



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLÉ

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**LÉON MOREAU**

Ingénieur Chimiste I. C., L.

Préparateur à l'Institut de chimie appliquée de Lille



## 1<sup>re</sup> THÈSE

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE DÉGAZAGE DES MÉTAUX  
ET QUELQUES-UNES DE SES APPLICATIONS

## 2<sup>e</sup> THÈSE

Propositions données par la Faculté



*Soutenuës le 19 Février 1938 devant la Commission d'Examen*



JURY	}	MM. G. CHAUDRON,	}	<i>Président</i>
		E. ROUELLE		<i>Examinateurs</i>
		H. LEFEBVRE		
		A. PORTEVIN		



N° D'ORDRE

9

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**LÉON MOREAU**

Ingénieur Chimiste I. C. L.

Préparateur à l'Institut de chimie appliquée de Lille

---

## 1<sup>re</sup> THÈSE

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE DÉGAZAGE DES MÉTAUX  
ET QUELQUES-UNES DE SES APPLICATIONS

## 2<sup>e</sup> THÈSE

Propositions données par la Faculté

---

*Soutenues le 19 Février 1938 devant la Commission d'Examen*

---

JURY { MM. G. CHAUDRON, *Président*  
E. ROUELLE  
H. LEFÈVRE } *Examinateurs*  
A. PORTEVIN }

## PERSONNEL

<i>Doyen</i> .....	M. MAIGE.....	Professeur de Botanique générale et appliquée.
<i>Assesseur</i> .....	M. PRUVOST.....	Professeur de Géologie et Minéralogie.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	MM. HALLEZ. CHATELET. BARROIS. BRUHAT. FOSSE. PASCAL. PAUTHENIER. BÉGRIN. CHAZY. PARISELLE. FLEURY. SWYNGEDAUX. MALAQUIN. JOUNIAUX.	
<i>Maître de Conférences honoraire</i> .....	M. QUINET.	
<i>Professeurs</i> .....	MM. GAMBIER..... BERTRAND .....	Calcul différentiel et intégral. Paléobotanique.
	LERICHE .....	Géologie générale et Géographie physique.
	DEHORNE .....	Zoologie générale et appliquée.
	CHAUDRON .....	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
	KAMPÉ DE FÉRIET.	Mécanique des Fluides.
	CHAPELON .....	Analyse supérieure et Calcul des Probabilités.
	GALLISSOT .....	Mathématiques appliquées et Astronomie.
	CAU .....	Physique générale.
	LAMBREY .....	Radiotélégraphie.
	MAZET .....	Mécanique rationnelle et Mécanique expérimentale.
	DOLLÉ .....	Hydrogéologie.
	DUPARQUE .....	Pétrographie des Roches combustibles.
	ROUELLE .....	Physique et Electricité industrielles.
	LEFEBVRE .....	Chimie appliquée et Chimie de la houille.
<i>Professeur sans chaire</i> .....	HOCQUETTE .....	Biologie végétale et agricole.
	M. FRANÇOIS .....	Chimie générale.
<i>Maîtres de Conférences</i> ...	MM. DECARRIÈRE .....	Chimie générale.
	MARTINOT-LAGARDE .....	Mécanique des Fluides.
	ESCLANGON .....	Physique.
	HEIM DE BALSAC...	Zoologie.
	HOCHARD .....	Physique.
<i>Chargés de Cours</i> .....	MM. DUTERTRE .....	Géologie générale et Géographie physique.
	WIEMANN .....	Chimie générale.
<i>Chef du Secrétariat</i> : M <sup>llo</sup> BLANCARD DE LÉRY.		
<i>Secrétaire honoraire</i> : M. LEBRUN.		

**A MES PARENTS**

**A MA FEMME**



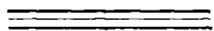
**A MONSIEUR GEORGES CHAUDRON**

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille  
Directeur de l'Institut de Chimie Appliquée

*Hommage respectueux et profondément reconnaissant*



UNE NOUVELLE MÉTHODE DE DÉGAZAGE  
DES MÉTAUX  
ET QUELQUES-UNES DE SES APPLICATIONS





## INTRODUCTION

---

*La connaissance des propriétés exactes des métaux purs est certainement l'un des grands problèmes à l'ordre du jour en métallurgie. Cela revient dans beaucoup de cas à connaître l'influence des impuretés sur les propriétés des métaux. Les impuretés gazeuses ont un rôle jusqu'ici très peu connu, et la raison principale de notre ignorance dans ce domaine provient surtout de l'absence d'une méthode générale de dosage des gaz et d'une technique permettant le dégazage complet des métaux étudiés.*

*L'impureté gazeuse que nous envisageons est essentiellement composée par les hydrures, carbonyles et nitrures, qui ont une tension de dissociation très élevée et que l'on devrait pouvoir extraire des métaux par simple chauffage dans un vide poussé. Les auteurs qui nous ont précédé dans l'étude du problème des gaz, et en particulier M. Villachon, ont nettement mis en évidence l'impossibilité d'effectuer cette extraction d'une façon complète aux températures moyennes. Il s'agissait de métaux à point de fusion relativement bas, comme l'aluminium (650°), ou moyen, comme le fer (1550°). L'extraction des gaz en chauffant le métal fondu dans le vide donne généralement des résultats encore moins bons, les composés gazeux étant beaucoup plus stables à mesure que l'on élève la température.*

*Il fallait donc essayer d'améliorer le procédé d'extraction par chauffage dans le vide, le métal étant encore à l'état solide ; on pouvait admettre, avec les auteurs précédents, que la lenteur du départ des gaz est conditionnée par la vitesse très petite de diffusion de ceux-ci à l'intérieur du métal, et que le dégazage s'arrête dès que la couche superficielle se trouve appauvrie en gaz. En réalité, comme nous aurons l'occasion de le montrer dans ce travail, on ne connaît aucune mesure réelle de la vitesse de diffusion des gaz dans les métaux ; les excellents travaux qui ont été faits sur cette question n'indiquent qu'une vitesse globale, groupant l'absorption des gaz, la diffusion et la désorption. Comme nous l'avons constaté et comme l'avait du reste montré M. Guichard, la diffusion des gaz est appréciable dès la température ordinaire, il y a donc lieu de penser qu'elle peut être, contrai-*

rement à l'opinion courante, extrêmement rapide dès que l'on élève la température. Si donc la vitesse de départ des gaz d'une feuille métallique est si faible, c'est probablement parce qu'il y a une autre cause, et nous avons admis comme hypothèse de travail, que c'est la lenteur du passage de la couche superficielle qui règle le phénomène.

M. G. Chaudron, qui nous a dirigé dans ce travail, nous a suggéré d'étudier une méthode permettant de perturber le potentiel superficiel du métal. On sait que le bombardement par électrons est employé dans la fabrication des lampes de T. S. F. Ce bombardement porte les électrodes en métaux réfractaires à une très haute température, et il se produit un excellent dégazage du métal. En réalité il s'agit là d'un procédé de chauffage commode à une très haute température. Cette technique est inapplicable aux métaux usuels, ils seraient très rapidement volatilisés dans le vide, et les gaz se trouveraient, comme beaucoup d'auteurs l'ont constaté, de nouveau absorbés par le métal activé déposé sur les parois du tube laboratoire. Si au contraire le bombardement des surfaces s'effectue avec des ions, l'échantillon métallique formant la cathode dans un tube à décharge, le métal reste sensiblement à la température ordinaire. Nous avons alors constaté que l'extraction des gaz s'effectue assez rapidement et d'une façon suffisamment complète pour permettre de fonder sur ce procédé un moyen général de doser les gaz dans les métaux et une technique de dégazage de petits échantillons métalliques qui présente un grand intérêt théorique. Il est en effet possible d'extraire les gaz à la température ordinaire, et dans ces conditions le réseau métallique conserve ses caractéristiques ; on peut donc étudier séparément l'influence, sur les propriétés du métal, des gaz et de la perturbation de structure due à ceux-ci. Quantité de problèmes métallurgiques peuvent donc être ainsi résolus. Nous en avons abordé quelques-uns dont nous poursuivons l'étude.

Il semble bien que nous avons commencé à travailler dans un domaine très vaste, aussi avons-nous été aidé dans cette tâche par plusieurs de nos collègues de laboratoire, et en particulier par MM. André Michel, Jacques Bénard et Paul Lacombe qui ont bien voulu collaborer avec nous.

M. Albert Portevin, professeur à l'École Centrale, s'est beaucoup intéressé à nos recherches, il nous a donné à plusieurs reprises d'utiles conseils ; aussi tenons-nous à le remercier d'avoir bien voulu signer avec nous quelques notes préliminaires de ce travail.

Nous avons beaucoup insisté sur le problème des gaz de l'aluminium qui présente un grand intérêt pratique ; nous tenons à remercier ici M. François Gall, directeur à la Société d'Electrochimie, qui a bien voulu nous proposer cette étude technique.

Qu'il nous soit enfin permis d'exprimer notre profonde reconnaissance à M. Georges Chaudron, professeur à la Faculté des Sciences, directeur de l'Institut de Chimie Appliquée de Lille, qui a su si heureusement orienter nos recherches vers des problèmes scientifiques et techniques importants, et qui, par ses conseils et ses encouragements de chaque instant, a grandement facilité notre tâche.

*Nous avons divisé notre étude en trois chapitres :*

- 1° *Les méthodes de dosage des gaz dans les métaux ;*
- 2° *Application de la nouvelle méthode de dégazage à l'aluminium ;*
- 3° *Application de la nouvelle méthode de dégazage à quelques problèmes relatifs à l'influence des gaz sur les propriétés physiques des métaux.*

*Nous donnons ci-dessous les références de nos publications antérieures à ce travail ; elles constituent des prises de date des résultats énoncés dans cette thèse :*

Sur une nouvelle méthode d'extraction des gaz dans les métaux : *C. R.* 201, 212, 1935. (En collaboration avec MM. G. Chaudron et A. Portevin).

Sur un four dans le vide permettant l'étude des gaz dégagés par les métaux fondus : *Bull. Soc. Chim. France* (5), 2, 1278, 1935. (En collaboration avec MM. G. Chaudron et A. Portevin).

Sur une nouvelle méthode d'extraction des gaz dans les métaux : *Bull. Soc. Chim. France* (5), 2, 2075, 1935. (En collaboration avec MM. G. Chaudron et A. Portevin).

L'essai à la cloche des gaz de l'aluminium : *Bull. Assoc. Tech. Fonderie* 10, 446, 1936.

Nouvelle méthode pour extraire les gaz dans les métaux et contribution à l'étude des gaz retenus par l'aluminium : *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. Anniversary Vol.* Ser. I. prof. Kôtarô Honda, Sendai, Japon, 1936. (En collaboration avec MM. G. Chaudron et A. Portevin).

Contribution à l'étude du problème des gaz dans les métaux : *C. R.* 204, 1252, 1937. (En collaboration avec MM. G. Chaudron et A. Portevin).

L'élimination de l'impureté gazeuse dans les métaux : conf. groupe de métallurgie de la Soc. Chim. Ind., 12 mai 1937, et M. G. Chaudron : Conférence d'échange de l'Association technique de Fonderie. Congrès de Derby, 8 juin 1937. *Fondry Trade Journal*, juin 1937, page 509.

La diffusion à froid des gaz à travers les métaux : *Bull. Soc. Chim. France* (5), 4, 1365, 1937. (En collaboration avec M. G. Chaudron).

Les gaz de l'aluminium : *Comm. XVII<sup>e</sup> Congrès Chim. Ind. Paris*, sept. 1937. (En collaboration avec M. G. Chaudron).

---



## CHAPITRE PREMIER

---

# LES METHODES DE DOSAGE DE GAZ DANS LES METAUX

---

Jusqu'à présent, les différentes méthodes d'extraction des gaz (que l'on mesurait et identifiait ensuite) se divisaient en deux groupes (\*) :

- 1° Extraction dans le vide ;
- 2° Extraction par attaque chimique.

Les méthodes du premier groupe sont, comme nous l'avons déjà dit, très incomplètes et extrêmement longues. Villachon (1), en particulier, a essayé cette méthode sur l'aluminium ; il a poursuivi, pendant des semaines et des mois, ses expériences d'extraction ; il semble que l'on puisse indéfiniment retirer des gaz. Villachon a obtenu les mêmes résultats avec différents métaux : l'or, le nickel, le fer, etc... Les expériences par la nouvelle méthode dans le tube à décharge électrique permettent bien d'expliquer ces résultats, la plupart des métaux renferment de grandes quantités de gaz, ce qui est en complet désaccord avec les conclusions de L. Bircumshaw (2).

Les méthodes du second groupe sont particulièrement intéressantes, malheureusement nous ne connaissons que très peu de cas où l'on puisse les appliquer. Marcel Guichard (3), dans des expériences très précises sur le poids atomique de l'iode, avait besoin de connaître les gaz renfermés

---

(\*) G. Chaudron : Le problème des gaz dans les métaux (Conf. XV<sup>e</sup> Congrès Chim. Ind., Bruxelles 1935 et *Bull. Assoc. tech. Fonderie*, 11-4-1937).

dans un échantillon de cuivre. Pour cela, il a employé la technique suivante : le cuivre était attaqué dans le vide par l'iode qui le transformait en iodure cuivreux ; les gaz dissous étaient libérés, extraits par une chute de mercure et recueillis dans une éprouvette.

Une autre méthode très élégante pour doser l'azote dissous dans un métal, consiste à le transformer en ammoniac au cours de la dissolution du métal par un acide ou une base, et à le doser par la méthode de Kjeldahl. Il est à remarquer que l'on a ainsi l'azote fixé par liaison chimique avec le métal, l'azote oclus n'intervient pas.

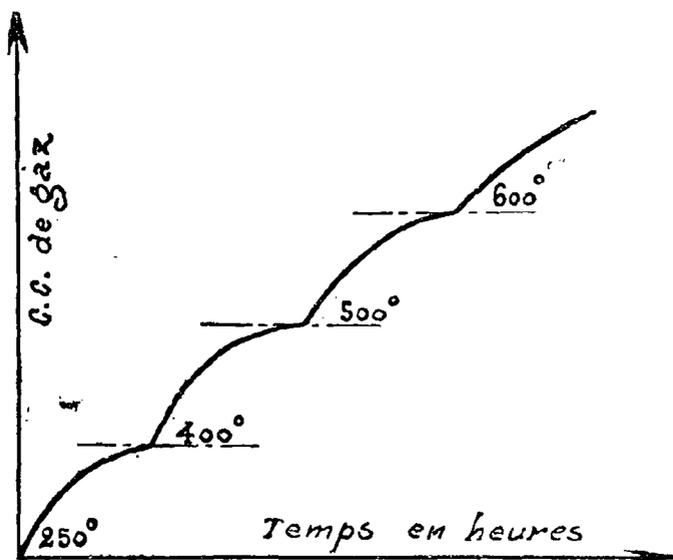


Fig. 1. — Courbes de dégazage de l'or (A. Villachon)

Un grand nombre de techniques pour le dosage des gaz par extraction sous vide ont été décrites ; ces procédés peuvent se diviser en deux groupes :

- A. — Extraction des gaz sur le métal solide ;
- B. — Extraction des gaz, le métal étant à l'état fondu.

