

N° D'ORDRE

13

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

FERNAND GAMBEY

Ingénieur Chimiste I. C. L.

Licencié ès Sciences



1^{RE} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYDES RÉFRACTAIRES

2^E THÈSE

Propositions données par la Faculté

MESURE DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

Soutenues le 30 Mars 1935 devant la Commission d'Examen



JURY } MM. G. CHAUDRON, *Président*
 } M. CAU
 } H. LEFEBVRE } *Examineurs*

N° D'ORDRE

13

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

FERNAND GAMBEY

Ingénieur Chimiste I. C. L.

Licencié ès Sciences



1^{RE} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYDES RÉFRACTAIRES

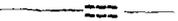
2^E THÈSE

Propositions données par la Faculté

MESURE DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

Soutenues le

1935 devant la Commission d'Examen



JURY } MM. G. CHAUDRON, *Président*
 } M. CAU
 } H. LEFEBVRE } *Examineurs*

PERSONNEL

<i>Doyen</i>	M. MAIGE	Botanique générale et appliquée.	
<i>Assesseur</i>	M. MALAQUIN	Zoologie générale et appliquée.	
<i>Professeurs honoraires</i> ...	MM. HALLEZ.		
	CHATELET.		
	BARROIS.		
	BRUHAT.		
	FOSSE.		
	PASCAL.		
	PAUTHENIER.		
	PAILLOT.		
	BÉGHIN.		
<i>Maître de Conférences honoraire</i>	CHAZY.		
	M. QUINET.		
<i>Professeurs</i>	MM. SWYNGEDAUF	Physique et Electricité 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.	
	KAMPÉ DE FÉRIET.	Mécanique des Fluides.	
	CHAPELON	Mécanique rationnelle et Calcul des Probabilités.	
	GALLISSOT	Mathématiques appliquées et Astronomie.	
	CAU	Physique expérimentale.	
	LAMBREY	Radiotélégraphie.	
	<i>Professeurs sans chaire</i> ...	MM. DOLLÉ	Hydrogéologie.
		DUPARQUE	Pétrographie des Roches combustibles.
<i>Maîtres de Conférences</i> ...	MM. MAZET	Mécanique.	
	LEFEBVRE	Chimie de la Houille.	
	DECARRIÈRE	Chimie générale.	
	FRANÇOIS	Chimie générale.	
	HOCQUETTE	Botanique agricole.	
	ROUELLE	Mécanique physique et Electricité industrielle.	
	DUTERTRE	Géologie générale et Géographie physique.	
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides.	
<i>Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences.</i>	M. DONNART.		
<i>Secrétaire honoraire</i>	M. LEBRUN.		

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES OXYDES REFRACTAIRES

A MONSIEUR G. CHAUDRON

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MES PARENTS

INTRODUCTION

Les progrès de la métallurgie et, en général, des industries travaillant à des températures élevées, sont subordonnés à l'emploi d'un réfractaire qui présente à chaud les meilleures garanties de résistance à la rupture.

Ce choix dépend des propriétés physiques et chimiques du corps employé. Il faut citer, parmi les plus importantes, la fusibilité, la dilatabilité, la résistance à la rupture et l'affinité chimique.

La méthode dilatométrique que nous avons utilisée au début de nos travaux est un moyen d'investigation très fécond ; elle rend de grands services dans l'étude de l'allotropie des corps. Il suffit de rappeler dans ce domaine les résultats obtenus par M. Chévenard, sur la structure des métaux et alliages, et ceux de MM. Chaudron et Forestier, sur les oxydes de fer et de chrome. Grâce au dilatomètre Chévenard, nous avons pu montrer au cours de nos recherches l'existence d'une modification allotropique de la zirconite vers 1.000° et nous avons poursuivi l'étude de ce phénomène dans les mélanges de zirconite et d'oxydes à point de fusion élevé.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons abordé l'étude de la résistance des corps à la déformation plastique aux températures élevées. Nous avons utilisé, pour ces recherches, un dispositif permettant de réaliser des expériences à haute température sous pression réduite. L'avantage de ce procédé est d'éviter à peu près complètement la réduction et la carburation de l'éprouvette sous l'influence de l'atmosphère créée par le tube chauffant, en graphite aggloméré.

Dans l'exposé de notre travail, nous avons adopté le plan suivant :

- Chapitre I — Appareillages et techniques employés.
- Chapitre II — Etude dilatométrique de différents oxydes réfractaires.
- Chapitre III — Transformation allotropique de la zirconite.
- Chapitre IV — Essais de résistance sous charge à température constante.
- Chapitre V — Essais de résistance sous charge à température croissante.
- Chapitre VI — Essais de réfractaires industriels.

Nous prions M. Chaudron, Professeur à la Faculté des Sciences et Directeur de l'Institut de Chimie appliquée de Lille, de bien vouloir recevoir nos plus sincères remerciements et l'expression de notre plus vive reconnaissance pour nous avoir conseillé et dirigé au cours de ce travail.

Nous remercions également MM. E. Rousseau, Ingénieur civil des Mines de l'Université de Bruxelles, qui fut notre camarade de laboratoire, et A. Michel, Ingénieur-Chimiste de l'Université de Lille, de l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée, l'un dans la partie pyrométrique de nos recherches, l'autre dans l'analyse de la zirconne par les rayons X.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre profonde gratitude à M. CHATELET, Recteur de l'Académie de Lille ; à M. MAIGRE, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, et au Conseil de l'Université de Lille, qui ont bien voulu nous désigner comme titulaire de la Bourse de la « Fondation Pasteur ».

