préalable, afin d'avoir des variations de pression assez faibles pour pouvoir être mesurées à la jauge.

TABLEAU N° 10
Température = 230°

TEMPS	PRESSIONS LUES		Dp	VITESSE PAR HEURE
	μ	μ		
15 m.	0	135	135	
6 h.	135	150	15	2,5
13 h. 30	150	166	16	1,2
9 h. 30	166	173	7	0,7
47 h.	173	200	27	0,6
16 h.	0	25	25	1,5
24 h.	25	25	0	0
18 h.	0	0	0	0

NOTA. — Au bout de 48 heures : vitesse = 0 μ 6 par heure ; Dp = 148 μ .

TABLEAU N° 11
Température = 380°

TEMPS	PRESSIONS LUES		Dp	VITESSE PAR HEURE
	μ	μ		
2 h. 15	0	98	98	44
2 h. 15	98	154	56	25
4 h.	154	186	32	8
68 h.	186	261	75	1,1
15 h.	0	23	23	1,5
48 h.	23	67	44	0,9
27 h.	67	84	17	0,6
70 h.	4	44	40	0,6
72 h.	0	44	44	0,6
13 h.	44	46,5	2,5	0,2
94 h.	0	29	29	0,3
15 h.	29	32,5	3,5	0,2

NOTA. — Au bout de 48 heures : vitesse = 1 μ 1 par heure ; Dp = 229 μ .

TABLEAU N° 12
Température = 530°

TEMPS	VALEURS DE p		Dp	VITESSE PAR HEURE
	μ	μ		
2 h.	0	30	30	15
3 h.	30	98	68	23
17 h.	98	222	118	6,9
25 h.	222	326	104	4,2
6 h. 30	326	354	28	4,3
92 h.	354	603	249	2,7
13 h.	0	44	44	3,4
10 h.	44	77	33	3,3
24 h.	77	180	103	2,2
73 h.	180	313	133	1,8
25 h.	313	331	18	0,7

NOTA. — Au bout de 48 heures : vitesse = 4 μ 3 ; Dp = 330 μ .

TABLEAU N° 13
Température = 600°

TEMPS	VALEURS DE p		Dp	VITESSE PAR HEURE
	μ	μ		
24 h.	4	90	86	3,5
24 h.	90	135	45	1,9

NOTA. — Au bout de 48 heures : vitesse = 4 μ 3 ; Dp = 135 μ .

Nous avons indiqué dans le tableau 14 les quantités de gaz en cm^3 pour 5 gr. de métal, auxquelles correspondent les résultats précédents.

TABLEAU N° 14

TEMPÉRATURES	DURÉE EN HEURES	VOLUME RECUEILLI	DÉGAGEMENT A LA FIN de l'expérience
degrés	heures	cm^3	cm^3
230	110	0,4	0
380	431	0,3	0,003 en 10 h.
530	290	1,7	0,01 en 10 h.
600	48	0,2	0,04 en 10 h.

Dégazage du nickel. — Ces expériences ont été faites avec du nickel électrolytique fondu dans le vide. Les résultats obtenus sont tout à fait analogues à ceux que nous avons indiqués précédemment; nous reviendrons sur ces expériences dans le prochain chapitre.

REMARQUE. — Nous avons eu l'occasion de vérifier plusieurs fois une observation faite par M. GUICHARD (6) : si on laisse reposer un métal, d'où l'on n'extrait sensiblement plus de gaz à une température donnée, on constate un nouveau dégagement, on peut expliquer ce phénomène en admettant une diffusion des gaz de la partie interne vers la partie externe presque complètement dégagée.

CONCLUSIONS. — Les mesures précédentes permettent de préciser la manière dont se produit le dégagement des gaz des métaux à l'état solide.

Le départ des gaz dans le vide se ralentit progressivement et pour chaque température, il semble presque s'arrêter pour une pression déterminée. Pourtant le métal contient encore des gaz; on le constate en diminuant la pression, en élevant la température par l'amalgamation, ou encore en le laissant reposer dans le vide à la température ordinaire.

L'anhydrique carbonique et l'hydrogène sont retenus énergiquement par l'or, même à la température ordinaire; il ne peut s'agir vraisemblablement dans ces cas que d'un phénomène d'adsorption. De plus, en ce qui concerne l'hydrogène et l'or, le phénomène de fixation n'est certainement pas simplement dû à l'adsorption superficielle, mais la surface interne du métal joue certainement un rôle important.

CHAPITRE III

DÉGAZAGE des MÉTAUX dans l'ÉTAT LIQUIDE

Technique employée.

Pour quelques métaux très fusibles, comme l'étain et le bismuth, nous avons suivi le dégazage du métal dans l'état liquide. Mais, en général, nous avons opéré de la façon suivante : le métal était fondu dans des conditions bien déterminées, de température et de pression, puis il était laminé en feuilles minces et étudié comme précédemment. De cette façon, on pouvait se rendre compte de la nature des gaz restants et établir une comparaison entre les différentes conditions du dégazage dans l'état liquide.

Pour la fusion des métaux dans le vide, nous utilisons le four à vide Chaudron-Garvin (fig. 8) dans lequel le corps chauffant est une spirale de graphite ou une résistance métallique. La fusion des métaux avait lieu dans des creusets en magnésie pure que nous fabriquions au laboratoire et qui permettaient des expériences jusqu'à 2.000°. La mesure des températures pouvait être faite soit avec un couple, soit par visée optique.