#### A. — DÉGAZAGE DANS L'ÉTAT SOLIDE

Dans le premier cas, le métal est chauffé à une température inférieure à son point de fusion et les gaz recueillis par une chute de mercure. D'après A. Villachon (1), si on trace, pour un métal déterminé, de l'or par exemple, la courbe des dégagements gazeux en fonction du temps, on obtient une série de courbes ayant l'allure ci-dessus (fig. 1).

On voit donc que, dans une telle expérience, la quantité de gaz dégagés est fonction de la température. En opérant à température constante, il est aisé de remarquer le rôle joué par la diffusion des gaz à travers le métal. Si on maintient dans le vide une feuille métallique à une température déterminée, on constate qu'au bout d'un certain temps, le dégagement gazeux se ralentit pour devenir bientôt pratiquement nul. Si on laisse alors le métal « reposer » pendant un moment, même à la température ordinaire, on remarque un nouveau dégagement gazeux : ce phénomène ne peut être dû qu'à une diffusion des gaz de l'intérieur vers l'extérieur du métal.

On peut schématiquement représenter les concentrations plus ou moins fortes par un hachurage (fig. 2).

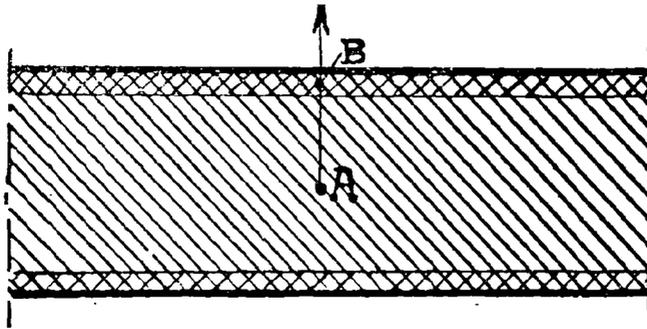


Fig. 2

La diffusion des gaz s'effectuant du centre vers l'extérieur (A à B) dépend de la distance à parcourir, de la température, mais également du gradient de concentration, facteur capital que l'on a toujours négligé.

L'élimination des gaz du point B très voisin de la surface à l'extérieur va dépendre du vide et surtout de l'état de la couche de passage.

Le diagramme des dégagements gazeux en fonction du temps a l'allure donnée sur la figure 3.

Ainsi que nous le verrons plus loin, nos expériences (et celles de A. Villachon) montrent bien que l'extraction dans le vide est tout à fait incomplète et extrêmement lente. Comme nous venons de le dire, cette lenteur peut être due aux phénomènes qui se passent sur la couche de passage, car la vitesse de diffusion qui semble régler le phénomène doit

être élevée à haute température, puisqu'il est possible d'observer une migration des gaz dès la température ordinaire.

Dans ce chapitre, nous décrivons notre nouvelle méthode de dégazage (méthode Chaudron-Moreau) (4) que nous avons surtout appliquée aux gaz contenus dans l'aluminium. Nous donnerons d'abord les résultats de l'extraction dans l'état solide et dans l'état liquide. Il ne s'agit pas de vérifier les expériences de Villachon sur l'aluminium, mais

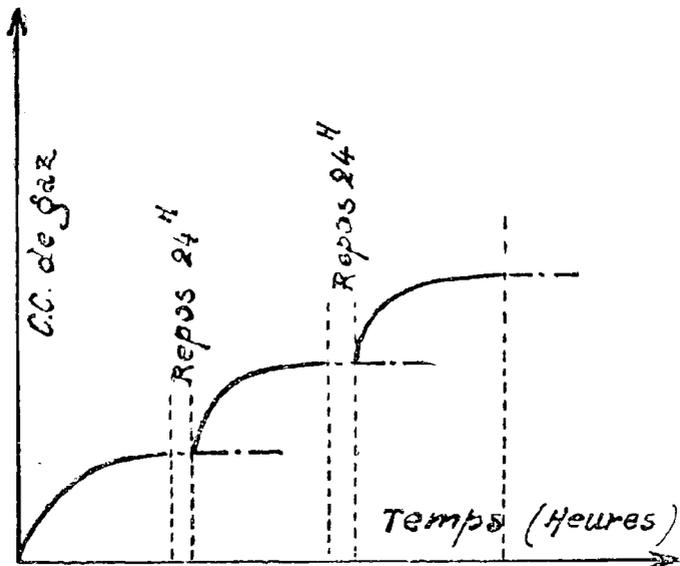


Fig. 3. — Marche d'une expérience de dégazage dans l'état solide

de comparer avec les résultats de notre nouvelle méthode ce que donne l'extraction dans le vide par chauffage dans l'état solide ou dans l'état liquide en opérant sur les mêmes échantillons. Nous avons voulu faire profiter ces expériences des derniers progrès de la technique du vide. C'est pourquoi nous en donnerons ici une description détaillée.

#### **Appareillage employé :**

L'appareillage utilisé ne diffère pas essentiellement de celui de A. Villachon ; toutefois, nous avons été amené à y faire quelques modifications que nous allons décrire.

Le schéma général de l'installation est donné par la figure ci-dessous (fig. 4).

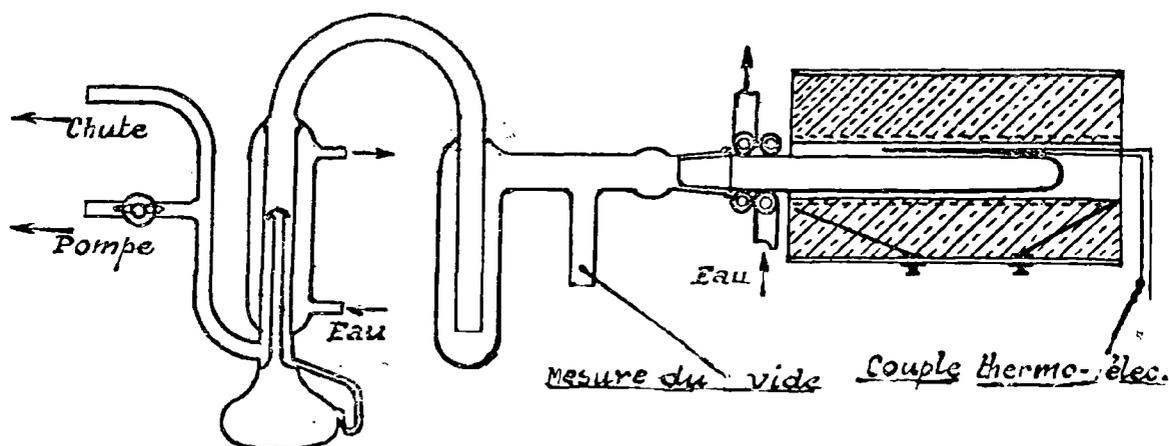


Fig. 4. — Appareillage employé pour effectuer le dégazage des métaux dans l'état solide

Le vide poussé est réalisé grâce à la mise en série d'un piège à air liquide et d'une pompe à condensation de vapeur de mercure ; les canalisations sont aussi larges et aussi courtes que possible ( $\Phi = 15$  à  $20$  mm.). Une chute à gros débit permet de recueillir les gaz sur la cuve à mercure. Le tube laboratoire en verre Pyrex, d'une épaisseur de  $5$  mm., permet des expériences de dégazage à des températures ne dépassant pas  $625^\circ$ . Le laboratoire est raccordé à l'appareil par un rodage conique à  $7^\circ$ , graissé à la graisse spéciale très dure, à base de caoutchouc, offrant toute garantie au point de vue étanchéité et possédant, à la température ordinaire, une tension de vapeur négligeable.

Pour éviter tout échauffement accidentel de ce raccord, l'extrémité du laboratoire porte deux écrans et un petit serpentins de réfrigération.

**Préparation des échantillons à dégazer.** — Pour les raisons exposées au début de ce chapitre, il y a intérêt à employer des échantillons aussi minces que possible, de façon à réduire le temps nécessaire aux opérations de dégazage. Nous avons toujours opéré, dans nos expériences, sur des métaux se présentant sous une épaisseur inférieure au millimètre, cette épaisseur, dans certains cas, pouvant être très faible ( $2/100^\circ$  de mm.). Les échantillons étaient obtenus par sciage suivi d'un laminage à froid.

Quels que soient le mode de préparation et la propreté de l'outillage employé, les échantillons sont inévitablement souillés de traces de graisse qu'il faut éliminer.

Ce dégraissage s'effectue à l'alcool bouillant, puis à l'éther, le métal est ensuite séché quelques heures à l'étuve, à  $120^{\circ}$ , pour éliminer toute trace de solvant.

**Réglage de la température du tube laboratoire.** — Dans ces expériences effectuées à  $600^{\circ}$ , la moindre élévation accidentelle de la température peut être funeste au tube laboratoire, qui travaille sous vide très près de son point de ramollissement ; il est très important de régler avec précision la température du four. Nous avons, dans ce but, employé un régulateur à lampes fer-hydrogène, qui nous permettait une constance de  $\pm 2$  degrés.

Le schéma ci-contre montre la disposition du montage (fig. 5).

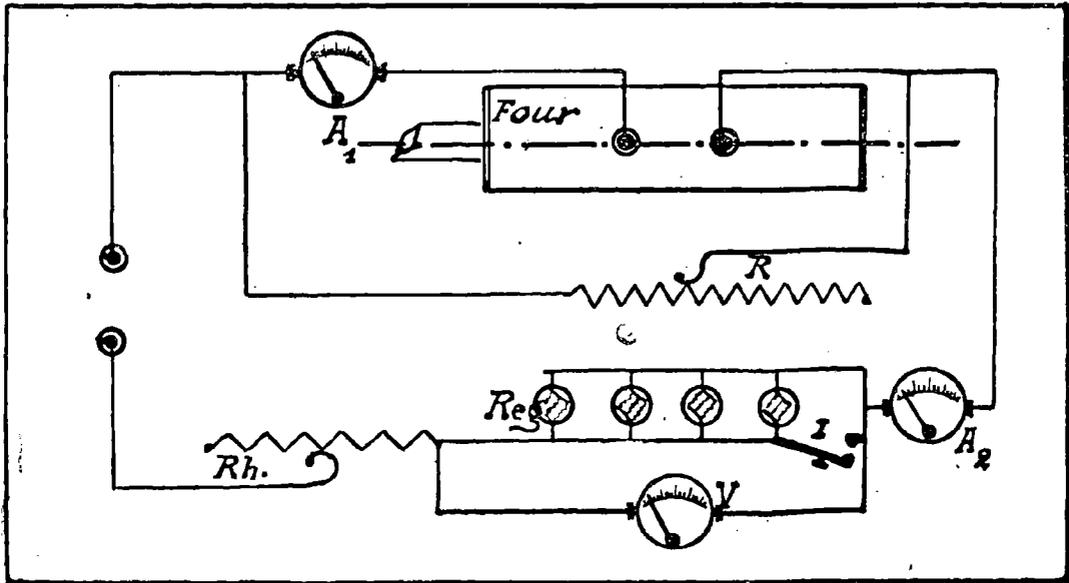


Fig. 5. — Dispositif de réglage de la température du four par lampes fer-hydrogène

Les lampes régulatrices sont associées en parallèle, suivant l'intensité qu'elles peuvent supporter. Il est nécessaire, pour avoir une action efficace, de contrôler, au moyen du voltmètre  $V$ , la tension sous laquelle elles fonctionnent.

L'action combinée des rhéostats Rh et R permet le réglage à la température désirée.

**Analyse des gaz extraits.** — Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'appareillage comprend un absorbeur à anhydride phosphorique. Les gaz recueillis sont secs. L'analyse est effectuée sur la cuve à mercure par la méthode habituelle.

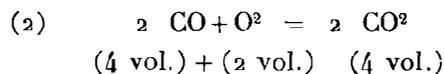
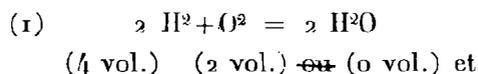
Les constituants recherchés sont : CO<sup>2</sup>, O<sup>2</sup>, carbures acétyléniques, CO, H<sup>2</sup>, carbures saturés et l'azote dosé par différence.

Les réactifs employés sont, dans l'ordre de recherche des gaz cités ci-dessus : KOH à 150 %, Pyrogallate de potassium, SO<sup>4</sup> H<sup>2</sup> concentré, B-naphtol sulfonate cuivreux.

L'hydrogène est dosé par eudiométrie, les carbures saturés étant recherchés ensuite par la potasse concentrée.

Dans la majeure partie des cas, les gaz recueillis ne comprennent que de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'azote et du gaz carbonique ; ce dernier étant simplement retenu en surface sur les parois du tube et sur l'échantillon, l'analyse peut se simplifier de la manière suivante :

Après avoir éliminé le gaz carbonique par la potasse en solution à 150 % et éliminé, s'il y a lieu, l'oxygène par le pyrogallate de K, on effectue directement l'eudiométrie en présence d'un excès d'oxygène. On brûle ainsi l'oxyde de carbone et l'hydrogène suivant les équations :



Soit :

C la concentration totale observée à l'eudiomètre après passage de l'étincelle ;

K la contraction après absorption par la solution de potasse ;

x le volume d'hydrogène ;

y le volume d'oxyde de carbone ;

On a :

$$y = K \quad \text{et} \quad \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}y = C$$

d'où

$$x = \frac{2C - K}{3}$$

L'azote est dosé par différence.

