



HAL
open science

Fusion du graphite sous pression d'argon de 1 à 11 500 kg/cm². Détermination du point triple et établissement d'un diagramme provisoire des états solide, liquide et gazeux du carbone. I

James Basset

► **To cite this version:**

James Basset. Fusion du graphite sous pression d'argon de 1 à 11 500 kg/cm². Détermination du point triple et établissement d'un diagramme provisoire des états solide, liquide et gazeux du carbone. I. Journal de Physique et le Radium, 1939, 10 (5), pp.217-228. 10.1051/jphysrad:01939001005021700 . jpa-00233662

HAL Id: jpa-00233662

<https://hal.science/jpa-00233662>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

FUSION DU GRAPHITE SOUS PRESSION D'ARGON DE 1 A 11 500 kg/cm² DÉTERMINATION DU POINT TRIPLE ET ÉTABLISSEMENT D'UN DIAGRAMME PROVISOIRE DES ÉTATS SOLIDE, LIQUIDE ET GAZEUX DU CARBONE. I.

Par M. JAMES BASSET.

Laboratoire James Basset pour la recherche aux ultra-pressions

Sommaire. — La fusion du graphite a été étudiée sous des pressions d'argon croissant de 1 kg/cm² à 11 500 kg/cm².

Le dispositif expérimental, logé dans une chambre à ultra-pressions, dans laquelle on peut comprimer de l'argon à une pression quelconque, permet de fixer entre deux mâchoires un bâtonnet de graphite pur dont le diamètre est réduit à environ 2 mm sur 15 mm de longueur. Lorsque la chambre est sous pression, on fait passer dans le bâtonnet un courant électrique d'intensité croissante jusqu'à volatilisation ou fusion. Le phénomène est observé à travers une glace en quartz. Les températures sont mesurées au moyen d'un pyromètre à disparition. La température de base est celle du cratère de l'arc électrique dans l'air sous la pression atmosphérique = 3 800° K. La pression est mesurée par un manomètre. Les résultats suivants ont été obtenus :

1° Les coordonnées du point triple du carbone sont voisines de 105 kg/cm² et 4 000° K ; au-dessous de cette pression, le carbone se sublime sans fondre ; au delà de cette pression, le carbone peut exister sous les trois états solide, liquide et gazeux ;

2° En raison des difficultés des mesures de température il n'a pas été possible jusqu'ici de déterminer avec certitude comment varie la température de fusion du carbone avec la pression. L'abaissement du point de fusion avec la pression précédemment annoncée ne paraît pas se confirmer, la température de fusion croît légèrement avec la pression ;

3° Une densité de 2,25 a été mesurée sur des particules de graphite fondu sous 4 000 kg/cm² ;

4° Le carbone fondu cristallise en se refroidissant dans ces conditions et jusqu'à 11 500 kg/cm² uniquement sous la forme graphite ;

5° Un premier diagramme caractéristique provisoire complet des états solides, liquide et gazeux du carbone a pu être dressé et est donné dans le mémoire ;

6° Des enseignements qu'on peut tirer du diagramme caractéristique, il résulte que les températures indiquées par les auteurs qui ont étudié jusqu'ici les propriétés du carbone dans l'arc électrique paraissent ne pouvoir s'expliquer que par l'existence de phénomènes particuliers. Les températures annoncées étaient très supérieures à la température de sublimation du carbone que nous avons déterminée expérimentalement.

L'étude de la fusion et de la volatilisation du carbone dans le cratère d'arcs électriques observés dans les mêmes conditions de pression est en cours.

1. Introduction. — Dans un précédent mémoire, nous avons exposé les résultats de nos expériences sur la cristallisation du carbone sous très hautes pressions (1) et dans une note les premiers résultats de nos essais de fusion du graphite (2).

Nous avons entrepris une nouvelle série de recherches dont le but beaucoup plus général est de fixer le diagramme inconnu des états solide, liquide et gazeux du carbone et d'apporter ainsi quelques précisions sur les propriétés physiques de ce corps qui n'ont pu être fixées jusqu'ici, en raison des difficultés des conditions expérimentales à réaliser pour les études de ce genre.

Il est en effet nécessaire de pouvoir mettre en œuvre simultanément les plus hautes pressions qu'il soit possible d'atteindre et les plus hautes températures connues, tout en assurant l'observation oculaire constante des phénomènes étudiés.

Les perfectionnements apportés au matériel de notre laboratoire depuis le mémoire précédent nous ont permis d'aborder avec fruit ces recherches constituant la première partie de l'étude générale des états du carbone.

2. Programme des recherches. — Nous avons étudié en atmosphère d'argon, et sous des pressions comprises entre la pression atmosphérique et 11 500 kg/cm², dans quelles conditions se produit la volatilisation ou la fusion de baguettes de graphite

portées à haute température par le passage d'un courant électrique.

3. Matériels à ultra-pressions. — L'ensemble expérimental du laboratoire pour les recherches en milieux gazeux sous pression se compose d'un compresseur primaire à membrane à 3 étages A (fig. 1) permettant de comprimer des gaz rigoureusement purs jusqu'à 1 000 kg/cm² (3).

Les gaz issus de ce compresseur sont ensuite surcomprimés jusqu'aux pressions voulues au moyen de groupes à ultra-pressions se composant d'une presse primaire B alimentée par une pompe à main C,

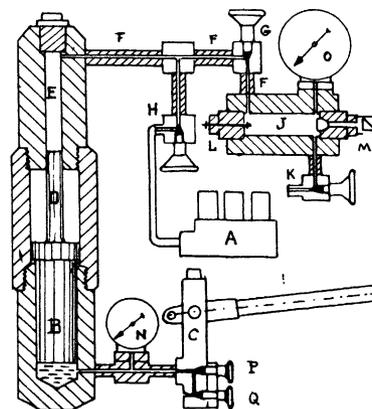


Fig. 1.

cette presse pousse le piston D d'un pot ultra-compresseur E en liaison par des tubulures F et des vannes de sectionnement G et H avec : d'une part la chambre à expérience J et, d'autre part, le compresseur primaire A qui permet de remplir tout l'ensemble de gaz sous des pressions comprises entre 1 et 1 000 kg/cm².

Pour les pressions supérieures à 1 000 kg/cm², la vanne H est fermée, et en manœuvrant la pompe C on comprime le gaz dans la chambre à expérience J

au moyen du pot ultra-compresseur E jusqu'à la pression voulue. Cette pression peut être maintenue indéfiniment à la valeur choisie, tous les joints de ce matériel étant d'une étanchéité rigoureusement absolue pour tous les gaz y compris l'hydrogène et l'hélium. La figure 2 montre tout cet ensemble dans lequel la chambre J est disposée verticalement pour permettre une meilleure observation par visée axiale verticale, le dispositif optique M étant à la partie inférieure.

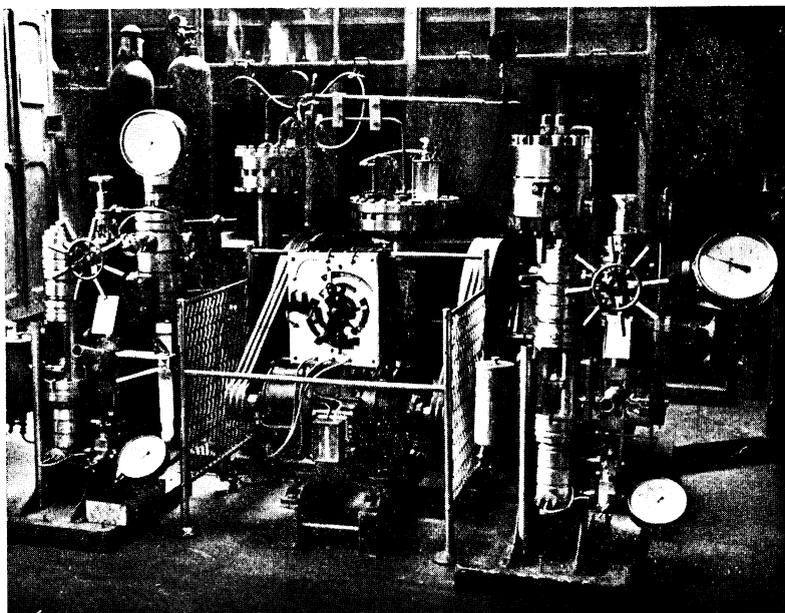
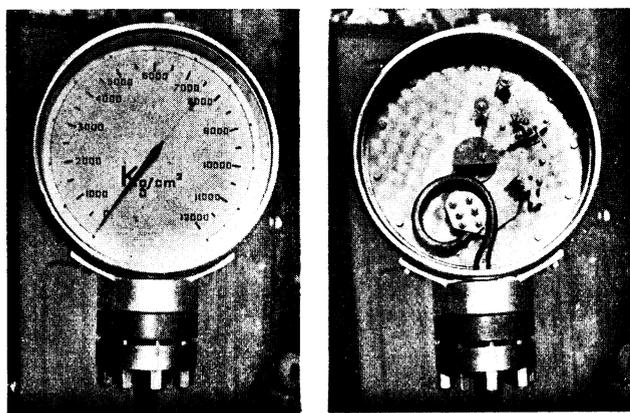


Fig. 2. — Groupe pour les recherches en milieux gazeux sous très hautes pressions.