Impuretés gazeuses des fours à vide. — Les fours utilisés étaient d'une étanchéité parfaite. On pouvait mesurer au bout de plusieurs jours des vides supérieurs au 1/100 de millimètre. Cependant dès qu'on élève la température du corps chauffant, le vide est moins parfait par suite du dégazage de la spirale de graphite ou de la résistance de nichrome et aussi par le départ des gaz adsorbés par le creuset et les réfractaires qui forment le corps chauffant. Grâce au grand débit des pompes employées, on pouvait arriver à maintenir un vide très poussé. Si le chauffage est maintenu suffisamment longtemps, le vide était de l'ordre du 1/500 ou du 1/1.000 de millimètre. Il était important, toutefois, de connaître la nature des gaz dégagés dans le four et la manière de conduire le

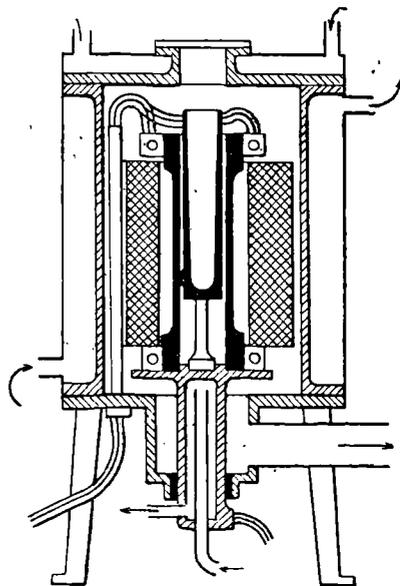


Fig. 8. — Four électrique dans le vide Chaudron-Garvin, modèle n° 2 (échelle 1/5)

chauffage pour obtenir le plus rapidement possible un très bon vide. Nous avons étudié deux cas : 1° celui où la résistance est faite d'un enroulement de nichrome; 2° celui où elle est formée d'une spirale de graphite.

Enroulement de nichrome. — Au début de l'expérience, on fait un vide du 1/1.000 de millimètre dans le four, puis on chauffe vers 800°; le four est mis en communication avec une chute de mercure; pendant les deux premières heures, on recueille 14 cm³ de gaz; pendant les deux heures suivantes, 4 cm³. La composition de ces gaz est la suivante : H² 50 %, CO² 30 %, CO 20 %. Si, ensuite, on fait le vide avec une pompe à vapeur de mercure, on arrive rapidement au 1/1.000 de millimètre, mais le dégagement gazeux, même au bout de 12 heures, continue à raison d'un centimètre cube par heure et la composition est alors : H² 60 %, CO 30 %, CO² 10 %. Les gaz du four s'enrichissent donc de plus en plus en hydrogène et oxyde de carbone qui proviennent du nichrome.

Spirale de graphite. — Pour atteindre les hautes températures, nous avons utilisé une spirale de graphite calorifugée par un cylindre de silice. Comme nous l'avons dit précédemment, le grand débit des pompes permettait toujours d'obtenir un vide satisfaisant à haute température. La nature des gaz de l'atmosphère dépend de plusieurs facteurs : température et nature des gaz adsorbés par la spirale.

1° Influence de la température. On peut se rendre compte d'après le tableau 15 que l'atmosphère s'enrichit en oxyde de carbone à mesure que la température s'élève.

TABLEAU N° 15

	COMPOSITION DES GAZ	
	1.100°	1.500°
Hydrocarbure.....	0	0
CO ²	0	0
CO.....	57 %	79 %
H ²	42 %	21 %

2° Influence des gaz adsorbés. — Si on laisse rentrer de l'air dans le four, la spirale étant au rouge, on observe que l'atmosphère du four est très riche en oxyde de carbone. En effet, après chauffage dans un vide très poussé à 1.550°, la composition des gaz est CO 95 %, H² 5 % et après une heure de chauffage à cette température, elle est encore : CO 89 %, H² 11 % et CO² 0 %. Si maintenant, on remplit le four d'hydrogène après chauffage dans le vide à 1.550°, la composition des gaz est devenue : H² 83 %, CO 17 % et CO² 0 %. Après une heure de chauffage à la même température, la composition des gaz est encore : CO 40 %, H² 60 %, CO² 0 %.

La spirale de graphite laisse donc dégager de l'hydrogène et de l'oxyde

de carbone. On peut modifier les proportions relatives de ces deux gaz dans l'atmosphère du four, la composition varie avec le temps.

On pourra pourtant opérer toutes les fusions sous un vide inférieur au 1/100 de millimètre en faisant fonctionner, pendant toute la durée de l'expérience, la trompe à vapeur de mercure. Un vide du 1/1.000 sera facile à obtenir si l'on a eu la précaution de commencer l'expérience à une température supérieure à celle que l'on veut réaliser en marche de régime, par exemple : si l'on voulait maintenir du nickel fondu à 1.700° pendant plusieurs heures, on commençait par chauffer à 1.900°, pendant 1/4 d'heure environ, puis on revenait à 1.700°; dans ces conditions, on réalisait un vide de l'ordre du 1/1.000 pendant le reste de l'expérience.

Fusion des métaux dans le vide.

Nous avons étudié divers métaux courants : fer, acier, cuivre, aluminium; puis des métaux électrolytiques : fer, nickel, cuivre; enfin, du fer nitruré, le départ de l'azote présentant un intérêt pour l'interprétation générale des expériences.

Les métaux étaient maintenus à l'état fondu sous diverses pressions très faibles à différentes températures.

Nos dispositifs expérimentaux permettant difficilement un brassage du métal fondu, nous avons pensé obtenir le même résultat en faisant, dans certaines expériences, la coulée en mince filet du métal dans le vide.

Nous avons toujours observé, au moment de la solidification du métal, un rochage. Cette remarque nous a fait penser qu'il pouvait être intéressant d'étudier le départ des gaz après des fusions et solidifications répétées; nous en reparlerons plus loin.

Fer électrolytique. — Un échantillon de fer électrolytique a été fondu dans un vide du 1/100 de millimètre; le bain liquide a été maintenu à la température de 1.600° pendant une heure.

L'examen micrographique suffit à démontrer que le métal n'a pas été dégazé. On observe de multiples soufflures sur la préparation. Le dégazage à 600° a donné les résultats suivants :

10 gr. de fer ont dégagé 2 cm³ 2 de composition $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \quad 1 \text{ cm}^3 \text{ 15} \\ \text{CO} \quad 1 \text{ cm}^3 \\ \text{CO}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 \text{ 05} \end{array} \right.$

Acier dur. — Mêmes conditions de fusion.

