N° 10.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE
Mention : SCIENCES

PAR

ET. ROUSSEAU
INGÉNIEUR CIVIL DES MINES DE L'UNIVERSITÉ DE BRUXELLES

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE
DES OXYDES RÉFRACTAIRES

2me THÈSE

Propositions données par la Faculté
RAYONNEMENT DU CORPS NON NOIR

Soutenues le 14 Février 1934, devant la Commission d'Examen

Jury . . .	MM. PARISELLE	*Président*
	G. CHAUDRON	*Examinateurs*
	P. FLEURY	

N° 10.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE
Mention : SCIENCES

PAR

ET. ROUSSEAU

INGÉNIEUR CIVIL DES MINES DE L'UNIVERSITÉ DE BRUXELLES

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE
DES OXYDES RÉFRACTAIRES

2me THÈSE

Propositions données par la Faculté
RAYONNEMENT DU CORPS NON NOIR

Soutenues le *Février* 1934, *devant la Commission d'Examen*

Jury . . .	MM. PARISELLE	*Président*
	G. CHAUDRON	*Examinateurs*
	P. FLEURY	

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen : MAIGE, botanique générale et appliquée.

Assesseur : MALAQUIN, zoologie générale et appliquée.

Professeurs honoraires : HALLEZ, DAMIEN, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE, PASCAL, PAUTHENIER, PAILLOT, BEGHIN, CHAZY.

Professeurs	SWYNGEDAUW	Physique et électricité industrielles.
	GAMBIER	Calcul différentiel et intégral.
	PARISELLE	Chimie générale.
	BERTRAND	Paléobotanique.
	LERICHE	Géologie générale et géographie physique.
	DEHORNE	Histologie et embryologie comparées.
	PRUVOST	Géologie et minéralogie.
	JOUNIAUX	Chimie analytique et agricole.
	CHAUDRON	Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.
	FLEURY	Physique générale.
	KAMPE DE FERIET	Mécanique des fluides.
	CHAPELON	Mécanique rationnelle et calcul des probabilités.
	GALLISSOT	Mathématiques appliquées et astronomie.
	CAU	Physique expérimentale.
	LAMBREY	Radiotélégraphie.
Professeur sans chaire	DOLLE	Hydrogéologie.
Maitres de conférences et Chargés de cours	DECARRIÈRE	Chimie industrielle.
	DUPARQUE	Pétrographie des roches combustibles.
	DUTERTRE	Géologie et géographie physique.
	FRANÇOIS	Chimie générale.
	HOCQUETTE	Botanique agricole.
	LEFEBVRE	Chimie de la houille.
	MAZET	Mécanique.
	ROUELLE	Mécanique, physique et électricité industrielles.

Secrétaire : ETLICHER.

Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences : DONNART.

Secrétaires honoraires : GUILLET, LEBRUN.

A MES PARENTS

A Monsieur Georges CHAUDRON

HOMMAGE RESPECTUEUX ET RECONNAISSANT

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES OXYDES RÉFRACTAIRES

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 1

I. — HISTORIQUE 3

II. — TECHNIQUE DES MESURES 8

A) **Mesure des températures** 8

1) Graduation du pyromètre optique de Ribaud 9

2) Recherche d'un dispositif permettant la mesure précise de la température des éprouvettes réfractaires essayées 13

B) **Mesures électriques** 14

C) **Mesures des densités vraies et apparentes des éprouvettes essayées** . 15

1) Densité vraie 15

2) Densité apparente 16

a) *Détermination du volume des éprouvettes* 16

b) *Dimensions de l'éprouvette* 16

3) Porosité 16

III. — ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE LA MAGNÉSIE AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES 17

A) **Essais effectués sur un cristal de magnésie** 18

B) **Essais effectués sur conglomérats de magnésie** 18

1) Préparation des éprouvettes 18

2) Comparaison de la conductibilité électrique d'un cristal de magnésie à celle d'un conglomérat constitué de la même magnésie 18

3) Influence de la grosseur du grain 19

4) Influence du taux de compression au moulage 21

5) Influence d'un soudage éventuel des grains sous haute tension . . . 21

6) Volatilisation de la magnésie - Sa réaction avec le graphite 21

IV. — ÉTUDE DU SYSTÈME $MgO-A_2O_3$ 23

A) **Variations de la porosité apparente des éprouvettes en fonction de leur composition** 23

1) Préparation des éprouvettes 23

2) Tableau des éprouvettes essayées et de leurs caractéristiques principales 24

3) Variation de la porosité apparente des éprouvettes en fonction de la teneur en A_2O_3. 24

B) **Variations de la conductibilité électrique en fonction de la température** 26

V. — ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES IMPURETÉS SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE LA MAGNÉSIE AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES 28

VI. — LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DU CARBORUNDUM . . . 34

VII. — CONCLUSIONS 36

INTRODUCTION

Au cours d'expériences sur la fusion de la magnésie, nous avons été frappé par la brusque augmentation de la conductibilité électrique de cet oxyde à une température un peu inférieure à 2000° C. Nous nous sommes proposé de chercher une explication de ce phénomène. D'autre part la connaissance de la conductibilité électrique des matériaux réfractaires revêt une réelle importance dans les deux cas opposés où ils doivent être utilisés comme isolants ou comme conducteurs et particulièrement dans leurs applications au four électrique.

Cette propriété, si importante au point de vue théorique, est très mal connue; sa mesure présente, en effet, de sérieuses difficultés, relatives surtout à l'incertitude règnant dans la détermination des températures supérieures à 1400° C. et à la qualité des contacts entre l'éprouvette d'essai et les électrodes y amenant le courant.

Les matériaux réfractaires doués d'une conductibilité électrique intéressante, c'est-à-dire ou très faible, ou très forte, ne sont pas ceux utilisés couramment dans l'industrie, ce sont des produits spéciaux souvent très coûteux.

Parmi eux la magnésie et l'alumine tiennent une place importante. Ces deux oxydes ont attiré spécialement notre attention, car ils sont employés sur une vaste échelle pour former les revêtements calorifuges et isolants des fours électriques. Une application importante de la magnésie est encore son utilisation pour la préparation des pisés conducteurs constituant les soles des fours du type Héroult.

Nous avons vérifié la loi de variation de la conductibilité électrique en fonction de la température et comparé les valeurs trouvées sur un cristal et un conglomérat d'un même oxyde.

Nous avons étudié l'influence de différents facteurs sur la conductibilité électrique des conglomérats : la grosseur du grain, le taux de compression au moulage, le soudage éventuel des grains sous haute tension, la présence d'impuretés de différentes natures.

Au cours des recherches effectuées sur le système magnésie-alumine nous avons déterminé la variation de la porosité apparente en fonction de la teneur en alumine. Nous avons pu tirer de ce travail des conclusions importantes sur la manière de déceler les combinaisons et d'en définir la composition.

Nous avons enfin opéré quelques mesures sur une éprouvette de carborundum.

Les divisions de ce texte sont les suivantes :

I — Historique.

II — Technique des mesures :

A) Mesures des températures;

B) Mesures électriques;

C) Mesures des densités vraies et apparentes des éprouvettes essayées.

III — Etude de la conductibilité électrique de la magnésie aux températures élevées :

A) Essais effectués sur un cristal de magnésie;

B) Essais effectués sur conglomérats de magnésie.

IV — Etude du système $MgO - Al_2O_3$.

A) Variations de la porosité apparente des éprouvettes en fonction de la composition;

B) Variations de la conductibilité électrique en fonction de la température.

V — Etude de l'influence de quelques impuretés sur la conductibilité électrique de la magnésie aux températures élevées.

VI — La conductibilité électrique du carborundum.

VII — Conclusions.

Nous prions M. G. Chaudron, professeur à la Faculté des Sciences de Lille, directeur de l'Institut de Chimie appliquée de Lille, de recevoir nos plus sincères remerciements et l'expression de notre plus vive reconnaissance pour l'aimable accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et pour nous avoir dirigé et conseillé au cours de ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à M. Dony-Hénault, professeur à la Faculté des Sciences appliquées de l'Université de Bruxelles, pour le vif intérêt qu'il a toujours témoigné pour ces recherches.

Nous donnons ci-après la liste de nos publications antérieures en relation avec le présent travail :

1. *Une réalisation approximative du corps noir en pyrométrie optique.* Bulletin de la Société Chim. de France, 1932, p. 49.

2. *Contribution à l'étude des oxydes réfractaires* en collaboration avec MM. Gambey et Chaudron. Communication au 11me Congrès de Chimie industrielle, Paris 1931. Numéro spécial de Chimie et Industrie, pp. 397-400.

3. *Sur la conductibilité électrique de la magnésie à haute température.* Communication au 13me Congrès de Chimie industrielle, Lille 1933.

I. — HISTORIQUE

La valeur de nos essais dépend essentiellement de la précision des mesures des températures. C'est pourquoi une description des progrès réalisés dans la technique de celles-ci devrait figurer dans cet historique. Mais cette question a déjà été traitée par M. RIBAUD qui en a fait un exposé très clair et complet dans son excellent ouvrage sur la pyrométrie optique (1).

La nature électrolytique de la conductibilité des sels à l'état solide avait déjà été entrevue par FARADAY (2).

NERNST (3) a observé le même phénomène sur certains oxydes purs. Il a noté, à l'inverse de ce qui se passe pour les métaux, que la conductibilité croissait en même temps que la température. Opérant en courant continu, NERNST a nettement aperçu une électrolyse. Il a observé de plus que si la conductibilité électrique des oxydes purs conserve une valeur relativement faible, celle des mélanges d'oxydes est notablement plus élevée, résultat qui peut être comparé à ceux, analogues, obtenus dans le cas des électrolytes liquides purs et en solution. Il n'a malheureusement pas pu chiffrer les conductibilités aux très hautes températures car il ne disposait pour la mesure de celles-ci que du couple thermoélectrique platine-platine rhodié.

NERNST a mis à profit les propriétés électriques des oxydes réfractaires en réalisant la lampe qui porte son nom. Le filament de cette lampe est constitué d'un mélange d'oxydes contenant des terres rares. (Exemple : mélange de zircone et d'yttria.) Il est amené à l'incandescence par une résistance métallique qui, dès que la température est suffisamment élevée, est mise automatiquement hors circuit. Nous avons parcouru la teneur des nombreux brevets NERNST (4). Le brevet allemand 178.475 revendique la préparation du filament à partir d'un mélange de tungstène ou de combinaisons du tungstène avec des conducteurs de seconde classe, en particulier des terres rares.

De nos jours l'étude de la conductibilité électrique des combinaisons solides a été reprise par plusieurs auteurs : JOFFÉ, VON HEVESY, TAMMAN, PODSZUS, BENRATH, TUBANDT sont les principaux d'entre eux.

JOFFÉ (5 et 6) a expérimenté plus spécialement les cristaux. Il a déterminé la loi de variation de la conductibilité électrique des cristaux en fonction de la température.

C'est une exponentielle de la forme $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{a}{T}}$. En passant aux logarithmes, elle devient :

$$\log \sigma = -\frac{a}{T} + b. \qquad (\alpha).$$

σ = conductivité à la température absolue T. a et b sont des constantes.

JOFFÉ n'a vérifié la loi qu'aux températures inférieures à 1000° C. Dans ces conditions, *l'inclinaison des droites représentées par l'équation* (α) *est approximativement la même pour tous les cristaux possédant la conductibilité ionique quelle que soit leur composition chimique.*

JOFFÉ a souligné l'importance énorme de l'influence des moindres traces d'impuretés, la substance impure conduisant toujours beaucoup mieux le courant que la substance pure obtenue après plusieurs recristallisations. Ce résultat confirme ceux de NERNST.

VON HEVESY (7) a présenté des considérations théoriques très générales sur les phénomènes de conductibilité électrique dans les électrolytes solides. D'après lui, la conductibilité faible de certaines combinaisons solides doit être attribuée soit à l'absence d'ions, soit, en présence d'ions, aux forces qui s'opposent à leur déplacement.

Lors du passage de l'état solide à l'état liquide, le nombre d'ions ne subit pas grand changement, les résistances au déplacement décroissent au contraire très rapidement.

Dans le cas d'absence d'ions, un mauvais conducteur à l'état solide reste donc tel à l'état liquide. S'il y a présence des ions à l'état solide, la fusion entraînera au contraire une amélioration très sensible de la conductibilité.

Envisageant en particulier le cas des cristaux, VON HEVESY croit que la conductibilité électrique y est due au déplacement des ions superficiels.

G. TAMMAN et G. VESL (8) ont étudié comparativement la conductibilité des cristaux et des conglomérats cristallins. Ils ont trouvé que ces derniers conduisent généralement mieux que les cristaux correspondants, les différences s'atténuant toutefois pour des températures croissantes. Ce phénomène s'explique par l'effet VON HEVESY ou de la conductibilité par les ions superficiels.