4. Mesure des pressions. — Les pressions sont mesurées à l'aide d'un manomètre O à tube élastique (fig. 3) construit au laboratoire et dont le tube a subi des opérations de formation sous 15 000 kg/cm².

L'étalonnage et le contrôle périodique de la graduation de ces manomètres (dont nous avons construit 4 modèles gradués pour 6 000, 8 000, 10 000 et

13 000 kg/cm²) est effectué avec un manomètre absolu à piston libre dont le principe, imaginé par Gally-Cazalat et réalisé par Amagat en 1890 (fig. 4) consiste à mesurer à l'aide de poids E l'effort exercé par



[Fig. 3. — Manomètre pour la mesure directe des ultra pressions.

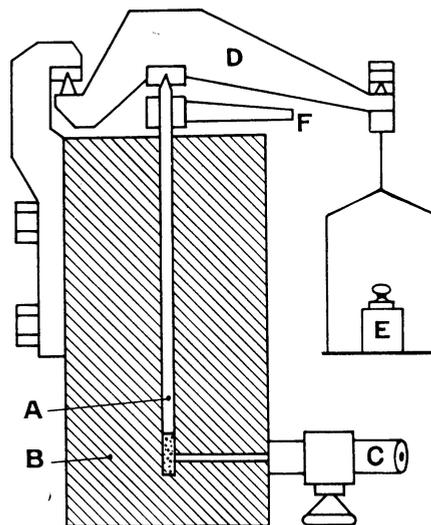


Fig. 4.

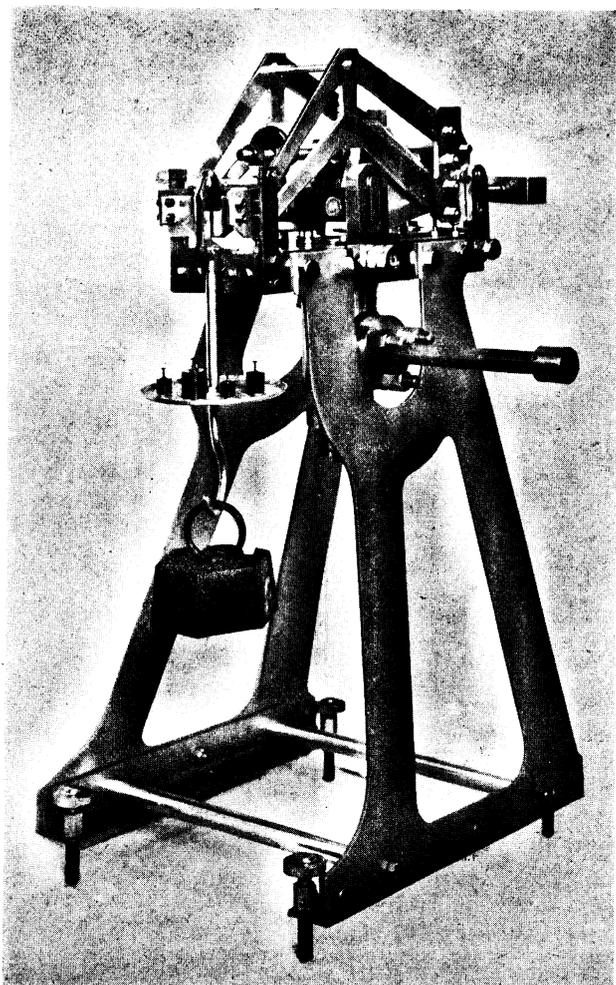


Fig. 5. — Manomètre absolu pour l'étalonnage des manomètres jusqu'à 12 000 kg/cm²

la pression sur un piston A de diamètre connu, ce piston ne devant permettre aucune fuite, est très bien ajusté dans un cylindre B et est animé d'un mouvement d'oscillation autour de son axe vertical pour supprimer les frottements au moment des mesures. Cet appareil représenté (fig. 5) permet de mesurer les pressions de 1 à 10 000 kg/cm² à 1/5 000 près de la pression mesurée (10 000 kg/cm² à ± 2 kg/cm²).

5. Aménagements des chambres à expériences pour la fusion de bâtonnets de graphite. —

Les expériences se font dans deux chambres interchangeables. La première étant construite pour travailler jusqu'à des pressions de 6 000 kg/cm² (fig. 6). La seconde permettant l'étude dans les gaz jusqu'à 15 000 kg/cm² (fig. 7).

Le dispositif expérimental logé dans la chambre à expériences E (fig. 8) se compose de deux mâchoires en cuivre rouge A et B, dont une reliée à la masse par des câbles souples est mobile pour per-

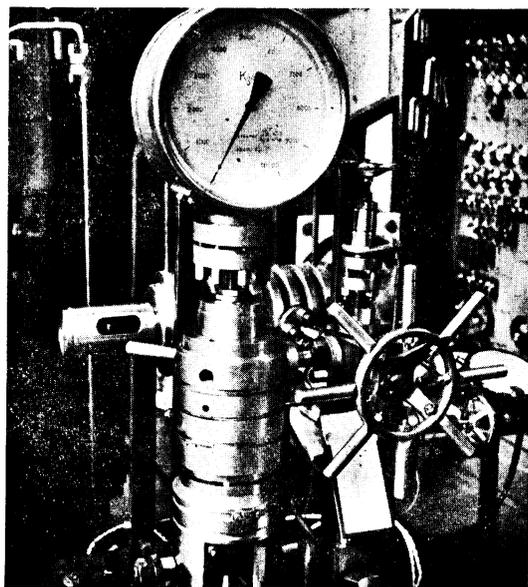


Fig. 6. — Groupe pour la fusion du graphite dans l'argon jusqu'à 6 000 kg/cm².

mettre la libre dilatation; la seconde mâchoire B est fixée à une électrode isolée H traversant la culasse de fermeture de la chambre E.

On fixe entre les deux mâchoires un bâtonnet de graphite C dont la partie centrale est réduite à un diamètre voisin de 2 mm et dont les extrémités sont cuivrées pour assurer un bon contact avec les mâchoires. A l'aide des câbles souples on exerce une légère compression axiale du bâtonnet pour éviter sa rupture par action mécanique. La partie centrale J du bâtonnet porte un léger replat sur

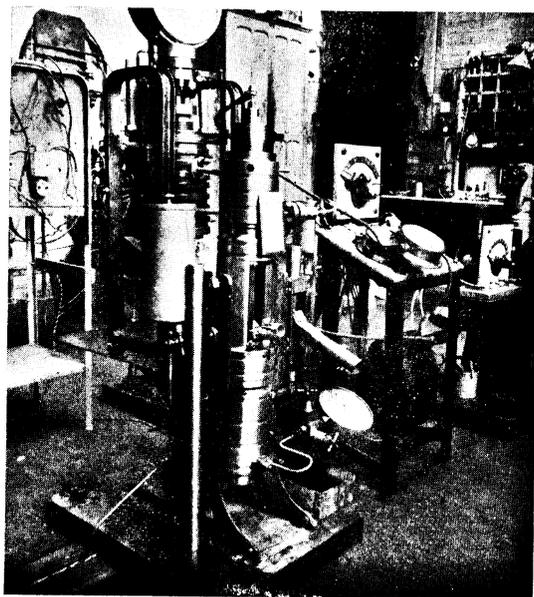


Fig. 7. — Groupe pour la fusion du graphite dans l'argon jusqu'à 15 000 kg/cm².