10 gr. chauffés à 500° donnent 0 cm³ 95 de composition $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 \text{ 55} \\ \text{CO} \quad 0 \text{ cm}^3 \text{ 35} \\ \text{CO}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 \text{ 05} \end{array} \right.$

Cuivre électrolytique. — Fusion pendant une heure à 1.400°.

10 gr. chauffés à 600° donnent 0 cm³ 7 $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 \text{ 25} \\ \text{CO} \quad 0 \text{ cm}^3 \text{ 4} \\ \text{CO}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 \text{ 05} \end{array} \right.$

Fer pur nitruré. — Du fer pur Armco avait été nitruré dans un courant de NH_3 à 700° pendant 60 heures. Ce fer nitruré a été fondu dans le vide à 1.600° ; il a été maintenu une heure à cette température sous un vide du $1/100$ de millimètre et l'on a constaté que 10 gr. à 600° ont laissé dégager $1 \text{ cm}^3 4$ dont la composition est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 7 \\ \text{CO} \quad 0 \text{ cm}^3 6 \\ \text{CO}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 1 \\ \text{N}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 0 \end{array} \right.$$

ainsi la fusion dans le vide a permis d'éliminer entièrement l'azote. Nous reviendrons sur ce résultat important, mais dès maintenant nous pouvons dire que l'on ne saurait attribuer après cette expérience à la viscosité des métaux dans l'état liquide la rétention des gaz sous vide.

Aluminium. — Dans cette expérience, nous avons voulu opérer une fusion dans un vide aussi poussé que possible. Avec l'aluminium, dont le point de fusion est relativement bas, nous avons pu utiliser, comme corps chauffant, l'enroulement de nichrome; celui-ci avait été dégazé préalablement par un long chauffage dans le vide, puis nous avons maintenu l'aluminium fondu pendant 2 heures à 800° . sous un vide du $1/500$ de millimètre et, ensuite, pendant 3 heures sous le $1/1.000$. Les expériences de dégazage ont néanmoins donné, pour 10 gr. chauffés à 600° , $2 \text{ cm}^3 1$ de gaz dont la composition était :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \quad 1 \text{ cm}^3 5 \\ \text{CO} \quad 0 \text{ cm}^3 6 \end{array} \right.$$

Influence de la pression. — Ces expériences ont été faites avec de l'aluminium extra pur qui donne au dégazage, pour 10 gr. chauffés à 500° , pendant 3 heures, $8 \text{ cm}^3 4$ de composition :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \quad 6 \text{ cm}^3 8 \\ \text{CO} \quad 1 \text{ cm}^3 4 \\ \text{CO}^2 \quad 0 \text{ cm}^3 2 \end{array} \right.$$

soit en % :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \quad 81 \text{ cm}^3 \\ \text{CO} \quad 16 \text{ cm}^3 \\ \text{CO}^2 \quad 2 \text{ cm}^3 5 \end{array} \right.$$

Il est légitime de penser que ces chiffres ne correspondent pas à la valeur de la solubilité de ces gaz dans l'aluminium liquide à la pression atmosphérique. Mais, par suite du dégazage incomplet à 500° et du rochage, ils n'indiquent qu'une limite très inférieure.

Nous avons réalisé la fusion de l'aluminium sous des pressions de l'ordre du cm. ou de fractions de mm. d'hydrogène

TABLEAU N° 16

CONDITIONS DE LA FUSION				POIDS de MÉTAL	CONDITIONS DU DÉGAZAGE		VOLUMES GAZEUX RECUEILLIS			
GAZ du four	TEMP.	PRES.	DURÉE		DURÉE	TEMP.	TOTAL	H	CO	CO ²
	degrés	cm	h.	gr.	h.	degrés	cm ³	cm ³	cm ³	cm ³
H ²		2,5	1	5	3	500	1,3	1,1	0,05	0,1
H ²	950	0,5	1	5	3	500	0,9	0,8	0,05	0,05
H ²	1.000	1/50 ^{mm}	1	5	3	500	0,85	0,75	0,05	0,05

La pression n'a pas une influence importante sur le résultat final. Il se produit de plus un rochage faisant partir une grande partie des gaz dissous dans l'état liquide.

Influence de la température. — Pour la même raison que précédemment, c'est-à-dire par suite du départ des gaz au moment de la solidification, ces expériences ne peuvent pas nous donner une idée quantitative de l'influence de la température; toutefois, comme le montre le tableau n° 17, les solubilités de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone croissent évidemment avec la température.

TABLEAU N° 17

1° Aluminium fondu à 700° pendant 1 heure. Pression : 2 cm ³ 5 de H. 10 grammes dégagent à 500°, en 3 heures 1 cm ³ 90.....	H ² = 1 cm ³ 6 CO = 0 cm ³ 1 CO ² = 0 cm ³ 2
2° Température de fusion = 1.350°. Pression : 2 cm 5. 10 grammes laminés dégagent en 3 heures 6 cm ³ 2.....	H ² = 5 cm ³ 4 CO = 0 cm ³ 4 CO ² = 0 cm ³ 2

Dans ces essais, nous n'avons pas pu dépasser 1.350° par suite de la volatilisation de l'aluminium au delà de cette température et aussi par suite de l'attaque du creuset en alundum. On ne peut employer dans ce cas des creusets de magnésie; cet oxyde, comme nous l'avons constaté à nos dépens, est extrêmement réductible par l'aluminium.

Il est à remarquer que l'on retire de l'aluminium fondu à 1.350° sous vide, puis solidifié (donc après rochage) des quantités d'hydrogène qui sont de l'ordre de celles mesurées par IWASÉ (5) comme indiquant la solubilité de l'hydrogène dans le métal fondu sous la pression atmosphérique. On constate, encore ici, que la loi de la \sqrt{p} n'est pas exacte.