L'influence des impuretés a été examinée. Celles-ci agissent différemment suivant qu'elles forment ou non des cristaux mixtes avec la substance étudiée. Dans le cas de la formation de cristaux mixtes, l'influence se fait surtout sentir sur les conglomérats quand les cristaux mixtes sont distribués à la périphérie des cristallites. L'influence d'additions ne formant pas de cristaux mixtes avec la substance examinée a été étudié par BENRATH, TUBANDT et REINHOLD (9, 10). Ces auteurs ont montré que de petites quantités de semblables additions augmentent la conductibilité, accroissements pouvant atteindre plusieurs centaines de %. Ce phénomène diminue d'intensité quand la température décroît.

PODSZUS (11) a étudié les conductibilités du nitrure de bore et des oxydes : Al_2O_3, MgO, CaO, ThO_2 dans le vide et dans différentes atmosphères gazeuses et il a constaté que les valeurs trouvées dépendaient de la nature de l'atmosphère gazeuse, du degré de vide, de la durée de la calcination et de la structure du corps examiné.

Il a observé que la conductibilité décroît considérablement lorsque la calcination est prolongée sous un grand vide, à haute température; le même phénomène est apparu dans les atmosphères gazeuses, mais à un degré moindre.

La recristallisation, causée par la purification superficielle dans un vide élevé, entraîne une diminution de la conductibilité.

Toutes conditions étant égales, la conductibilité diminue lorsque la chaleur de formation augmente.

PODSZUS a trouvé en outre que la représentation de la loi de variation de la conduc-

tibilité en fonction de la température par une formule exponentielle est d'autant plus parfaite que la substance est plus pure.

D'autres chercheurs ont étudié la conductibilité électrique des matières réfractaires industrielles. Parmi les travaux les plus récents, citons ceux de WERNER, de KRANER et de WHITE.

K. WERNER (12), dont les essais ont également porté sur des réfractaires synthétiques composés à partir de substances pures, a montré que la conductibilité électrique est d'autant plus grande que la capacité d'absorption d'eau est faible.

WERNER a observé que l'addition de fondants (Fe_2O_3, CaO) abaisse notablement la résistivité. La silice cristallisée et la silice amorphe auraient même conductibilité.

H. KRANER (13) a étudié plus spécialement l'influence d'impuretés et de produits d'additions. Il a montré que de faibles additions de Na_2O aux verres accroît la conductibilité dans de plus grandes proportions que de semblables additions de MgO ou de Al_2O_3. L'addition d'alcalins diminue la résistivité et le pouvoir réfractaire aux températures élevées et augmente la fusibilité. Sous ce rapport, le lithium est beaoucup plus actif que le sodium ou le potassium.

HAROLD E. WHITE (14) a étudié la conductibilité électrique d'un certain nombre de briques réfractaires aux températures comprises entre 300 et 1300° C. Nous reproduisons intégralement ci-après le tableau des valeurs qu'il a trouvées car ce sont les seuls chiffres intéressants relatifs à des produits industriels définis par leur analyse chimique que nous possédons.

Bibliographie.

(1) G. RIBAUD, *Traité de pyrométrie optique* (1931), 1.

(2) R. LORENZ et F. KAUFLER, *Elektrochemie geschmolzener Salze* (1909), 8.

(3) NERNST, *Thèse.*

(4) Brevets allemands, concernant les lampes Nernst, qui ont été consultés :

Nos 104.872	6 juillet 1897
107.533	2 octobre 1897
109.907	19 juin 1898
117.549	29 août 1899
128.365	12 août 1899
129.896	27 novembre 1900
164.802	23 décembre 1903
166.374	23 janvier 1904
178.475	10 septembre 1905

(5) JOFFÉ, *The physics of crystals* (1928), 67.

(6) JOFFÉ, *Conductibilité électrique des métaux et problèmes connexes*, quatrième conseil de physique de l'Institut international de physique Solvay (1927), 215.

(7) VON HEVESY, *Z. für physik. Chem.* (1922), 101, 337.

Nature des Briques	Porosité	Analyse Chimique.							Résistivités, ohms cm : cm_2 ; à										
	Vol%	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
Briques d'argile réfractaire	24,50	38,35	57,60	—	1,33	1,69	0,21	0,82	1,346 Meg	857.000	183.500	105000	35.000	19.600	13.400	7300	4310	2310	680
	25,85	37,40	59,30	—	0,91	1,42	0,19	0,65	2,45 Meg	1,66 Meg	735.000	367.500	229.000	147000	24.500	6125	2640	1410	710
Brique de mullite liant = argile.	17,85	67,23	30,19	—	0,22	1,26	1,16	0,06	—	—	8,54 Meg	854.000	219.000	91.500	49.000	20.000	14.000	5.700	2360
Brique de mullite coulée	3,89	73,72	20,35	—	0,25	1,92	2,86	0,07	9,56 Meg	4,50 Meg	1,275 Meg	421.000	140.000	33.190	9.430	2.805	1530	893	561
Corindon. liant = argile.	25,27	85,12	10,09	—	0,21	1,23	2,16	—	>100 Meg	90,0 Meg	24,8 Meg	8,50 Meg	1,102 Meg	214.500	92.000	50.000	26000	9.930	3680
Brique de chromite	23,58	23,35	5,80	38,62	1,18	20,15	—	11,77	51.000	8.850	4480	1760	1290	815	430	240	89	53	43
Brique de magnésie	28,51	3,22	5,40	—	5,03	4,98	0,20	82,04	—	—	>100 Meg	85,47 Meg	32,20 Meg	5,15 Meg	1,157 Meg	193.000	92.600	8.880	2082
Brique de magnésie (peu de Fe_2O_3)	19,85	2,27	5,55	—	4,74	1,53	—	85,57	—	—	>100 Meg	90,70 Meg	18,12 Meg	4,36 Meg	1,33 Meg	710.000	365.000	60.500	11.500
Briques de carborundum				SiC															
	18,95	1,10	10,52	84,32	1,68	2,17	0,26	0,32	2205	1050	592	311	141	62	36	11,1	8,4	5,8	4,5
	24,01	2,16	10,81	82,71	2,09	1,66	—	0,57	82.900	50.000	35.000	17.850	12.000	4980	2285	1530	830	393	186
	22,30	"	"	"	"	"	"	"	8600	6.200	3.225	1.715	992	722	362	240	145	79	38
	28,32	"	"	"	"	"	"	"	1,24 Meg	270.000	120.000	68.000	20.700	12.900	7.700	3070	2060	831	397

(8) G. TAMMAN et G. VESL, *Z. für anorg. und allg. Chem.* (1926), 150.
(9) TUBANDT et REINHOLD, *Z. für Elektrochem. u. angew. phys. Chem.* (1923), 29, 313.
(10) TUBANDT et REINHOLD, *Z. für Elektrochem. u. angew. phys. Chem.* (1925), 31, 84.
(11) PODSZUS, *Z. für Elektrochem. u. angew. phys. Chem.* (1933), 39, 75.
(12) K. WERNER, *Sprechsaal*, (1930), 63, 537-557-581-599-619.
(13) H. KRANER, *Ind. Eng. Chem.* (1931), 23, 1098.
(14) HAROLD E. WHITE, *J. Amer. cer. Soc.* (1932), 11, 598-610.
Feuerfest Ofenbau (1933), 6, 83.

II. — TECHNIQUE DES MESURES

A) MESURE DES TEMPÉRATURES.

Au fait, toute étude expérimentale d'une grandeur physique aux températures élevées est avant tout un problème de mesure de ces températures. Car si les températures comprises entre — 273° C. et 1100° C. peuvent être exactement connues à l'aide du thermomètre à résistance de platine (à 1/100° C. près dans l'intervalle — 273° C. + 450° C.) et du couple platine - platine rhodié à 10 % de rhodium (à 1/10° C. près dans l'intervalle 450° C. - 1100° C.) il n'en est malheureusement plus de même des températures supérieures à 1100° C. déterminées par extrapolation au moyen de la loi de Wien ($b_{\lambda T} = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$). Les données de la plupart des pyromètres optiques présentent des erreurs en valeur relative de l'ordre du % suffisamment importantes pour enlever une grande partie de la valeur des résultats trouvés, tout spécialement dans le cas où la propriété étudiée p varie très rapidement en fonction de la température t, c'est-à-dire quand $\frac{dp}{dt}$ est grand. Ces erreurs, dues aux imperfections du pyromètre même et à l'incertitude qui subsiste sur la valeur de la constante c_2 de la loi de Wien sont très influencées par la plus ou moins bonne réalisation du corps noir dans le four visé. Il arrive souvent qu'un pyromètre bien gradué soit utilisé pour déterminer la température d'une enceinte ne présentant pas les conditions du corps noir. Cette négligence est courante dans l'industrie et est la source d'erreurs grossières.

Il existe de nombreuses réalisations d'enceintes rayonnantes très approchées du corps noir. Elles ont été créées pour graduer les pyromètres optiques, mais ne sont généralement pas applicables dans les cas d'utilisation pratique de ces pyromètres.

Le problème à résoudre est donc double : graduer le pyromètre par rapport au corps noir et mettre au point un dispositif réalisant corps noir permettant de déterminer la température vraie de l'éprouvette réfractaire étudiée, pendant les mesures de la conductibilité.

Nous avons utilisé le pyromètre optique de RIBAUD à filament disparaissant et coins absorbants. La mesure de la température y est basée sur le principe suivant : la brillance de la source à la température T est comparée à celle d'une source tare : une lampe à filament de tungstène alimentée par un courant constant. Cette comparaison s'effectue en égalant la brillance de la source étudiée à celle du filament tare à l'aide de deux coins absorbants portant une graduation et mus par deux crémaillères entraînées par un pignon que commande un bouton moletté. Une description détaillée de ce pyromètre est donnée pages 324 à 327 du *Traité de pyrométrie optique* de G. RIBAUD (Ed. 1931).

1) Graduation du pyromètre optique de Ribaud.

Les inverses des températures absolues de la source visée varient linéairement en fonction des divisions n du coin pour lesquelles la brillance de l'image de la source observée à travers les coins et celle du filament sont égales. En effet, la brillance b_λ d'une source rayonnante réalisant corps noir est, à la température absolue T et pour la lumière de longueur d'onde λ, donnée par la loi de Wien

$$b_\lambda = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}.$$

L'interposition de coins absorbants entre l'image de la source et l'œil diminue la brillance de l'image de la source. Le facteur de transmission τ des coins est donné par $\tau = e^{-kx}$ (1) où k représente le coëfficient du coin pour la radiation λ, x est l'épaisseur du coin, correspondant à la température absolue T. Or, si n est la division lue sur l'échelle du coin quand l'épaisseur est x et si n_0 est la division correspondant à l'épaisseur o, on a $x = k'(n - n_0)$.

Dès lors (1) peut s'écrire $\tau = e^{-K(n-n_0)}$ ou $K = kk'$. La brillance transmise à l'œil n'est donc que $b_\lambda \tau$ ou $C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} . e^{-K(n-n_0)}$.

Elle est égale à la brillance constante de la source tare.

$$b_\lambda \tau = c^{te} \text{ ou } C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} e^{-K(n-n_0)} = c^{te}$$

$$\text{ou } \log b_\lambda \tau = c^{te} \text{ ou } \log C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} e^{-K(n-n_0)} = c^{te}$$

$$\text{ou } \frac{C_2}{\lambda T} + K(n - n_0) = c^{te}$$

$$\text{ou } \frac{C_2}{\lambda T} + K n = c^{te}$$

$$\text{ou encore } n = A - \frac{B}{T} \qquad (2)$$

$$A = \frac{c^{te}}{K} \text{ et } B = \frac{C_2}{\lambda K}$$

Pour déterminer entièrement cette droite deux points suffisent. Ceux-ci ont été obtenus en recherchant les points de fusion du cuivre électrolytique (1083° C. en atmosphère non oxydante) et du nickel Mond (1452° C.).

Ces fusions ont été réalisées dans un four électrique Chaudron-Garvin fonctionnant sous vide et dont la température peut être réglée par un rhéostat à plots. Le nombre de températures de régime qui peut être obtenu dans ce four est donc limité au nombre de plots du rhéostat.