**RÉSULTATS OBTENUS.** — L'application de la méthode préconisée nous a permis de vérifier entièrement les expériences de A. Villachon, dont nous avons rappelé les conclusions au début de ce chapitre. Nous avons nous-même prolongé les expériences de dégazage pendant un mois ; les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU I

N°	Echantillon		Durée du dégazage	Vol. extrait pr 100 g. de métal	Composition % du vol. gazeux			
	Nature	Epaiss.			CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	Al 99,8	2 mm.	800 H.	12 cc. 8	3 %	24,2 %	66,2 %	6,6 %
2	Al 99,99	2 mm.	600 H.	12 cc. 5	6,15 %	28,0 %	62,0 %	3,8 %
3	Al 99,99	1/10 mm.	600 H.	25 cc. 5	5,30 %	25,3 %	58,0 %	11,4 %
4	Al (x)	2/100 mm.	600 H.	44 cc. 3	8,3 %	15,0 %	74,5 %	2,2 %

Nous voyons en particulier que l'épaisseur de la feuille joue un rôle très important d'où nous pouvons conclure que :

1° La diffusion dans les conditions de l'opération est un facteur qui retarde énormément le départ des gaz ;

2° L'extraction dans l'état solide dans le cas de l'aluminium est très lente et incomplète.

REMARQUE. — Bien entendu, ces expériences ne démontrent pas que l'extraction complète des gaz ne serait pas possible dans le cas d'un métal très réfractaire que l'on pourrait porter aux environs de 2.000°. Dans ces conditions, la diffusion doit être extrêmement rapide et surtout grâce au départ des gaz de surface. Les expériences de Villachon sur le fer et le nickel montrent qu'au voisinage de leur point de fusion, le dégazage est tout à fait incomplet. Plus loin, nous parlerons du dégazage du tungstène, que nous avons pu chauffer jusqu'à 2.000°.

### B. — DÉGAZAGE DE L'ALUMINIUM DANS L'ÉTAT LIQUIDE

Pour obtenir des résultats satisfaisants, il a fallu tout d'abord mettre au point un appareillage étanche permettant de fondre sous un vide très poussé :  $10^{-4}$  mm. l'échantillon à étudier (5).

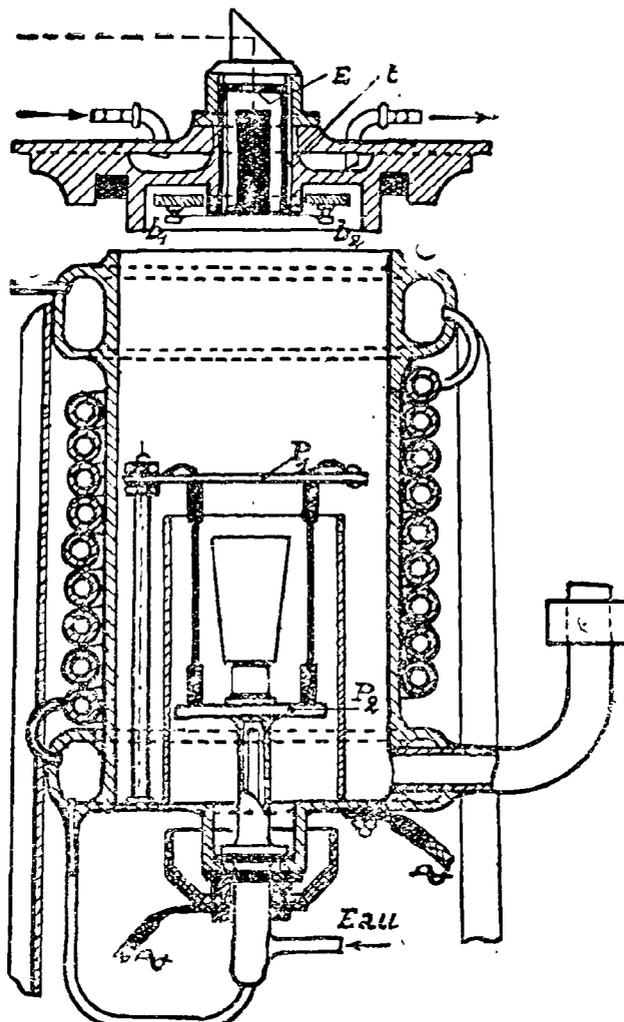


Fig. 6. — Four Chaudron Moreau pour l'étude des gaz des métaux à l'état liquide

**DESCRIPTION DU FOUR UTILISÉ.** — Le four que nous utilisons dérive directement du four de laboratoire (\*) Chaudron et Garvin, décrit antérieurement par ses auteurs (6). Le schéma ci-contre en donne la coupe verticale (fig. 6), il comprend essentiellement :

(\*) Culmann et Cie. constructeur.

a) *Une cuve étanche* en acier étiré sur laquelle sont soudés à l'auto-gène les dispositifs de refroidissement du joint de couvercle et d'amenée d'électrode et la tubulure de sortie des gaz. Ces soudures, exécutées par un bon spécialiste, sont rigoureusement étanches.

b) *Un couvercle soigneusement refroidi*, comme on peut se rendre compte à l'examen de la figure ; ce couvercle porte une gorge circulaire où se trouve logée la rondelle de caoutchouc par laquelle sera formée la fermeture étanche grâce à l'écrasement lors de la mise sous vide du four.

Le couvercle est surmonté d'une petite chambre, assemblée sur lui par rodage et dans laquelle on place l'échantillon que l'on veut étudier (Voir plus loin le mode opératoire). Les bornes  $b_1$ ,  $b_2$  de la figure permettent le maintien en place de l'échantillon au moyen d'un léger fusible. La partie supérieure de la chambre est constituée par une glace de pyrex permettant l'observation de l'intérieur du four ainsi que les mesures pyrométriques.

Un écran E permet de limiter le champ de visée pour éviter les erreurs pyrométriques dues au rayonnement sur les parois du tube de laiton t. Ce tube de laiton empêche la graisse au caoutchouc employée à l'assemblage du rodage de « filer » dans le four ou de souiller l'échantillon ; ce qui produirait inévitablement des erreurs.

c) *Une entrée d'électrode* servant en même temps de support du corps chauffant et du creuset. Nous avons conservé pour cette pièce les caractéristiques de forme et d'assemblage adoptées dans le four Chaudron-Garvin précédemment cité.

d) *Un corps chauffant* constitué comme le montre le schéma ci-contre par quatre baguettes chauffantes en SiC, montées en parallèle entre les deux plateaux d'amenée de courant P et P<sub>1</sub>. Deux écrans en silice vitrifiée atténuent le rayonnement calorifique vers les parois du four ; par contre, les baguettes rayonnent directement sur les parois du creuset.

*Alimentation.* — Un tel ensemble permet de fondre très rapidement 150 à 200 gr. d'Al avec une puissance ne dépassant pas 1,5 KW. Comme l'un des pôles du four est à la masse, il est nécessaire d'alimenter celui-ci avec une tension aussi faible que possible. Le transformateur d'alimentation est à secondaire multiple pouvant fournir une puissance de 6 KW. (\*)

---

(\*) Le transformateur a été prévu de 6 KW pour le cas où le four servirait au dosage de O<sub>2</sub> dans les aciers ; dans ce cas avec un corps chauffant en graphite et des écrans en tôle de Mo on peut atteindre des températures de l'ordre de 2000° C.

Tension primaire	I. second. max.	U. secondaire
110 v.	100 Amp.	15 20 25 30
220 v.	100 Amp.	30 40 50 60

Avec l'action combinée d'un rhéostat placé sur le secondaire on peut réaliser toutes les allures de chauffe.

Il est à remarquer que le transformateur doit être du type primaire-secondaire indépendant, en se servant d'un auto-transformateur on mettrait un pôle du secteur à la terre pour les circulations d'eau du four, ce qui pourrait donner lieu à des accidents graves.

**DESCRIPTION DES APPAREILS DE POMPAGE.** — En se reportant à la figure ci-contre (Fig. 7), nous voyons que le four est branché à deux groupes de pompage distincts. L'un,  $P_1$ , sert au dégazage préliminaire du

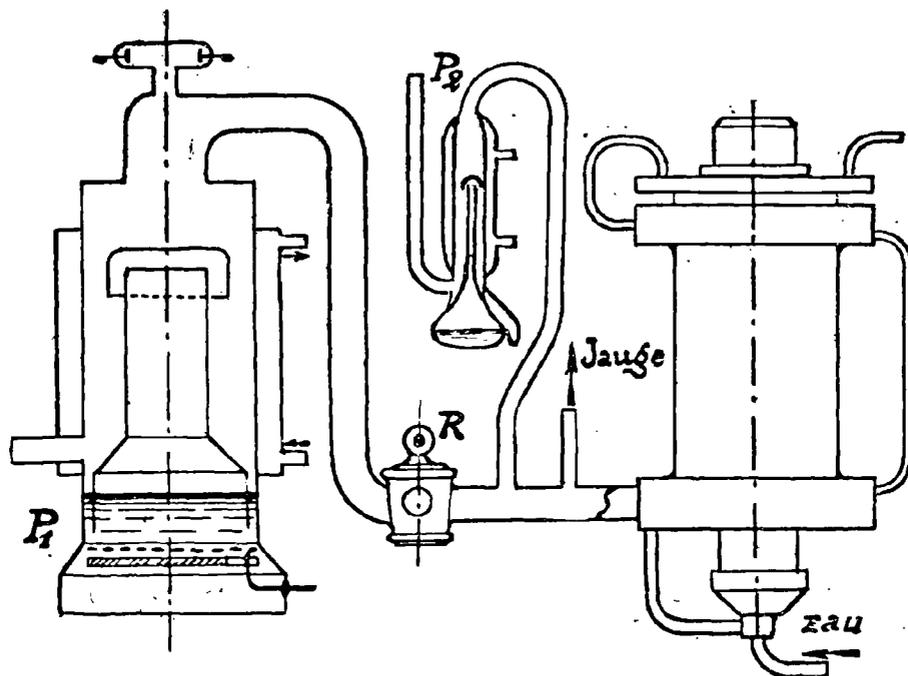


Fig. 7. — Disposition des appareils utilisés pour le dégazage des métaux fondus

four et des parois de la cuve. La pompe  $P_1$ , d'un très gros débit, permet d'éliminer très rapidement vers l'extérieur (par la pompe rotative à palettes), les gaz provenant du four proprement dit.

Comme nous l'avons déjà annoncé au début de ce travail, les conduites de vide sont aussi courtes et d'un diamètre aussi grand que possible. Dans notre appareil, elles avaient environ un mètre de long et un diamètre de 40 mm. Une mention spéciale doit être faite pour le robinet R à voie de 30 mm., qui permet d'isoler le groupe de pompage P<sub>1</sub> du four ; ce robinet est en verre Pyrex graissé avec une graisse au caoutchouc, semi-dure pour en faciliter la manœuvre, il assure une étanchéité parfaite entre les deux tronçons de l'appareil avec plus de rapidité et aussi de sûreté qu'une vanne à mercure.

Le second groupe de pompage P<sub>2</sub> sert à l'extraction des gaz du métal, suivant le processus que nous décrirons dans un instant ; il comprend, comme dans le cas du dégazage dans l'état solide, une trompe de Langmuir en série avec une chute à mercure destinée à recueillir les gaz. Pour en augmenter encore le débit, cette chute est double. Nous avons déjà eu l'occasion de donner les avantages d'un tel dispositif de pompage au sujet du dégazage dans l'état solide, nous ferons remarquer que, pour le cas présent, il est d'autant plus nécessaire que dans le four d'assez grande dimension se trouvent, en particulier au droit des joints et des entrées de courant, des parties énergiquement refroidies qui absorberaient facilement en surface les gaz provenant du métal (\*).

Les appareils de mesure du vide sont identiques à ceux déjà signalés au sujet du dégazage dans l'état solide.

Un tel ensemble nous a permis, dans le cas de nos recherches sur l'aluminium, des vides de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-4}$  mm. à des températures de 1.000°-1.050° (\*\*).

L'appareil a une étanchéité telle qu'il est possible d'y maintenir cette pression pendant plusieurs jours.

### MARCHE D'UNE OPERATION DE DEGAZAGE

a) **Mise en place de l'échantillon et dégazage du four et du creuset.**  
— L'échantillon d'un poids de 150 gr. environ, peut avoir une forme quelconque : découpé à la scie dans un lingot ou une plaque épaisse ou bien décollété au tour. Quel qu'en soit le mode de préparation, il est ensuite rigoureusement brossé à la carte métallique puis dégraissé à l'alcool et à l'éther et enfin séché à l'étuve à 110°. Il est ensuite placé dans la chambre

---

(\*) C'est pour cette même raison que les parois du four sont polies intérieurement, que les écrans calorifuges sont en silice vitrifiée et que nous veillons à éliminer après chaque expérience les dépôts qui auraient éventuellement pu se produire lors d'une fusion dans le vide. Ces dépôts très tenus sont très actifs et pourraient être cause d'erreurs dans les mesures.

(\*\*) Dans le cas du dosage de l'oxygène dans les aciers on obtient, à 2.000°, un vide supérieur à  $10^{-4}$  m/m.

refroidie située au-dessus du couvercle du four et est maintenu en place par le petit fusible bien visible sur le schéma ci-joint.

Après fermeture du four, on procède au dégazage de celui-ci en en élevant progressivement la température et en établissant la communication avec le groupe de pompage à très gros débit, constitué par la pompe à vapeur de mercure  $P_1$  et la pompe à palettes.

On chauffe le four aux environs de  $1.050^\circ \text{C}$  pendant un temps déterminé (environ 3 h.) jusqu'à ce que le vide obtenu dans l'ensemble de l'appareillage soit de l'ordre du  $1/10.000^\circ \text{mm.}$  ; ce résultat obtenu, on isole le four des pompes  $P_1$  et on met en action les pompes du groupe  $P_2$ . On réduit alors l'intensité du courant passant dans le four de façon à obtenir dans celui-ci une température voisine de  $850^\circ \text{C}$  choisie pour le dégazage de nos échantillons d'aluminium.

On vérifie alors en munissant la chute de son éprouvette qu'il ne se produit aucun dégagement gazeux et qu'il n'est pas possible de recueillir une quantité appréciable de gaz de cette façon ; ce contrôle prouve à la fois que l'ensemble four et creuset est convenablement dégazé et qu'il n'existe aucune fuite dans l'appareillage ; on peut donc commencer la mesure proprement dite.

b) **Opération proprement dite.** — On provoque alors la chute de l'échantillon dans le creuset par la fusion du fil le retenant dans le couvercle. Le métal dans le creuset se dégaze progressivement et sa température s'élève jusqu'à fusion. On continue l'extraction jusqu'à ce que l'on obtienne à nouveau le vide de  $1/10.000^\circ \text{mm.}$  et que l'on se soit assuré que le volume gazeux recueilli dans l'éprouvette reste invariable.