Aluminium et azote. — L'aluminium forme avec l'azote un nitrure stable à la température ordinaire. Il était intéressant de voir si l'azote pouvait être éliminé par fusion dans un vide poussé de l'aluminium. Le tableau n° 18 résume une série d'expériences faites sur de l'aluminium saturé d'azote à différentes pressions, à la température de 1.050°. Le métal était en contact une heure avec l'azote dans les conditions indiquées; le lingot était refroidi; on constatait la formation d'une mince pellicule jaunâtre de nitrure et on observait, en outre, à la surface, de petits cratères indiquant un dégagement violent des gaz au moment de la solidification.

Au-dessous des pressions de l'ordre du cm., le dégazage en azote est presque parfait; il est total au 1/50 de millimètre.

TABLEAU N° 18

CONDITIONS DE LA FUSION				POIDS de MÉTAL	TEMP. du DÉGAZAGE	DURÉE du DÉGAZAGE	VOLUME D'AZOTE
GAZ	PRES.	TEMP.	DURÉE				
	cm.	degrés	h.	gr.	degrés	h.	cm ³
Azote	75	1.050	1	10	500	3	1,2
	50	—	—	—	—	—	1
	10	—	—	—	—	—	0,8
	5	—	—	—	—	—	0,4
	0,5	—	—	—	—	—	0,1(?)
	1/50 ^{mm}	—	—	—	—	—	1 bulle(?)

Fusion du nickel dans le vide.

Nous avons exécuté avec ce métal des expériences analogues; mais il pouvait être étudié dans un plus grand intervalle de température.

Influence de la température. — Nous avons fondu du nickel électrolytique dans un vide de l'ordre du 1/100 de millimètre, puis nous avons élevé la température jusqu'à 1.850° sous un vide supérieur au 1/50. Dans ces conditions, nous pensions dégazer complètement notre métal par suite de la grande fluidité du bain fondu. Or, l'examen micrographique nous a montré que ce métal était plein de bulles gazeuses et le dégazage nous a donné pour 5 gr. un volume gazeux de 1 cm³ 8. D'autres expériences, à 1.600°, dans un vide du 1/100 de millimètre, nous ont donné, pour 5 gr., 0 cm³ 8; et à 1.500°, pour 5 gr., 0 cm³ 6. Il semble donc bien que l'on n'ait pas intérêt à élever la température du bain liquide. La solubilité de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone augmenterait avec la température.

Coulée dans le vide. — Pour bien démontrer que la viscosité n'est pour rien dans la rétention des gaz par les métaux à l'état liquide, nous avons coulé

dans un vide très poussé du nickel par un orifice aussi étroit que possible. Cette opération peut se faire commodément en se servant de deux creusets superposés. le creuset supérieur étant percé et contenant le métal qui coulera lors de la fusion dans le creuset inférieur. Le métal ainsi traité contient les mêmes gaz que précédemment et dans la même proportion.

Fusions et solidifications successives. — Pratiquement, il est intéressant de voir si en répétant les fusions et solidifications, on arriverait à un dégazage important. Nous avons ainsi fondu du nickel électrolytique et nous avons porté la température du bain jusqu'à 1.650° sous une pression de l'ordre du 1/100 de millimètre, puis nous avons laissé le métal se refroidir jusqu'à 1.350°; nous avons répété cinq fois cette opération; le métal contient encore 0 cm³ 95 pour 10 gr. La composition de ces gaz est la suivante :

}	H ²	0 cm ³ 35
	CO	0 cm ³ 55
	CO ²	0 cm ³ 05

Refusion d'un échantillon de nickel dégazé à haute température. — Si nous prenons un nickel aussi bien dégazé que possible provenant de l'expérience précédente et le refondons dans un vide de 1/50 de millimètre à 1,600° (atmosphère du four : CO et H), le métal se recharge en gaz; les résultats obtenus sous ce rapport sont indiqués dans le tableau n° 19 à propos du nickel dégazé.

TABLEAU N° 19

N°	MÉTAL	CONDITIONS DE FUSION DANS LE VIDE			TEMPS de DÉGAZAGE ét. solide	POIDS	VOLUME GAZEUX RECUEILLI		
		TEMPS	TEMP.	PRESSION			TOTAL	H ²	CO
		h.	degrés	mm.	degrés	gr.	cm ³		
1	Nickel électro.	1/2	1.850	1/50	800	10	3,6		
2	—	1	1.600	—	800	—	1,5	0,6	0,8
3	—	1	1.550	—	800	—	1,2	0,4	0,7
4	—	coul. vide cinq soli- difications	1.600	—	500	—	0,9		
5	—		entre 1.650 et 1.350	—	500	—	0,95	0,35	0,55
6	Fer électro ...	1/2	1.600	—	600	—	2,2	1,15	1
7	Acier 1,6 C ...	1	1.600	—	500	—	0,95	0,55	0,35
8	Cuivre électro.	1	1.400	—	600	—	0,7	0,25	0,4
9	Aluminium ..	5	800	1/500	600	—	2,1	1,5	0,6
10	Fer nitruré ...	1	1.600	1/50	600	—	1,4	0,7	0,6
11	Nickel dégazé de l'opération n° 5, puis re- fondu	1	1.600	—	800	—	1,4	0,6	0,8

TABLEAU N° 20

Comparaison des volumes de gaz recueillis avec les valeurs de la solubilité de l'hydrogène d'après SIÉVERTS ** et IWASÉ * sous 760 mm., dans l'état solide et la température de fusion.

MÉTAL	CM ³ DE GAZ RECUEILLIS (1)	POUR 10 GR. DE SOLIDE	POUR 10 GR. DE LIQUIDE
Nickel.....	0,5 × 3	3,5**	8*
Fer.....	0,6 × 3	1 à 2**	5**
Aluminium.....	1,5 × 3	0* à 0,4*	0,4*
Cuivre.....	0,2 × 3	0,8*	1,3*

(1) L'hydrogène est recueilli après fusion dans le vide; cette quantité ne représente qu'une partie, par exemple le 1/3 ou le 1/5 de l'hydrogène réellement contenu.