Dans ces expériences, les rayons lumineux émanant du four traversent un verre de

lunette, ordinaire, à faces parallèles et un prisme à réflexion totale, avant de pénétrer dans la lunette du pyromètre. L'absorption de lumière par le verre et le prisme correspond à moins de 1/2 division de l'échelle pyrométrique à la température de 1450° C., c'est-à-dire à moins de 3° C. Ce résultat a été acquis par comparaison des mesures faites par visées directes dans le four maintenu à température constante et après interposition du verre et du prisme. Nous n'avons pas tenu compte de cette absorption dans la graduation absolue du pyromètre. Cela est d'autant plus justifié que pour la mesure des températures en cours d'essais, nous devrons toujours utiliser et le verre de lunette à faces parallèles et le prisme.

Les températures de fusion et de solidification du cuivre électrolytique et du nickel Mond ont été déterminées par application de la méthode dite du bain de métal en fusion.

Le corps noir au point de fusion du métal est réalisé au moyen d'une enceinte en porcelaine Pythagoras composée d'une sphère creuse S, plongeant dans le bain de métal, raccordée à un tube tronconique de visée T (fig. 1).

Pour que la paroi de cette enceinte soit à température uniforme, il faut qu'elle soit complètement entourée de métal. Elle ne doit pas avoir de contact avec la paroi du creuset Cr dont la température est plus élevée que celle du métal. La poussée ascendante que subit la sphère S dans le métal fondu est contrebalancée par la présence du collier C qui bute contre la paroi du creuset Cp formant chapeau. La sphère S ne peut donc pas sortir du bain de métal pour autant que la quantité de métal mise en œuvre soit suffisante.

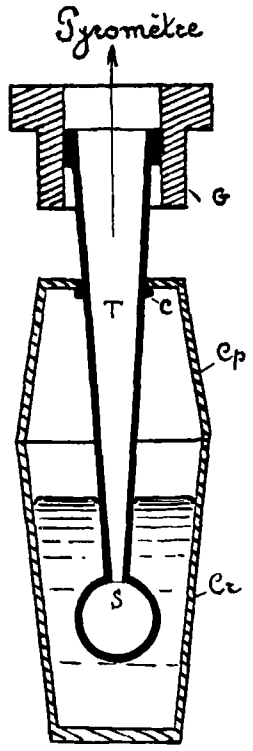

FIG. 1. — Enceinte en porcelaine Pythagoras plongée dans un bain de métal en fusion pour la réalisation du corps noir.

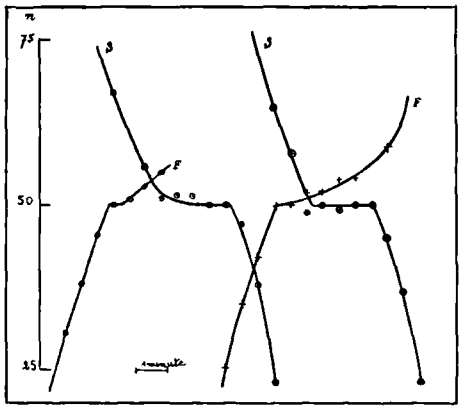

FIG. 2. — Courbes de fusion et de solidification du cuivre électrolytique (1083° C).

Les courbes de la figure 2 se rapportent au cuivre électrolytique. Le point de fusion du cuivre correspond donc à la division 50 de l'échelle pyrométrique (n=50).

Les courbes de la figure 3 se rapportent au nickel Mond. Le point de fusion du nickel correspond donc à la division 120 de l'échelle pyrométrique (n=120). Dans ces essais, nous avons remarqué qu'au-delà de 1500° C., la porcelaine de Pythagoras subissait déjà un commencement de fusion.

Les courbes des figures 4 et 5 mon-

trent des anomalies dans la détermination des points de fusion et de solidification du cuivre et du nickel.

Les courbes de la figure 4 ont été obtenues par visées pyrométriques dans un

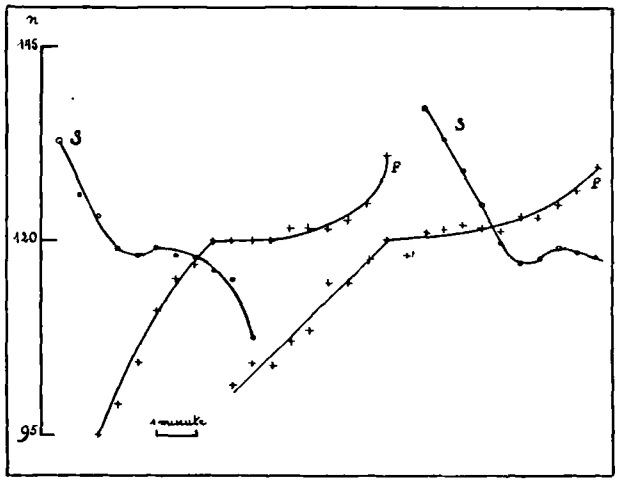

FIG. 3. — Courbes de fusion et de solidification du nickel Mond (1452° C)

système en magnésie différant du précédent par l'absence de la sphère S et du tube T. Nous observons que dans ce cas, les paliers de fusion et de solidification ne correspondent plus à la même division *n* de la graduation du pyromètre. Cela tient au fait que le système utilisé ne réalise pas le corps noir : au chauffage, les parois des creusets sont à une température plus élevée que celle du métal; d'où le palier de fusion correspond à une division supérieure à 50. Au refroidissement, la partie supérieure de l'enceinte se refroidit plus rapidement et le palier de solidification correspond de ce fait à une division inférieure à 50.

Les courbes de la figure 5 décèlent une anomalie due ici au fait que la sphère S du corps noir touchait le fond du creuset Cr dont la température est, au chauffage, supérieure à celle du métal. Pendant le refroidissement la paroi réfractaire présente une température peu différente de celle du métal à cause de sa faible conductibilité calorifique. Ceci

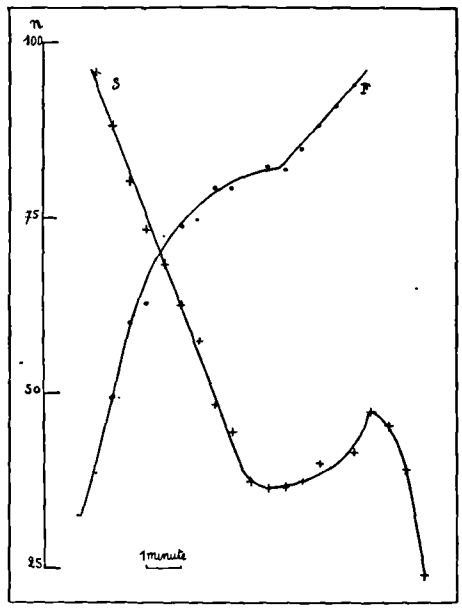

FIG. 4. — Courbes de fusion et de solidification du cuivre électrolytique déterminées à l'aide d'une enceinte ne réalisant pas toutes les conditions du corps noir.

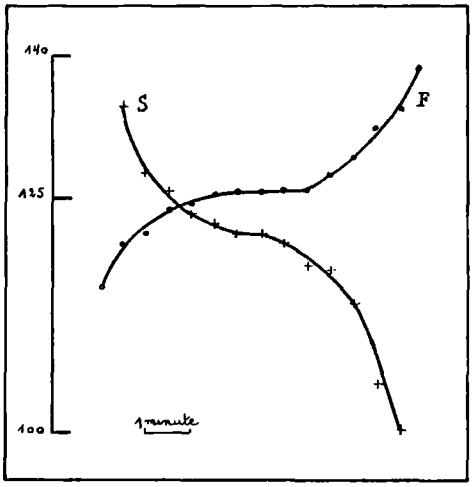

FIG. 5. — Courbes de fusion et de solidification du nickel Mond, l'enceinte réalisant corps noir n'ayant pas une température uniforme.

explique pourquoi les anomalies notées ne modifient pas beaucoup l'ordonnée du palier de solidification.

Les deux constantes A et B de l'équation (2) peuvent être donc déterminées à partir des équations suivantes :

$$\left.\begin{aligned} 120 &= A - \frac{B}{1452+273} \\ 50 &= A - \frac{B}{1083+273} \end{aligned}\right\} \begin{aligned} A &= 377 \\ B &= 443.732 \end{aligned}$$

D'où la droite de graduation du pyromètre représentée figure 6. Sur la figure 6 se trouve également la courbe donnant les températures en degrés centigrades en fonction des divisions de l'échelle pyrométrique. Les différents points qui ont servi à définir cette courbe ont été calculés en appliquant l'équation

$$n \text{ (qu'on se donne)} = 377 - \frac{443.732}{273 + t}, \text{ d'où } t.$$

La courbe de graduation ainsi établie a été contrôlée en l'utilisant pour rechercher le point de fusion du fer pur (fer Armco). Nous avons employé le corps noir en porcelaine de Pythagoras schématisé figure 1. Le début de fusion de la porcelaine observé précédemment s'accentue davantage ici. Les courbes obtenues sont présentées figure 7. Le point de fusion du fer correspond à la division 130,5, c'est-à-dire à 1527° C., valeur confirmée à 2° C. près par celles renseignées dans les tables de Landolt.

Il est facile d'apprécier la 1/2 d'une division sur l'échelle pyrométrique et une variation de 1/2 division produit une variation appréciable de la brillance de l'image visée. Si nous nous reportons à la courbe de graduation ci-avant établie nous notons que la moitié d'une

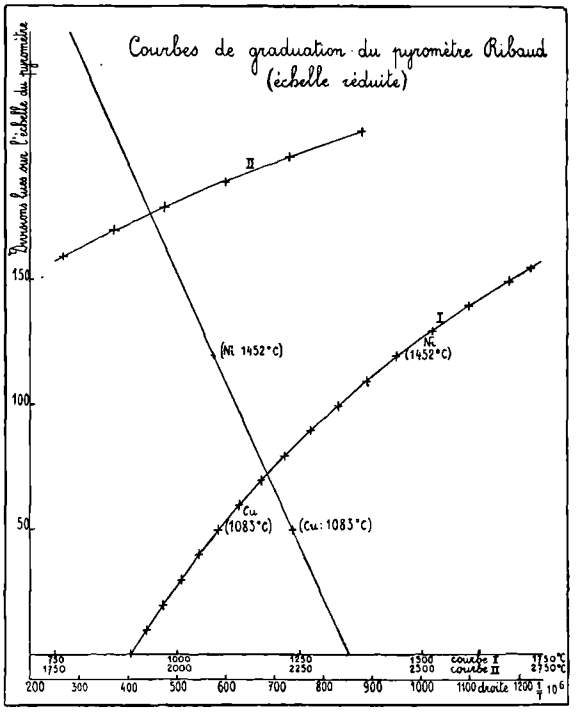

FIG. 6.

division a une valeur dépendant de la température. Dans nos mesures nous commettons par conséquent une erreur absolue qui est de

2° C. jusque 1150° C.;
3° C. de 1150° C. à 1550° C.
4° C. de 1550° C. à 1850° C.

2) Recherche d'un dispositif permettant la mesure précise de la température des éprouvettes réfractaires essayées.

Pour la mesure de leur conductibilité électrique, ces éprouvettes sont situées dans la zone la plus chaude d'un four Chaudron-Garvin ne fonctionnant pas sous vide et comprises entre pièces de graphite qui y amènent le courant (voir plus loin la description du circuit électrique dans lequel l'éprouvette réfractaire est intercallée). La pièce de graphite supérieure est percée de part en part pour permettre les visées pyrométriques. Nous avons recherché la forme qu'il fallait donner à cet organe pour nous rapprocher le plus possible du corps noir.

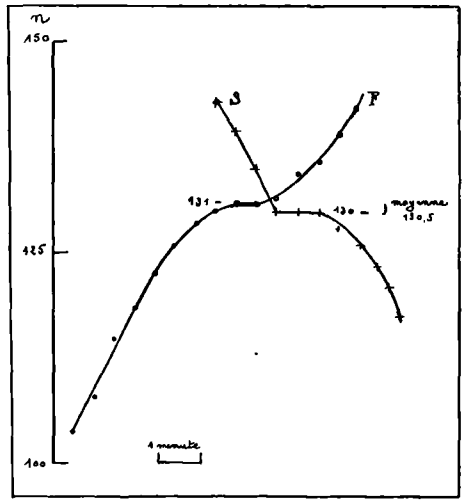

FIG. 7. — Courbes de fusion et de solidification du fer Armco (130,5 = 1527° C = point de fusion du fer.)

Dans ces essais, les données du pyromètre ont été contrôlées par celles d'un couple platine-platine rhodié à 10 % Rh, introduit dans le four par la partie inférieure de celui-ci et dont la soudure chaude est en contact avec le surface visée par le pyromètre.