HISTORIQUE

H. Le Châtelier ⁽¹⁾, le premier, attira l'attention sur l'importance de l'essai de résistance aux températures élevées ; ce savant publia avec Bogitch les résultats de ses premières expériences sur les réfractaires à base de bauxite et sur les briques de magnésie. Des études du même genre ont été entreprises par Kowalke et Hougen ⁽²⁾ sur les mélanges Magnésie et Silice, et, tout récemment, par Rengade et Desvignes ⁽³⁾ et par Dupuy ⁽⁴⁾. Citons également parmi les auteurs travaillant sur ce sujet Widemann ⁽⁵⁾ en France et Endell ⁽⁶⁾ en Allemagne. Signalons pour mémoire les intéressantes recherches expérimentales de Dupuy et Chévenard ⁽⁸⁾ sur les propriétés mécaniques des aciers, recherches qui s'apparentent au sujet que nous traitons et dans lesquelles, contrairement à ce qui s'était fait jusqu'alors, les essais habituels de traction ont été effectués sur le métal maintenu à haute température. A. Villachon et G. Chaudron présentèrent également au VIII^e Congrès de chimie industrielle un travail sur la résistance mécanique de la magnésie fondue aux températures de 2.000° et au-delà.

Le premier appareil pour essais mécaniques sur les réfractaires a été conçu et utilisé par Le Châtelier et Bogitch dans leurs travaux sur les argiles, les briques de Silice, de Magnésie et d'Alumine. Les 6 ou 7 types d'appareils employés actuellement reposent sur le même principe que le leur.

Principe de l'appareil de Le Châtelier et Bogitch

L'échantillon, taillé en cube de 1 cm. de côté, est placé dans un four de laboratoire chauffé par un chalumeau à gaz. L'éprouvette d'essai prend appui sur un cylindre de magnésie fondue à l'arc électrique. Par l'intermédiaire d'un cylindre de bauxite fortement calcinée l'éprouvette subit la pression fixée pour l'expérience : un levier de fer, auquel on peut suspendre des poids, donne à la fois la mesure des efforts exercés et celle des affaissements résultants.

Les appareils utilisés en France sont chauffés au gaz (Bodin-Mécker) ⁽⁹⁾ ou à l'électricité (Dupuy). Le repérage de la température se fait par un couple dont la soudure est logée au contact de la surface externe de l'échantillon.

L'emploi de ces appareils est limité à 1.600°, car si l'on porte au delà de cette température la soudure du couple, celui-ci risque de se dérégler. De fréquents étalonnages sont nécessaires.

Les laboratoires allemands utilisent, pour la plupart, le dispositif du Docteur Endell. Le chauffage se fait par un four électrique à résistance de charbon granulé (Kryptol). L'appareil permet d'appliquer des charges de 0 à 40 k. correspondant à une charge de 0 à 2 ou à 4 k. par cm², selon le diamètre de l'échantillon.

On mesure la température à l'aide d'un pyromètre optique par visée, au moyen d'un prisme à réflexion totale dans l'axe creux du cylindre supérieur.

Les appareils utilisés aux Etats-Unis et en Angleterre diffèrent surtout par les moyens de chauffage mis en oeuvre. Les premiers utilisent le gaz ou l'huile mélangée à l'air comprimé ; la combustion se fait par des brûleurs tangentiels disposés de façon qu'aucune flamme n'arrive au contact de l'échantillon. Les appareils anglais utilisent des résistances électriques à Kryptol. Dans les deux cas, la mesure de température se fait par pyromètre optique.

La plupart des auteurs qui ont abordé l'étude de la résistance des réfractaires à chaud ayant spécialement expérimenté sur les réfractaires industriels, tels que la brique de silice, de magnésie ou d'alumine, nous nous sommes proposé d'entreprendre dans ce travail l'étude de la résistance mécanique d'oxydes réfractaires possédant un point de fusion élevé, de 1.600° à 2.000° et même au-dessus, dans quelques cas.

BIBLIOGRAPHIE

1. LE CHATELIER et BOGITCH : C. R. 1917, t. 164, p. 763.
LE CHATELIER et BOGITCH : C. R. 1917, t. 165, n° 16, 15 octobre.
LE CHATELIER et BOGITCH : C. R. 1919, t. 169, p. 495.
 2. KOWALKE et HOUGEN : *Trans, am. Electroch. Soc.*, t. 33, 1918, p. 215.
 3. RENGADE et DESVIGNES : C. R. 1931, t. 173, p. 134.
 4. DUPUY : *Rev. Mét.*, t. 19, 1922, p. 672.
 5. WIDEMANN : La céramique, juillet 1926.
 6. ENDELL : *Stahl und Eisen*, 1921, p. 1.
 7. DUPUY : *Rev. Mét.*, t. 18, 1921, p. 331 et 752.
 8. CHEVENARD : C. R., t. 169, 1919, II, p. 712.
 9. BODIN : La Céramique, octobre 1920.
 10. FENNER : *Zeit, anorg. Chemie*, t. 85, 1914, p. 133.
— *Standard Methode of Test for Refractory Materials under Load at High Temperatures*. — *Serial designation*, C. 16-20. — *American Society for Testing Materials, Standard for*, 1924, pp. 737-741.
— *Testing and Behaviour of Refractory Materials under Stress at High Temperatures*.
XI. *Transactions of the Ceramic Society* (1926-27), Vol. XXVI, pp. 138, 159.
-

CHAPITRE I

APPAREILLAGE

Dans la première partie de notre travail, nous nous sommes servi de l'appareil différentiel à enregistrement photographique Chévenard.