CONCLUSIONS. — Dans le tableau n° 19, nous avons groupé les principaux résultats obtenus dans ce chapitre. Nous y indiquons les conditions de la fusion du métal et, ensuite, les quantités de gaz dégagés par le métal réduit en feuilles minces à certaines températures. Bien entendu, ces volumes de gaz extraits ne représentent pas la totalité des gaz contenus; ces mesures servent simplement à établir une comparaison entre les différents échantillons. Il est légitime, d'après ce que nous avons vu, de multiplier ces quantités de gaz par un coefficient variant entre 3 et 6 pour avoir le gaz contenu. Dans le tableau n° 20 nous comparons ces quantités de gaz aux solubilités trouvées par IWASÉ (5) et SIÉVERTS (4) sous la pression de 760 mm. On peut donc voir que la loi de la \sqrt{p} n'est pas vérifiée et qu'elle ne représente même pas grossièrement la variation de la solubilité en fonction de la pression. De plus, nous voyons dans le tableau 17 que la solubilité des gaz croît avec la température et que même sous des pressions extrêmement faibles, le Ni, par exemple, peut se charger de quantités notables d'hydrogène et de CO, aux températures voisines de 1.800°. Ces expériences montrent, en outre, qu'on ne peut invoquer la viscosité du bain fondu pour expliquer la difficulté du dégazage dans l'état liquide. On peut, au contraire, penser que les hydrures et carbonyles dissous dans le métal à l'état liquide ont une tension de dissociation relativement faible à haute température, autrement dit que la stabilité de ces corps croît avec la température. Nous reviendrons plus loin sur ces considérations, ainsi que sur ces conclusions (1).

(1) Par exemple, expériences de fusion et solidifications successives.

CHAPITRE IV

DÉGAZAGE par CHANGEMENT d'ÉTAT et TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Nous avons déjà vu que l'amalgamation de l'or avait lieu avec départ de gaz. L'amalgame peut ensuite être facilement décomposé par la chaleur avec récupération du mercure. Il était intéressant d'étudier ce procédé de dégazage qui, s'il ne peut permettre une opération industrielle, pouvait paraître un procédé d'analyse extrêmement élégant.

D'autre part, quelques métaux usuels peuvent être volatilisés à des températures relativement basses; cette propriété pouvait être utilisée pour le dégazage en faisant la distillation dans un très bon vide.

Amalgamation de l'or.

Dans ces expériences, nous avons utilisé du mercure purifié par voie chimique, puis distillé dans le vide. L'or en feuilles très minces avait été dégazé aussi bien que possible, puis chargé d'hydrogène par chauffage à 500° pendant 13 heures dans ce gaz.

Expériences préliminaires. — Nous avons tout d'abord constaté que l'amalgamation complète ne pouvait se faire qu'en chauffant notre tube vers 150°. Voici les résultats obtenus sur 2 gr. d'or. L'augmentation de pression pendant l'amalgamation est de 28 μ , puis on distille le mercure (bien entendu, toutes ces opérations se font dans le tube-laboratoire sans aucune ouverture ou fermeture des robinets. Si ensuite, on chauffe à différentes températures, on observe un dégagement gazeux montrant que l'amalgamation est loin d'avoir donné un dégazage important.

Expériences définitives. — Nous avons précisé les résultats précédents en faisant sur le même métal plusieurs amalgamations et distillations successives. Le tableau 20 résume ces mesures.

D'après ces résultats, on observe qu'au moment de l'amalgamation, le départ des gaz est relativement faible et que c'est au moment de la distillation que se produit le dégagement le plus important. Même après trois amalgamations et distillations, la quantité d'hydrogène restant dans l'or est encore très notable. Il ne semble pas que l'action du mercure sur l'or soit aussi complète qu'on l'indique en général; ne serait-ce pas seulement une adsorption qui provoque un décollement des cristaux? Et, ainsi, l'hydrogène adsorbé ne se

trouverait pas touché entièrement par l'amalgamation ⁽¹⁾. Nous pensons pousser plus loin l'étude de ces phénomènes en étudiant l'amalgame aux rayons X. L'amalgame d'or ne serait peut-être qu'une simple émulsion.

TABLEAU N° 21

OPÉRATIONS SUR L'OR	PRESSIONS LUES	AUGMENTATION DE PRESSION
	μ	μ
1 ^{re} amalgamation.	14	7
1 ^{re} distillation	37,4	23,4
2 ^e amalgamation.	39,7	2,3
2 ^e distillation	60,6	21
3 ^e amalgamation .	62,9	2,3
3 ^e distillation	69,8	6,9

Amalgamation du zinc.

On envoie sur le zinc, placé dans le tube-laboratoire, et chauffé vers 200°, du mercure qui, immédiatement, se volatilise, mais on s'arrange pour que ce mercure volatilisé se condense dans une partie haute du tube et retombe constamment sur le zinc.

Pendant cette opération, on n'observe aucun dégagement gazeux, puis, en chauffant vers 300°, on distille le mercure, après avoir placé horizontalement le tube-laboratoire. On observe alors, un dégagement gazeux; comme précédemment, le métal n'est pas encore entièrement dégazé : en le volatilisant, on recueille encore des gaz, ceux-ci sont composés d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Distillation du zinc dans le vide.

Notre expérience portait sur 20 gr. de zinc que nous avons distillé lentement à 500°. Dans ces conditions, nous avons recueilli 5 cm³ de gaz, dont la composition était la suivante : H² 80 %, CO 18 %, CO² 2 %.

Le métal s'était rassemblé un peu plus loin dans le tube-laboratoire; nous avons chauffé cette partie du tube de manière à distiller de nouveau; il s'est dégagé 1 cm³. Nous avons répété une troisième fois cette opération, et nous avons recueilli 0 cm³ 8; il est à noter que ces gaz proviennent bien du zinc : chaque portion recueillie explose dans l'eudiomètre.

Les volatilisations ne débarrassent pas le zinc de ses gaz; la présence d'hydrogène est indiscutable ainsi que celle de CO, mais celle de CO² est très faible dans le métal chauffé à 500°; il semble que ce gaz soit réduit par le métal à cette température.