Nous avons étalonné ce couple par rapport aux points fixes suivants : points d'ébullition de l'eau, de la naphtaline, du soufre; points de fusion de l'aluminium et du chlorure de sodium. La courbe de graduation trouvée coïncide avec celle d'un couple Pt-Pt Rh à 10 % Rh étudié par DAY et SOSMAN (voir *Traité de pyrométrie optique* de RIBAUD, pp. 7 et 8) et dont ils ont comparé les données avec celles d'un thermomètre à azote dans l'intervalle 300°-1550° C. Utilisant les résultats trouvés par DAY et SOSMAN, nous avons donc pu appliquer la même formule d'extrapolation que celle qu'ils ont trouvée et étalonner notre couple jusqu'à 1550° C.

Après un grand nombre de tâtonnements, nous avons mis au point un dispositif qui peut être réalisé sans difficultés au tour (fig. 8).

Il se compose d'un tube de visée, à parois peu épaisses afin d'éviter le plus possible les pertes par conductibilité thermique, réuni à un autre tube de même diamètre par un petit orifice. Ce second tube a une faible hauteur de façon à être situé entièrement dans la zone à température uniforme du four. C'est ce second tube, obturé vers le bas par une rondelle de graphite reposant sur l'éprouvette réfractaire, qui réalise approximativement le corps noir.

L'enceinte ainsi réalisée a, en effet, un facteur d'absorption peu inférieur à 1.

Pour évaluer ce facteur d'absorption, considérons un flux unitaire pénétrant dans l'enceinte et tombant normalement sur l'élément de surface opposé à l'orifice. Le facteur d'absorption du graphite non poli étant voisin de 0,9, les 9/10 du flux sont absorbés par la paroi, le 1/10 restant est réfléchi. Nous plaçant dans le cas, très voisin de la réalité, d'une réflexion diffuse obéissant à la loi de LAMBERT, le flux ressortant de l'enceinte a pour expression $0{,}1\frac{\pi\, r^2}{\pi\, D^2}$ (r=rayon de l'orifice; D=diamètre de la sphère tangente aux plans de l'orifice et de la paroi opposée).

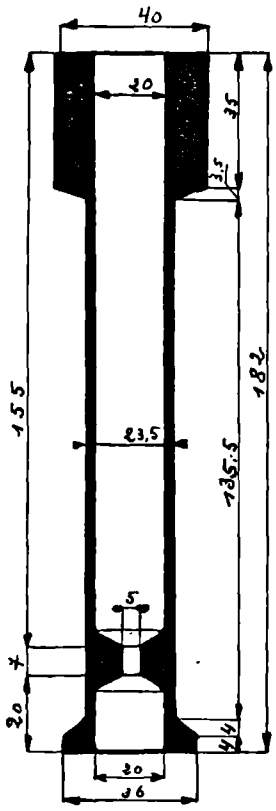

FIG. 8. — Dispositif en graphite réalisant corps noir.

Nous négligeons dans ce calcul la partie du flux diffusé qui se réfléchit une deuxième fois sur la paroi intérieure et sort de l'enceinte, ainsi que l'influence de la paroi de l'orifice que nous comptons comme paroi de l'enceinte.

Le facteur d'absorption de l'enceinte vaut donc :

$$\alpha = 1 - 0{,}1\,\frac{\pi\, r^2}{\pi\, D^2}$$

ou, en remplaçant r et D par les valeurs renseignées à la figure 8

$$= 1 - 0{,}1\,\frac{2{,}5^2}{27^2} = \underline{0{,}9992}$$

Dans ce calcul nous avons négligé certains éléments, de peu d'importance du reste, et qui n'affectent probablement que la troisième décimale de la valeur de α. Nous pouvons donc tabler sur une valeur de α égale à 0,99 env.

Avec ce dispositif la différence des lectures effectuées au pyromètre et au couple est de

	0° C.	à 1150° C.
—	3,25° C.	à 1280° C.
+	0,5° C.	à 1450° C.

B) MESURES ÉLECTRIQUES.

Nous avons étudié la conductibilité électrique des oxydes réfractaires à l'aide du dispositif schématisé figure 9. Nous avons utilisé du courant alternatif sous tension de 110 volts. Ce dispositif se compose de deux circuits distincts, sur l'un d'eux se trouve un transformateur d'une puissance de 500 V A et dont le rapport de transformation est 9,1 (110 V - 1000 V). La mise en circuit du transformateur s'effectue par la manœuvre des clefs C, C_1 et C_2. Il n'a été utilisé que pour les essais de soudage des grains des conglomérats, essais réalisés sous tension de 1000 volts. Le jeu des clefs de rupture R_1 et R_2 est le suivant : 1° R_1 étant fermé et R_2 ouvert, le courant traverse l'éprouvette réfractaire sans passer par les appareils de mesure. 2° R_1 étant ouvert et R_2 fermé, le courant traverse l'éprouvette et les appareils de mesure.

La clef C_3 à plots multiples permet, suivant les nécessités, de mettre l'une ou l'autre sensibilité du milliampèremètre ou l'ampèremètre en circuit.

La résistance de l'éprouvette réfractaire se déduit des caractèristiques du courant qui la traverse. La précision est largement suffisante, les résistances mesurées étant très grandes par rapport à la résistance totale des connexions qui n'est que 0,48 ohm.

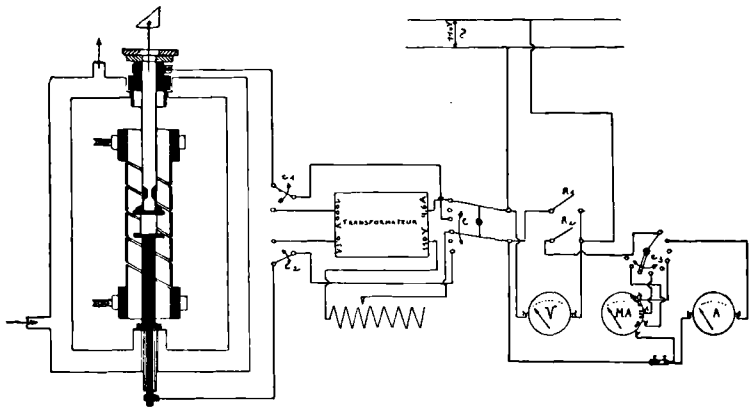

FIG. 9. — Schéma du dispositif de mesure de la conductibilité électrique des éprouvettes d'essais.

Les essais sont effectués sous charge afin de réaliser de bons contacts entre l'éprouvette et les électrodes de graphite. La charge optimum est de 500 gr., elle ne produit pas d'affaissement sensible de l'éprouvette aux températures réalisées et n'est donc pas susceptible d'en modifier la structure et la porosité.

C) MESURES DES DENSITÉS VRAIES ET APPARENTES DES ÉPROUVETTES ESSAYÉES.

1) Densité vraie.

Elle est déterminée sur la poudre de l'oxyde réfractaire étudié. Cette poudre est obtenue par broyage des grains dans un mortier d'agathe. Elle traverse le tamis N° 200 à 5378 mailles/cm².

Nous avons utilisé le pycnomètre de DAMIENS et le benzène comme liquide d'immersion de la poudre.

On trouvera la description du pycnomètre et de la méthode dans le *Bulletin de la Société Chimique de France*, t. 35-36, p. 455, 1924 et dans les *Annales de Chimie*, 10e série, t. IV (septembre-octobre 1926).

Nous avons trouvé pour le poids spécifique du benzène : 0,8783 à 19,5° C. et 0,8781 à 20° C.

La méthode a donné :

1° Pour la magnésie pure fondue . . . . . d = 3,36
2° Pour l'alumine pure fondue . . . . . d = 3,74

2) **Densité apparente.**

a) *Détermination du volume des éprouvettes.*

Pour déterminer le volume des éprouvettes réfractaires nous avons adopté une méthode d'immersion dans le mercure. Les éprouvettes étant peu poreuses, nous n'avons pas dû les enduire de cire pour éviter la pénétration du mercure dans les pores; même dans les cas où la porosité des éprouvettes atteignait 40 et 50 %, nous n'avons jamais observé de pénétration du mercure. La mesure s'effectue à l'aide du pycnomètre représenté figure 10.

Les opérations sont les suivantes :

1° Le pycnomètre étant ouvert, remplir A de mercure jusqu'à la naissance du rodage.

2° Introduire dans A l'éprouvette dont on veut déterminer le volume.

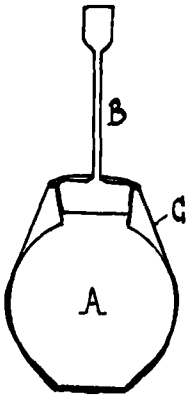

FIG. 10. — Pycnomètre pour la détermination de la densité apparente des éprouvettes.

3° Fermer le pycnomètre. Maintenir B sur A à l'aide d'un anneau de caoutchouc C et achever de remplir le pycnomètre de mercure jusqu'à ce que celui-ci atteigne l'extrémité supérieure du tube semi-capillaire de B. Pour effectuer ce remplissage, introduire dans le semi-capillaire un fin tube capillaire obtenu par étirage d'un tube de verre ordinaire à parois peu épaisses. Ce fin tube laisse échapper l'air chassé par le mercure. Pour achever le remplissage, il est commode de débiter le mercure à l'aide d'une burette à robinet.

4° Peser. Soit P le poids du pycnomètre + mercure + éprouvette . P est connu à un centigramme près.

5° Déterminer le poids du pycnomètre rempli de mercure, soit P', connu à un centigramme près.

6° Déduire le volume de l'éprouvette de la formule

$$V_{cm3} = \frac{P'_{gr} - P_{gr} + p_{gr}}{13,55}$$

où p est le poids de l'éprouvette (p est connu au mgr. près) et 13,55 la densité du mercure à 15 - 20° C.

b) *Dimensions de l'éprouvette.*

L'éprouvette est un cylindre. La hauteur h est mesurée au pied à coulisse. La section est donnée par $\frac{V}{h}$.

La densité apparente se déduit de la connaissance de V et de p

$$d_{app} = \frac{p}{V}$$

3) **Porosité.**

La porosité est exprimée en % par la formule

$$\frac{\text{Poids spécifique vrai — poids spécifique apparent}}{\text{Poids spécifique vrai}} \times 100.$$

III. — ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE LA MAGNÉSIE AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

A) ESSAIS EFFECTUÉS SUR UN CRISTAL DE MAGNÉSIE.

Nous avons fondu au four à résistance, entre électrodes de graphite, de la magnésie pure et nous avons extrait de la masse obtenue un cristal dont nous avons mesuré la résistivité électrique (*a*) à différentes températures dans l'intervalle compris entre 1400° C. et 1700° C.

La variation du logarithme de la résistivité en fonction des inverses des températures absolues est une droite (fig. 11) qui peut être représentée par l'équation

$$\log r = \frac{A}{T} + B$$

où r est la résistivité en ohms cm : cm²
T la température absolue en °K
A et B deux constantes; $A = 1{,}9 \cdot 10^4$.

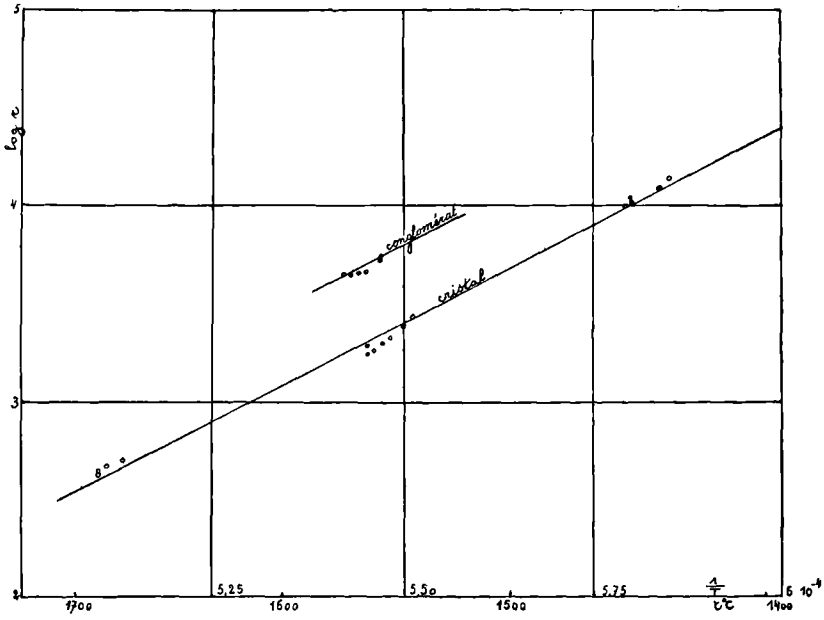

FIG. 11. — Variations du logarithme de la résistivité d'un cristal de magnésie et d'un conglomérat, constitué de grains de la même magnésie, en fonction des inverses des températures absolues.