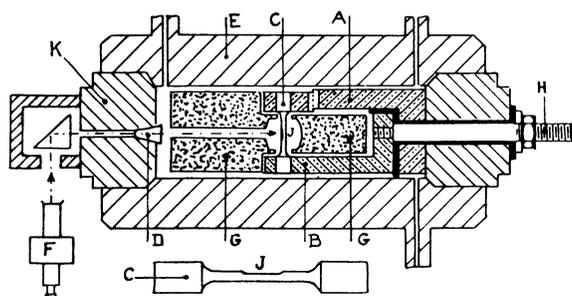


Fig. 8.

5 à 6 mm pour localiser dans cet endroit la portion où s'effectue la fusion et rendre plus commode la mesure des températures. Les figures 9 et 10 représentent ces montages intérieurs, et la figure 11 une chambre à expériences pour fusions jusqu'à 15 000 kg/cm² de pression d'argon aménagée suivant le schéma, figure 12.

6. Observation oculaire et mesure des températures. — Une fenêtre de quartz D (fig. 8) est disposée dans la seconde culasse de fermeture K de la chambre E. Elle permet de suivre constamment la marche de l'expérience et de mesurer à chaque instant la température du bâtonnet au moyen d'un pyromètre à disparition de filament F muni d'écrans étalonnés pour les hautes températures. Tout l'ensemble expérimental peut être disposé horizontalement ou verticalement et le bâtonnet de graphite peut être fixé dans une position quelconque. La position la plus favorable pour l'observation oculaire étant la position verticale avec la fenêtre D en dessous.

7. Pureté du graphite. — Le graphite constituant les bâtonnets provenant de coke de pétrole

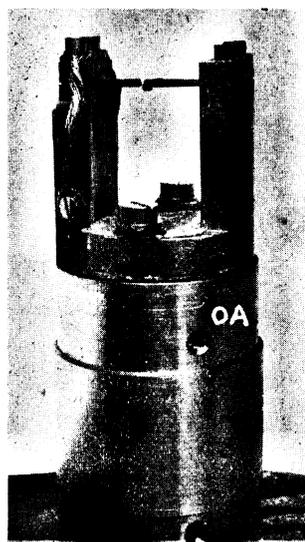


Fig. 9.
Jusqu'à 6 000 kg/cm².

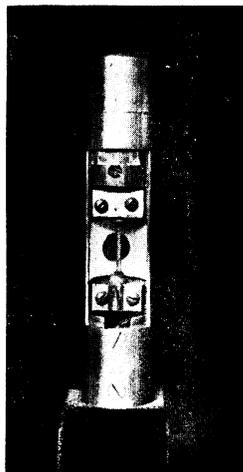


Fig. 10.
De 6 000 à 15 000 kg/cm².

Montages intérieurs du bâtonnet de graphite.

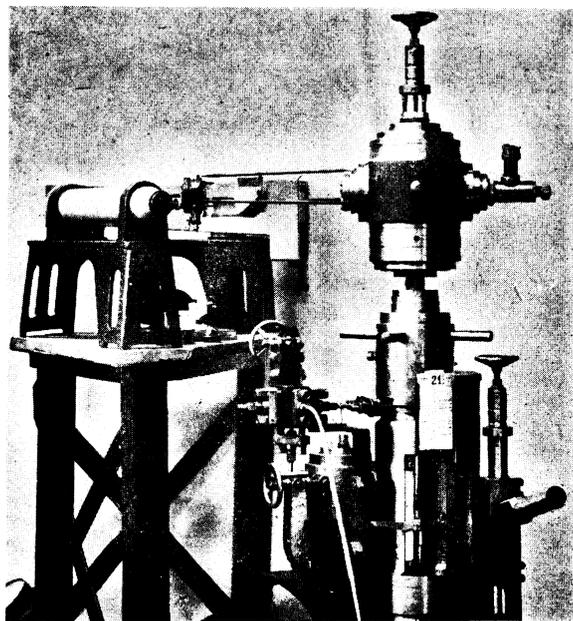


Fig. 11. — Chambre pour essais jusqu'à 15 000 kg/cm² avec observateur oculaire et enregistrement de spectrogrammes.

porté recuit à haute température est le plus pur possible, toutefois il ne l'est pas rigoureusement et donne environ 0,08 % de cendres, mais il est inutile de chercher mieux, car il suffit de maintenir les bâtonnets quelques instants dans l'argon à une température de l'ordre de 3 500° K pour le purifier complètement en volatilisant toutes les impuretés, sauf les carbures métalliques ci-après qu'on ne peut trouver qu'exceptionnellement et en quantité tout à fait négligeable (voir tableau).

La combinaison $CtC + 4 TaC$ constitue le produit à plus haut point de fusion connu égal à 4215° K⁽¹⁶⁾.

8. Volatilisation ou fusion des bâtonnets de graphite. — Le dispositif étant en place, on

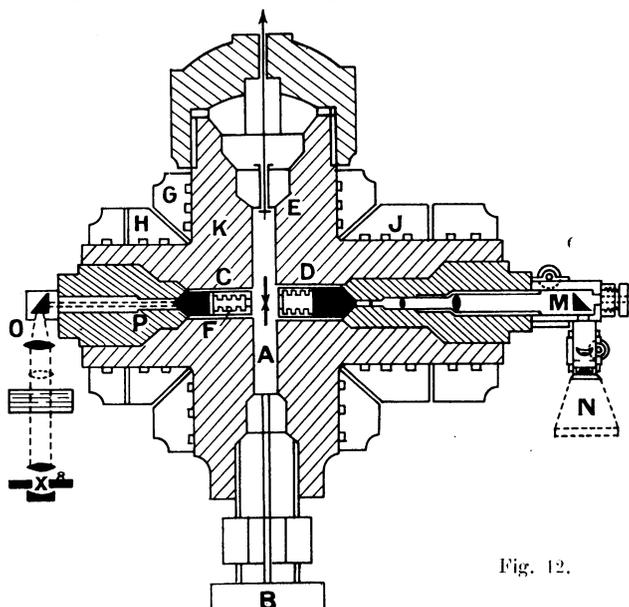


Fig. 12.

CARBURES MÉTALLIQUES A POINT DE FUSION ÉLEVÉ D'APRÈS AGTE ET ALTERTHUM (16)

MÉTAUX	MOLYBDÈNE		TUNGSTÈNE (Wolfram)		NIORIUM (Colombium)	ZIRCONIUM	TANTALE	CELTIUM (Hafnium)
	Mo ² C	MoC	W ² C	WC	NbC	ZrC	TaC	CtC
0°K de fusion	2 960	2 956	3 130	3 140	3 770	3 805	4 150	4 160

contrôle le bon état du circuit électrique du bâtonnet et on relie le pôle isolé et la masse de l'appareil aux bornes d'un transformateur à tension variable établi spécialement et capable de fournir 300 A sous 12 à 30 V. La tension aux bornes est réglable par le primaire au moyen d'un commutateur réducteur permettant de faire varier en charge le nombre de spires du primaire sans interrompre le courant et sans court-circuit entre plots au moment du passage. La variation du rapport de transformation est obtenue ici par variation du flux inducteur, le nombre de spires du secondaire restant constant et le courant ne subissant aucune interruption pendant les manœuvres.

On constate alors les phénomènes suivants :

9. Région de sublimation du carbone. —

A la pression atmosphérique, les bâtonnets se rompent suivant une section droite qui se volatilise sans présenter aucune trace de fusion. Dans la section rompue, la température atteinte est voisine de celle observée dans le cratère de l'arc électrique (sous les réserves exposées plus loin au paragraphe Mesure des températures). Le carbone volatilisé se condense sous forme d'une poudre noire, soit sur les parois du calorifuge, soit le long de la baguette.

L'aspect extérieur légèrement granuleux (fig. 13, 14, 15, Pl. I) est celui souvent décrit par les auteurs ayant déjà fait des expériences analogues.

L'expérience étant répétée en élevant la pression, on constate le même aspect général extérieur et une coupure nette et anguleuse de la section qui se rompt toujours par vaporisation sans présenter de traces de coulures. La quantité et le diamètre des granules va toutefois en croissant et les condensations de vapeur de carbone se font en majorité dans une région se rapprochant de plus en plus de la partie centrale rompue de la baguette (fig. 13, 14, 15, jusqu'à 80 kg/cm²).