I. — a) Principe du dilatomètre Chévenard

Cet appareil permet d'étudier la dilatation d'un corps opposée à la dilatation d'un étalon pyrométrique. Ces deux dilatations sont composées en un diagramme au moyen d'un seul organe amplificateur mobile autour de deux axes rectangulaires.

Chaque point des courbes photographiques enregistrées a comme ordonnée la différence de dilatation de l'éprouvette d'essai et de l'étalon, multipliée par le coefficient K_2 d'amplification de l'appareil pour l'axe des ordonnées ; les abscisses sont proportionnelles à la dilatation de l'étalon rapportée à la silice fondue (K_1 étant le coefficient d'amplification de l'appareil pour l'axe des abscisses). Cette dilatation repère la température commune des deux éprouvettes.

Nous avons utilisé le montage du dilatomètre adopté par Braesco pour l'étude des matières pulvérulentes agglomérées ; l'éprouvette d'essai est logée dans un tube de silice fermé à une de ses extrémités. L'ensemble est placé dans un moufle de nickel destiné à réaliser constamment l'équilibre thermique entre l'éprouvette d'essai et l'étalon.

Le tarage de l'appareil a permis d'attribuer aux coefficients d'amplification K_1 et K_2 les valeurs :

$$K_1 = 144$$

$$K_2 = 283$$

Les abscisses des températures sont les suivantes :

100° —	0,71 cm.	et	600° —	5,07 cm.
200° —	1,48		700° —	6,08
300° —	2,31		800° —	7,14
400° —	3,18		900° —	8,24
500° —	4,10		1.000° —	9,39

Pour contrôler l'exactitude de l'échelle pyrométrique ainsi établie, nous avons vérifié la température de la transformation allotropique du quartz α en quartz β . Cette modification des cristaux de quartz se traduit sur le diagramme dilatométrique par un changement brusque de direction à 570°.

Au cours de nos travaux, nous nous sommes également servi du dilatomètre mécanique Chévenard. Cet appareil est basé sur le même principe que l'appareil à enregistrement photographique. Le levier optique est remplacé par un bras, armé d'une plume. Grâce à un dispositif ingénieux, basé sur la grande dilatabilité d'un fil en alliage spécial (moteur à fil dilatable), le papier et la plume peuvent entrer en contact de façon intermittente (toutes les 10 secondes environ), ce qui permet d'éliminer toute cause de frottement ; l'aiguille étant libre entre deux inscriptions peut se déplacer sans contrainte.

Pour toutes nos expériences, nous avons adopté une vitesse de chauffe de 300°-heure ; le refroidissement du dilatomètre se fait dans le four, courant coupé. La température tombe de 1.000° à 100° en trois heures.

Une étude de corps, pulvérulents comme nous les obtenons, n'était possible que sous la forme d'éprouvettes agglomérées. Nous avons employé le procédé décrit par M. Forestier au cours de son étude des oxydes de fer, de chrome et d'aluminium.

La poudre à agglomérer, simplement humectée d'eau, est comprimée dans un moule cylindrique en acier trempé dont la paroi intérieure est recouverte d'une mince feuille de mica facilitant le démoulage. Les éprouvettes, après dessiccation à l'étuve, subissent un recuit de deux heures à 1.200° degrés avant d'être étudiées au dilatomètre. Les diagrammes enregistrés sont alors exactement réversibles tandis qu'à des températures inférieures à 1.200°, ils accusent encore un retrait.

b) Description du Four Chaudron-Garvin ⁽¹⁾

Au cours de nos expériences aux températures élevées, nous avons employé un four à résistance de grande capacité, avec chauffage sous vide, de MM. Chaudron et Garvin (fig. 1).

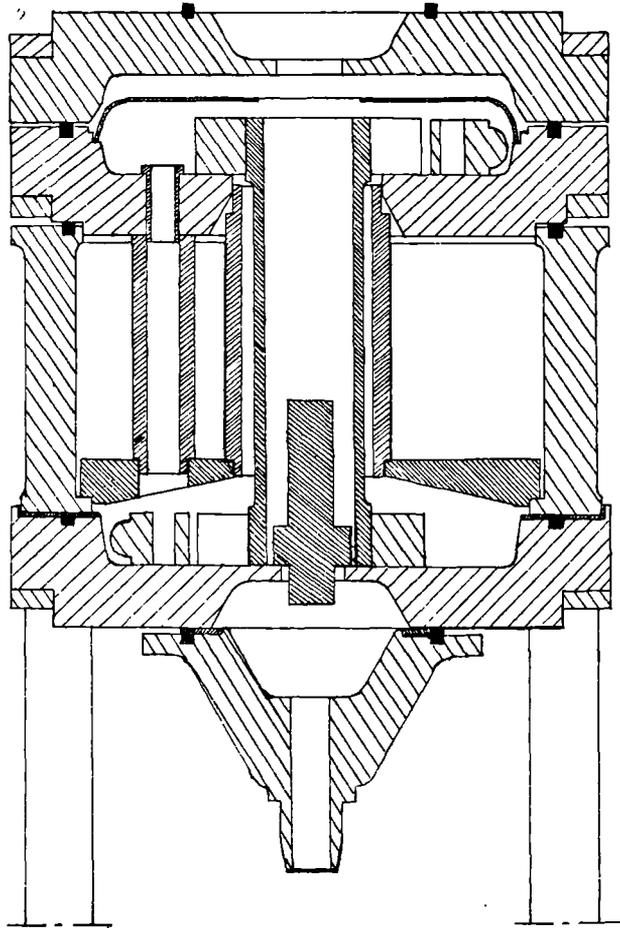


FIGURE I

Four à résistance de graphite dans le vide.