Cette constatation s'oppose aux dires de TAMMAN (1) car suivant lui la loi de JOFFÉ ne s'appliquerait pas aux températures élevées.

Nous avons analysé la magnésie essayée et trouvé la composition suivante :

MgO	:	99,81 (par différence)
SiO_2	:	0,11
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	:	0,08 (surtout Fe_2O_3)
CaO	:	néant

Quelle est la nature de la conductibilité électrique de la magnésie? Est-elle électrolytique ou électronique? Dans le cas des oxydes réfractaires et, en particulier, dans le cas de la magnésie, une partie importante de la conductibilité est certainement électrolytique car, opérant en courant continu, NERNST a nettement observé une électrolyse de la magnésie avec déplacement de magnésium vers la cathode. Peut-être y a-t-il aussi une certaine conductibilité électronique? On peut prévoir que la plus ou moins grande proportion de celle-ci doit avoir une répercussion sur l'allure de la courbe représentant log r en fonction de $\frac{1}{T}$ (Voir conductibilité du carborundum page 34.)

B) ESSAIS EFFECTUÉS SUR CONGLOMÉRATS DE MAGNÉSIE.

1) Préparation des éprouvettes.

La magnésie obtenue au four à arc est broyée dans un broyeur à mâchoires. Les grains résultant de cette opération sont classés à l'aide d'un jeu de tamis.

Pour constituer les éprouvettes, les grains sont agglomérés avec 3 % de dextrine et 8 % d'eau. La pâte ainsi formée est moulée sous pression dans un moule d'acier. La pression de moulage est appliquée pendant 1/4 heure; elle est réalisée à l'aide d'une presse hydraulique. On obtient ainsi une éprouvette presque cylindrique, présentant une légère dépouille facilitant le démoulage, ayant un diamètre d'environ 23 mm. et une hauteur que nous avons choisie égale à 15 mm. environ.

Après moulage, les éprouvettes sont séchées à l'étuve à 110° C. pendant 24 heures et enfin soumises pendant 1/2 heure à la température de cuisson dans un four électrique Chaudron-Garvin.

Pour la magnésie, la température de cuisson est de 1800° C.

2) Comparaison de la conductibilité électrique d'un cristal de magnésie à celle d'un conglomérat constitué de la même magnésie.

Nous avons comparé à la conductibilité électrique du cristal déjà expérimenté celle d'un conglomérat constitué de grains, de la même magnésie, traversant le tamis à 5378 mailles/cm². Nous avons pris la précaution de broyer cette magnésie dans un mortier d'agathe pour éviter le mieux possible l'introduction de traces d'impuretés.

(a) Résistivité $= \frac{1}{\text{conductivité}}$. Nous conformant à un usage généralement adopté, nous avons exprimé nos résultats en unités de résistivité, c'est-à-dire en ohms. cm : cm².

La courbe trouvée pour le conglomérat montre que celui-ci conduit nettement moins bien que le cristal. A 1550°, les résistivités du conglomérat et du cristal valent respectivement 5500 et 2400 ohms cm : cm².

Ce résultat est opposé à ceux obtenus par TAMMAN (1) sur toute une série de sels pour lesquels la résistivité électrique du conglomérat est, au contraire, plus faible que celle du cristal. TAMMAN a caractérisé ce phénomène sous le nom d'effet VON HEVESY. La théorie de VON HEVESY (2) sur la conductibilité électrique dans les cristaux permet, en effet, de l'interpréter en appliquant à chaque cristallite du conglomérat l'hypothèse de l'agitation superficielle des ions présentée pour les cristaux. TAMMAN a toutefois observé que la différence entre les résistivités du cristal et du conglomérat s'accuse de moins en moins au fur et à mesure que la température s'élève.

Nous croyons que, dans le cas de substances très peu conductrices, comme la magnésie, présentant peut être une certaine proportion de conductibilité électronique à côté de la conductibilité électrolytique, les résistances supplémentaires de contact entre les cristallites dans le conglomérat doivent avoir plus d'importance que les causes du phénomène observé par TAMMAN.

3) Influence de la grosseur du grain.

Les conglomérats expérimentés dans les essais suivants ont été constitués avec une magnésie différente de la précédente. Elle a la composition suivante :

MgO	:	97,19 (par différence)
SiO_2	:	0,20
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	:	1,95 (surtout Al_2O_3)
CaO	:	0,66

La pression au moulage a été de 1250 kg/cm². Les éprouvettes étudiées sont classées au tableau suivant :

NUMÉRO DE L'ÉPROUVETTE	1	2	3	4	5	6
Grains traversant le tamis à ..... $\frac{\text{mailles}}{\text{cm}^2}$	5378 m/cm²	1936	1344	860	658	484
et constituant le refus du tamis à ..... $\frac{\text{mailles}}{\text{cm}^2}$	—	5378	1936	1344	860	658
Porosité des éprouvettes, mesurée après cuisson %	28,9	31,5	25,9	28,6	22,3	26,2

Les mesures de la résistivité électrique ont conduit aux courbes représentées sur la figure 12. Ces courbes ont toutes sensiblement même inclinaison, égale à celle trouvée dans le cas du cristal, jusqu'à 1550° C. environ. A partir de ce moment, la résistivité des conglomérats suit une loi un peu différente de celle, linéaire, que suit la conductibilité du cristal; la résistivité décroît plus rapidement.

Le même phénomène a été observé par PODSZUS (3) sur un conglomérat d'alumine pour lequel l'incurvation apparaît aux environs de 1650° C. WARTENBERG (4) attribue

ce phénomène au fait qu'aux basses températures, la conductibilité est surtout électronique, aux températures élevées, au contraire, la proportion de conductibilité électrolytique croît très rapidement.

Si cette hypothèse était réelle, nous eussions dû trouver la même anomalie avec le cristal de magnésie. Or, il n'en est rien et nous attribuons plutôt le phénomène enregistré sur nos graphiques à la formation d'arcs qui s'amorcent de grain à grain. Or la température de 1550° C. qui marque le début de l'incurvation des courbes est aussi celle aux environs de laquelle nous avons observé les premières sublimations de magnésie. Ces vapeurs de MgO se formant dans les porosités de l'éprouvette doivent favoriser l'amor-

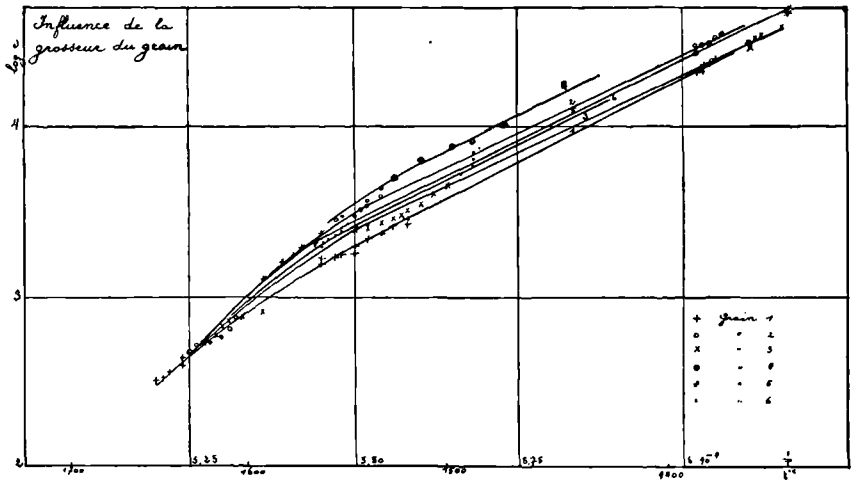

FIG. 12. — Variations du logarithme de la résistivité de conglomérats de magnésie, constitués de grains de différentes grosseurs, en fonction des inverses des températures absolues.

çage des arcs. (Il n'est pas impossible qu'il se produise à la faveur de ces arcs une légère dissociation de MgO en Mg et O ayant pour effet d'accentuer ces phénomènes). Nous avons observé dans le cas d'un essai poussé jusque 1900° C., qu'un arc avait percé l'éprouvette de part en part, la magnésie ayant été fondue et volatilisée.

Nos courbes démontrent que la grosseur du grain doit avoir une influence. Mais il nous est difficile de la préciser car, dans les conditions où nous avons opéré, c'est-à-dire en moulant les éprouvettes sous une pression de 1250 kg/cm², une partie plus ou moins importante des grains mis en œuvre se brise en produisant une certaine quantité de grains fins. Cette perturbation doit surtout avoir lieu dans le cas des très gros grains. C'est ainsi que nous expliquons que la résistivité des éprouvettes 5 et 6 est plus faible que celle de l'éprouvette 4. L'éprouvette 1, constituée des grains les plus fins, conduit le mieux.

Nous avons recherché s'il existait une relation entre l'influence de la grosseur du grain et la porosité. Cette relation n'existe pas. Du reste, la porosité n'est pas fonction du nombre des grains mais de la proportion relative des grains de différents calibres (Skola(5)).

Sans qu'il nous soit possible de tirer des conclusions formelles, nous pouvons prévoir

que la conductibilité décroît quand la grosseur du grain croît, c'est-à-dire quand le nombre des grains constituant l'éprouvette décroît.

Une dernière remarque : toutes les courbes convergent vers un même point et indiquent même résistivité 435 ohms cm : cm² vers 1625° C.

4) Influence du taux de compression au moulage.

Nos essais ont porté sur deux éprouvettes de magnésie fondue constituées de grains traversant le tamis à 484 mailles/cm² et constituant le refus du tamis à 658 mailles/cm². Ces éprouvettes ont été moulées respectivement aux pressions de 417 kg. et 1250 kg./cm². Leurs porosités valent respectivement 29,5 % et 24,2 %.

L'éprouvette la moins comprimée au moulage conduit moins bien aux basses températures, résultat logique auquel nous pouvions nous attendre. Au contraire, aux températures élevées, supérieures à 1475° C., elle aquiert une résistivité moindre. Nous croyons que ce phénomène doit être en relation avec l'existence dans cette éprouvette de pores plus volumineux dans lesquels les volatilisations de magnésie et les arcs doivent atteindre plus d'importance qu'ils n'en ont dans les conglomérats à pores plus petits.

5) Influence d'un soudage éventuel des grains sous haute tension.

Les éprouvettes essayées ont même grosseur de grain que celles décrites en 4). Elles ont été moulées sous une pression de 1250 kg./cm². Nous avons soumis l'une d'elles à la tension de 1000 volts ~ pendant 1/2 h. à 1200° C. L'intensité du courant traversant l'éprouvette était voisine de 0,5 Amp. Après ce traitement nous en avons mesuré la résistivité électrique et comparé les valeurs trouvées à celles obtenues sur une éprouvette semblable n'ayant pas subi l'essai de soudage des grains.

Il semble bien que le traitement électrique sous haute tension ait une influence favorable car il en est résulté une diminution de la résistivité. A 1500° C. la résistivité est tombée de 5.000 ohms cm : cm² à 3.470 ohms cm : cm².

6) Volatilisation de la magnésie. — Sa réaction avec le graphite.

D'après Tiede et Birnbräuer (6) il apparaît une volatilisation intense de magnésie vers 1900° C. Nous avons observé que cette sublimation est déjà notable à une température beaucoup plus basse. En effet nous avons pesé une même éprouvette avant et après chauffage et nous avons noté des pertes de poids de 25 mgr., 35 mgr., 50 mgr. et 85 mgr. correspondant aux températures maxima atteintes de 1450°, 1550°, 1650° et 1850° C. La durée totale du chauffage et du refroidissement a été sensiblement la même dans les quatre cas. L'éprouvette mise en œuvre pesait 17,075 gr.

Nous avons observé en outre que la magnésie volatilisée se déposait dans les parties élevées et plus froides du four et notamment sur le corps cylindrique de l'électrode de graphite supérieure.

Fait curieux, à partir de 1750° C. environ, des vapeurs de magnésie apparaissent à l'intérieur de l'électrode supérieure, endroit qu'elles ne peuvent atteindre qu'en traversant la paroi en graphite de la dite électrode. Ces vapeurs se déposent sur les parties plus froides de la paroi sous forme de flocons peu adhérents. A une température encore plus

élevée elles arrivent jusqu'au verre de lunette protégeant le prisme de visée et s'y déposent sous forme d'un enduit blanc.

Leur apparition dans le tube de visée de l'électrode supérieure gène considérablement la mesure des températures, c'est pourquoi nous n'avons jamais dépassé 1700° C. dans nos mesures de conductibilité électrique.

L'introduction de vapeurs de magnésie à l'intérieur de l'électrode supérieure ne peut s'être produite qu'à la faveur de la porosité élevée du graphite et de la faible épaisseur, 1,75 mm., de la paroi du tube de visée.