Pour expliquer le sectionnement très net des baguettes, dont l'extrémité présente le même aspect granulé que l'extérieur, on peut supposer que dès que la température de sublimation est atteinte vers le milieu de la baguette, les premières portions volatilisées sur la section la plus faible réduisent la section de la baguette à cet endroit ; la densité de courant augmentant dans cette tranche très mince la vaporisation du carbone s'y produit avec un rythme accéléré et la rupture de la baguette a lieu par une sorte de sectionnement transversal, les dernières portions

pouvant se séparer mécaniquement par l'effet de poussée de la vapeur de carbone émise de plus en plus rapidement dans cette crevasse profonde.

La pression d'argon continuant à croître, l'aspect du bâtonnet se modifie de plus en plus. Les condensations de carbone se groupent en masses adhérant légèrement à la surface du bâtonnet. Vers 100 kg/cm², on voit apparaître au centre rompu, des baguettes une excroissance tendant vers la forme sphérique montrant que le carbone arrive dans cette région à un état presque fluide (fig. 16, Pl. I). Cet aspect général pourrait faire croire à l'obtention d'une fusion, mais on constate que toutes les masses adhérentes et les parties sphérolées ont une structure cavernueuse et boursoufflée sans solidité mécanique, ces caractéristiques étant celles de l'état que prend une matière pâteuse boursoufflée par des dégagements gazeux ou l'aspect de condensations de nuages de vapeurs très denses.

Il suffit de passer un pinceau sur les bâtonnets pour détacher les boursouffures ou les condensations adhérentes qui n'offrent que peu de résistance mécanique et qui ne sont pas soudées à la surface du bâtonnet qui reste intacte.

Tant que la pression critique du point triple n'est pas dépassée, ce sont ces aspects et cette structure qu'on constate.

10. Remarque générale. — Dans un milieu ambiant fortement comprimé et très dense, les phénomènes se produisant dans un temps très court dans la section qui se rompt, peuvent produire des surpressions locales importantes et on peut constater des différences d'aspect et de structure assez notables d'un essai à un autre pour une même pression.

11. Point triple et région de fusion. —

Vers 105 kg/cm² des traces de fusion nette, réelle, apparaissent ; des granules sphériques de grand diamètre de graphite fondu compact sont soudés à l'extrémité des baguettes ou le long de leur surface. Les dégagements gazeux, encore très abondants à cette pression voisine de la pression critique, donnent une structure encore alvéolaire aux masses fondues par ce procédé, mais l'état fluide de celles-ci leur permet de prendre la forme sphérique sous l'effet de la tension superficielle (fig. 17, 18, Pl. I). Une section du bâtonnet faite au voisinage de la partie fondue rompue montre une structure cristalline rayonnée

caractéristique d'une veine liquide cristallisée par refroidissement.

12. Fixation des coordonnées du point triple du carbone. — Pendant toutes ces fusions, l'observation au pyromètre optique du bâtonnet montre que la température de sublimation s'élève avec la pression. La température de brillance du cratère de l'arc étant prise comme base égale à $3\,800^\circ\text{K}$. Nous évaluons à environ $4\,000^\circ\text{K}$ la température à laquelle se produit la rupture des bâtonnets sous 105 kg/cm^2 .

La température de la paroi extérieure du bâtonnet visée par le pyromètre est inférieure à celle atteinte par les couches centrales, on remarquera toutefois dans les expériences faites dans la zone de fusion que les coulures de graphite fondu adhèrent d'une façon parfaite et font corps avec les surfaces comme une soudure autogène bien faite (fig. 20 et suivantes), Pl. I et II ; ceci est une indication que la température extérieure est néanmoins très voisine du point de fusion dans la région où le phénomène se produit.

Cette différence de température permet toutefois de constater l'approche du changement d'état dans l'aspect de la cassure d'une section droite faite dans la partie de la baguette ayant atteint la plus haute température lorsque cette zone centrale montre un commencement de cristallisation rayonnée.

On peut admettre que, pour un phénomène se passant dans un temps très court, l'apparition dans la cassure d'une zone centrale avec cristallisation rayonnée indique dans cette zone le passage à l'état liquide permettant les mouvements moléculaires nécessaires pour réaliser l'arrangement cristallin caractérisant la structure d'une veine liquide cristallisant par refroidissement.

Ceci est un avertissement indiquant que la température atteinte dans l'expérience est très voisine de celle qui peut produire la rupture de la baguette par fusion complète de la section la plus chaude.

Dans nos expériences cet aspect se manifeste pour une pression comprise entre 90 et 110 kg/cm^2 .

Nous avons fixé provisoirement les coordonnées critiques du point triple du carbone à $P = 105\text{ kg/cm}^2$ et $\theta = 4\,000^\circ\text{K}$.

Dans une première note ⁽²⁾ nous avons indiqué une pression voisine de 170 kg/cm^2 au point triple ; notre appareillage prévu pour travailler sous des pressions supérieures à $1\,000\text{ kg/cm}^2$ étant alors mal adapté pour la mesure de ces basses pressions. Une nouvelle série d'expériences nous a permis de mieux préciser cette valeur.

13. c) Fusion du carbone sous pressions élevées au delà du point triple. — Au delà de la pression critique la tension de vapeur du carbone s'éloigne de plus en plus de la pression du milieu ambiant vers 200 kg/cm^2 on obtient des gouttes fondues souvent boursoufflées (fig. 18). Au fur et à mesure de l'accroissement de la pression, ces gouttes

prennent rapidement une meilleure compacité, montrant dans leur cassure la structure rayonnée que prend un corps liquide en cristallisant par refroidissement (fig. 24, Pl. I).

Sous 300 kg/cm^2 on a l'aspect des figures 19 et 20, Pl. I, qui montrent le bâtonnet fondu photographié tel qu'il se présente à la sortie de la chambre à expériences (fig. 19) et après broissage au pinceau des condensations de vapeur de carbone qui cachent les parties fondues (fig. 20).

Les photographies suivantes montrent l'aspect de l'extrémité des baguettes de graphite fondues sous des pressions croissantes depuis 500 kg/cm^2 jusqu'à $11\,500\text{ kg/cm}^2$ (fig. 21 à fig. 37).

Les figures 25 et 26 montrent une fusion sous $3\,000\text{ kg/cm}^2$ particulièrement intéressante ; le courant ayant été accidentellement coupé au moment précis où le bâtonnet fondait. Les deux extrémités du bâtonnet sont soudées par la coulure de graphite qui s'est solidifiée. Cette photographie montre comment le graphite s'écoule de la partie en cours de fusion.

Les condensations de vapeur de carbone se localisent de plus en plus et deviennent de moins en moins importantes ; sous $11\,500\text{ kg/cm}^2$, l'extrémité des bâtonnets n'est plus recouverte que d'une faible couche de graphite condensé (fig. 36, aspect brut et fig. 37, aspect broissé).