Le four se compose de trois parties principales, la culasse supérieure et le couvercle, le corps du four et la culasse inférieure.

Les joints, entre ces différentes parties, sont rigoureusement étanches au vide grâce à des anneaux de caoutchouc à section carrée, enduits de

(1) Culmann et Cie, constructeurs.

graisse caoutchoutée, et logés dans des rigoles circulaires. L'écrasement des joints d'étanchéité se fait dès la mise du four sous vide. Pendant le fonctionnement, le couvercle est rabattu et appliqué sur la culasse supérieure par quatre écrous molletés, fixés sur celle-ci. Le four est refroidi par une circulation d'eau très rapide.

Comme isolant calorifique, nous avons essayé tout d'abord le charbon de bois qui est un excellent calorifuge, mais le vide obtenu est médiocre à cause de la grande porosité de cette matière. Nous l'avons bientôt remplacé par de la brique de magnésie concassée, en prenant soin de laisser un espace libre entre l'empilage des morceaux de brique et le mandrin de graphite.

L'emploi d'un calorifuge nous a permis d'atteindre 1750° avec une puissance de 15 kw alors que, sans calorifuge, la température atteinte est de 1500° .

Résistances chauffantes. — Les résistances chauffantes que nous utilisons sont des tubes de graphite aggloméré. Avant usage, ces tubes sont fendus d'un trait de scie hélicoïdal. La résistance convenable est obtenue en déterminant à l'avance le pas de l'hélice. Cependant, il est assez difficile d'obtenir le même résultat avec les mêmes données d'un tube à l'autre, la résistance des échantillons de graphite pouvant varier du simple au double dans une même fabrication. Nous avons remédié à cet inconvénient en déterminant la résistivité de chaque tube de graphite avant découpage suivant la méthode indiquée par MM. Chaudron et Garvin ⁽¹⁾.

c) Appareil d'écrasement ⁽¹⁾

Le dispositif d'écrasement est monté sur le four électrique décrit précédemment. Il se compose d'un cylindre creux transmettant la pression. La partie chauffée est en graphite, l'autre est en fer. Des anneaux de fer forment la charge. Un comparateur indique avec précision le début de l'affaissement. L'ensemble de l'appareil est recouvert par un chapeau métallique dont l'étanchéité est assurée par la pression atmosphérique qui applique fortement le chapeau sur un anneau de caoutchouc enduit de graisse caoutchoutée. Deux regards sont ménagés sur le chapeau, l'un latéralement, permettant la lecture du comparateur, l'autre au sommet pour les visées pyrométriques.

Afin d'éviter des corrections à la lecture des températures, nous avons apporté au profil intérieur du tube de graphite supportant la charge une modification préconisée par M. Rousseau ⁽²⁾, de manière à réaliser appro-

(1) Nous devons remercier les Etablissements Culmann et Cie, qui ont bien voulu étudier avec nous cet appareil et nous proposer d'ingénieuses simplifications.

(2) Voir Rousseau, thèse Lille. 1934.

ximativement le corps noir théorique (voir fig. 2). Nous avons calculé ses dimensions de façon que le cône formé par les rayons marginaux s'échappant par la petite ouverture « s » puisse sortir du four sans rencontrer les parois du tube de graphite. Une rondelle de graphite interposée entre l'éprouvette essayée et le tube de graphite égalise la température des parois de la chambre formant corps noirs

Dans ces essais, nous avons comparé les données du pyromètre optique avec celles d'un couple Pt—Pt Rh introduit à la base du four. La soudure chaude est en contact avec la rondelle de graphite terminant le corps noir à la partie inférieure.

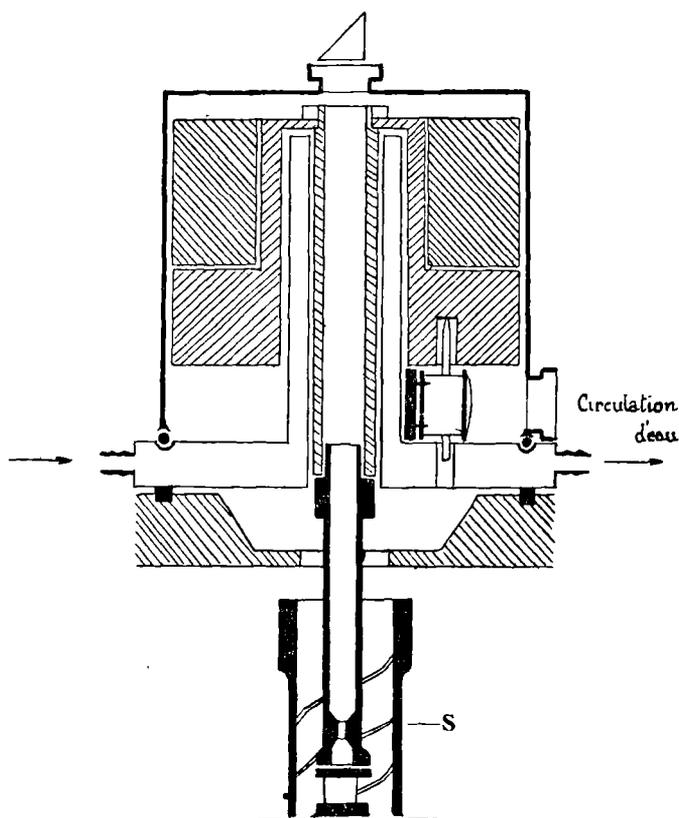


FIGURE II

Appareil d'écrasement sous vide.