De plus, il y a réaction entre le carbone et la magnésie car après un grand nombre d'essais la paroi de l'électrode est complètement piquée de trous à tel point qu'il devient nécessaire de la remplacer. L'attaque du graphite est surtout importante à la limite inférieure du dépôt sublimé.

Remarque : En opérant dans un four fonctionnant sous vide, TIEDE et BIRNBRÄUER ont observé, à 1900° C, une dissociation de la magnésie en ses éléments.

Bibliographie.

(1) G. TAMMAN et G. VESL, *Z. für anorg. und allg. Chem.* (1926), 150.
(2) VON HEVESY, *Z. für physik. Chem.* (1922), 101, 337.
(3) PODSZUS, *Verhandl. Dtsch. physikal. Ges.* (1917), 19, 231.
(4) H. V. WARTENBERG et H. PROPHET, *Z. fur Elektrochem. und angew. phys. Chem.* (1932), 11, 849-50.
(5) V. SKOLA, *Feuerfest. Ofenbau* (1930), 6, 81-85.
(6) E. TIEDE et E. BIRNBRÄUER, *Z. für anorg. und allg. Chem.* (1914), 87, 155-56.

IV. — ÉTUDE DU SYSTÈME $MgO - Al_2O_3$

A) VARIATIONS DE LA POROSITÉ APPARENTE DES ÉPROUVETTES EN FONCTION DE LEUR COMPOSITION.

1) Préparation des éprouvettes.

Les éprouvettes d'essai ont été préparées à partir de grains de magnésie et d'alumine fondues au four à arc traversant le tamis à 5378 mailles par cm^2. La magnésie a la composition indiquée page 26, l'alumine ne contient que des traces d'impuretés.

Les mélanges de magnésie et d'alumine ont été réalisés comme suit :

Les quantités des deux composants mises en œuvre, pesées au mgr. près, sont déposées sur une feuille de papier glacé. Nous en avons formé un cône que nous avons ensuite étendu en le hachant à l'aide d'une lame de couteau. Nous avons répété cette opération une quinzaine de fois. Le mélange a été introduit ensuite dans un mortier et additionné de 3 % de dextrine et de 8 % d'eau. Nous avons enfin malaxé jusqu'à obtention d'une pâte bien homogène. Cette dernière a été moulée sous la pression de 1250 kg./cm^2 appliquée pendant 1/4 h.

Après démoulage, les éprouvettes sont séchées pendant 24 h. dans une étuve à 110° C. et soumises à la température de cuisson pendant 1/2 h. Nous avons fait varier ces températures de cuisson avec la composition des éprouvettes de façon qu'elles restent toujours suffisamment éloignées des points de fusion. Les valeurs de ces derniers ont été trouvées sur le diagramme de G. A. Rankin et H. E. Mervin (1) modifié par H. v. Wartenberg et H. J. Reusch (2). (Voir tableau ci-après et fig. 15). Elles sont données à $\pm$ 20° C. près.

Dans la gamme des éprouvettes constituées se trouvent précisément celles dont la composition correspond aux points singuliers du diagramme de Rankin et Mervin (Remarque : au moment de la préparation des éprouvettes nous ne possédions pas encore les températures de fusion trouvées par v. Wartenberg et Reusch).

2) **Tableau des éprouvettes essayées et de leurs caractéristiques principales.**

Eprouvette N°	COMPOSITION EN %					TEMPÉRATURES de		Poids spécifique		Porosités apparentes en %
	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	fusion o C	cuisson o C	vrai du mélange mis en œuvre A	apparent de l'éprouvette B	$\frac{A-B}{A}$ 100
1	99,81	traces	0,08	0,11	néant	2800	1800	—	—	—
2	97,19	1,95	traces	0,20	0,66	2775	1800	3,36	2,39	28,9
3	88,35	10,87	»	0,18	0,60	2720	1690	3,39	2,41	29,0
4	77,75	21,56	»	0,16	0,53	2635	1640	3,43	2,28	33,6
5	68,04	31,36	»	0,14	0,46	2525	1640	3,47	2,22	36
6	58,31	41,17	»	0,12	0,40	2375	1560	3,50	2,04	41,7
7	48,61	50,98	»	0,10	0,33	2180	1600	3,54	2,02	42,9
8	42,76	56,86	»	0,09	0,29	2030	1500	3,56	1,84	48,3
9	27,20	72,55	»	0,06	0,19	2135	1500	3,62	1,65	54,7
10	14,58	85,29	»	0,03	0,10	2100	1540	3,68	2,00	45,7
11	1,95	98,04	»	traces	0,01	1980	1400	3,73	2,48	33,5
12	—	100,00	traces d'impuretés			2050	1600	3,74	2,58	31

3) **Variation de la porosité apparente des éprouvettes en fonction de leur teneur en Al_2O_3.**

Nous avons eu notre attention attirée sur l'existence du phénomène que nous allons décrire en comparant entre elles, après cuisson, les 12 éprouvettes préparées pour nos essais de conductibilité électrique. Alors que les premières et les dernières éprouvettes de la série présentent un bel aspect porcellanique (1, 2, 3, 4, 11, 12), les autres sont au contraire rugueuses, grenues, fragiles, propriétés qui atteignent toutes trois leur maximum d'importance dans l'éprouvette N° 9. De plus, nous avons observé que la section des éprouvettes allait en croissant de l'éprouvette N° 1, S = 4,1 cm², à l'éprouvette N° 9, S = 5,7 cm², pour décroître ensuite et revenir à sa valeur initiale pour l'éprouvette N° 12. Or toutes ces éprouvettes ont été préparées dans le même moule, elles ont donc toutes même section avant cuisson. Le traitement à haute température a, par conséquent, eu pour effet de créer une expansion latérale (une expansion longitudinale ne s'est pas produite car, pendant la cuisson, l'éprouvette repose sur un socle de graphite et supporte sur sa base supérieure un « corps » noir permettant la mesure pyrométrique des températures). Nous avons estimé la valeur de cette expansion par des mesures de porosités. Les chiffres trouvés sont renseignés dans la dixième colonne du tableau précédent. Ils nous ont permis de dresser le graphique représenté figure 13 et donnant la variation de la porosité des éprouvettes en fonction de leur teneur en alumine.

Nous y remarquons que la porosité croît rapidement jusqu'à atteindre un maxi-

mum de 54,7 % pour l'éprouvette N° 9 dont la composition est très voisine de celle de la combinaison Al_2O_3 — MgO, c'est-à-dire du spinelle (28,2 % MgO; 71,8 % Al_2O_3). Au-delà du maximum la porosité décroît très vite jusqu'à ne plus valoir que 31 % pour l'alumine pure.

A la suite de ces résultats nous devons donc admettre, malgré que la température de cuisson soit restée toujours largement inférieure à celle de fusion, que l'alumine a réagi avec la magnésie pour former la combinaison Al_2O_3 . MgO, réaction qui s'accompagne d'un important travail d'expansion.

Remarquons en outre que cette dilatation s'est accomplie symétriquement par rapport à l'axe de l'éprouvette car celle-ci est restée, après cuisson, parfaitement cylindrique.

Ce phénomène présente une importance capitale car l'existence de combinaisons pourra être décelée de cette manière dans un grand nombre de cas où la réaction s'accomplit avec changement de volume de l'éprouvette.

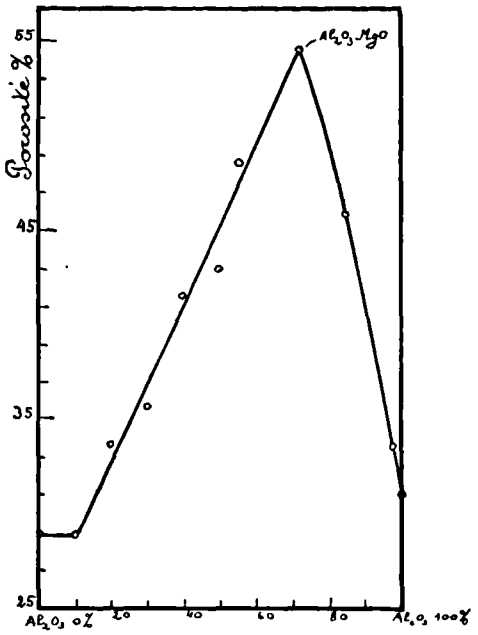

FIG. 13. — Variations de la porosité apparente des éprouvettes composées de MgO et Al_2O_3 en fonction de la teneur en Al_2O_3.

Les porosités telles que nous les avons calculées sont, en réalité, des porosités apparentes tenant compte du poids spécifique vrai du mélange mis en œuvre au lieu du poids spécifique vrai de la matière de l'éprouvette *après cuisson*. Le poids spécifique vrai de la combinaison Al_2O_3 . MgO n'est, en effet, pas nécessairement le même que celui du mélange d'alumine et de magnésie contenant les mêmes proportions de ces oxydes.

Pour déceler les combinaisons, nous croyons qu'il est préférable de faire appel à ces porosités apparentes plutôt qu'aux porosités réelles car en supposant que la combinaison ait un poids spécifique vrai bien inférieur à celui du mélange de ses constituants, il se peut que la porosité réelle varie peu nettement d'une éprouvette à l'autre tandis que les variations des porosités apparentes seront beaucoup plus importantes.

Dans notre cas, les porosités apparentes doivent être très voisines des porosités réelles, le poids spécifique vrai du spinelle étant sensiblement le même que celui du mélange contenant les mêmes proportions d'alumine et de magnésie, c'est-à-dire 3,6.

B) VARIATIONS DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

Nous avons étudié la conductibilité électrique du système magnésie-alumine. Les courbes de la figure 14 expriment les résultats de nos mesures. Nous y avons introduit les droites obtenues avec les éprouvettes 1 et 2 qui ont été essayées lors de notre étude de la magnésie, décrite au chapitre précédent.

Nous pouvons distinguer deux zones bien distinctes sur ce graphique. La première ne comporte qu'une seule droite, celle relative à l'alumine; la deuxième comprend tout

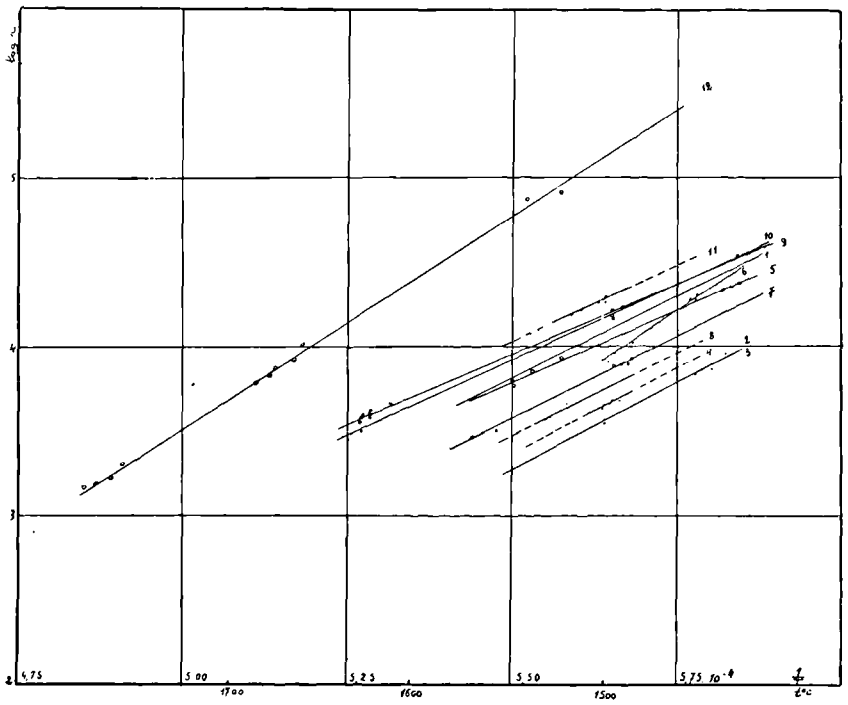

FIG. 14. — Etude de la conductibilité électrique du système magnésie-alumine. Variations du logarithme de la résistivité en fonction des inverses des températures absolues.

un faisceau de droites sensiblement parallèles entre elles correspondant aux différents mélanges d'alumine et de magnésie et à la magnésie pure. L'alumine se distingue par sa très grande résistivité; à 1500° C. sa résistivité est de 135.000 ohms cm : cm² tandis que celle de la magnésie pure n'atteint à cette température que 12.350 ohms cm : cm². L'inclinaison de la droite obtenue pour l'alumine est légèrement plus forte que celle de la droite relative à la magnésie : $A_{Al} = 2{,}5.10^4$, $A_{Mg} = 1{,}9.10^4$.