14. Zone de condensation de vapeurs et jets de graphite fondu.

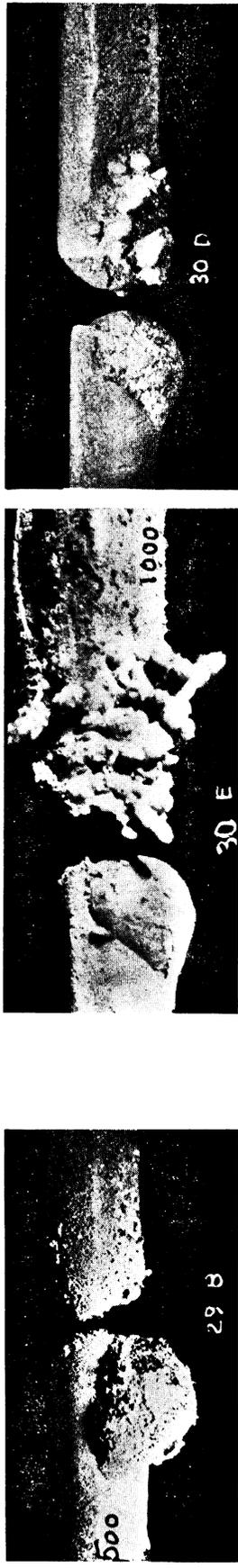
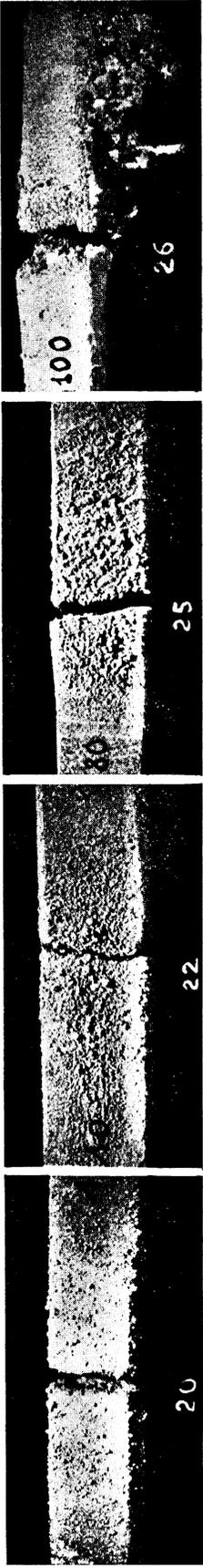
— Dans les conditions expérimentales présentes (c'est-à-dire pour des expériences très courtes), à la pression atmosphérique, les condensations de graphite s'étendent jusqu'à une distance du point de fusion de l'ordre du centimètre ; à 100 kg/cm^2 , la zone de diffusion est déjà réduite à un rayon d'environ 4 mm , à $4\,000\text{ kg/cm}^2$ ce rayon est de l'ordre de 2 mm ; enfin, sous $11\,500\text{ kg/cm}^2$ la zone de diffusion est seulement d'une fraction de mm (il n'est pas question ici de la projection de jets liquides, mais seulement de diffusion de carbone vaporisé).

On remarque sur certaines photographies la projection de jets de graphite fondu solidifiés dans le milieu d'argon sous pression dont la densité est voisine et même supérieure à celle de l'eau (fig. 25, 31, 33, 36). Ceci montre le haut degré de fluidité du graphite liquide.

Nous donnons à la page suivante les densités de l'argon sous pression mesurées pendant l'étude directe de la compressibilité ⁽⁵⁾, que nous effectuons actuellement.

Au moment de la rupture de la baguette, la coulée de la partie fondu est soumise à diverses actions mécaniques provoquées soit par le courant, soit par les vapeurs de carbone se dégageant dans la tranche en cours de rupture et où se concentre à cet instant précis une grande partie de la puissance électrique du circuit par suite de la diminution graduelle de section

PLANCHE I



24 3 000 kg/cm².
Section de goutte fondue.

PLANCHE II



27 3 900 kg/cm².



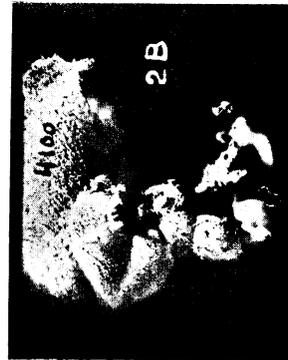
1 000 kg/cm².



3 700 kg/cm².



4 000 kg/cm².



30 4 100 kg/cm².



4 100 kg/cm².



4 100 kg/cm².
Brossé.



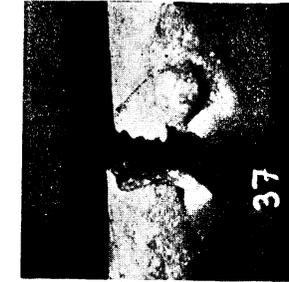
33

Brut. 6 050 kg/cm².

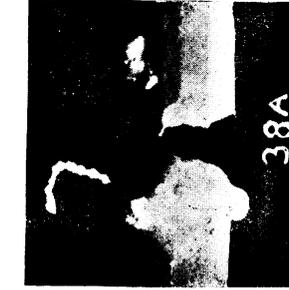


34

Brossé.

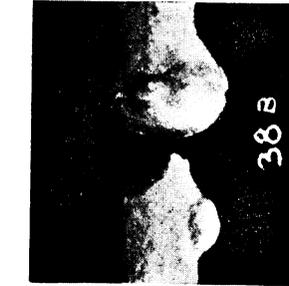


35 8 200 kg/cm².



36

11 500 kg/cm².



37

DENSITÉ DE L'ARGON SOUS PRESSION JUSQU'À 12 000 kg/cm ² (sous 1 atm D = 1,781 gr : dm ³)								θ = 16°
P kg/cm ²	200	500	1 000	2 000	5 000	7 500	10 000	12 000
Densités kg/dm ³ .	0,369	0,753	1,010	1,230	1,545	1,695	1,836	1,900

de cette tranche; il se produit alors des écarts locaux de température importants, tout ceci expliquant l'apparence tourmentée des parties fondues, l'émission de vapeurs et le lancement de jets même sous très haute pression.

15. Températures de fusion au delà du point triple. — La quantité relativement importante de vapeurs de carbone en cours de condensation au voisinage des parties fondues rend difficile la mesure de la température de cette région au moment de la fusion.

Bien que le phénomène intéressant soit de très courte durée on peut, par des expériences préliminaires, en faisant varier progressivement la puissance électrique dépensée dans le batonnet, régler le pyromètre à disparition, muni d'écrans convenables, à une température très voisine de celle provoquant la fusion.

On constate ainsi que la température de sublimation croît légèrement et s'élève d'environ 200° depuis la pression atmosphérique jusqu'au point triple et que la température de fusion croît lentement lorsque la pression s'élève au-dessus du point triple, l'écart paraissant de l'ordre de 200° entre la température de fusion au point triple et la température de fusion sous 5 000 kg/cm².

16. Mesure des températures et variations du point de fusion. — Les températures mesurées sont des températures de brillance en lumière rouge pour une bande de passage de longueur d'onde comprise entre 0,7 et 1,5 microns (*).

La radiation observée est absorbée partiellement par :

- 1° La couche de vapeur de carbone en cours de condensation qui s'étend jusqu'à une certaine distance du batonnet ;
- 2° La couche d'argon sous pression ;
- 3° La glace obturatrice de la culasse d'observation ;

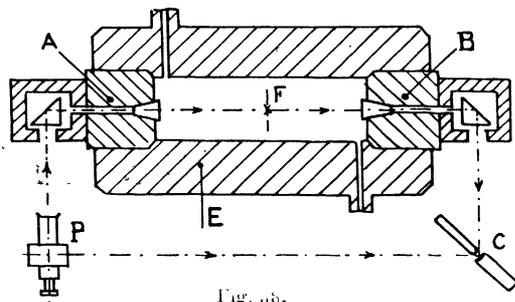


Fig. 38.

4° Le prisme à réflexion totale ;

5° La couche d'air et le système optique du pyromètre.

On élimine expérimentalement les causes 2, 3, 4 et 5 par les opérations d'étalonnage du pyromètre en opérant de la façon suivante :

La chambre à expérience E (fig. 38), où se fera la fusion du graphite en F, est obturée à l'aide de deux culasses A et B comportant chacune un équipement optique identique à celui qui servira aux expériences, on dispose en C un arc électrique à charbons massifs de graphite pur sans mèche de 6 et 8 mm de diamètre dont la température du cratère se stabilise à la température de sublimation du graphite à la pression atmosphérique pour une intensité de 20 A, le cratère de l'arc constituant un étalon de température de l'ordre de grandeur des températures à mesurer et de pouvoir émissif semblable fixant notre base de mesure des températures à $\theta = 3 800^\circ \text{K}$.

Le pyromètre à disparition étant disposé en P, on vise d'abord le cratère de l'arc directement dans la direction PC, on vise ensuite le cratère dans la direction PABC à travers ces deux équipements optiques, on a ainsi une absorption sensiblement double de celle que produira le système A qui servira seul aux mesures.

Pour toutes les mesures, le pyromètre est disposé à une distance telle que l'objectif soit bien couvert par le cône lumineux issu de la source (*).

17. Correction due à la couche d'argon comprimé. — On répète les mesures de corrections ci-dessus en comprimant de l'argon dans la chambre à des pressions de plus en plus élevées et on possède ainsi tous les éléments pour les corrections relatives aux causes 2, 3, 4 et 5 bien que les conditions en soient pas rigoureusement celles réalisées au moment de l'observation du fait du gradient de température existant alors dans la couche de gaz à travers laquelle se fait l'observation. L'ensemble des corrections 2, 3, 4 est de l'ordre de 80°.

17. a) Corrections dues à la vapeur de carbone. — Restent les corrections de température à apporter du fait de la présence de la couche de vapeur de carbone en cours de condensation.