**REMARQUE.** — Dans ces expériences de dégazage des métaux fondus, il ne suffit pas, pour éviter toute erreur, de dégazer parfaitement le four et le creuset pour obtenir des résultats corrects ; il faut aussi ne pas oublier que certains creusets sont de nature à entrer en réaction avec le métal étudié et donnent ainsi naissance à des gaz qui viennent fausser les résultats des expériences.

L'examen du tableau II est particulièrement net ; on voit que le carbure de fer et les oxydes du creuset en acier ont réagi pour donner de l'oxyde de carbone. Les creusets en alumine fondue sont absolument inertes à ce point de vue et l'étude de plusieurs échantillons identiques nous a toujours donné les mêmes résultats ; il faut toutefois les dégazer longtemps car ils retiennent énergiquement le gaz carbonique qu'ils ont adsorbé.

TABLEAU II

Dégazage de l'Aluminium 99,7 par fusion sous vide				
Nature du creuset	Cc. extraits pour 100 g.	Nature des gaz (en cc. p. 100 g.)		
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fondue	15 cc. 20	0 cc. 8	2,95 cc.	11,45 cc.
Fer pur	15 cc. 40	0 cc. 5	2,90 cc.	12,00 cc.
Acier doux	26 cc. 35	0 cc. 5	13,80 cc.	12,05 cc.

**RÉSULTATS OBTENUS.** — En opérant comme nous venons de l'indiquer, nous avons étudié des échantillons identiques à ceux qui nous avaient servi pour l'étude du dégazage dans l'état solide.

L'examen du Tableau III montre que les quantités de gaz obtenus sont du même ordre de grandeur que celles mentionnées précédemment dans le Tableau I.

TABLEAU III

N <sup>o</sup>	Echantillon	Durée du dégazage par fusion	Vol. extrait pour 100 g. de métal	Composition % du volume gazeux			
				CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	Al 99, 8	6 H.	18 cc.	1,65 %	18,0 %	65,75 %	14, 6 %
2	Al 99,99	6 H.	20 cc. 75	2,25 %	14,5 %	73, 5 %	9,75 %
3	Al 99, 7	6 H.	19 cc.	2 %	21 %	65, 8 %	11, 2 %

Pour avoir un dégazage plus complet, on peut se demander s'il n'est pas nécessaire d'effectuer plusieurs fusions.

**Extractions successives.** — Nous avons vu que par chauffage dans l'état solide, à une température déterminée, le dégagement gazeux tendait à s'arrêter et qu'un « repos » plus ou moins long permettait une nouvelle extraction.

Nous avons par analogie effectué des extractions successives sur le métal fondu, en laissant entre chacune d'elle un repos de 24 h. Le Tableau IV donne les résultats obtenus dans une semblable expérience.

On voit qu'à la sixième extraction, le volume gazeux n'est toujours pas négligeable et qu'il est fort probable qu'on pourrait encore effectuer de nombreux dégazages.

TABLEAU IV

Aluminium commercial en lingots 99,7						
Numéro de l'extraction	Vol. extrait pour 100 g.	Temps de repos entre chaque extraction (Heures)	Nature des gaz % du vol. extrait			
			CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
1	13		9	6	26,5	58,5
2	8	24	»	2,25	25,1	72,65
3	6	24	»	»	19,2	80,80
4	3	24	»	»	17,25	82,75
5	2	24	»	»	15	85
6	3,6	60	»	»	23	77

Des expériences qui précèdent nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Les méthodes d'extraction des gaz (carbonyles et hydrures) par chauffage dans le vide des métaux dans l'état fondu, ne peuvent donner ni la totalité des gaz contenus dans l'aluminium, ni même une indication approximative des quantités dissoutes.

La quantité totale de gaz obtenue après plusieurs extractions tend à montrer que les auteurs ayant indiqué des solubilités extrêmement faibles sont dans l'erreur. Comme nous allons le démontrer par une nouvelle méthode de dégazage, les quantités fixées sont beaucoup plus importantes que celles trouvées jusqu'ici. L'azote peut être extrait totalement. Comme le montre notre tableau, après la deuxième fusion on ne trouve plus d'azote dans les gaz dégagés.

### C. — DEGAZAGE DE L'ALUMINIUM PAR BOMBARDEMENT DANS LE VIDE

Comme nous venons de le dire dans les pages précédentes, il n'était pas possible d'espérer obtenir un dégazage pratique et complet des métaux courants et de l'aluminium en particulier par chauffage dans le vide, sauf peut-être dans le cas exceptionnel des métaux très réfractaires comme le tungstène et le molybdène. Nous pouvions agir sur le dégazage dans l'état solide de deux façons différentes :

1° Augmentation de la vitesse de diffusion ; l'élévation de la température semble insuffisante, on aurait pu envisager (comme nous l'avons fait récemment) l'emploi du courant pour augmenter la concentration en protons vers la surface de départ. On pourrait également envisager les ultra sons qui ont été préconisés dans certains cas de cémentation.

2° Action sur la couche de passage ; ce procédé doit être beaucoup plus efficace que le précédent, car si la couche de passage est mieux débarassée de ses gaz, cela revient à faire l'extraction dans un vide réel beaucoup plus élevé. D'autre part, la vitesse de diffusion étant fonction du gradient de concentration, celle-ci est augmentée par une extraction complète des gaz de la couche superficielle.

Comment perturber la couche de passage ? Nous avons à notre disposition un procédé bien connu, utilisé dans le dégazage des appareils à vide (tubes à rayons X, lampes de T. S. F.), et qui consiste à bombarder au moyen d'électrons et à porter à très haute température le métal constituant l'anode. Ce procédé a divers inconvénients : il n'est pas applicable, en particulier, à la plupart des métaux usuels peu réfractaires et très volatils dans le vide. Il en est tout autrement si le bombardement est effectué par les ions, c'est-à-dire si l'échantillon forme cathode dans le tube à décharge. Comme nous le verrons plus loin, dans ce procédé la couche de passage est suffisamment perturbée pour permettre le passage des gaz s'échappant du réseau métallique, il n'y a aucune élévation notable de la température de l'échantillon.

**Principe de la nouvelle méthode (Chaudron et Moreau).** — L'échantillon de métal à dégazer est placé comme cathode dans une ampoule formant tube à décharge dans le vide.

Les gaz libérés par le bombardement ionique sont éliminés et recueillis sur la cuve à mercure. Le réglage du débit du tube est effectué de façon à éviter toute élévation notable de la température.

Avec un débit ne dépassant pas quelques milli-ampères (tension variable au cours de l'expérience de 20.000 à 130.000 volts) un échantillon d'aluminium d'une épaisseur de  $1/10^3$  de mm. peut être complètement dégazé en quelques heures.

### Description de l'appareillage :

a) *Dispositions générales.* — La figure (8 a) ci-contre montre le schéma d'ensemble de l'appareil utilisé.

La disposition générale de l'appareillage et du groupe de pompage est sensiblement analogue à celle que nous avons décrite pour la technique de dégazage dans l'état solide. Les canalisations sont de gros diamètre, 20 à 30 mm. pour la réalisation des vides élevés.

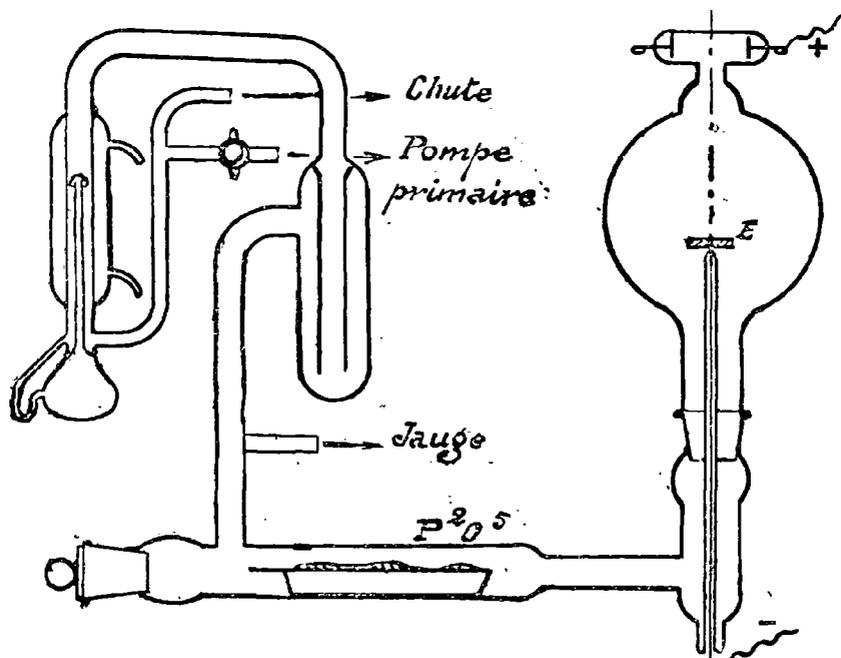


Fig. 8 (a). — Disposition générale des appareils utilisés dans la nouvelle méthode de dégazage

Entre le laboratoire et la pompe à diffusion sont intercalés un piège à mercure et un absorbeur à anhydride phosphorique.

b) *Le générateur haute tension.* — C'est une bobine d'induction (transformateur de O. Rochefort) dont le primaire est alimenté par un commutateur rotatif au mercure de Blondel.

Un tel dispositif est susceptible de fournir un courant pulsatoire sous une tension pouvant correspondre à 25 cm. d'étincelle entre pointes, soit environ 150 kilovolts.

Un rhéostat assure le réglage de l'intensité au primaire de la bobine et par conséquent la tension aux bornes du secondaire ; un milliampère-mètre permet le contrôle de l'intensité du courant passant dans le tube.

c) *Mesure du vide.* — Comme nous l'avons indiqué, le vide est maintenu dans le laboratoire au moyen d'une pompe à condensation de vapeur de mercure qui est mise en série avec la chute à mercure servant à recueillir les gaz extraits.

Un piège à vapeur de mercure, placé entre le laboratoire et la pompe permet encore d'abaisser le vide effectué dans l'appareil et on peut aisément élever, en fin de dégazage, la tension aux bornes du tube jusqu'à 80 et même 100 kilovolts sans provoquer la moindre décharge.

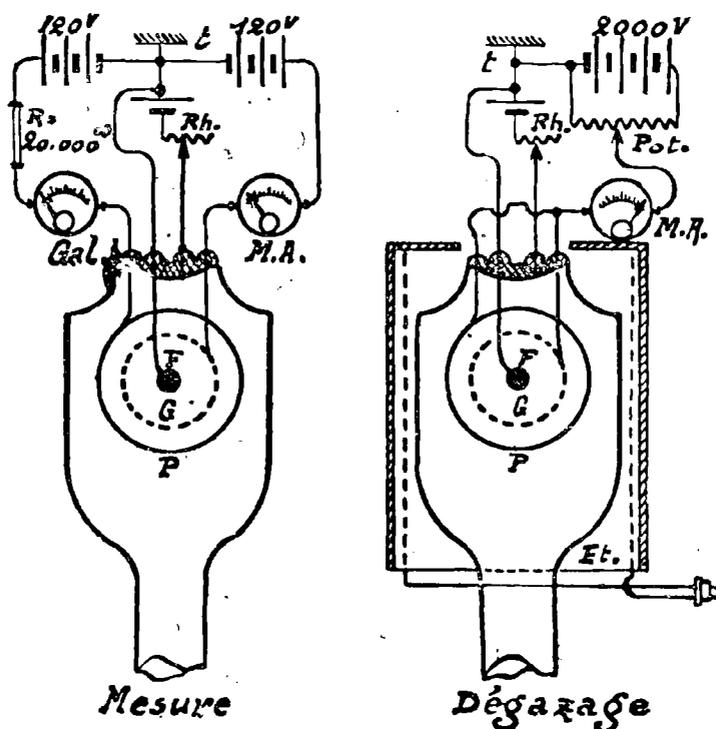


Fig. 8 (b). — Disposition des connexions électriques à la jauge thermionique, pendant la mesure et le dégazage

Nous avons effectué la mesure du vide au moyen de la jauge thermionique, les valeurs trouvées en fin de dégazage étaient de l'ordre de 1 à  $2 \cdot 10^{-6}$  cm.

En cours de dégazage la mesure ne peut pas être effectuée car les dégagements plus ou moins irréguliers de gaz risqueraient de détériorer la jauge en favorisant l'amorçage d'arcs. Pendant l'opération, la pression dans l'appareil, grâce à la rapidité du pompage, oscille entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  cm.

Les valeurs du vide indiquées ci-dessus ne sont mesurées correctement qu'en opérant avec une jauge parfaitement dégazée ; pour cela il faut, comme l'indique la figure 8 b, appliquer aux électrodes grille et plaque une tension commune très supérieure à la tension normale de mesure qui est 120 volts. De cette façon, les électrons provenant de la cathode incandescente portent les masses métalliques au rouge très clair et favorisent ainsi le départ des gaz.

Il y a lieu d'opérer ainsi pour chaque série de mesure, car les gaz réadsorbés facilement par la jauge faussent les résultats.

d) *Préparation des échantillons.* — Les échantillons soumis au bombardement peuvent se présenter sous forme de plaquettes ou de feuilles ; comme nous le verrons plus loin, il y a intérêt à opérer sur des métaux réduits en feuilles aussi minces que possible, pour réduire le temps de l'opération (battage ou laminage).

Quelle que soit la nature ou la forme de l'échantillon, il est indispensable de lui faire subir un dégraissage à l'alcool et éther pour éviter les erreurs dues à la décomposition de ces graisses sous l'action de la décharge électrique.

#### LES TUBES LABORATOIRES — EXPERIENCES PRELIMINAIRES.

— Dans nos expériences préliminaires, nous avons utilisé un certain nombre de tubes laboratoires dont nous allons donner une rapide description :

**Type I.** — Comme l'indique la figure 9, ce laboratoire est constitué par une ampoule à long et large col muni d'un rodage permettant le démontage rapide de l'appareil et l'introduction de l'échantillon. Deux tubulures latérales  $t_1$  et  $t_2$  permettent l'introduction dans l'ampoule :

1° D'une entrée de courant reliée à l'échantillon,

2° D'un couple thermo-électrique dont la soudure s'applique exactement sur l'échantillon.

Enfin, une tubulure supérieure  $t_3$  sert d'entrée à un fil de tungstène formant anode.

Ce type de laboratoire nous a permis de constater que, pour un débit ne dépassant pas 3 milliampères, l'échauffement de l'échantillon ne dépassait jamais  $100^\circ$  à  $150^\circ$ .