(1) Il y a lieu de penser que la surface adsorbante n'est pas recouverte d'une façon uniforme par les produits adsorbés.

CHAPITRE V

APPLICATIONS de ces ÉTUDES à la PRÉPARATION des MÉTAUX DÉGAZÉS : le MAGNÉSIUM DÉGAZÉ et sa CORRODABILITÉ

D'après ce que nous avons dit aux chapitres II et III, on peut penser que la meilleure méthode pour obtenir un métal dégazé consistera à chauffer le métal laminé en feuilles minces à la plus haute température possible dans un vide très poussé, puis à refondre ce métal dans le vide à une température peu supérieure au point de fusion; cette dernière opération, qui n'a, du reste, d'autre but que de former un lingot, devra être menée très rapidement, car le métal aura toujours tendance à se charger de gaz dans l'état liquide.

Les expériences suivantes justifient cette façon d'opérer qui, *grosso modo*, permettra d'obtenir un métal qui contiendra environ dix fois moins de gaz que s'il était simplement fondu dans le vide.

Dans la pratique, il serait rarement possible de suivre une technique aussi compliquée; d'ailleurs, on ne demande généralement pas un dégazage aussi poussé; le rochage dans le vide que nous préconisons peut donner des résultats pratiques satisfaisants.

Préparation de nickel dégazé.

On est parti de 15 gr. de nickel laminé en feuilles de 0 mm. 5; dans un vide très poussé, on l'a chauffé pendant 10 heures à 1.350° (au-dessous du point de fusion), puis le métal a été très rapidement fondu, afin d'éviter une absorption.

Comme dans les expériences qui vont suivre, on en prendra 10 gr. qui seront essayés au dégazage à 800°. En 3 heures, on observe seulement un dégagement de 0 cm³ 2, alors que du nickel électrolytique simplement fondu dans le vide, dégage huit fois plus de gaz. Du nickel électrolytique fondu dans le vide, ayant roché trois fois, dégage encore 1 cm³ 3, c'est-à-dire cinq fois plus de gaz.

TABLEAU N° 22

MÉTAL UTILISÉ DANS CES ANALYSES	POIDS	TEMPÉR. de DÉGAZAGE.	V. TOTAL	V. H.	V. CO	V. CO ²
	gr.	degrés	cm ³			
1 Nickel électro brut	10	500	6,6	92 %	6 %	2 %
2 Nickel électro fondu dans le vide	10	800	1,5	0 cm ³ 6	0 cm ³ 8	
3 Nickel fondu après trois rochage dans le vide ..			1			
4 Nickel électro dégazé à 1.350° et fondu dans le vide rapidement	10	800	0,2		indosable	

Préparation de fer dégazé.

On a chauffé du fer électrolytique en fine limaille à 1.400° pendant 8 heures, on obtient un lingot dégazé qui donne huit fois moins de gaz que le fer électrolytique simplement fondu dans le vide.

TABLEAU N° 23

MÉTAL UTILISÉ	POIDS	TEMPÉR. de DÉGAZAGE	V. TOTAL	V. H.	V. CO	V. CO ²
	gr.	degrés	cm ³			
5 Fer électro brut (rapures)	10	500	3,8	50 %	31 %	13 %
6 Fer électro fondu dans le vide	10	600	2,15	1 cm ³ 15	1 cm ³	
7 Fer électro dégazé à 1.400° et fondu dans le vide rapidement	10	800	0,3		indosable	

Ces résultats confirment ce que nous avons déjà dit sur l'intérêt du traitement des métaux à l'état solide à la plus haute température possible (expériences 4 et 7). De plus, ces expériences ont permis de découvrir un procédé pratique de dégazage partiel par la méthode des rochages successifs dans le vide (expérience 3).

ANNEXE

Le MAGNÉSIUM DÉGAZÉ et sa CORRODABILITÉ

A notre connaissance, on n'a jamais encore parlé de l'influence des gaz sur la corrodabilité des métaux. Dans nos études sur le dégazage du magnésium, nous avons trouvé un exemple très net de cette action, et nous exposons ici nos résultats.

Nous avons à notre disposition deux sortes de magnésium :

1° Du métal fabriqué par le procédé au chlorure.

2° Du métal fabriqué par le procédé à l'oxyde.

La résistance à la corrosion de ces deux sortes de magnésium est très différente. Par exemple, dans l'eau de mer, au bout de 24 heures, le magnésium au chlorure est attaqué profondément en de nombreux points, alors que sur le magnésium à l'oxyde, on observe moins de points d'attaque et celle-ci est toujours moins grave.

Gaz contenus dans le magnésium à l'oxyde et le magnésium au chlorure.

On dégazait 5 gr. de magnésium réduit en limaille à la température de 500° pendant 3 heures (temps nécessaire pour arriver à un dégagement gazeux non appréciable).

Le tableau n° 24 indique les résultats obtenus :

TABLEAU N° 24

MÉTAL	VOLUME DÉGAZÉ	H %	CO %	N %	CO ² %
Magnésium à l'oxyde.....	9 cm ³	69	6,5	6,5	18
Magnésium au chlorure	10 cm ³ 5	63	7,9	18,5	10,5

On voit donc que le magnésium au chlorure, s'il ne contient pas une quantité de gaz bien supérieure, renferme une quantité notable d'azote, évidemment sous forme de niture.

Fusion dans le vide.

Cette opération est sans doute assez délicate, car le magnésium est déjà très volatil dans le vide vers 600°, c'est-à-dire 50° au-dessous du point de fusion. Il a donc été nécessaire de partir d'un bloc unique de magnésium, de le fondre assez rapidement et, dès la fusion atteinte, de le laisser refroidir aussi vite que possible. Dans ces conditions, malgré les pertes, on conserve un lingot suffisant pour les expériences.