Ici les éléments permettant une appréciation exacte font défaut. On constate expérimentalement

(*) Nous remercions ici M. le professeur Ribaud pour la vérification et l'étalonnage des écrans de notre pyromètre à son Laboratoire par M. Laure.

que la zone où se produit la condensation de la vapeur de carbone est d'autant plus réduite que la pression du milieu est plus élevée, ceci s'explique facilement par la diffusion d'autant plus rapide des vapeurs de carbone que la densité du milieu gazeux comprimé est plus petite.

Pratiquement à partir de 300 kg/cm² la totalité du carbone en vapeurs se trouve dans la zone observée à travers l'orifice de 2,5 mm de diamètre de la glace de quartz d'observation.

Il en résulte que la quantité de carbone en vapeur partiellement condensée, se trouvant dans le nuage interposé entre la surface lumineuse visée et l'orifice d'observation, croît avec la pression si la même quantité de carbone était vaporisée, mais on constate que la quantité de graphite pulvérulent condensé autour du bâtonnet va en décroissant avec la pression.

Du fait de la variation de volume de la région de diffusion et de l'inégale répartition de la matière dans cette région, le gradient de température du nuage de particules de carbone interposées change également avec la pression.

Tous ces phénomènes très complexes rendent très difficile la détermination de l'importante correction qu'ils nécessitent et qu'on ne peut guère fixer qu'arbitrairement. Comme une partie de ces causes en compense d'autres, on peut en première approximation admettre que l'absorption due à la vapeur de carbone reste du même ordre à toutes les pressions.

18. Difficultés d'observation dues aux mouvements de convection du milieu ambiant.

— A la difficulté de mesure de la température due aux vapeurs de carbone s'en ajoute une autre encore plus importante due aux mouvements de convection du gaz fortement comprimé. Les énormes écarts de température des couches successives de gaz autour du bâtonnet provoquent de violents mouvements de convection, et les couches gazeuses à différentes températures possèdent des indices de réfraction différents. La visée de la surface chaude est très fugitive et rendue d'autant plus difficile que le phénomène est plus court et approche de son point culminant.

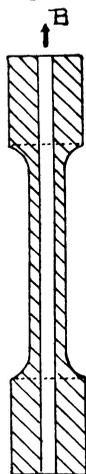


Fig. 39.

Néanmoins en disposant la chambre à expériences verticalement, le bâtonnet étant horizontal, on arrive à faire des visées relativement faciles jusqu'à une température assez voisine de celle provoquant la fusion et c'est seulement au voisinage de cette température que les dégagements de carbone gazeux viennent amplifier ces mouvements du gaz et que les phénomènes de convection prennent une importance telle que la visée est rendue très précaire.

La mesure exacte de la température est cependant très importante pour pouvoir décider si la température de fusion croît ou décroît avec la pression.

Il apparaît d'après les observations pyrométriques de nos expériences que la température de fusion du graphite varie peu et semble croître légèrement avec la pression.

Nous nous proposons de disposer ultérieurement tout l'ensemble expérimental verticalement et de viser dans l'axe A de la chambre à expériences au centre d'un bâtonnet percé d'un trou et façonné comme l'indique la figure 39 jusqu'au moment de la fusion un courant d'argon ascendant A → B permettra de balayer les vapeurs de carbone émises dans le trou de visée. Le bâtonnet sera disposé dans un montage comme celui de la figure 10.

19. Densité du graphite fondu et diagramme de rayons X. Forme cristalline du graphite fondu refroidi. — Nous avons déterminé la densité de particules prélevées dans la partie fondue sous 4 000 kg/cm² de l'extrémité de baguettes de graphite. Ces particules restent en suspension dans un mélange liquide de densité 2,26 composé de : — 8 parties de bromure d'éthylène pour 1 partie de bromoforme.

La densité du graphite fondu sous forte pression paraît donc être du même ordre que celle du graphite ordinaire.

Toutefois, il se pourrait que ces particules soient encore vacuolaires et ne présentent pas une compacité absolue donnant la densité vraie.

Dès qu'il nous sera possible d'avoir une quantité de graphite fondu assez importante, nous en mesurerons la densité après dégazage et compression en cylindres sous 20 000 kg/cm² et en ferons la comparaison avec la densité des graphites ordinaires, traités de la même façon que nous étudions actuellement.

Le diagramme aux rayons X montre une structure cristalline identique à celle du graphite naturel. La figure 39 bis montre le diagramme obtenu avec une petite sphère de graphite fondu sous 4 000 kg/cm² (*).

Le carbone fondu et refroidi sous haute pression jusqu'à 11 500 kg/cm² cristallise toujours sous la forme graphite qui est sa forme stable dans nos conditions expérimentales.

Nous n'avons en aucun cas, ni dans les rognons fondus, ni dans les condensations de vapeur, pu déceler des traces de cristaux de diamant.

20. Résistance mécanique du graphite à haute température. — Dans aucune des expé-

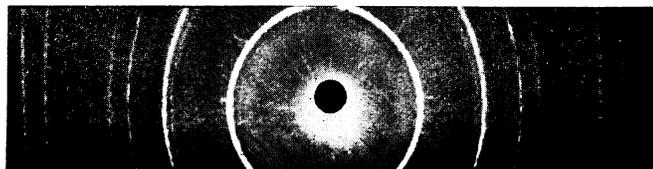


Fig. 39 bis.

Diagramme de rayons X d'une sphère de graphite fondu sous 4 000 kg/cm².

(*) Nous devons ce diagramme à l'obligeance de M. Mathieu et nous l'en remercions.

riences exécutées avec des bâtonnets horizontaux, et comme on peut le voir sur toutes les photographies, nous n'avons constaté une amorce de courbure des baguettes de carbone comme cela se produirait si un état pâteux précédait l'état liquide et permettait un fléchissement du bâtonnet avant fusion. Cependant la baguette atteint une température très voisine de son point de fusion pendant quelques secondes sur près de 10 mm de longueur.

Le carbone conserve donc une résistance mécanique importante jusqu'à sa liquéfaction puisque le propre poids du bâtonnet auquel s'ajoutent les réactions électro-magnétiques du courant de fusion (atteignant parfois plus de 200 Amp.), sont incapables de le fléchir d'une façon appréciable, tout au moins dans un temps court, car le graphite à haute température présente néanmoins une plasticité lui permettant de prendre des empreintes ou de subir une certaine torsion comme l'ont signalé divers auteurs.

21. Fusions du graphite observées antérieurement. — Divers auteurs et en particulier Agte et Alterthum (16) ont cru observer la fusion du carbone à basse ou moyenne pression. Les coordonnées du point triple que nous avons déterminées montrent que le carbone ne peut que se sublimer tant que la pression du milieu ambiant n'atteint pas au moins sa tension de vapeur limite au point triple qui est de l'ordre de 105 kg/cm².

L'aspect particulier de la surface de baguettes de graphite à la température de sublimation peut faire croire à une sorte de fusion partielle en une multitude de petites spérules mais il ne s'agit là que d'une apparence, l'aspect caractéristique d'une masse fondue ne pouvant en aucun cas être décelé dans la zone intéressée. Peut-être peut-il s'agir de particules de graphite atteignant une sorte d'état pâteux à l'extrême limite de la température de sublimation et pouvant dans cet état être façonnées en forme de mamelons sous l'action combinée des tensions superficielles et par l'action mécanique des vapeurs de carbone émises par la surface, on peut supposer aussi que ces vapeurs de carbone se condensent à l'état de petites sphères liquides surfondues.

Nos expériences permettant d'autre part de cons-

tater que le carbone conserve une résistance mécanique importante même au voisinage du point de fusion, nous ne formulons que sous réserve l'hypothèse ci-dessus comme pouvant expliquer l'aspect rognonneux des surfaces observées au-dessous du point triple.

22. Prévision d'un ordre de grandeur des températures d'ébullition du carbone sous pression et établissement d'un diagramme provisoire des états du carbone. —

Les recherches ci-dessus nous permettent de tracer les portions du diagramme des états du carbone relatives aux phases de sublimation et de liquéfaction. Il est intéressant de chercher à fixer la région probable où peut se situer la portion du diagramme relative à la vaporisation, portion se prolongeant en deçà du point triple par la région de surfusion.