Pour l'alumine, il nous a été possible de pousser nos mesures jusqu'au voisinage de 1800° C., les mesures pyrométriques n'étant pas gênées par la présence de vapeurs d'Al_2O_3 dans le « corps noir ». La résistivité suit rigoureusement la loi de JOFFÉ jusqu'à cette température; nous n'avons pas observé l'incurvation signalée par PODSZUS (3)

aux environs de 1650° C. Cette discordance n'est probablement due qu'à une légère différence dans la pureté des alumines essayées.

Afin d'interpréter plus facilement les résultats de nos mesures sur les mélanges d'alumine et de magnésie, nous avons tracé la courbe donnant la variation de log r à 1500° C. en fonction de la teneur en alumine. Nous avons dessiné sur le même graphique les courbes des points de fusion du système magnésie-alumine obtenues par RANKIN et MERVIN et par v. WARTENBERG et HEUSCH (cas de l'alumine α qui est la forme cou rante). (Fig. 15.)

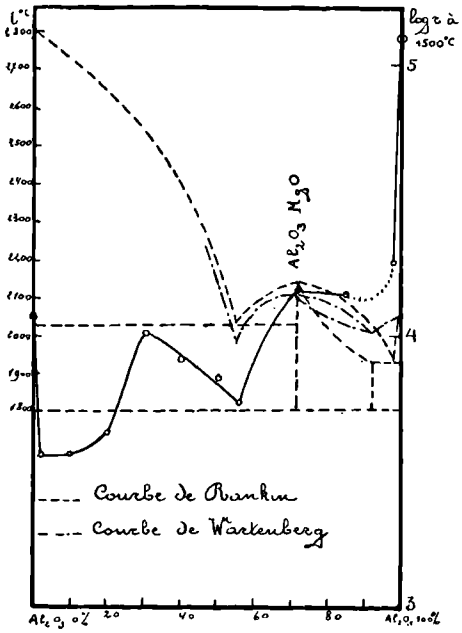

FIG. 15. — Courbes des points de fusion du système MgO-Al_2O_3 et variations du logarithme de la résistivité à 1500° C en fonction de la teneur en alumine.

Les parties extrêmes du diagramme montrent qu'une faible addition de magnésie à l'alumine et vice-versa produit une chute brusque de la résistivité. L'alumine pure a une résistivité de 135.000 ohms cm : cm² à 1500° C.; une alumine contenant 2 % de magnésie possède à la même température une résistivité 7 fois plus faible, soit 19.000 ohms cm : cm².

Quant à la partie centrale du diagramme elle dévoile un phénomène assez inattendu qui est l'existence de minima de résistivité au droit des eutectiques, l'un d'eux, correspondant à l'eutectique à 56 % d'Al_2O_3 est particulièrement bien marqué.

Remarque : La volatilité de l'alumine est très inférieure à celle de la magnésie. Pour des essais poussés à 1700° C. et 1800° C. les pertes de poids de l'éprouvette d'alumine ont été respectivement de 6,8 mgr. et 9,1 mgr., les durées de chauffage étant sensiblement égales. Nos observations confirment celles de TIEDE et BIRNBRÄUER (4) qui placent aux environs de 1750° le début de la volatilisation de l'alumine.

Bibliographie.

(1) G. A. RANKIN et H. E. MERVIN, *Z. für anorg. und allg. Chem.* (1916), 96-291.

(2) H. v. WARTENBERG et H. J. REUSCH, *Z. für anorg. und allg. Chem.* (1932), 207 - I.

(3) PODSZUS, *Verhandl. Dtsch. physikal. Ges.* (1917). 19, 231.

(4) E. TIEDE et E. BIRNBRÄUER, *Z. für anorg. und allg. Chem.* (1914), 87, 157.

V. — ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES IMPURETÉS SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE LA MAGNÉSIE AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

Les auteurs sont généralement d'accord sur le fait que l'addition de faibles traces d'impuretés diminue dans de fortes proportions la résistivité des combinaisons chimiques.

NERNST (1) est le premier à avoir observé ce phénomène. Il a notamment acquis, le résultat qualitatif, qu'à haute température la résistivité des mélanges d'oxydes de magnésium, silicium, zirconium et des terres rares peut atteindre des valeurs très faibles alors que dans les mêmes conditions chacun de ces oxydes possède une résistivité beaucoup plus grande.

BENRATH, TUBANDT et REINHOLD (2, 3) ont effectué des mesures et démontré que la diminution de résistivité résultant d'additions faites en faibles quantités pouvait atteindre une importance considérable. Ils ont noté aussi que l'amplitude du phénomène diminuait en même temps que la température.

JOFFÉ (4) a expérimenté différents échantillons d'alun d'ammonium purissime et trouvé que la résistivité variait notablement de l'un à l'autre. Suspectant l'influence perturbatrice de traces d'impuretés, il a essayé de purifier ces échantillons. Il a fait subir à chacun d'eux plusieurs cristallisations successives en s'entourant de toutes les précautions nécessaires pour éviter la contamination des nouveaux cristaux. Il a mesuré la résistivité des cristaux obtenus après chaque cristallisation et noté dans tous les cas qu'elle croissait dans d'énormes proportions. Après trois cristallisations tous les échantillons d'alun ont donné même résistivité aux erreurs expérimentales près. Le rapport de la résistivité des cristaux initials à celle des cristaux obtenus après la troisième cristallisation atteignait pour certains échantillons environ 1/200.

Enfin, dans notre étude du système MgO-Al_2O_3 nous avons souligné la diminution brusque de la résistivité résultant de l'addition d'un peu de magnésie à l'alumine et réciproquement. A 1500° C. une alumine contenant 2 % de magnésie conduit environ 7 fois mieux qu'une alumine pratiquement pure.

Poursuivant nos recherches sur la conductibilité électrique de la magnésie, nous

avons étudié l'influence de l'addition de faibles quantités d'impuretés. Nos essais ont porté sur les impuretés suivantes :

A) Oxydes
- Oxydes alcalins
  - Na_2O
  - K_2O
  - Li_2O
- CaO, GlO, ZrO_2
- Terres rares
  - La_2O_3
  - Nd_2O_3
  - Pr_2O_3

B) Anhydrides
- SiO_2
- P_2O_5

Elles ont été ajoutées sous forme de poudre traversant le tamis à 5378 mailles/cm² à de la magnésie fondue, pure, dont les grains traversent ce même tamis. Les mélanges ont été réalisés suivant les indications données au chapitre précédent pour la préparation des éprouvettes composées de magnésie et d'alumine.

Toutes les éprouvettes ont été cuites à 1800° C. pendant 1/2 h.

Le tableau suivant donne la série des éprouvettes essayées.

Eprouvettes N°	COMPOSITIONS	
1	99 % MgO	1 % Na_2O
2	99 % MgO	1 % K_2O
3	99 % MgO	1 % Li_2O
4	99 % MgO	1 % CaO
5	99 % MgO	1 % La_2O_3
6	99 % MgO	1 % Nd_2O_3
7	99 % MgO	1 % Pr_2O_3
8	99 mol MgO	1 mol GlO
9	99 mol MgO	1 mol ZrO_2
10	99 mol MgO	1 mol SiO_2
11	90 % MgO	10 % P_2O_5

Les courbes de la figure 16 expriment les résultats obtenus. On y remarque dans tous les cas que la courbe donnant la variation du logarithme de la résistivité en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite, dans les limites de nos essais, et que la pente de toutes ces droites est sensiblement constante et égale à celle trouvée pour la magnésie pure.

Si nous comparons entre elles les influences des diverses impuretés ajoutées à la magnésie, nous constatons que :

1° Toutes les impuretés, sans exception, diminuent la résistivité de la magnésie.

2° La résistivité la plus faible a été observée pour l'éprouvette de magnésie à 10 % de P_2O_5 qui a 1500° C. présente une résistivité de 410 ohms cm : cm² environ alors que la magnésie pure présente à la même température une résistivité de 12.350 ohms cm : cm², soit 30 fois plus élevée.

3° Parmi les éprouvettes contenant 1 % d'impureté, c'est MgO — 1 % CaO qui conduit le mieux. Les oxydes alcalins agissent différemment. Na_2O et K_2O apportent sensiblement la même amélioration, LiO_2, au contraire, a moins d'influence. Des trois terres rares essayées, c'est l'oxyde de praséodyme qui a le plus d'action. MgO—1 % Pr_2O_3 conduit mieux que MgO—1 % K_2O. Quant aux oxydes de néodyme et de lanthane, ils ont une influence moindre. MgO—1 % La_2O_3 présente la résistivité la plus voisine de celle de la magnésie pure.

4° Parmi les éprouvettes contenant 1 mol % d'impureté, c'est MgO—1 mol % GlO

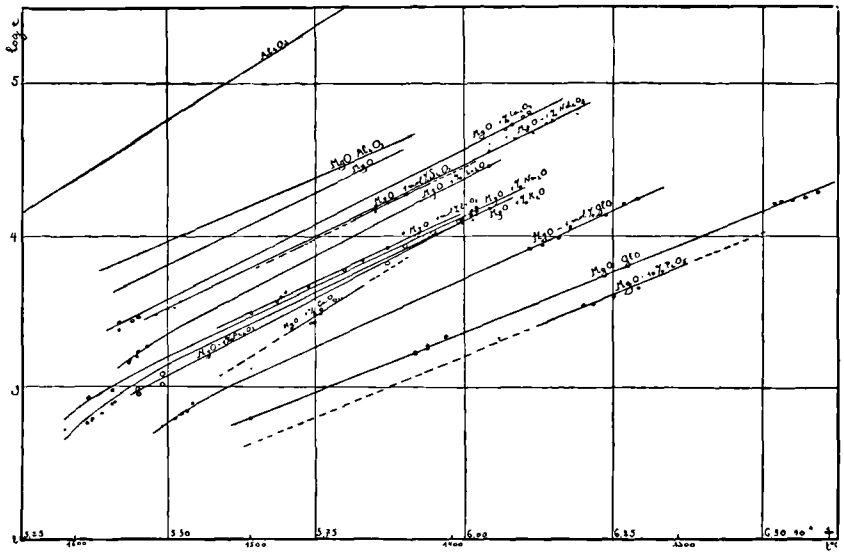

FIG. 16. — Etude de l'influence de faibles additions d'oxydes étrangers sur la résistivité électrique de la magnésie.

qui présente la résistivité la plus faible et de loin. La zircone et surtout la silice exercent moins d'influence.

Au cours de ces essais nous avons également comparé la conductibilité d'une éprouvette composée de magnésie et de glucine dans le rapport de 1 mol de MgO pour 1 mol de GlO à l'éprouvette correspondante contenant Al_2O_3, c'est-à-dire le spinelle. Les courbes obtenues figurent sur le même graphique que les précédentes. Elles montrent que la glucine exerce une influence plus de 25 fois plus forte que l'alumine. MgO—GlO présente une résistivité voisine de celle de MgO—10 % P_2O_5.

Pour compléter l'exposé précédent, nous avons dressé le tableau suivant dans lequel nous avons classé les éprouvettes essayées dans l'ordre croissant des résistivités, celles-ci étant mesurées à 1500° C.

COMPOSITION DES ÉPROUVETTES	Résistivités en ohms cm : cm², à 1500° C
MgO — 10 % P_2O_5	environ 410
MgO — 1 mol % GlO ou 0,62 % GlO	1175
MgO — 1 % CaO	1600
MgO — 1 % Pr_2O_3	2250
MgO — 1 % K_2O	2650
MgO — 1 % Na_2O	2900
MgO — 1 mol % ZrO_2 ou 3,05 % ZrO_2	3250
MgO — 1 % Li_2O	4500
MgO — 1 mol % SiO_2 ou 1,5 % SiO_2	5750
MgO — 1 % Nd_2O_3	5900
MgO — 1 % La_2O_3	6925
MgO	12350
Al_2O_3	135000
MgO — GlO	650
MgO — Al_2O_3	16000

D'après Podszus (5) la résistivité des oxydes réfractaires serait d'autant plus grande que leur chaleur de formation est plus grande. Nous avons en effet trouvé que l'alumine (chaleur de formation : 380,8 C/mol gr.) a une résistivité beaucoup plus élevée que la magnésie (chaleur de formation : 147,1 C/mol gr.).

Nous avons recherché s'il existait une semblable relation entre la chaleur de formation des impuretés ajoutées à la magnésie et leur influence sur la résistivité de celle-ci.

Dans le tableau suivant nous avons divisé les éprouvettes essayées en 4 séries et dans chaque série les éprouvettes sont classées dans l'ordre croissant des résistivités. En regard des compositions se trouve la chaleur de formation des impuretés étudiées.