Grâce à ce dispositif, nous avons pu lire les températures en commettant une erreur de 5° au maximum.

d) Pyromètre optique

Nous mesurons les températures avec un pyromètre Ribaud à disparition de filament et à coins absorbants, le prisme utilisé pour les visées

pyrométriques, et le regard de verre, golazé sur la partie supérieure du four, ont une absorption négligeable.

II. — a) Graduation de l'appareil

D'après le principe de l'appareil, les variations de la fonction I (division de l'échelle des coins) en fonction de l'inverse de la température absolue sont représentées par une droite, caractéristique de l'appareil utilisé. Il suffit théoriquement d'en fixer deux points en mesurant des points de fusion connus. Nous avons utilisé la méthode du bain de métal en fusion qui consiste à maintenir l'enceinte rayonnante à la température du métal fondu dans lequel elle est immergée ⁽¹⁴⁾.

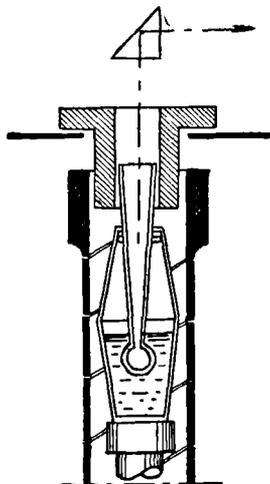


FIGURE III

Dispositif pour la mesure des points de fusion.

L'appareil qui nous a servi est représenté par la figure 3. L'enceinte rayonnante servant de corps noir est un tube conique très effilé, terminé à sa partie inférieure par une sphère creuse qui plonge dans un bain de métal fondu. Toutes les déterminations de points de fusion ont été faites sous vide. Corps noir et creusets sont constitués par de la porcelaine Pythagoras ou par de la spinelle ($MgO-Al_2O_3$ fondue à l'arc électrique). Grâce à ce dispositif, nous avons obtenu très nettement les paliers de fusion et de solidification du cuivre (1083°), du nickel (1452°), et du fer (1525°) à 5° près (fig. 4, 5 et 6).

En partant de ces données, on peut calculer aisément l'équation de

la droite, caractéristique de l'appareil. Nous avons trouvé pour notre étalonnage l'équation :

$$n = 377 - \frac{443732}{T}$$

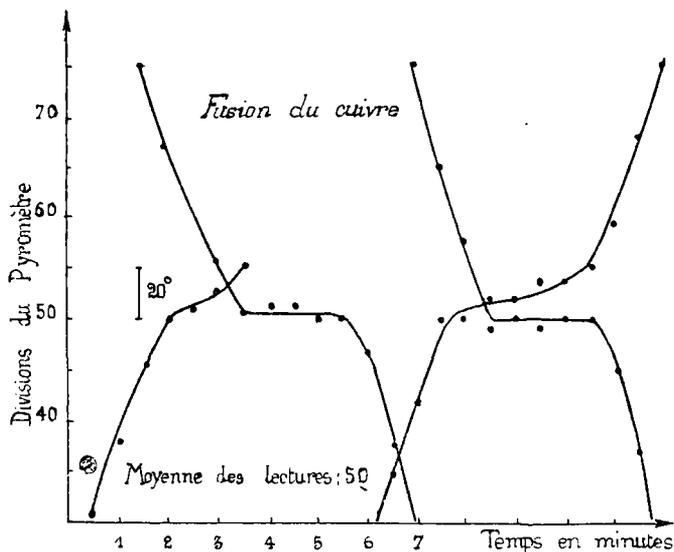


FIGURE IV

Courbes de fusion et de solidification du cuivre électrolytique.

La courbe usuelle de la graduation du pyromètre a été établie point par point en portant en abscisses les températures évaluées en degrés centigrades et les divisions de l'échelle du pyromètre en ordonnées.

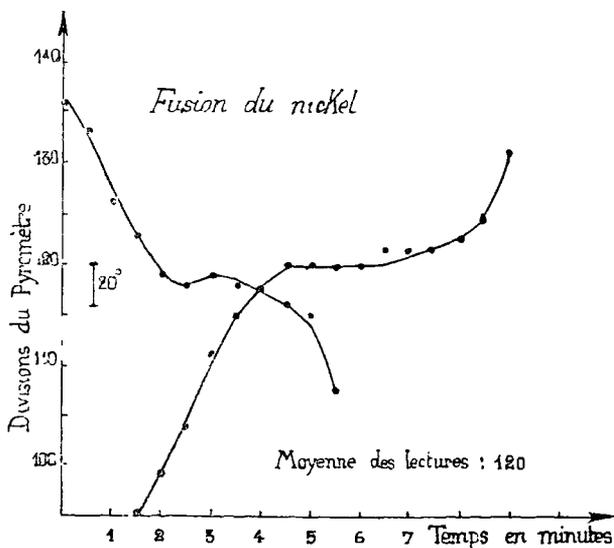


FIGURE V

Courbes de fusion et de solidification du Nickel.