Il est bien entendu qu'il ne peut être question ici de chiffres précis mais simplement de la fixation d'un ordre de grandeur basé sur des considérations physiques générales, en admettant que le carbone ne change pas d'état dans les régions extrapolées.

Considérations générales sur les températures de fusion, d'ébullition et les températures critiques. — Si pour divers corps, ne changeant pas d'état allotropique, on construit le diagramme caractéristique relatif à la phase liquide vapeur on remarque que pour des corps très différents, la température d'ébullition croît avec la pression suivant une loi exponentielle qui est sensiblement la même pour tous les corps quand on considère une même portion relative de la caractéristique. La courbe de fusion étant peu influencée par l'élément pression.

Une pression de départ initiale, située près du point triple, par exemple, étant choisie comme unité ; lorsque la pression croît de 1 à 100, suivant par exemple la progression 1 ; 10 ; 20 ; 50 ; 100, les températures absolues d'ébullition sont entre elles comme 1 ; 1,30 ; 1,40 ; 1,57 et 1,70 environ et cela pour des corps très différents comme l'eau, l'ammoniaque, le chlore ou le mercure ainsi que l'indique le tableau ci-dessous et cette loi semble être générale pour des corps ne présentant pas de changement d'état allotropique dans l'intervalle considéré.

TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION SOUS PRESSION $\theta \text{ }^\circ\text{K} = fP$											
H ² O		AzH ³		Cl		Hg		R			
P	$\theta \text{ }^\circ\text{K}$	P	$\theta \text{ }^\circ\text{K}$	P	$\theta \text{ }^\circ\text{K}$	P	$\theta \text{ }^\circ\text{K}$	H ² O	AzH ³	CL	Hg
1,66	388	1,15	243	0,46	218	1	623	1	1	1	1
16,6	478	11,5	303	4,6	281	10	803	1,23	1,25	1,29	1,29
33,2	513	23	329	9,2	306	20	843	1,32	1,35	1,40	1,35
83	572	57	370	23	343	50	973	1,48	1,52	1,57	1,56
166	620			46	378	100	1 073	1,60		1,73	1,72

P = Pressions en atmosphères.
R = Rapport des températures absolues d'ébullition à la pression considérée et à la pression choisie comme unité.

Si nous admettons que sous haute température le carbone graphite puisse être dans un état physique lui permettant d'obéir à une loi analogue, comme nous connaissons les coordonnées du point triple

nous pouvons déterminer l'ordre de grandeur possible des températures d'ébullition en atmosphère inerte en fonction de la pression et dresser le tableau suivant :

Pressions kg/cm ²	105	1 050	2 100	5 250	10 500
Rapport des pressions	1	10	20	50	100
Rapport des températures absolues.....	1	1,30	1,40	1,57	1,70
Températures absolues d'ébullition du carbone	4 000°	5 200°	5 600°	6 300°	6 800°

On peut de même et sous les mêmes réserves faire une remarque générale sur le rapport existant entre la température absolue au point critique et la température absolue de fusion au point triple. Pour beaucoup de corps simples très dissemblables comme l'hélium, l'hydrogène, l'azote, les halogènes ou les gaz inertes de la famille de l'argon, ce rapport est voisin de 2 comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous :

diagramme étant destiné à être rectifié et complété au fur et à mesure de l'avancement des travaux qui pourront être faits sur la question et en particulier de l'étude que nous avons commencée sur les arcs électriques sous pression.

CORPS	TEMPÉRATURES ABSOLUES 0°K		RAPPORT $\frac{B}{A}$
	A Fusion au point triple ou à défaut sous 1 atm.	B Critique.	
Hydrogène..	16	33	2,06
Hélium ⁽¹⁾ ..	2,2	4,22	1,92
Azote	62,5	127,9	2,04
Chlore.....	171	417	2,44
Brome	265,6	565	2,12
Iode	386,4	775	2,00
Néon.....	24,5	44,4	1,81
Argon	83,8	150,6	1,80
Krypton....	116,5	210,4	1,81

(1) Hélium I en équilibre avec sa vapeur.

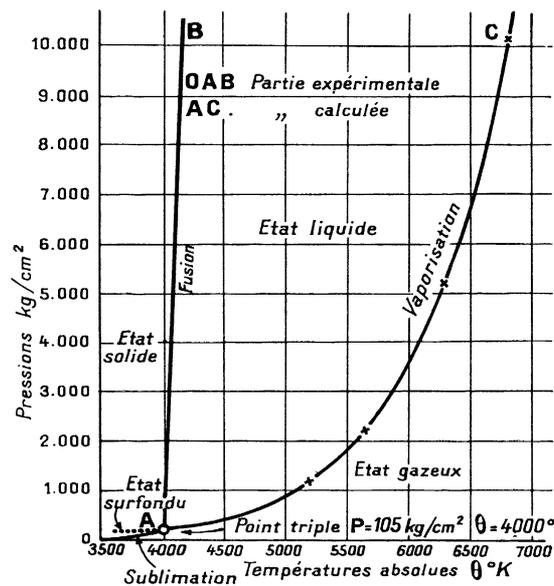


Fig. 40.

Si, nonobstant l'ordre de grandeur tout différent des températures et sous la même réserve que ci-dessus, ce rapport voisin de 2 s'appliquait au carbone, le point critique se situerait dans une région, dont les coordonnées seraient de l'ordre de 7 000° K pour la température critique, et 12 000 kg/cm² pour la pression critique.

A l'aide des chiffres déterminés expérimentalement jusqu'à 11 500 kg/cm² pour la sublimation et la fusion, et des considérations ci-dessus, nous avons dressé le diagramme provisoire des états du carbone (fig. 40 en coordonnées arithmétiques et fig. 41 en coordonnées logarithmiques pour les pressions), ce

23. Travaux de divers auteurs sur les températures d'arcs électriques sous pression.

Le diagramme que nous donnons est partiellement en contradiction dans sa partie expérimentale avec les travaux publiés sur les températures d'arcs électriques et en particulier avec les chiffres donnés par Lummer (7), Kohn et Guckel (8) (9) et Rochan Zaer (10).

Toutes les températures étant rapportées, pour être comparables, à la température de brillance de l'arc sous la pression atmosphérique fixée à θ = 3 800° K les chiffres de ces auteurs sont les suivants :

TEMPÉRATURES DU CRATÈRE DE L'ARC ÉLECTRIQUE SOUS PRESSION, d'après Lummer et Rochan Zaer.				
Pression kg/cm ² .	Lummer T°K.	Pressions kg/cm ² .	Lummer T°K.	Rochan Zaer T°K.
0,1	3 520	1	3 800	3 800, base
0,2	3 605	2	4 300	3 863
0,3	3 670	3	4 500	3 920
0,4	3 700	4	4 660	4 040
0,5	3 720	5	4 720	4 210
0,6	3 730	7	4 900	4 393
		10	5 100	4 655
0,8	3 785	15	5 300	5 030
		20	5 450	5 430
1	3 800, base	25	5 550	

NOTE. — La température de brillance de l'arc sous la pression atmosphérique est ramenée uniformément à 3 800°K pour ces auteurs.

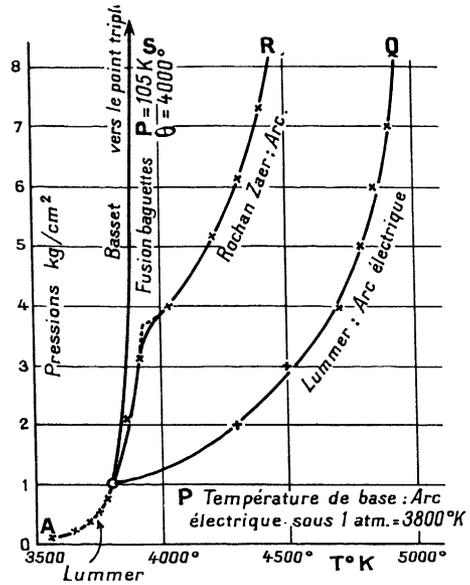


Fig. 42.

Si on construit le graphique de ces températures (fig. 42) on constate que la courbe PQ, des températures de l'arc données par Lummer depuis la pression atmosphérique et la courbe AP des valeurs données par lui pour la tension de vapeur du carbone de 0,1 à 1 kg/cm² ne se prolongent pas.