Un dégagement gazeux s'était produit, mais le métal ainsi traité était extrêmement corrodable. Le dégazage paraissait donc avoir un effet très nuisible. Par examen micrographique, nous avons constaté que le métal avait tout à fait l'aspect d'une éponge. Dans ces conditions, il offre à l'attaque une surface considérable.

Pour réduire cet effet, nous avons pensé qu'il fallait opérer la solidification sous la pression atmosphérique, mais alors, il était nécessaire d'employer un gaz inerte et le seul convenable en ce cas était l'argon.

Fusion du magnésium en atmosphère d'Argon.

Le magnésium était chauffé dans un très bon vide à 400° pendant 30 minutes, on élimine ainsi une très grande quantité de gaz, puis on introduit de l'argon pur sous une pression de 10 cm. et on fond le métal. Le four était alors rempli d'argon jusqu'à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, le magnésium a perdu plus de 50 % de ses gaz, en particulier, il contient beaucoup moins d'azote. Grâce à la solidification sous pression, le lingot est sain.

Les essais de corrosion montrent une grande amélioration que nous n'avons du reste pas pu chiffrer, car aucune méthode d'essai n'a encore été établie. Il semble donc qu'il y ait grand intérêt à éliminer les nitrures; bien entendu, le dégazage fait partir aussi les chlorures qui, eux aussi, ont un effet défavorable. Quoiqu'il en soit, l'argon permet une refusion du magnésium et ce procédé doit être retenu pour l'obtention des lingots sains de ce métal.

Insolubilité de l'argon et de l'hélium dans le magnésium. — Avant d'opérer la fusion du magnésium dans l'argon, il était nécessaire de vérifier la solubilité de ce gaz dans le magnésium.

Dans ce but, nous avons fondu du magnésium dans une atmosphère d'argon. Puis, nous avons cherché à le déceler dans les gaz extraits de ce métal.

L'appareil utilisé pour cette analyse est celui de Lepape (*fig. 9*).

Le métal solide est placé dans le tube F. Les gaz dégagés sont rassemblés par la chute de mercure P dans la jauge J. Le volume gazeux total est ainsi déterminé. Les robinets A et C et la chute P permettent de faire circuler le gaz dans le circuit de purification contenant divers absorbants : CuO pour l'hydrogène, KOH pour le CO₂, P₂O₅ pour la vapeur d'eau, Ca dégazé à 600° pour absorber l'azote.

La pureté du gaz résiduel est contrôlée par analyse spectrale dans le tube de Plucker P. Son volume est ensuite déterminé à la jauge.

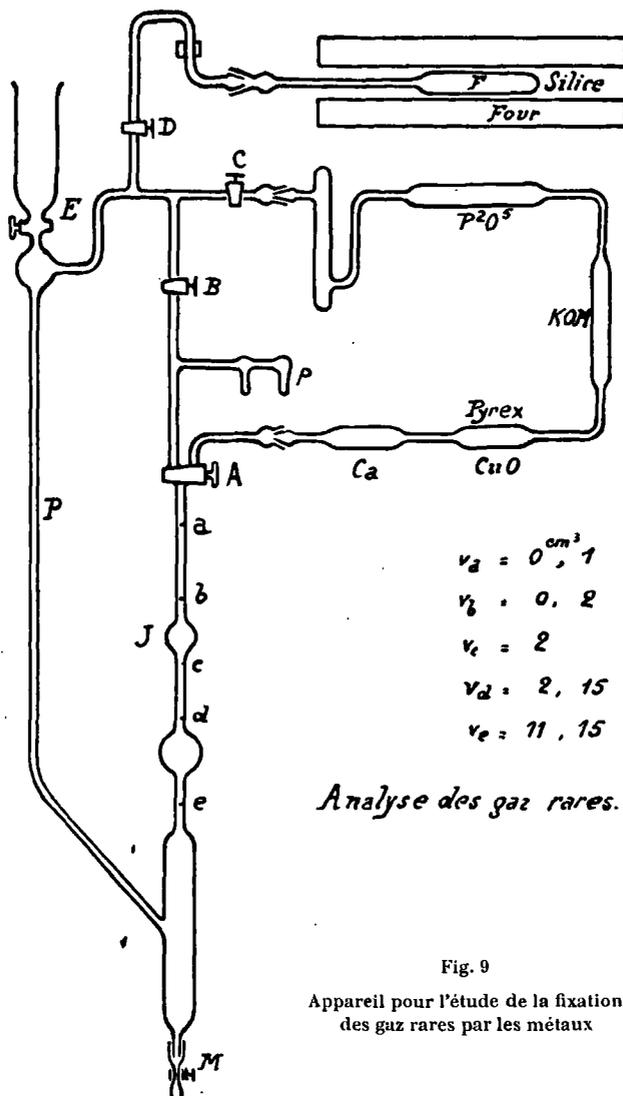


Fig. 9

Appareil pour l'étude de la fixation des gaz rares par les métaux

Nous avons pu ainsi constater l'insolubilité complète de l'argon et de l'hélium dans les métaux, même portés à une température bien supérieure à leur point de fusion (1).

(1) Pourtant il faut signaler que H. DAMIANOVITCH (16) a constaté l'action de l'hélium sur le platine, mais dans le tube à étincelles. On peut donc penser que ce gaz rare serait susceptible d'être activé. Toutefois, à l'état ordinaire, nous maintenons nos conclusions, il paraît bien être rigoureusement insoluble dans le sens le plus général du mot, c'est-à-dire qu'il ne fait l'objet ni d'une combinaison, ni d'une adsorption.

CONCLUSIONS

I. — Dégazage des métaux dans l'état solide.

Le départ des gaz dans le vide à une température donnée se fait d'abord rapidement, puis il se ralentit progressivement et semble s'arrêter sous une pression déterminée. Si l'on diminue la pression, si l'on élève la température, on observe un nouveau dégagement gazeux.

De même si l'on laisse reposer le métal à la température ordinaire dans le vide.