Les échantillons étudiés dans ce tube avaient une épaisseur de l'ordre de 2 à 3 millimètres ; nous avons pu, dans ces conditions, constater l'influence de la diffusion à travers le métal. En effet, après un bombardement de plusieurs heures, l'échantillon semble parfaitement dégazé et on ne peut plus faire passer aucun courant dans le tube même en élevant le potentiel aux bornes à une valeur de 150.000 volts.

Après un repos de quelques heures, la pression dans le tube s'est suffisamment élevée pour qu'il soit possible d'y provoquer à nouveau une décharge et de continuer l'extraction.

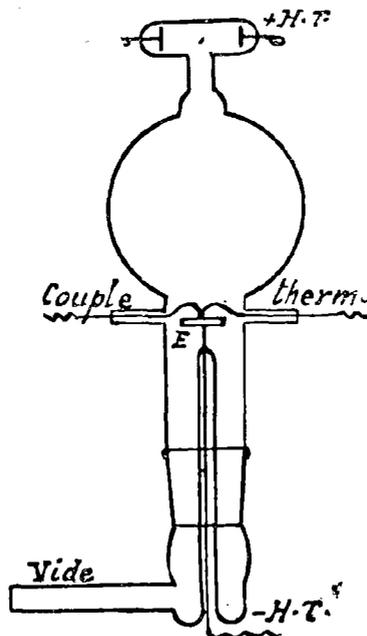


Fig. 9. — Laboratoire permettant le contrôle de la température de l'échantillon

Le Tableau V ci-dessous montre (cas d'un aluminium commercial à 99,7 % de pureté) que l'on peut effectuer ainsi plusieurs extractions successives en laissant entre elles un temps de repos de 24 heures.

On remarque que l'on semble obtenir ainsi une élimination sélective des gaz ; nous reviendrons plus loin sur ce point.

TABLEAU V

Numéro d'ordre de l'extraction	Volume extrait en cc. pour 100 g. de métal	Proportion pour cent des divers gaz extraits			
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
1	76	1,6	6	28	64
2	32	0	2	15	83
3	24		0	8,5	91
4	17,5			0	100

**Types II & III Essais de diffusion à chaud.** — Nous avons pensé réduire les intervalles de repos nécessaires à la diffusion en effectuant celle-ci non plus à la température ordinaire mais à chaud. On ne peut pas songer à opérer le bombardement à chaud, car on aurait, dans ces conditions, une pulvérisation intense du métal qui irait alors se déposer sur les parois froides du tube. Ce dépôt très actif pourrait réabsorber une quantité importante de gaz et fausser ainsi les résultats des mesures.

a) *Laboratoire à chauffage externe.* — Le laboratoire a été modifié de la manière suivante : L'ampoule est remplacée par un cylindre en verre Pyrex d'une épaisseur de 4 à 5 mm., ce qui permet d'en élever la température jusqu'à 600° sans risque d'affaissement par le vide.

Le tube est chauffé par un petit four électrique ; l'enroulement est effectué directement sur le tube avec interposition d'une feuille d'amiante pour éviter la rupture du laboratoire par des variations trop brutales de température.

Le tableau ci-dessous (Tableau VI) donne les résultats des expériences effectuées sur un échantillon d'Al commercial (échantillon identique à celui du Tableau V).

TABLEAU VI

Numéro d'ordre de l'extraction	Volume extrait en cc. pour 100 g. de métal	Proportion pour cent des divers gaz extraits			
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
1	94	6,5	7	25	61,5
2	54		1	10,8	88,2
3	15			5,7	93,8
4	3,5				100

On a donc extrait au total 166 cc. 5 de gaz contre 149 cc. 5 dans l'expérience où les diffusions s'effectuent à froid.

Si l'on tient compte par ailleurs que la teneur en CO<sub>2</sub> est légèrement accrue (dégazage du verre par chauffage) on peut conclure que l'élévation de température (300 ou 400°) de l'échantillon n'augmente sensiblement pas la quantité de gaz extraits, par contre la vitesse d'extraction est légèrement augmentée.

b) *Laboratoire à chauffage interne.* — Dans certaines de nos expériences, nous avons réalisé le chauffage de l'échantillon par une spirale de tungstène (Sp) située à l'intérieur de l'ampoule (voir fig. 10) et placée très près de l'échantillon.

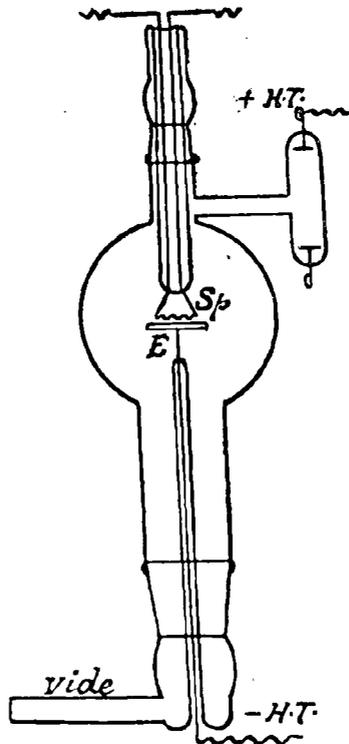


Fig. 10. — Laboratoire avec dispositif permettant le chauffage de l'échantillon étudié

Le corps chauffant a un poids très faible par rapport à celui de la feuille métallique essayée. Néanmoins, dans un essai préliminaire, nous avons déterminé les gaz libérés par la spirale :

- 1° Par chauffage à 2.500°.
- 2° Par bombardement ionique.

Les gaz sont libérés en quantité importante, 3 cc. 1 au total :

- 2 cc. par chauffage.
- 1 cc. 1 par bombardement.

La composition des gaz était la suivante :

CO<sup>2</sup> : 0 cc. 38  
 CO : 0 cc. 65  
 H<sup>2</sup> : 1 cc. 35  
 O<sup>2</sup> : 0 cc. 70 (\*)

Par un second chauffage sous vide suivi d'un nouveau bombardement après une ouverture de quelques minutes, il n'est plus possible d'extraire de gaz.

**Comparaison, sur un même échantillon d'aluminium, des diverses méthodes d'extraction.** — Le tableau ci-dessous donne les résultats comparatifs obtenus sur des échantillons identiques d'aluminium 99,99 par application des diverses méthodes de dégazage que nous venons de passer en revue.

TABLEAU VII

MODE D'EXTRACTION	VOLUME DÉGAZE POUR 100 G.
Chauffage à 600° pendant un mois sous un vide de 10 <sup>-4</sup> m/m.	12,5 cc.
Fusion et extraction sous vide de 10 <sup>-4</sup> m/m (deux extractions successives).	20,0 cc.
Bombardement et diffusion à froid en quatre temps et intervalles de repos de 24 heures.	216 cc. (soit 150+42+16,5+7,5)
Bombardement et diffusion à chaud 500° en quatre temps avec intervalles de 2 à 3 heures.	245 cc. (soit 151+80+14+3,5)

Le tableau précédent résume clairement les principaux résultats de ce chapitre. La nouvelle méthode d'extraction donne des quantités de gaz d'un ordre de grandeur bien supérieur à celles obtenues par les autres méthodes.

La différence n'est pas très grande entre le volume extrait en opérant les diffusions à froid et celui obtenu en opérant à chaud.

(\*) La quantité importante d'O<sup>2</sup> dans les gaz du tungstène peut s'expliquer par la présence de TuO<sup>2</sup> non transformé lors de la fabrication du fil.

**Résultats obtenus par la nouvelle méthode sur quelques échantillons d'aluminium.** — Nous avons résumé, dans le tableau VIII, les résultats obtenus sur des échantillons de diverses provenances. On peut y remarquer que les teneurs trouvées sont beaucoup plus importantes que celles annoncées jusqu'ici, c'est-à-dire déterminées par chauffage ou fusion dans le vide.

TABLEAU VIII

Echantillon étudié	Cc. de gaz extrait pour 100 g.	Numéro de l'extraction	Proportion pour cent des divers gaz extraits			
			CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Al extra pur	150	I	4,5	20,6	60	14,8
	42,5	II	0	8	87,5	4,5
Al 99,7	160	I	3	28	61	8
	45,6	II	0	14	86	0
Al impur en feuilles très minces	305	I	10,9	24,3	64,8	0
	25	II	0	10,6	89,4	0

**Remarque sur le dosage de l'azote.** — Il est intéressant de se rendre compte que la méthode permet le dosage de l'azote. Il est d'ailleurs facile de contrôler les résultats obtenus en les comparant à ceux donnés par la méthode chimique. On peut, en effet, doser l'azote combiné (nitrures) par la méthode de Kjeldahl.

La technique du dosage est la suivante :

Le métal est mis en solution dans un acide, le nitrure donnant naissance au sel d'ammonium de cet acide. La distillation en présence d'un excès de soude permet de recueillir la totalité de l'ammoniac qui est dosé à l'aide de solutions titrées d'acide centinormale. Pour l'aluminium, le mode opératoire se simplifie du fait de la solubilité de celui-ci dans la soude. L'attaque du métal est effectuée directement dans le ballon de l'appareil de distillation.

Cette méthode de dosage volumétrique offre une précision bien suffisante et il n'est pas nécessaire d'avoir recours aux méthodes colorimétriques.

Les expériences sont résumées dans les Tableaux IX et X ; nous comparons les résultats trouvés au point de vue teneur en azote, par la méthode de bombardement sous vide et par le dosage chimique.

Le Tableau IX indique une teneur plus élevée en azote dans la détermination effectuée par la nouvelle méthode; on peut attribuer ce fait à ce que

l'aluminium, spécialement chargé d'azote par barbotage de ce gaz dans le métal fondu, contient des inclusions d'azote gazeux qui échappé au contrôle chimique, mais que l'on recueille sous vide.

TABLEAU IX

MÉTAL	Azote calculé en cm <sup>3</sup> pour 100 g. de métal		
	Nouvelle méthode	Par voie chimique	
		Sur métal brut	Sur métal ayant été dégazé
Al après barbotage N <sub>2</sub> à t. 1.000°	36 cc.	18,8 cc.	0

Les résultats du Tableau X montrent une assez bonne concordance entre les valeurs obtenues par la nouvelle méthode ou par voie chimique. L'extraction par bombardement a, dans ce cas, été effectuée en une seule fois, les résultats trouvés sont donc trop faibles.

On voit que, sensiblement, on vérifie l'expression

$$A + B = C$$

A indiquant l'azote extrait par la nouvelle méthode.

B le résidu dosé chimiquement.

C l'azote dosé chimiquement sur le métal initial.

TABLEAU X

MÉTAL ETUDIÉ	Azote calculé en cc. pour 100 g. métal		
	A	B	C
Aluminium 99,99	7,2	3,1	10,6
Al commercial 99,7	12,5	2,8	13
Calcium (pur 99 sublimé)	45	55	118
Aluminium 99,99 (en fils de 3/10 <sup>e</sup> mm.)	11,3	Indosable	11,7
Aluminium 99,8 (en fils de 5/10 <sup>e</sup> mm.)	7,3	0,6	8
Fer pur (en fils de 5/10 <sup>e</sup> mm.)	7	1,4	8,5



## CHAPITRE II

---

# APPLICATION DE LA NOUVELLE METHODE DE DEGAZAGE A L'ALUMINIUM

---

La méthode que nous venons de décrire permet, en opérant sur un échantillon suffisamment mince, de doser correctement les gaz de l'aluminium. Il nous est donc possible de reprendre maintenant la question des gaz de l'aluminium. En pratique, le problème se présente sous deux aspects :

1° Quelle est la valeur des procédés usuels de dégazage de l'aluminium ?

2° Quelles précautions prendre pour fondre le métal sans le charger de gaz ?

A un point de vue plus scientifique, du reste étroitement lié avec les considérations que nous venons d'énoncer, la question posée est la suivante :

Quelle valeur peut-on attribuer au diagramme classique représentant la solubilité d'un gaz dans un métal en fonction de la température et quelle est l'exacte signification du départ des gaz au moment de la solidification (phénomène appelé rochage) ?

La figure 11 représente schématiquement le diagramme généralement admis, montrant dans l'état solide, une solubilité relativement faible mais régulièrement croissante. Ce diagramme ne représente pas la solubilité des gaz établie réversiblement, mais uniquement l'absorption pendant un temps plus ou moins long du gaz par le métal. Sauf dans le cas du système Pd-H<sup>2</sup> ces sortes de déterminations n'ont pas été faites dans des conditions de réversibilité même approchée.

L'augmentation rapide de la solubilité au passage de l'état solide à l'état liquide se traduit par une brusque discontinuité. Dans l'état liquide, la solubilité croît rapidement avec la température. Considérons un point A sur ce diagramme correspondant à une température T relativement élevée,

et refroidissons rapidement jusqu'à la température  $\theta$  de solidification du métal, on pourrait penser obtenir le dégagement complet de la quantité de gaz dissoute pendant le chauffage ; il n'en est rien et, dans bien des cas (c'est le cas de l'aluminium), il ne se produit aucun phénomène de rochage, la quantité de gaz correspondant à CD est restée dans le métal.

**Rochage sous vide. — Méthode d'essai à la « cloche ».** — L'observation du rochage est plus aisée si la solidification du métal est effectuée sous pression réduite (de l'ordre du millimètre), car les bulles tendant à se

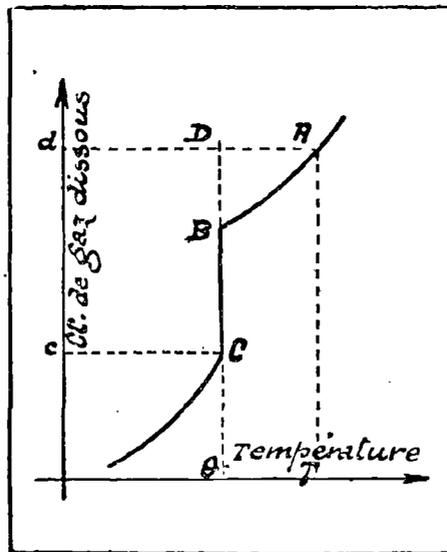


Fig. 11

former, occupent un volume plusieurs centaines de fois plus grand qu'à la pression ordinaire, et même environ 760 fois plus grand pour celles qui se dégagent très près de la surface libre du métal.

Ces considérations ont suggéré à divers auteurs une méthode d'appréciation des gaz dissous dans un métal. Pour notre part, nous avons construit un appareillage simple et robuste convenant très bien pour cet essai et qui, nous l'espérons, pourra rendre quelques services aux fondeurs (7).