La courbe PR, des températures d'arc données d'autre part par Rochan Zaer s'écarte sensiblement des températures Lummer, mais pour une partie, cette courbe prolonge sensiblement la courbe de sublimation de Lummer située au-dessous de la pression atmosphérique.

Enfin, si on trace la portion de la courbe de sublimation PS, qui doit rejoindre le point triple sous la pression et à la température que nous venons de déterminer. Cette courbe s'écarte beaucoup des courbes précitées et elle n'est en accord avec les courbes Lummer que jusqu'à la pression atmosphérique.

L'allure des courbes Lummer serait celle d'une courbe de vaporisation pour un point triple de coordonnées égales à :

$$P = 1 \text{ kg/cm}^2 \text{ et } \theta = 3 800^\circ \text{ K}$$

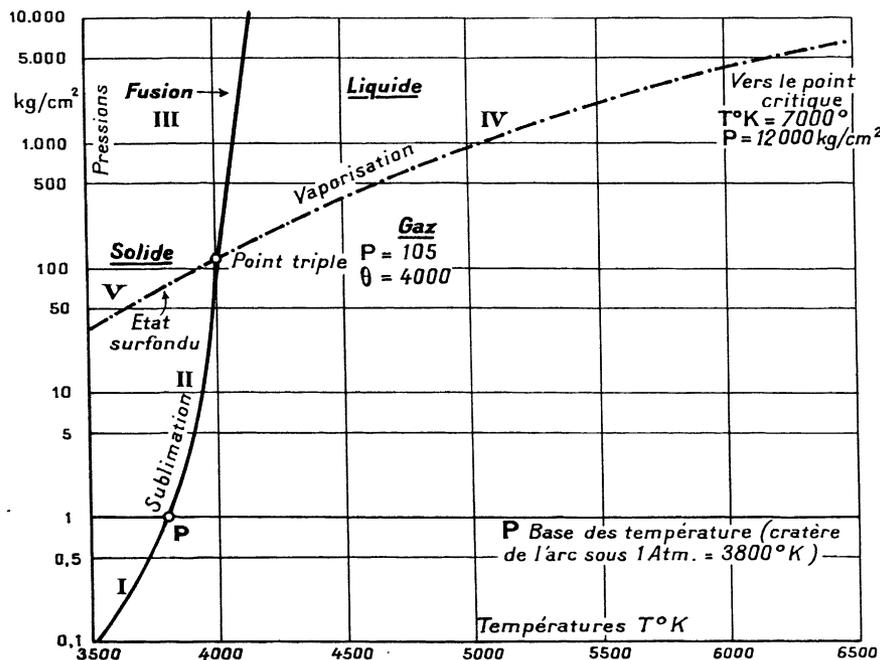


Fig. 41. — Diagramme caractéristique provisoire du carbone (coordonnées logarithmiques pour les pressions).

La courbe Rochan Zaer, qui prolongerait la courbe Lummer au-dessus de 1 kg montre un point d'inflexion vers la pression 3,8 kg/cm² et prend alors l'allure d'une courbe de vaporisation pour les coordonnées d'un point triple qui serait voisin de :

$$P = 3,8 \text{ kg/cm}^2 \text{ et } \theta = 3\,930^\circ \text{ K}$$

Ces écarts montrent que les dispositifs expérimentaux et les moyens de mesure de la température n'ont pas donné des chiffres concordants pour les deux auteurs cités et on s'explique mal les discontinuités relevées sur ces courbes.

Toutes les pressions employées par ces auteurs étant inférieures à la pression critique au point triple. Il faudrait donc admettre que des phénomènes particuliers se produisent dans l'arc sous pression pour permettre la constatation de telles températures dont l'ordre de grandeur les situe dans la zone de vaporisation et non sur la courbe de sublimation.

Les hypothèses peuvent être nombreuses et on peut supposer soit que la couche superficielle de passage se présente dans un état réalisant de très grandes tensions superficielles, soit que le carbone existe dans cette couche ou dans sa vapeur sous forme d'un état allotropique particulier, soit qu'une réaction chimique avec le milieu permette au carbone de créer des carbures instables à très haut point de fusion. Ou bien encore que la vapeur de carbone elle-même est le siège de l'émission des radiations correspondant aux températures observées, par exemple par recombinaison de carbone atomique en carbone de forme plus condensée.

Il est donc intéressant de chercher les raisons de ces contradictions en poussant plus loin l'étude du carbone et, dans ce but, nous avons réalisé dans une chambre à expériences un arc électrique dont le cratère peut être observé à travers deux glaces d'observation.

Le cratère de l'arc entre électrodes de carbone ou de métaux ou combinaisons réfractaires pourra ainsi être étudié jusqu'à 6 000 kg/cm² et la température de volatilisation du carbone, ou de ces matières, pourra être fixée.

Nous avons déjà abordé cette question il y a cinq ans et construit alors un petit dispositif avec solénoïde de réglage de l'arc qui pouvait fonctionner quelques instants sous de très hautes pressions avec des électrodes de graphite, de carbure de tantale, ou de tungstène.

Les quelques expériences qui ont été faites avec un matériel très imparfait jusqu'à 9 000 kg/cm², dans l'azote, ne nous ont pas permis de constater autres choses que des successions d'arcs de rupture

plutôt que des arcs entretenus un temps suffisant pour atteindre leur état de régime (sauf toutefois avec des électrodes de tungstène) mais nous n'avions pas constaté dans les photographies qui ont été prises de ces arcs les luminosités extraordinaires dues aux très hautes températures qu'on devrait atteindre à ces pressions si on obtient déjà 6 000° à 22 kg/cm².

Le manque de crédits ne nous avait pas permis de perfectionner le matériel et c'est seulement récemment que nous avons pu commencer la réalisation d'un ensemble expérimental très complet permettant de reprendre la question, grâce à l'appui de la Caisse nationale de la Recherche scientifique qui a bien voulu nous aider pour la construction et les aménagements des matériels nécessaires.

Nos recherches sur les arcs électriques feront l'objet d'un prochain mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) JAMES BASSET. Recherches sur la cristallisation du carbone. *J. Physique*, 1934, **5**, p. 471.
- (2) JAMES BASSET. Fusion du Graphite. *C. R.*, 1939, **208**, p. 267.
- (3) Système Corblin.
- (4) ALTERTHUM, FEPSE et PIRANI. *Z. Elek. Chem.*, 1925, **31**, p. 313.
- (5) JAMES BASSET. *C. R.*, 1930, **191**, p. 928.
- (6) Chiffres fournis par la maison Chauvin Arnoux.
- (7) LUMMER. Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. F.; Vierveg und sohn Braunschweig, 1914.
- (8) KOHN et GUCKEL. *Z. Physik.*, 1924, p. 341; *Naturwiss.*, 1924, **12**, p. 139.
- (9) M^{lle} KOHN. *Z. Physik.*, 1920, **3**, p. 143.
- (10) ROCHAN ZAER. Thèse D. Sc. Phys. 1935, Fac. de Paris, N° 2442. Températures des flammes et Vaporisation du carbone. Rodstein.
- (11) DAMIENS. Etats allotropiques des corps simples. Thèse d'agrégation Ecole supérieure Pharmacie de Paris.
- (12) LEBEAU et PICON. *C. R.*, 1924, **178**, p. 1171 et 1924, **179**, p. 264.
- (13) LEBEAU. Fours électriques et chimie 1924. Presses univers. de France.
- (14) RIBAUD. Traité de Pyrométrie optique 1931. *Revue d'Optique*.
- (15) VAN LAAR. *Proc. Aca. Amst.*, 1915, **18**, p. 122, et **20**, p. 138; 1918, p. 492.
- (16) AGTE et ALTERTHUM, *Z. Techn. Physik.*, 1930, p. 182.
- (17) THIEL. *Berichte der Deutsch Chem. Gesell.*, 1922, **55**, p. 2844.
- (18) THIEL et RITTER. *Z. anorg. Chem.*, 1923, **132**, p. 125 et 153.
- (19) RYSCHKEWITCH. *Z. Elek. Chem.*, 1921, **27**, p. 57 et 445; 1925, **31**, p. 54-63; 1926, **32**, p. 42.
- (20) MOISSAN. *Ann. Chim. Phys.*, 1896, **8**, p. 466.
- (21) LE CHATELIER. Leçons sur le carbone 1908. Dunod.
- (22) LE CHATELIER et VOLOGDINE. *C. R.*, 1908, **146**, p. 49.