CLASSIFICATION DES ÉPROUVETTES	Composition des éprouvettes	Chaleur de formation	
		C/mol gr.	C/gr.
Eprouvettes contenant 1 % d'impureté	MgO — 1 % CaO	132,0	2,36
	MgO — 1 % Pr_2O_3	412,4	1,25
	MgO 1 % K_2O	87,2	0,93
	MgO — 1 % Na_2O	100,2	1,65
	MgO — 1 % Li_2O	140,0	4,69
	MgO — 1 % Nd_2O_3	435,1	1,29
	MgO — 1 % La_2O_3	447,3	1,37
Eprouvettes contenant 1 mol % d'impureté	MgO — 1 mol % GlO	137,4	4,02
	MgO — 1 mol % ZrO_2	264,6	2,16
	MgO — 1 mol % SiO_2	219,2	3,64
Eprouvettes contenant 50 mol % d'impureté	MgO — GlO	137,4	4,02
	MgO — Al_2O_3	380,8	3,73
Eprouvette à 10 % P_2O_5	MgO — 10 % P_2O_5	363,8	2,56

Les chiffres du précédent tableau montrent que la relation cherchée n'existe pas. C'est ce qui ressort aussi de la considération de l'échelle de THOMAS et GEHLHOFF (6) où sont classés différents oxydes d'après l'importance de leur influence sur la conductivité des silicates.

Action décroissante.

		CaO	B_2O_3	BaO	Fe_2O_3	PbO	MgO	ZnO	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O
Chaleur de formation	C/mol gr.	132,0	317,2	21,3	191,2	31,2	147,1	88,2	219,2	380,8	87,2	100,2
	C/gr.	2,36	4,53	0,14	1,2	0,14	3,37	1,08	3,64	3,73	0,93	1,65

Pourquoi la corrélation cherchée n'existe-t-elle pas? Probablement car l'influence de l'impureté sur la résistivité du corps étudié dépend avant tout du comportement de l'impureté dans le milieu considéré : formation de solutions solides, de combinaisons, d'eutectiques, d'eutectoïdes, de points de transformation.

Toutefois, d'après nos résultats, il semble que l'influence d'oxydes de métaux d'un même groupe sur la résistivité électrique de la magnésie varie dans le même sens que

leur chaleur de formation. Tel est le cas pour les oxydes des métaux alcalins Na, K, et Li et pour les terres rares La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3.

Bibliographie.

(1) NERNST, *Thèse.*

(2) TUBANDT et REINHOLD, *Z. für Elektrochem. u. angew. phys. Chem.* (1923), 29, 313.

(3) TUBANDT et REINHOLD, *Z. für Elektrochem. u. angew. phys. Chem.* (1925), 31, 84.

(4) JOFFÉ, *The physics of crystals* (1928), 67.

(5) PODSZUS, *Z. für Elektrochem. u. angew. phys. Chem.* (1933), 39, 75.

(6) WILH. EITEL, *Physikalische Chemie der Silikate,* Leipzig 1929, 472.

VI. — LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DU CARBORUNDUM.

On trouve sur le marché des fours électriques équipés avec des résistances de chauffage en carborundum (1). Celui-ci est désigné commercialement sous les noms de silite ou de silundum.

Nous nous sommes souciés de connaître la conductivité du carborundum, réfractaire par ailleurs très réputé pour sa grande dureté, son faible coefficient de dilatation et sa grande résistance à la compression.

Nous avons préparé une éprouvette à partir de carborundum pur de Poulenc, dont les grains traversent le tamis à 5378 mailles par cm², additionné de 3 % de dextrine et de 8 % d'eau. La pâte ainsi formée a été moulée sous la pression de 1250 kg./cm² appliquée pendant 1/4 h. Après démoulage et séchage à l'étuve à 110° C., l'éprouvette a été cuite à 1325° C. pendant 1/2 h.

Avant chauffage, l'application du 110 V∼ au circuit constitué avec l'éprouvette a eu pour résultat de griller les plombs de protection de notre installation.

La faible résistivité du carborundum nous était ainsi démontrée.

Nous l'avons mesurée en alimentant le circuit par un accumulateur dont la tension aux bornes était 3,5 V. A froid nous avons déjà pu mesurer un courant de 300 milliampères. A 1070° l'intensité du courant atteignait 1 ampère et à 1220°, 2 ampères. Pour le calcul de la résistivité de l'éprouvette nous avons tenu compte de la résistance totale du circuit qui vaut 0,48 ohm. La courbe de la figure 17 traduit les résultats de nos essais. *Elle montre que la variation de la résistivité en fonction de la température est beaucoup moins rapide que celle trouvée pour la magnésie et l'alumine.*

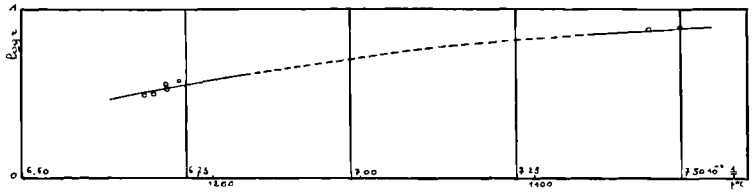

FIG. 17. — Variations du logarithme de la résistivité d'un conglomérat de carborundum en fonction des inverses des températures absolues.

Cette propriété du carborundum est probablement due au fait qu'il présente une proportion élevée de conductibilité électronique.

De plus, malgré que notre courbe ne soit définie que par un nombre restreint de

points, nous pouvons prévoir que la variation du logarithme de la résistivité en fonction des inverses des températures absolues ne sera pas représentée par une droite mais par *une courbe à grand rayon de courbure,* la pente de la tangente à la courbe variant dans le même sens que la température.

Nous avons contrôlé cette prévision en traduisant les résultats obtenus par HAROLD E. WHITE (2) sur une brique de carborundum à 84,32 % de SiC — voir ces résultats et la composition de la brique essayée au tableau annexé à l' « Historique » — de façon à exprimer log *r* en fonction de $\frac{1}{T}$. Les chiffres de WHITE nous ont donné ainsi une *courbe à courbure assez accentuée* à l'échelle du tracé tandis que les chiffres trouvés par le même auteur sur une brique de magnésie à 82 % de MgO (voir le tableau annexé à l' « Historique ») ont donné dans les mêmes conditions une courbe beaucoup plus inclinée et *très voisine d'une droite* (fig. 18).

Remarque : A 1300° C. la pente de cette dernière courbe, 2.10^4, est voisine de celle, $1,9.10^4$, que nous avons trouvée pour la magnésie pure.

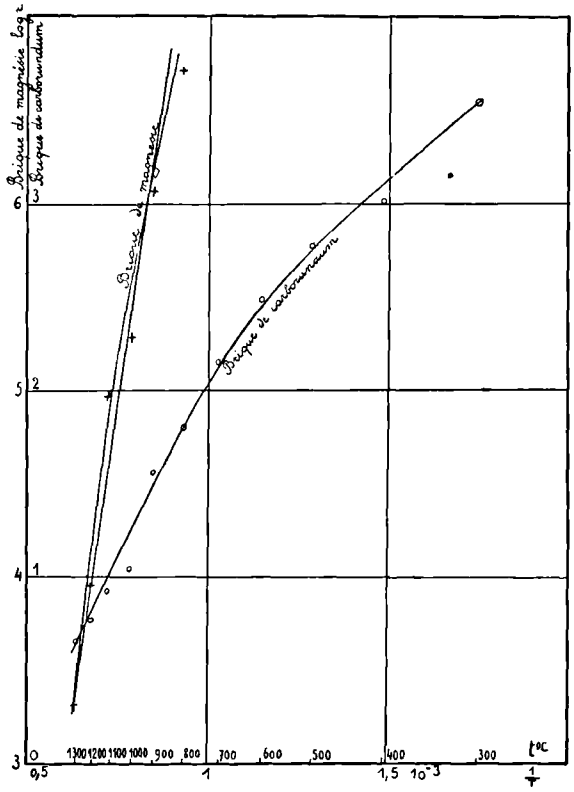

FIG. 18. — Variations du logarithme de la résistivité d'une brique de carborundum et d'une brique de magnésie en fonction des inverses des températures absolues.

Bibliographie.

(1) Dr. MANN, *Chem. Ztg.* (1931), 12, 117.
(2) HAROLD E. WHITE, *J. Amer. cer. Soc.* (1932), 11, 598-610.
Feuerfest-Ofenbau (1933), 6, 83.

VII. — CONCLUSIONS.

1° Nous avons fait l'étude aux températures élevées des variations de la conductibilité électrique de la magnésie et de l'alumine fondues, pures ou mélangées à d'autres oxydes. Nous avons effectué aussi quelques mesures de conductivité sur une éprouvette de carborundum.

2° Pour mesurer aussi exactement que possible la température des éprouvettes d'essais, nous avons mis au point un dispositif creux de réalisation facile présentant des propriétés très voisines de celles du corps noir. L'enceinte visée a un facteur théorique d'absorption de 0,99. L'ordre de grandeur de l'erreur commise sur la mesure des températures est de 5° C. environ jusque 1850° C.

3° Dans les limites de nos essais, c'est-à-dire dans l'intervalle 1400° C.-1700° C., la résistivité d'un cristal de magnésie fondue suit la loi de JOFFÉ : $\log r = A + \frac{B}{T}$. Les conglomérats de magnésie fondue ne suivent la loi que jusqu'à 1550° C. environ, température à partir de laquelle la résistivité décroît plus rapidement. Nous attribuons ce phénomène à la formation d'arcs qui s'amorcent de grain à grain.

4° Les conglomérats de magnésie conduisent moins bien que le cristal de même nature. Dans le cas étudié les résistivités du conglomérat et du cristal valent respectivement 5500 et 2400 ohms cm : cm² à 1550° C. La valeur de A est la même pour les conglomérats et le cristal.

5° La grosseur des grains dont sont formés les conlomérats a une influence sur la résistivité. Il ne nous est pas possible de tirer des conclusions formelles précisant cette influence, car nos éprouvettes ont été moulées sous haute pression, opération qui doit avoir brisé une partie plus ou moins importante des grains mis en œuvre. Nos résultats nous font toutefois prévoir que la résistivité décroît quand la grosseur du grain croît.

6° Il est possible de diminuer légèrement la résistivité d'un conglomérat de magnésie en le soumettant à un fort courant débité sous haute tension. Il est probable que ce traitement conduit à un soudage partiel des grains.

7° Nous avons étudié la conductibilité des mélanges du système $MgO - Al_2O_3$ et trouvé que l'alumine conduit beaucoup moins bien que la magnésie. A 1500° C. les résistivités de l'alumine et de la magnésie valent respectivement 135.000 et 12.350 ohms cm : cm².

Une faible addition de magnésie à l'alumine et réciproquement provoque une chute

brusque de la résistivité. Le mélange alumine-magnésie contenant 2 °/o de magnésie conduit environ 7 fois mieux que l'alumine pure.

Le spinelle $MgO . Al_2O_3$ a une résistivité voisine de celle de la magnésie pure : 16.000 ohms cm : cm² à 1500° C.

Nous avons noté l'existence de minima de résistivité au droit des eutectiques; l'un d'eux, correspondant à l'eutectique à 56 % d'alumine, est particulièrement bien marqué.

L'addition d'alumine à la magnésie ne modifie pratiquement pas la valeur de A trouvée pour la magnésie pure. La valeur de A trouvée pour l'alumine pure n'en est elle-même pas très différente.

8° Les porosités apparentes des éprouvettes préparées pour l'étude du système $MgO—Al_2O_3$ varient en fonction des teneurs en alumine. La porosité apparente maximum correspond au spinelle. Pendant la cuission MgO a donc réagi avec Al_2O_3. Nous croyons que cette propriété pourra être mise à profit pour déceler l'existence de combinaisons dans d'autres systèmes.

9° Nous avons étudié l'influence de différents oxydes additionnés à la magnésie et trouvé qu'ils améliorent tous la résistivité de celle-ci. CaO, GlO, susceptibles d'entrer en solution solide dans la magnésie, sont ceux qui dans ce sens ont le plus d'action. L'addition d'oxydes étrangers à la magnésie n'affecte nullement la valeur de A.

10° Le carborundum conduit incomparablement mieux que la magnésie et l'alumine. A froid sa résistivité n'est que 28,4 ohms cm:cm². La loi de JOFFÉ s'applique moins bien dans son cas que dans celui des oxydes MgO et Al_2O_3. Sa résistivité varie aussi moins rapidement avec la température.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RAYONNEMENT DU CORPS NON NOIR

Vu et approuvé :
Lille, le 20 *Décembre* 1933.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :
Lille, le 22 *Décembre* 1933.
Le Recteur de l'Académie de Lille,
A. CHATELET.