**Description de l'appareil employé.** — Nous utilisons une cuve conforme au schéma ci-joint (Fig. 12) dans laquelle on peut placer le creuset plein de métal liquide ; cette cuve est fabriquée en tôle d'acier roulée et soudée à l'autogène.

Elle est munie d'une canalisation d'assez gros diamètre, au moyen de laquelle on fera rapidement le vide avec une pompe à huile. Le haut de la cuve est fermé par un couvercle, et un joint de caoutchouc convenablement refroidi par une circulation d'eau assure l'étanchéité parfaite de l'appareil. Le milieu du couvercle est muni d'un regard fermé par une glace en verre « Pyrex ».

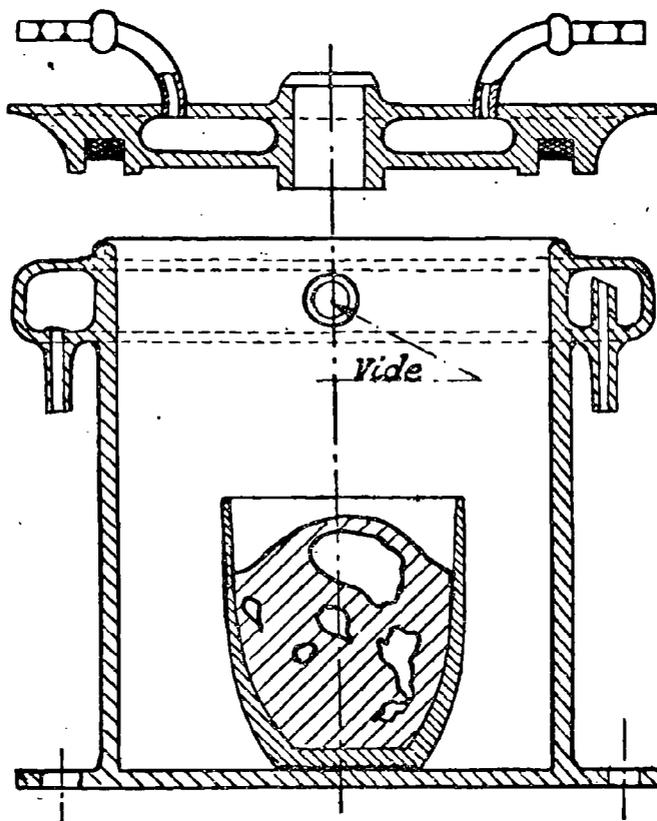


Fig. 12. — Cuve Moreau pour l'essai de rochage sous vide  
(Cullmann et C<sup>ie</sup>, constructeurs)

**Marche de l'essai.** — Le creuset plein de métal fondu est porté dans la cloche et le vide est établi à partir d'une température bien déterminée. La vitesse de refroidissement pour tous les essais est constante ; le métal roche sous une pression voisine du millimètre. Le lingot est ensuite scié et la teneur en gaz est appréciée d'après l'aspect de la coupe verticale.

La fig. 13 donne les aspects généralement obtenus avec des aluminiums contenant *plus ou moins de gaz occlus*. Le facteur essentiel de cet essai est la température du métal au moment de la mise sous vide, en opérant toujours à la même température les essais donnent des résultats que l'on peut reproduire exactement.

Il y a cependant des causes d'erreurs importantes :

1° En remplissant le creuset, en particulier si le métal est très chaud, on peut le charger de gaz.

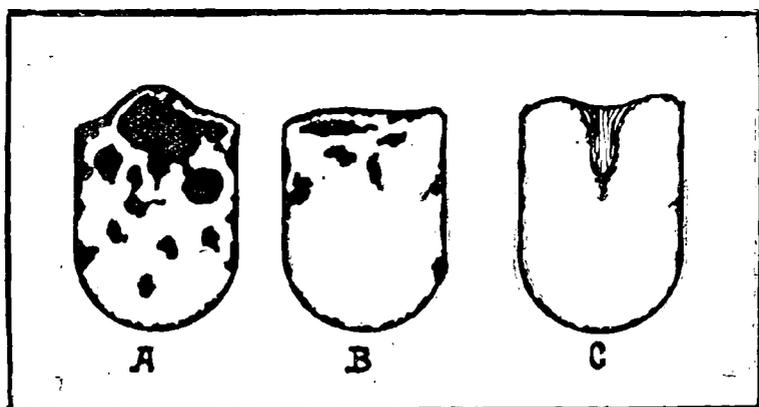


Fig. 13. — Divers aspects de lingots d'aluminium solidifiés sous vide :  
A. très gazeux, B. gazeux, C. dégazé

2° Le creuset peut charger le métal de gaz, soit parce qu'il n'est pas rigoureusement sec, soit parce qu'il donne des réactions avec le métal. (Par exemple, le magnésium avec des creusets de chamotte).

Ces erreurs peuvent fausser complètement les résultats de l'essai à la cloche et faire croire tout à fait à tort que l'on a affaire à un métal gazeux.

**Etude des Traitements usuels de dégazage des métaux.** — C'est un fait, maintenant bien établi, que certains traitements appliqués à l'aluminium avant la coulée de celui-ci, diminuent sensiblement les soufflures dans les pièces coulées.

Parmi ceux-ci les plus fréquemment employés sont :

- Chlorage du métal ;
- Barbotage dans le métal de gaz inertes ;
- Brassage du métal avec un flux approprié.

Pour obtenir dans ces essais des résultats comparables, nous avons effectué nos fusions au four électrique à moufle, la température du bain métallique était repérée au moyen d'un couple thermo-électrique.

Dans chaque cas nous avons réalisé sur le métal traité :

a) un essai de rochage à la cloche ;

b) une extraction complète des gaz par notre nouvelle méthode de dégazage.

L'éprouvette destinée à l'essai de dégazage est prélevée au sein du métal fondu au moyen d'une cuiller propre et parfaitement sèche. C'est dans cette éprouvette que l'on découpe le barreau métallique qui, après laminage et dégraissage, sera placé dans le tube à décharge.

Dans toutes nos expériences, l'épaisseur du métal soumis au dégazage a été maintenue constante et égale à 25/100°. Le traitement du métal est effectué à l'aide d'une tige ou d'un tube de graphite. La durée de passage des gaz ou de brassage au flux est de 5 minutes dans toutes les expériences. Le poids de métal employé à chaque essai est d'environ 1 kg.

Le tableau XI donne les résultats obtenus avec deux aluminiums titrant respectivement 99,5 et 99,7.

TABLEAU XI

N° de l'essai	Métal essayé	Rochage dans le vide	Nouvelle méthode de dégazage					Azote par vole chimique
			Nature des Gaz — cc. pour 100 g. de métal					
			Gaz total	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
1	Métal de base Al 99,5 %.	Roche	231 cc.	14 cc.5	42cc.25	152 <sup>cc</sup>	17cc.75	11 cc. 8
2	Métal brassé avec un flux.	Ne roche pas	175 cc.	4 cc.9	35cc.	128 <sup>cc</sup> 9	6cc.	4 cc. 9
3	Métal chloré par barbotage de chlore.	Ne roche pas	175 cc.	5 cc.6	38cc.	123 <sup>cc</sup> 35	8cc.05	5 cc. 6
1	Métal de base Al 99,7 %.	Roche	205 cc.	5 cc.	53cc.7	130 <sup>cc</sup> 3	16cc.	12 cc.
2	Métal brassé avec un flux.	Ne roche pas	165 cc.	4 cc.1	33cc.9	119 <sup>cc</sup> 6	7cc.4	6 cc. 5
3	Métal chloré par barbotage de chlore.	Ne roche pas	173 cc.	4 cc.8	45cc.3	115 <sup>cc</sup> 0	7cc.5	5 cc. 2

Il nous montre qu'aucun des procédés étudiés ne permet d'obtenir un métal complètement débarrassé de ses gaz. On constate évidemment une diminution des teneurs assez appréciable et, en particulier, un fort abaissement du taux d'azote (environ 50 % dans les expériences citées). Il est pourtant établi que ces métaux ainsi traités donnent toute satisfaction à la solidification.

Quant au dosage de l'azote, on constate, comme nous l'avons déjà fait remarquer, une très bonne concordance entre les résultats obtenus par la nouvelle méthode et par le dosage chimique, le léger excédent donné par la première technique provenant probablement du fait qu'une partie de l'azote se trouve à l'état occlus. Enfin, on peut remarquer que la teneur moyenne 5 cc. pour 100 gr. de métal paraît être une limite de solubilité ; au-dessus de celle-ci, les nitrures seraient libres et flotteraient dans le métal. (Le traitement au flux faciliterait dans ce cas leur décantation). Cette remarque a déjà été faite au sujet du nitrure de Mg <sup>(6)</sup>.

Il ne faudrait pourtant pas conclure de ces résultats que l'hydrogène et l'oxyde de carbone n'ont aucun rôle. Les expériences qui vont suivre prouvent que ces gaz au delà de certaines teneurs, du reste relativement élevées, provoquent les soufflures et le rochage du métal.

**Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère gazeuse et de la température de fusion sur la teneur en gaz et sur le rochage du métal.**

— Dans nos expériences nous avons fait varier successivement le facteur température et le facteur « atmosphère gazeuse », c'est-à-dire :

1° Le métal étant fondu au four électrique, on fait arriver dans celui-ci, la température étant maintenue constante, un gaz donné.

2° Le barbotage de gaz, dans certaines expériences est fait à température variable.

Les résultats obtenus dans ces expériences sont rassemblés dans le tableau XII.

TABLEAU XII

N° de l'essai	Métal étudié fusion au four électrique	Essai par rochage sous vide	Gaz extrait par dégazage (nouvelle méthode) cm <sup>3</sup> pour 100 g. métal					Azote par voie chimique
			Gaz total	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
1	Métal de base Al 99,7 %.	Roche très faiblement	137 cc.	2 cc. 8	30 cc. 2	98 cc.	6 cc.	6 cc. 4
2	Le même traité au flux.	Ne roche pas	124 cc.	3 cc. 2	27 cc.	90 cc. 5	3 cc. 4	2 cc. 8
3	Barbotage d'H <sub>2</sub> à 950°	Roche	167 cc.	3 cc.	33 cc.	127 cc.	3 cc. 9	3 cc. 2
4	Barbotage de CO à 950°	Roche	158 cc.	4 cc. 9	44 cc. 5	104 cc. 4	3 cc.	3 cc. 6
5	Barbotage de CO <sub>2</sub> à 950°	Ne roche pas	127 cc.	3 cc.	32 cc.	88 cc.	4 cc. 2	3 cc. 9
6	Barbotage N <sub>2</sub> sec à 950°	Ne roche pas	NON DOSE					3 cc. 2
7	Barbotage N <sub>2</sub> humide à 900°.	Ne roche pas	NON DOSE					3 cc. 4
8	Barbotage N <sub>2</sub> à 1.200°	Roche	NON DOSE					18 cc. 6
9	Barbotage NH <sub>3</sub> à 900°	Roche	NON DOSE					40 cc.
10	Aluminium nitruré par NH <sub>3</sub>	Roche	128 cc.	3 cc.	29 cc.	80 cc.	15 cc. 4	17 cc. 6

De l'examen de ce tableau, on peut dire qu'en dessous de la température de 900° (travail entre 800 et 850°), il ne semble pas possible de charger rapidement le métal d'une façon notable.

Au-dessus de cette température, une simple fusion au four à gaz soufflé, d'un échantillon qui ne donnait primitivement aucun rochage à l'essai à la « cloche » suffit à le rendre gazeux. Nous avons pu, au contraire (voir tableau XIII), effectuer plusieurs fusions successives d'un même métal non gazeux, dans un four électrique à une température d'environ 900°, sans observer de changement en gaz. On voit en particulier que le métal se nitrure très facilement dans un four à gaz soufflé, cette nitruration pouvant être due à deux phénomènes se produisant très probablement simultanément au cours de la fusion :

a) Nitruration directe par l'azote aux points de surchauffe du métal où la température dépasse facilement 1.200°.

b) Nitruration dès 900° par l'ammoniac existant dans les gaz de combustion.

Par contre, dans les expériences de fusion au four électrique (tableau XIII), l'atmosphère au-dessus du creuset constituée par de l'air se renouvelle assez difficilement par suite de l'absence de mouvements de convection (le couvercle du four étant suffisamment étanche) et la nitruration ne s'effectue pas.

TABLEAU XIII

Nature du métal et Traitement	N <sup>2</sup> cc. pour 100 g.	Essai « à la cloche »
Métal de base.	4 cc. 8	ne roche pas
Métal fondu au four à gaz (950°).	10 cc. 3	roche
Métal fondu au four électrique (950°).		
1 <sup>re</sup> fusion	4 cc. 8	ne roche pas
2 <sup>e</sup> »	5 cc. 2	»
3 <sup>e</sup> »	5 cc. 2	»
4 <sup>e</sup> »	5 cc. 6	»

**CONCLUSIONS.** — Les résultats des expériences énoncées dans ce chapitre (tableaux XI, XII, XIII) nous amènent à tirer quelques conclusions :

a) Tout d'abord, au sujet du diagramme de solubilité des gaz dans les métaux, nous ne pensons pas qu'il y ait lieu d'attribuer une très grande importance à la discontinuité généralement représentée sur les diagrammes

classiques de solubilité du gaz dans les métaux, tel celui que nous avons représenté fig. 11. Le rochage est plutôt dû au dégagement des gaz dissous à haute température, c'est-à-dire se trouvant en sursaturation.

b) En contrôlant judicieusement les températures des bains de fusion on évitera les surchauffes du métal, à ce sujet il faut signaler les avantages incontestables du four électrique dans la fonderie de l'aluminium.