Plus on élève la température de dégazage, moins l'on semble atteindre cette pression limite par suite de l'augmentation de la vitesse de diffusion des gaz dans le métal. Ce qui montre qu'en opérant dans un vide suffisamment poussé, à haute température, on doit aboutir au métal dégazé, ce que nous avons vérifié pratiquement.

Système argent-oxygène. — L'oxygène se comporte comme un gaz adsorbé.

A 500°, l'argent ne fixerait pratiquement pas d'oxygène sous très faible pression.

Systèmes or-hydrogène, or-gaz carbonique et or-azote. — L'or fixe des quantités notables d'hydrogène et de gaz carbonique, même à la température ordinaire. Pour le gaz carbonique, il serait difficile d'admettre autre chose qu'une adsorption. L'or ne fixe pratiquement pas d'azote.

Système gaz-aluminium. — Les expériences avec l'aluminium vérifient particulièrement bien ce que nous avons dit plus haut sur le processus du dégazage dans l'état solide. La quantité d'hydrogène et d'oxyde de carbone fixée par l'aluminium solide décroît avec la température contrairement à l'opinion admise.

II. — Dégazage des métaux dans l'état liquide.

Une technique expérimentale a été mise au point pour la fusion des métaux dans le vide. On a fait une étude complète de la nature et de la composition des gaz émis par les corps chauffants du four employé : graphite et fil de nichrome.

Après fusion dans un vide poussé, les différents métaux étudiés contiennent encore des quantités notables d'hydrogène et d'oxyde de carbone qui sont du

reste de l'ordre des solubilités admises par différents auteurs sous la pression atmosphérique, ce qui démontre bien l'inexactitude de leurs mesures.

Après des fusions sous différentes pressions variant de 1 cm. au 1/100 de millimètre, on n'a pas constaté de variation importante de la quantité de gaz retenue. La loi de la racine carrée de la pression n'est donc pas applicable. Ces expériences montrent que la solubilité de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone croît avec la température; l'hydrure et le carbonyle sont donc stables à haute température.

L'azote contenu dans l'aluminium est pratiquement éliminé par une fusion sous un vide de quelques millimètres.

Le fer nitruré fondu dans le vide perd aussi complètement son azote.

III. — Dégazage par amalgamation et distillation.

Au moment de l'amalgamation de l'or et du zinc, le départ des gaz est relativement faible, c'est au moment de la distillation du mercure qu'il devient important. Ce dégagement est partiel après trois opérations successives, il est encore appréciable.

La distillation du zinc ne permet pas un dégazage complet; une partie des gaz est réabsorbée par le métal condensé.

IV. — Fusion du magnésium et du nickel dans les gaz rares.

Nous avons montré que le magnésium et le nickel dans l'état liquide et dans l'état solide n'absorbaient ni l'argon, ni l'hélium.

Conséquences pratiques.

On peut obtenir un métal pratiquement dégazé convenant pour de nombreux usages industriels en le faisant rocher sous vide, puis en le refondant à la pression ordinaire. On peut encore améliorer ce résultat, en répétant les rochages.

La fusion sous un vide très poussé à haute température est inutile, souvent nuisible.

L'observation du rochage sous vide d'un métal peut être un procédé pour signaler les métaux gazés, en particulier, l'aluminium et le magnésium.

La préparation d'un métal privé de gaz peut se faire par dégazage prolongé du métal pulvérisé ou laminé en feuilles minces à haute température.

La corrodabilité du magnésium est diminuée par dégazage dans le vide, à condition qu'il soit refondu sous une pression d'argon de quelques centimètres.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. NIKIHIN..... Zanorg, chem., t. 154, 1926, p. 130.
- (1*) TROOST et HAUTEFEUILLE..... C. R. 76, 562 (1873).
78, 686, 807, 968 (1874).
Ann. Ch. 5, 2 (1874), 273.
- (2) HOITSEMA..... Arch. Neerl. (1), 30, 44 (1897).
Z. ph. Chem., 17, 1 (1895).
- (3) YAMADA Phil. Mag. 1923, 45, 241.
- (4) SIEVERTS..... Z. ph. Chem., 60 (1907), 29.
77 (1911), 591.
88 (1914), 88 et 451.
Z. an. Chem. 64 (1909), 29.
92.
Z. an. und alg. Chem. 92 (1915), 329.
Z. Elk. Chem. 16 (1910), 707.
Stahl und Eisen 29 (1909), 1.248.
43 (1910), 893.
Z. an. u. alg. Chem. 131 (1923), 65.
146 (1925), 149.
150 (1926), 261.
172 (1928), 1.
- (5) IWASÉ..... Science Rep. Tôhoku Imp. Univ. SI, Vol. XV, n° 4.
- (6) GUICHARD Ann. Ch. 9, 6, 293 (1916).
- (7) CHAUDRON et GARVIN 5^e Congrès de Chimie industrielle (4-11 oct. 1925).
- (7*) SMITHELLS..... *Impurities in metals* p. 95. 1930. Chapman éditeur.
- (8) HUGHES..... Rev. Met. 1925, 22, 764.
- (9) HESSENBRUCH..... Thèse.
- (10) GUILLET et ROUX..... C. R. 183 (1926), 717.
- (11) ROHN..... Zeit. Metalk. 1, 12 (1929).
- (12) DEJEAN.....
- (13) PFOIL..... Proc. Roy. Soc. 1926, 112, 182.
- (14) BALKE Chem. and. Met. Eng. 1922, 27, 1.271.
- (15) VAN ARBEL et DE BOER..... Z. an. Chem. 1925, 148, 345.
- (16) DAMIANOVICH Rapports et discussions, Reun. Int. Chim. Phys.,
8, 12 oct. 1928, p. 16.
- (17) G. CHAUDRON et A. VILLACHON.. C. R., 12 août 1929.
-

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES PHÉNOMÈNES THERMIONIQUES

Vu et approuvé :

6 MARS 1932

Lille, le ~~25 février~~ 1932

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

A. MAIGE

Vu et permis d'imprimer :

6 MARS 1932

Lille, le ~~25 février~~ 1932

Le Recteur de l'Académie de Lille,

CHATELET