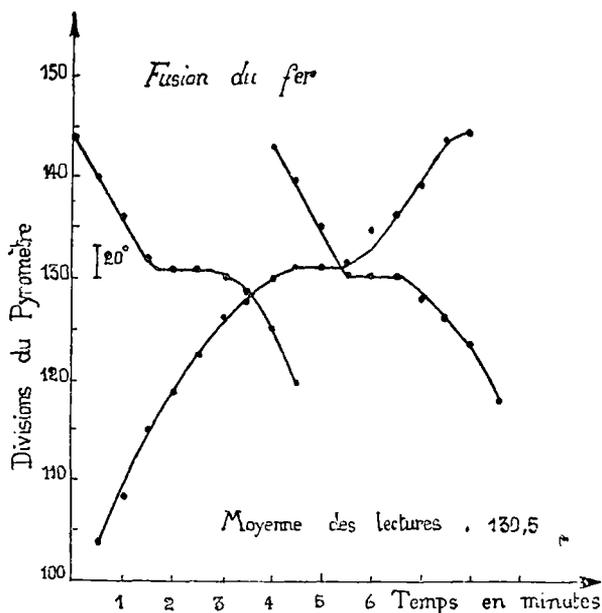


FIGURE VI

Courbes de fusion et de solidification du Fer Armeo.

b) Fusion des oxydes à l'arc électrique

Nous avons installé au laboratoire deux fours à arc de capacités différentes suivant que la fusion se faisait sur de grandes masses ou des quantités restreintes de matières.

Dans le four de grande capacité, nous avons fondu de la magnésie et des mélanges de magnésie et d'alumine. Ce four est constitué par quatre murs et une sole en briques de magnésie rejointoyées avec un ciment magnésien. Des électrodes de graphite de 4 cm. de diamètre sont disposées horizontalement un peu au-dessus de la sole et reliées par une baguette de graphite dont le rôle est d'amorcer l'arc. La matière est chargée dans le four jusqu'au-dessus du niveau des électrodes ; au cours de la fusion, on recharge de temps en temps. Les électrodes sont branchées sur le secondaire d'un transformateur à tension réglable. Chaque opération dure une heure et consomme pour 3 kilos de produit fondu (rendement de 50 à 60 %) un courant de 500 ampères sous 22,5 volts.

Les gueuses obtenues sont broyées finement au broyeur à mâchoires, puis la poudre est passée au tamis n° 200 (5378 mailles cm²).

Le petit four était destiné à des fusions d'oxydes plus rares, tels que la zircone, la glucine, etc., et les mélanges magnésie-zircone, zircone-glucine et magnésie-glucine.

Dans ce dernier dispositif, les électrodes sont verticales. L'électrode

inférieure, de 7 cm. de diamètre, est taillée en forme de creuset. Dans la cavité ainsi ménagée, s'engage l'électrode supérieure d'un diamètre beaucoup plus faible (2 cm. de diamètre). Un tel appareil permet de fondre quelques centaines de grammes de matière. On détache au burin le culot formé au fond du creuset et on le pulvérise au broyeur à mâchoires. La fusion donne dans ce cas, des produits carburés, d'où la nécessité d'une calcination de trois heures en moufle ouvert qui fait disparaître toute trace de carbone.

c) Analyse chimique des mélanges fondus

L'attaque de chaque échantillon se faisait dans un creuset de platine, par 4 ou 5 fois son poids de bisulfate de sodium.

Composé MgO-ZrO²

1 gr. de la substance ⁽¹⁾, finement pulvérisée au mortier d'agate avec du SO⁴NaH, est porté à la fusion pendant deux heures. La réaction étant très longue, il est nécessaire de reprendre par l'eau chaude et de filtrer, puis de soumettre le résidu à une nouvelle fusion au bisulfate jusqu'à attaque complète. De la liqueur obtenue, on précipite Zr(OH)⁴ par addition de NH⁴Cl et NH⁴OH. Le volumineux gel de zircone, recueilli sur filtre, est soigneusement lavé à l'eau bouillante, puis redissous pour être soumis à une nouvelle précipitation qui donne à notre analyse une garantie d'exactitude. La pesée du précipité desséché et calciné donne la teneur en zircone. La proportion de MgO est déterminée par différence. L'analyse donne

ZrO ² — 77,44 %	MgO — 22,56 %
au lieu de	
ZrO ² — 75,35 %	MgO — 24,65 %

Composé 3 GIO-2 ZrO²

La prise d'essai de 1 gr. mélangée de SO⁴NaH est maintenue plusieurs heures en fusion. Dans la liqueur provenant de la dissolution par l'eau chaude de la masse fondue, on précipite Zr(OH)⁴ par addition d'une liqueur de soude. Du filtrat acidulé par l'acide chlorhydrique, on précipite la glucine par l'ammoniaque. L'analyse donne

ZrO ² — 76,6 %	GIO — 23,4 %
au lieu de	
ZrO ² — 76,65 %	GIO — 23,35 %

(1) R. J. MEYER-HAUSER : Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren. Stuttgart, 1912, p. 43.