Nous proposons donc dans le cas de l'aluminium, le diagramme suivant (fig. 14). Deux branches de courbes DC et CA se rencontrent au

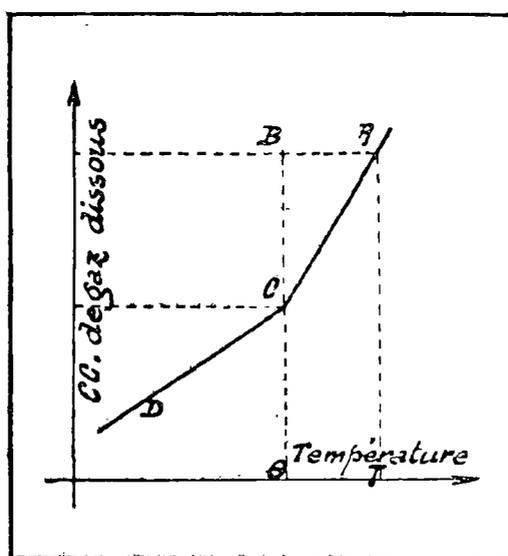


Fig. 14

point C correspondant à la température  $\theta$  de fusion du métal. La courbe CA qui correspond à l'état liquide, montre que la solubilité du gaz croît très rapidement avec la température. Le métal porté à la température T absorbe un volume de gaz correspondant à l'ordonnée du point A. Par refroidissement rapide et sans brassage, on pourra aisément arriver au point figuratif B. Au cours de la solidification, les gaz en sursaturation qui correspondent à la quantité B-C se dégagent : c'est le rochage.

Les procédés de brassage du métal que nous venons de passer en revue n'ont d'autre but que de faire cesser la sursaturation des gaz et de permettre, en les rassemblant, leur élimination. Après complet refroidissement, le métal contient encore une quantité de gaz égale à l'ordonnée du point C.

Nous devons remarquer que pour certains métaux, le rochage peut être dû à d'autres causes : dans le cas du cuivre, par exemple, il résulte souvent d'une réduction de l'oxyde par l'hydrogène dissous dans le métal.

## CHAPITRE III

---

# APPLICATION DE LA NOUVELLE METHODE DE DEGАЗAGE A QUELQUES PROBLEMES RELATIFS A L'INFLUENCE DES GAZ SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DES METAUX

---

### I. — ETUDE DES METAUX ELECTROLYTIQUES

On sait que les métaux déposés par électrolyse sont notablement plus durs que lorsqu'ils sont à l'état recuit. On observe également avec ces métaux un élargissement des raies du spectre de diffraction des rayons X.

Nous avons pensé que la méthode d'extraction à froid des gaz permettait de résoudre ce problème ou du moins d'apporter une contribution intéressante sur le rôle des gaz ; — ceux-ci sont-ils la cause efficiente de la dureté ? — Dans ce cas leur extraction doit faire revenir le métal à son état normal.

Nous avons donc étudié les variations de la dureté et du paramètre cristallin des métaux électrolytiques <sup>(9)</sup>.

**TECHNIQUES EMPLOYEES.** — a) **Mesure de la dureté des métaux essayés.** — Pour les dépôts électrolytiques très durs, comme le fer par exemple, les machines à billes donnent des résultats peu constants et probablement fort erronés. Seule la mesure au cône de diamant de la machine Rockwell donne des résultats satisfaisants ; les écarts des mesures avec cette dernière méthode n'excèdent pas 2 %.

b) **Examen des diagrammes de diffraction aux rayons X.** (Variations du paramètre cristallin). — Pour observer les variations du paramètre cristallin, on a utilisé la méthode des diagrammes Debye Sherrer ordinaire et également la méthode dite en retour, qui a été spécialement étudiée et mise au point dans les laboratoires de l'Institut de Chimie, par J. Bénard et A. Michel.

Les déplacements de raies s'apprécient plus aisément en effectuant la microphotométrie des diagrammes obtenus.

Dans le cas du fer, par exemple, on compare la raie 220 du fer à la raie 440 du chlorure de sodium.

Dans les conditions de nos expériences, et en opérant sur métaux recuits (ce qui permet d'observer très nettement le dédoublement de la raie K), la précision est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$  Angström.

Dans le cas des métaux électrolytiques non recuits, le flou des raies ne permet pas d'apprécier la valeur moyenne du paramètre à plus de  $1 \cdot 10^{-3}$  Angström.

Le flou des raies est apprécié sur les enregistrements par le rapport  $\frac{l}{h}$  — : l étant la largeur de la raie sur le diagramme microphotométrique à h

moitié de sa hauteur, et h cette hauteur, grandeur qui est proportionnelle à l'intensité de la raie.

**CAS DU FER ELECTROLYTIQUE.** — Les divers échantillons étudiés ont une dureté variable suivant l'origine et le mode de préparation et ils sont tous d'une grande fragilité.

Par recuit effectué à température régulièrement croissante, on constate après quelques heures à  $400^{\circ}$  une baisse sensible de la dureté et la perte totale de la fragilité ; le métal qui ne pouvait supporter aucune déformation, peut, après ce recuit, subir plusieurs pliages complets. Les raies du diagramme X sont alors très fines ; mais l'examen micrographique ne permet pas d'observer le moindre indice de cristallisation. Les contours réguliers des cristaux n'apparaissent, en effet, qu'après un recuit à une température supérieure à  $900^{\circ}$ . La dureté Brinell est alors voisine de 70 valeur en bon accord avec celle généralement admise (10, 11 et 12).

**Résultats des expériences de dégazage.** — Les tableaux suivants résument nos expériences.

TABLEAU XIV

FER PRÉPARÉ PAR ELECTROLYSE									
No de l'échantillon	Avant dégazage			Après dégazage			Après recuit à 400° C		
	Brinell	a <sub>0</sub> ° en A	l <sub>0</sub> / h <sub>0</sub>	Brinell	a <sub>1</sub> ° en A	l <sub>1</sub> / h <sub>1</sub>	Brinell	a <sub>2</sub> ° en A	l <sub>2</sub> / h <sub>2</sub>
1	470	2,856 <sub>9</sub>	1,2	475	2,(859) <sub>4</sub> 2,(859) <sub>6</sub>	0,8	120	2,858 <sub>6</sub>	0,5
2	480	2,859 <sub>2</sub>	1,3	475	2,857 <sub>3</sub>	1,	120	—	—
3	175	2,861 <sub>a</sub>	0,9	175	2,861 <sub>a</sub> 2,862 <sub>3</sub>	0,8	120	2,860 <sub>8</sub>	0,4

TABLEAU XV

FER PRÉPARÉ PAR ELECTROLYSE		
Echantillon	Composition en volume des gaz extraits (cc. pour 100 g. de métal)	
	Hydrogène	Autres gaz (1)
1	805 cc.	75
2	475	98
3	225	69
4 (Echantil. 1 recuit 400° à l'air).	285	35

De ces mesures on peut conclure que :

1° Le départ d'hydrogène ne modifie pas la dureté et laisse intact le paramètre cristallin du métal ; le flou des raies est sensiblement conservé.

2° Le recuit détermine la restauration du réseau et provoque une baisse notable de la dureté, sans que l'on constate un départ de gaz sensible. Par recuit, le réseau se rétracte et les raies du diagramme de rayons X deviennent très fines (dédoublément de la raie K).

La présence de la grande quantité d'hydrogène est peut-être la cause première du durcissement, mais n'en est certainement pas la cause efficiente, puisqu'on peut retirer le gaz du métal sans qu'il soit modifié. L'hydrogène agirait comme une addition entrant en solution solide et augmenterait la dureté du métal de base. On peut dire qu'il s'agit d'une distorsion du réseau, analogue à celle provoquée par l'écroutissage mais,

(1) En particulier le gaz carbonique adsorbé en surface.

comme nous le verrons plus loin, l'insertion des atomes d'hydrogène augmente bien la dureté du métal mais ne modifie pas la netteté des diagrammes X.

*Remarque.* — Avec les métaux tels que le palladium et le tantale que nous étudierons ensuite, nous aurons exactement les mêmes phénomènes (augmentation du paramètre et distorsion du réseau par fixation d'hydrogène, conservation de ces caractéristiques par dégazage et enfin retour aux propriétés initiales par recuit) avec une amplitude telle qu'aucune erreur d'interprétation n'est possible.

**GAS DU CUIVRE, DU NICKEL ET DU CHROME PRÉPARÉS PAR ELECTROLYSE.** — L'application de la nouvelle méthode de dégazage à divers métaux électrolytiques, cuivre, nickel, chrome a permis l'extraction totale à froid des gaz qu'ils contenaient. Nous n'avons pu constater, comme dans le cas du fer, aucune modification de la dureté.

Le tableau ci-dessous groupe les résultats de ces expériences.

TABLEAU XVI

MÉTAUX PRÉPARÉS PAR ELECTROLYSE					
Echantillon	Dureté Brinell			Composition en volume des gaz extraits	
	Avant dégazage	Après dégazage	Après recuit	H <sup>2</sup>	Autres gaz
Nickel	210	210	70	189,75	55,5
Cuivre	65	65	40	130,50	44,0
Chrome	550	550	140	287,5	56,3

## II. — ETUDE DES MÉTAUX CHARGÉS DE GAZ PAR ELECTROLYSE

Pour réaliser les phénomènes inverses à ceux que nous venons de décrire, nous avons étudié l'action de l'hydrogène sur divers fils métalliques (Al, Fe, Pd, Ta) en chargeant ces derniers par électrolyse. Le fil étudié est placé comme cathode dans un vase à électrolyse, l'électrolyte constitué par une solution d'acide très diluée (1/1000<sup>e</sup>) ne provoquant pas de dissolution du métal et permettant d'élever le potentiel aux bornes du voltamètre jusqu'à 150 volts environ. La fixation de l'hydrogène est suivie

d'une façon continue dans le temps, par une série de mesures de résistance ; l'électrolyse est arrêtée quand cette résistance demeure constante.

Pour éviter les erreurs dues à la pulvérisation cathodique du métal, nous avons, nous aidant des remarques faites au cours d'expériences que nous décrirons dans un instant (voir diffusion à froid des gaz dans l'aluminium), effectué le dégazage du fil en n'en soumettant qu'une petite fraction au bombardement, le reste étant protégé par un petit cylindre d'aluminium dégazé au préalable. L'hydrogène diffuse rapidement à travers le métal et l'on peut, de cette façon, l'éliminer complètement sans risque d'altération du fil.

**Cas de l'Aluminium.** — Nous avons de cette façon étudié quelques échantillons d'aluminium, les résultats obtenus dans les diverses mesures sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU XVII

ALUMINIUM 99,9			
Traitement	H <sup>2</sup> cc./100 g.	$\rho$ : macr. cm/cm <sup>2</sup>	Paramètre a en Å
Etat brut recuit.	228	2,65	4,038
Le précédent dégazé.	Néant	2,65	4,038
Chargé d'hydrogène.	790	3,12	4,038
Le précédent dégazé.	Néant	3,12	4,038
Le précédent recuit.	Néant	3,12	4,038

**Cas du fer Armco.** — Nous avons effectué sur des fils de fer Armco des expériences analogues, le métal a été chargé d'hydrogène de deux façons :

- 1° Par électrolyse dans une solution acide très diluée ;
- 2° Par attaque décapante dans une solution d'acide sulfurique au 1/10<sup>e</sup> contenant des traces de SO<sup>2</sup> (\*)

(\*) L'attaque du métal par de l'acide très pur ne permet pas de constater la fixation de l'hydrogène. Par contre, certaines impuretés même à l'état de traces, comme l'anhydride sulfuré, l'hydrogène sulfuré ou l'anhydride arsénieux favorisent considérablement cette absorption (13).

Dans le cas du fer, nous avons ajouté aux mesures des volumes gazeux et de la résistivité électrique, celles de l'allongement. Nous constaterons, en effet, une baisse sensible de l'allongement par absorption d'hydrogène dans le métal (ce qui correspond à une augmentation de la dureté, grandeur qu'il est difficile de mesurer sur fils ou feuilles très minces).

Les Tableaux XVIII et XIX donnent les résultats obtenus dans nos mesures.

TABLEAU XVIII

FER ARMCO EN FILS CHARGÉ D'HYDROGÈNE PAR ELECTROLYSE			
Nature du métal	Allongement pour 100	$\rho$ : micr. cm/cm <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> cc. pr 100 g.
Fil brut.	25	10,90	68 cc. 8
Fil chargé d'hydrogène.	7,2	11,09	150 cc. 0
Fil dégazé.	7,2	11,09	Néant

TABLEAU XIX

FER ARMCO EN FILS CHARGÉ D'HYDROGÈNE PAR DECAPAGE ACIDE			
Nature du métal	Allongement pour 100	$\rho$ : micr. cm/cm <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> cc. pr 100 g.
Fil brut.	25	10,90	68 cc. 8
Fil chargé d'hydrogène.	0	12,91	163
Fil dégazé.	0	12,91	Néant

Dans le cas du décapage acide, les valeurs trouvées pour l'allongement % et la résistivité montrent bien qu'il y a eu, outre la diffusion de l'hydrogène, certaines corrosions locales par fissures qui expliquent bien les résultats trouvés.

L'examen des résultats précédents permet de tirer les quelques conclusions suivantes :

1° On observe un abaissement de l'allongement % dès que la teneur en hydrogène est de l'ordre de 100 cc. pour 100 gr. de métal ;

2° On peut accroître la résistivité électrique par insertion temporaire d'atomes d'hydrogène.

**Cas du Palladium.** — L'affinité spéciale du palladium pour l'hydrogène nous a suggéré d'effectuer sur ce métal des expériences analogues à celles que nous venons de décrire.

Nous avons à notre disposition du fil de palladium de 50/100° de millimètre de diamètre.

Après avoir tout d'abord déterminé la quantité initiale de gaz contenu dans le métal, nous avons chargé ce dernier par électrolyse. Pendant l'opération, nous avons contrôlé la variation de la conductibilité électrique du fil. Le maximum de résistance a été atteint très rapidement après quelques heures d'électrolyse (dans  $\text{SO}^2\text{H}^2$  dilué au 1/100°). Nous avons toutefois prolongé cette dernière pendant 100 heures. Nous avons ensuite étudié l'influence du dégazage sur la conductibilité électrique et sur la variation du paramètre cristallin du métal.

Le Tableau XX groupe les résultats obtenus dans ces mesures.

TABLEAU XX

FIL DE PALLADIUM CHARGÉ D'HYDROGÈNE PAR ELECTROLYSE			
Nature du Métal	Paramètre $\alpha$ en A	cc. $\text{H}^2$ pour 100 g.	$\rho$ : micr. cm/cm <sup>2</sup>
Métal brut.	3,88	282 cc.	13,90
Métal chargé $\text{H}^2$ .	4,04	8750 cc.	22,13
Métal dégazé.	4,04	Néant	22,13
Métal dégazé puis recuit	3,88	Néant	13,90

**Cas du Tantale.** — Nous avons pu effectuer quelques expériences sur une lame mince de tantale. Le tantale est, en effet, susceptible de fixer une quantité importante d'hydrogène et il était intéressant de vérifier si les résultats obtenus (Tableau XXI) avec ce métal étaient analogues aux précédents.