Composés MgO-GlO et MgO-Al₂O₃

Dans les deux cas, l'analyse se poursuit de façon identique. La séparation après attaque se fait par NH⁴OH et NH⁴Cl. L'alumine ou la Glucine précipitent, et la magnésie reste dans le filtrat. Nous avons trouvé

MgO — 29,98 %		Al ₂ O ₃ — 70,02 %
	et	
MgO — 61,09 %		GlO — 38,91 %
au lieu de		
MgO — 28,28 %		Al ₂ O ₃ — 71,72 %
	et	
MgO — 61,72 %		GlO — 38,28 %

d) Préparation des éprouvettes d'écrasement - Liants

La poudre, mélangée de 2 % de dextrine et de 5 % d'eau, est tassée à coups de marteau dans un moule en acier trempé, puis elle est soumise, pendant un quart d'heure à une pression de 1,2 tonne/cm² à la presse hydraulique. Dans certains cas, nous avons remplacé la dextrine par des liants minéraux. Nous avons choisi de préférence des sels facilement hydrolysables qui donnent naissance à l'oxyde par calcination. Les chlorures de magnésium, d'aluminium, de glucinium et l'oxy-chlorure de zirconium, ont donné d'excellents résultats. Il n'en est pas de même pour ZnCl₂, sans doute à cause de la volatilité de ZnO.

Après dessiccation à l'étuve pendant une journée, à 100°, l'éprouvette subit un recuit de une heure, dans un four à vide. Ensuite, les éprouvettes sont soumises, à haute température, à une épreuve sous charge de 2 kg/cm².

Les dimensions de ces éprouvettes sont les suivantes :

24 mm. de diamètre
25 mm. de hauteur

Il est utile de signaler à ce sujet que dans les méthodes d'essai, actuellement adoptées, les dimensions de l'échantillon, cubique ou cylindrique, varient de 15 × 20 mm. à celles d'une brique normale entière. Cependant, les derniers essais comparatifs faits en Allemagne ont porté sur des cylindres réfractaires de 32 × 36 mm. Il semble donc que la tendance actuelle soit d'adopter de petits échantillons.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

11. G. CHAUDRON et M. GARVIN : *Congrès Chimie Indust.*, 1925.
 12. G. CHAUDRON et M. GARVIN : *Congrès Chimie Indust.*, 1927.
 13. F. GAMBÉY et G. CHAUDRON : *Congrès Chimie Indust.*, 1931.
 14. G. RIBAUD : *Traité de Pyrométrie optique*, IV, pp. 42, 233, 261, 281 et 325.
 15. BRAESCO : *Thèse*, Paris, 1928.
 16. FORESTIER : *Thèse*, Paris, 1928.
 17. Et. ROUSSEAU : *Thèse*, Lille, février 1934.
-

CHAPITRE II

ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE DE QUELQUES OXYDES RÉFRACTAIRES

Le chauffage d'une pièce réfractaire, par suite d'une répartition inégale de la chaleur, peut provoquer dans la pièce des tensions qui déterminent des fissures. L'importance de ces tensions dépend de la valeur du coefficient de dilatation du corps employé qui apparaît donc comme le principal facteur de la fragilité.

Il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre une étude dilatométrique systématique d'oxydes métalliques susceptibles d'être employés comme réfractaires à l'état pur ou mélangés entre eux. Ce sont l'alumine, l'oxyde de chrome, la zircone, la glucine, la magnésie, la thorine, la chaux et la cérine, dont les points de fusion sont donnés par le tableau suivant :

TABLEAU I

Oxydes	Points de fusion	
GIO —	2570°	— Wartenberg et werth
CaO —	2580°	— Ruff et Ebert
MgO —	2800°	— Kanolt
ZrO ₂ —	2687°	— Henning
CeO ₂ —	2500°	— Wartenberg et Gurr
Tho ₂ —	3050°	— Ruff et woitineck
Al ₂ O ₃ —	2050°	— Kanolt
Cr ₂ O ₃ —	2200° (en atm. oxydante)	— Wartenberg
	1990° (en atm. réductrice).	— Kanolt

Nos oxydes ont été précipités d'une solution d'un sel quelconque du métal considéré par l'ammoniaque, puis lavés, desséchés et calcinés à 1200°.

Les diagrammes dilatométriques obtenus avec le dilatomètre Chévenard permettent de calculer les coefficients de dilatation à toute température.

Si l'on désigne par L' et L les longueurs de l'échantillon et de l'étalon « x » et « y » les coordonnées du diagramme correspondant à la température « t », la valeur du coefficient de dilatation vrai de l'échantillon est donnée par la formule :

$$\alpha \text{ échantillon} = \frac{L_0}{L'_0} \left(\alpha \text{ étalon} + \frac{K^1}{K^2} \times \frac{dy}{dx} (\alpha \text{ étalon} - \alpha \text{ silice}) \right)$$

K^1 et K^2 étant les coefficients d'amplification de l'appareil.

α silice est égal à $0,54 \times 10^{-6}$ quelle que soit la température. Les valeurs de α étalon sont données par des tables spéciales de 50° en 50° . On obtient la valeur de la dérivée en déterminant la direction de la tangente à la courbe à la température considérée. Cette opération comporte une assez grande précision, car on utilise, pour les tracés, une équerre de verre, à rebord poli spéculairement, que l'on approche de la courbe jusqu'à obtenir le contact avec la courbe.