TABLEAU XXI

FEUILLE DE TANTALE CHARGÉE D'HYDROGÈNE PAR ELECTROLYSE		
Etat du métal	Paramètre $\alpha$ en A	cc. d' $\text{H}^2$ pour 100 g.
Métal brut.	3,2962	121 cc.
Métal chargé d' $\text{H}^2$ .	3,3029	241 cc.
Le précédent dégazé.	3,3029	Néant
Le précédent recuit.	3,2964	Néant

## Diffusion à froid des gaz de l'aluminium

C'est au cours d'expériences pendant la mise au point de notre méthode de dégazage que nous nous sommes aperçus de la possibilité de faire de nouvelles études sur la diffusion des gaz dans les métaux. On pouvait se demander s'il était nécessaire de bombarder toute la surface de l'échantillon pour obtenir un dégazage complet du métal.

Les expériences suivantes nous ont montré qu'il n'en était pas ainsi (14).

a) Nous avons désiré dégazer un échantillon d'Aluminium d'un poids notable (30 gr. environ) se présentant sous la forme d'une feuille de 2 mètres de longueur et 2/10 mm. d'épaisseur. Nous avons enroulé cette feuille sur elle-même en spires parfaitement jointives, la surface bombardée étant d'environ 1/40 partie de la surface totale. Dans cet essai nous avons l'avantage de recueillir sur la cuve à mercure une grande quantité de gaz permettant ainsi une nouvelle vérification des teneurs en gaz de l'aluminium (voir Chapitre I).

Il était intéressant de montrer ainsi que la diffusion ne limitait pas notre extraction à la seule partie bombardée ; en effet, après trois expériences successives (séparées par un intervalle de repos de 24 heures), il n'est pratiquement plus possible d'extraire des gaz. Après ouverture de l'appareil, la bande de métal est déroulée puis retournée, la quantité de gaz recueillie par un nouveau bombardement est alors très faible. Les résultats de ces expériences sont groupés dans le Tableau ci-dessous.

TABLEAU XXII

Numéro de l'extraction	Volume extrait pour 100 g.	Composition des gaz en cc. pour 100 g.			
		CO <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	CO	H <sup>2</sup>
1	45 cc. 8	5 cc. 5	6 cc. 8	12 cc. 5	21 cc.
2	58 cc. 0	0	1 cc. 15	7 cc. 65	49 cc. 2
3	15 cc.		0	1 cc. 8	13 cc. 2
La feuille est déroulée puis enroulée en sens inverse.					
1'	4 cc. 5	1 cc. 8	Néant	Néant	2 cc. 7
Soit au total pour les 4 extractions					
1+2+3+1'	123 cc. 3	7 cc. 3	7 cc. 95	21 cc. 95	86 cc. 10

b) Une seconde expérience suggérée par la précédente a été faite sur le même métal mais, dans ce cas, l'échantillon se trouvait à l'extérieur du laboratoire et seule une petite surface de deux centimètres carrés environ était soumise au bombardement des ions. (1/100 environ de la surface totale de l'échantillon).

Le montage de l'expérience est réalisé comme l'indique la figure ci-dessous :

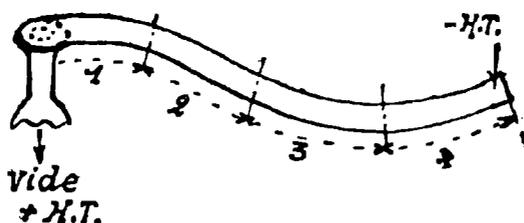


Fig. 15

Le pôle négatif du générateur H. T. est connecté à l'extrémité de la bande d'aluminium de mêmes caractéristiques que celle employée dans l'expérience précédente. Le joint entre le rodage plan du laboratoire et le métal est réalisé au moyen de picéine ; sa confection est assez délicate mais avec certaines précautions, en particulier en veillant à ce que le refroidissement du métal et du verre s'effectue très lentement, on arrive à lui donner une étanchéité absolue contrôlée par des essais à blanc d'une durée de plusieurs jours.

Nous avons effectué des extractions successives, séparées par des intervalles de diffusion de 24 heures. Après une dizaine de jours, la quantité de gaz recueillie rapportée à 100 gr. de métal est de 72 cc. 5 dont la composition est la suivante :

H <sup>2</sup> .....	65 cc.
CO .....	5 cc. 8
N <sup>2</sup> .....	1 cc. 35
CO <sup>2</sup> .....	0 cc. 35

Le volume gazeux extrait ne correspondant pas à la teneur totale en gaz du métal (teneur déterminée dans l'expérience précédente), nous avons alors divisé l'échantillon en quatre parties égales pour les

étudier ensuite par la méthode habituelle. Nous avons pu, de cette façon, doser les gaz restant dans chaque tronçon de métal et nous faire ainsi une idée de la marche des gaz à travers le ruban métallique.

Les tronçons sont numérotés 1, 2, etc..., comme il est indiqué sur la figure. Les Tableaux XXIII et XXIV résument les résultats obtenus. Nous retrouvons sensiblement dans ces diverses extractions le volume gazeux qui manquait dans l'expérience précédente.

TABLEAU XXIII

Numéro du tronçon	cc. extraits par tronçon (25 g.)	Composition en cc.			
		CO <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	CO	H <sup>2</sup>
1	3,35	0	0,32	2,43	0,60
2	8,90	0	2,36	2,97	3,56
3	13,35	0	1,85	4,87	6,64
4	14,30	0	2,12	4,63	7,55
Soit pour 100 g. de métal 1+2+3+4					
	39,90	0	6,65	14,9	18,35

Ces résultats montrent bien, comme nous l'avons à maintes reprises signalé, l'importance de la diffusion à froid des gaz dans les métaux, phénomène comme on le voit très sensible pour l'hydrogène.

Une telle technique permet d'étudier la diffusion des gaz dans les métaux sans faire intervenir les phénomènes parasites qui semblent régler les résultats dans les expériences classiques (membrane séparant deux compartiments). Dans ce dernier cas, un phénomène d'absorption et un phénomène de désorption règlent l'allure de la diffusion, ce qui explique la nécessité du chauffage.

TABLEAU XXIV

Numéro du trouçon	cc. de gaz extraits pour 100 g. (1)		Composition en cc. pour 100 g.							
	A Métal initial	B Après l'expérience de diffus.	N <sup>2</sup>		CO		H <sup>2</sup>		A	B
			A	B	A	B	A	B		
1	116 cc.	13,4 cc.	7,95 cc.	1,28 cc.	21,95 cc.	9,72 cc.	86,10 cc.	2,40 cc.		
2	116 cc.	35,6 cc.	7,95 cc.	9,44 cc.	21,95 cc.	18,83 cc.	86,10 cc.	14,24 cc.		
3	116 cc.	53,4 cc.	7,95 cc.	7,40 cc.	21,95 cc.	19,48 cc.	86,10 cc.	26,56 cc.		
4	116 cc.	57,2 cc.	7,95 cc.	6,48 cc.	21,95 cc.	18,52 cc.	86,10 cc.	30,20 cc.		

(1) Or néglige dans ces expériences la petite quantité de CO<sup>2</sup> se trouvant dans les gaz.



## CONCLUSIONS

---

Nous avons comparé les différentes méthodes d'extraction des gaz dans le vide. La nouvelle méthode dans le tube à décharge (méthode Chaudron-Moréau) montre que les métaux contiennent des teneurs notables de gaz, l'extraction sur feuilles minces ou fils de petit diamètre semble totale au bout d'un temps relativement court.

A. — La nouvelle méthode permet d'extraire les gaz d'échantillons restant sensiblement au voisinage de la température ambiante. Dans le cas des dosages d'azote, les résultats peuvent être facilement vérifiés par voie chimique.

B. — La nouvelle méthode a permis de résoudre le problème technique des gaz de l'aluminium :

1° On a montré le rôle des procédés usuels de dégazage de l'aluminium : lorsqu'on fait passer à travers de l'aluminium fondu des gaz inertes ou lorsqu'on brasse le métal avec un flux, on ne fait que détruire la sursaturation acquise à haute température.

2° Le diagramme de solubilité classique des gaz dans l'aluminium est à revoir complètement, il n'y a aucune discontinuité appréciable à la température de solidification ; le rochage n'est donc pas dû au changement de solubilité indiqué par les auteurs précédents, mais simplement aux gaz dissous à haute température et hors d'équilibre à la température de solidification.

3° C'est au-dessus de 900° que l'aluminium se charge rapidement de gaz, en particulier de nitrures.

C. — La nouvelle méthode de dégazage a permis d'étudier l'influence des gaz sur la dureté des métaux électrolytiques :

1° Les gaz peuvent être extraits complètement des métaux électrolytiques sans modification de la dureté.

2° Par recuit, le fer électrolytique revient à son paramètre normal et sa dureté est considérablement abaissée.

3° Si l'on charge un métal et en particulier le fer d'hydrogène par électrolyse, il durcit, sa résistance électrique augmente ; par extraction à froid, les propriétés sont conservées. Les gaz ont donc produit une perturbation du réseau qui demeure après l'extraction.

D. — Application de la nouvelle méthode au problème des gaz dans le palladium et le tantale : avec ces métaux, il est possible d'avoir des modifications importantes du réseau. On peut, en effet, y introduire par électrolyse de grandes quantités d'hydrogène. On peut alors vérifier avec une très grande précision les faits suivants :

1° Le métal chargé d'hydrogène a un paramètre plus grand et sa résistivité a augmenté.

2° Par dégazage complet, le paramètre et la résistivité sont inchangés.

3° Par recuit, le paramètre et la résistivité reprennent leur valeur initiale.

E. — Application de la nouvelle méthode au problème de la diffusion à froid des gaz de l'aluminium : l'extraction dans le tube à décharge est d'autant plus rapide que la surface bombardée est plus grande, mais il est possible de dégazer une grande bande de métal ou un long fil en ne bombardant qu'une extrémité de cette bande ou de ce fil. Il est donc possible d'étudier la marche des gaz dans le métal à froid.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) A. VILLACHON : Thèse, Lille, 1932.
  - (2) L. BIRCUMSHAW : *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1439, 1935.
  - (3) M. GUICHARD : *Ann. chim.* (9), 305, 1916.
  - (4) L. MOREAU, G. CHAUDRON et A. PORTEVIN : C. R. 201, 212, 1935, et *Bull. Soc. Chim. France* (5), 2, 2075, 1935.
  - (5) L. MOREAU, G. CHAUDRON et A. PORTEVIN : *Bull. Soc. Chim. France* (5), 2, 1278, 1935.
  - (6) G. CHAUDRON et M. GARVIN : C. R. V<sup>e</sup> Congrès de chimie industrielle, *Chim. et Ind.*, numéro spéc., sept. 1926, 430.
  - (7) L. MOREAU : *Bull. Assoc. Tech. Fonderie*, 10, 446, 1936.
  - (8) J. HERENGUEL : Thèse, Lille, 1936, p. 32.
  - (9) A. PORTEVIN, G. CHAUDRON et L. MOREAU : C. R. 204, 1252, 1937.
  - (10) GUICHARD, CLAUSMANN, BILLON et LANTHONY : C. R. 192, 623, 1931.
  - (11) R. CAZAUD et R. HUGHES : *Rev. Mét. Mémoires*, 22, 218, 1925.
  - (12) TAMMANN et JAAKS : *Z. Anorg. Chem.*, 227, 249, 1936.
  - (13) T. N. NORRIS : *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 3 T., 1935.
  - (14) L. MOREAU et G. CHAUDRON : *Bull. Soc. Chim. France* (5), 4, 1365, 1937.
-



# TABLE DES MATIERES

---

INTRODUCTION .....	9
PUBLICATIONS ANTERIEURES A CE TRAVAIL.....	11

## CHAPITRE PREMIER

LES METHODES DE DOSAGE DES GAZ DANS LES METAUX.....	13
— Dégazage dans l'état solide.....	14
Appareillage employé.....	16
Préparation des échantillons à dégazer.....	17
Réglage de la température du tube laboratoire.....	18
Analyse des gaz extraits.....	19
Résultats obtenus par dégazage dans l'état solide.....	20
— Dégazage de l'aluminium dans l'état liquide.....	21
Description du four utilisé.....	21
Les appareils de pompage.....	23
Marche d'une opération de dégazage.....	24
Résultats obtenus par dégazage dans l'état liquide.....	26
— Dégazage de l'aluminium par bombardement dans le vide.....	28
Principe de la méthode Chaudron-Moreau.....	28
Description de l'appareillage utilisé.....	29
Les tubes laboratoires employés.....	31
Essais de diffusion à chaud.....	33
Comparaison sur un même échantillon d'aluminium des diverses méthodes d'extraction.....	35
Résultats obtenus par la nouvelle méthode sur quelques échantillons d'aluminium.....	36
Remarque sur le dosage de l'azote.....	36

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA NOUVELLE MÉTHODE DE DÉGAZAGE A L'ALUMINIUM	39
Rochage sous vide. Méthode d'essai « à la cloche ».....	40
Etude des traitements usuels de dégazage des métaux.....	42
Etude de l'influence de la composition de l'atmosphère gazeuse et de la température de fusion sur la teneur en gaz et le rochage du métal.....	44

CHAPITRE III

APPLICATION DE LA NOUVELLE MÉTHODE DE DÉGAZAGE A QUELQUES PROBLÈMES RELATIFS A L'INFLUENCE DES GAZ SUR LES PRO- PRIÉTÉS PHYSIQUES DES MÉTAUX.....	47
— Etude des métaux électrolytiques.....	47
Mesure de la dureté des métaux essayés.....	47
Examen des diagrammes de diffraction aux rayons X.....	48
Cas du fer électrolytique.....	48
Cas du cuivre, du nickel et du chrome préparés par électrolyse.....	50
— Etude des métaux chargés de gaz par électrolyse.....	50
Cas de l'aluminium.....	51
Cas du fer Armco.....	51
Cas du Palladium.....	52
Cas du Tantale.....	53
— Diffusion à froid des gaz de l'aluminium.....	54
CONCLUSIONS .....	59
BIBLIOGRAPHIE .....	61



**SECONDE THÈSE**

—o—

Propositions données par la Faculté

—oo—

**PRATIQUE DU CHAUFFAGE PAR FOURS ELECTRIQUES  
A INDUCTION**

—ooo—

Vu et approuvé :

*Lille, le 15 Décembre 1937.*

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :

*Lille, le 20 Décembre 1937.*

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G, HARDY.

---

Imprimerie R. FLAMENT  
3, rue Brasseur  
FIVES-LILLE

---