Pour obtenir une précision suffisante dans le calcul des coefficients de dilatation, la valeur de $\frac{dy}{dx}$ doit être comprise entre 0 et 1 ; ces conditions sont réalisées dans le cas des oxydes que nous avons étudiés. Au delà de ces limites, la valeur de l'erreur relative commise dans le calcul devient trop forte pour être admissible. C'est ainsi qu'en évaluant les coordonnées « x » et « y » au demi-millimètre près, nous commettons, à 800° pour la magnésie dont le coefficient de dilatation est élevé, ($\frac{dy}{dx}$ faible), une erreur de $0,04 \times 10^{-6}$ de la valeur du coefficient de dilatation, et pour l'oxyde de chrome (oxyde à faible coefficient de dilatation) $0,16 \times 10^{-6}$. Les meilleures conditions pour le calcul sont donc réalisées pour de faibles valeurs de $\frac{dy}{dx}$.

Pour simplifier la détermination des valeurs de α aux différentes températures, nous avons tracé des courbes abaques qui donnent directement par une simple lecture la valeur cherchée. (fig. 7).

Pour chaque température « t », l'équation reliant la valeur du coefficient de dilatation à celle de la dérivée est de la forme :

$$y = a_t - b_t \frac{K^1}{K^2} x$$

où a_t et b_t désignent des constantes pour la température « t ». Cette équation représente une droite pour la température « t ».

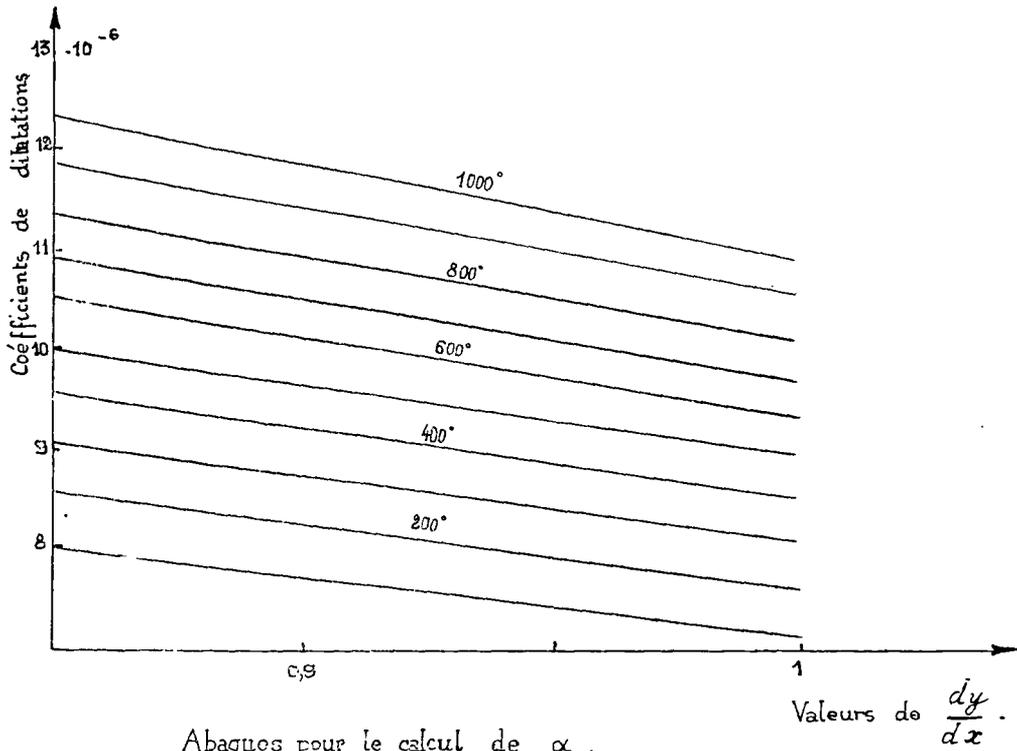


FIGURE VII

Nous avons tracé sur nos abaques des droites pour des températures échelonnées de 100° en 100° jusqu'à 1000° . En abscisses sont portées les valeurs de $\frac{dx}{dy}$ trouvées graphiquement, les coefficients de dilatation sont représentés en ordonnées. La valeur trouvée, multipliée par le terme correctif $\frac{L_0}{L'0}$ donne la valeur du coefficient cherché.

I. — DILATABILITÉS DE QUELQUES OXYDES

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats de nos mesures :

TABLEAU 2
Coefficients de dilatation de quelques oxydes réfractaires.

	Cr ² O ³	ZrO ²	Al ² O ³	ThO ²	SiO	CeO ²	CaO	MgO
200°	5,3.10 ⁻⁶	6,4.10 ⁻⁶	7,0.10 ⁻⁶	7,1.10 ⁻⁶	8,3.10 ⁻⁶	9,9.10 ⁻⁶	11,4.10 ⁻⁶	13,2.10 ⁻⁶
400°	5,9	7,1	7,7	8,1	9,3	11,4	12,7	14,7
600°	6,4	7,8	8,5	9,5	10,2	12,8	13,9	15,0
800°	6,9	8,4	9,2	10,3	11,1	13,3	15,2	15,7

Ces valeurs ont été reportées sur un graphique représenté par la figure 8. Sur le diagramme de MgO, on distingue une anomalie de dilatation déjà remarquée par M. Forestier ⁽¹⁹⁾.

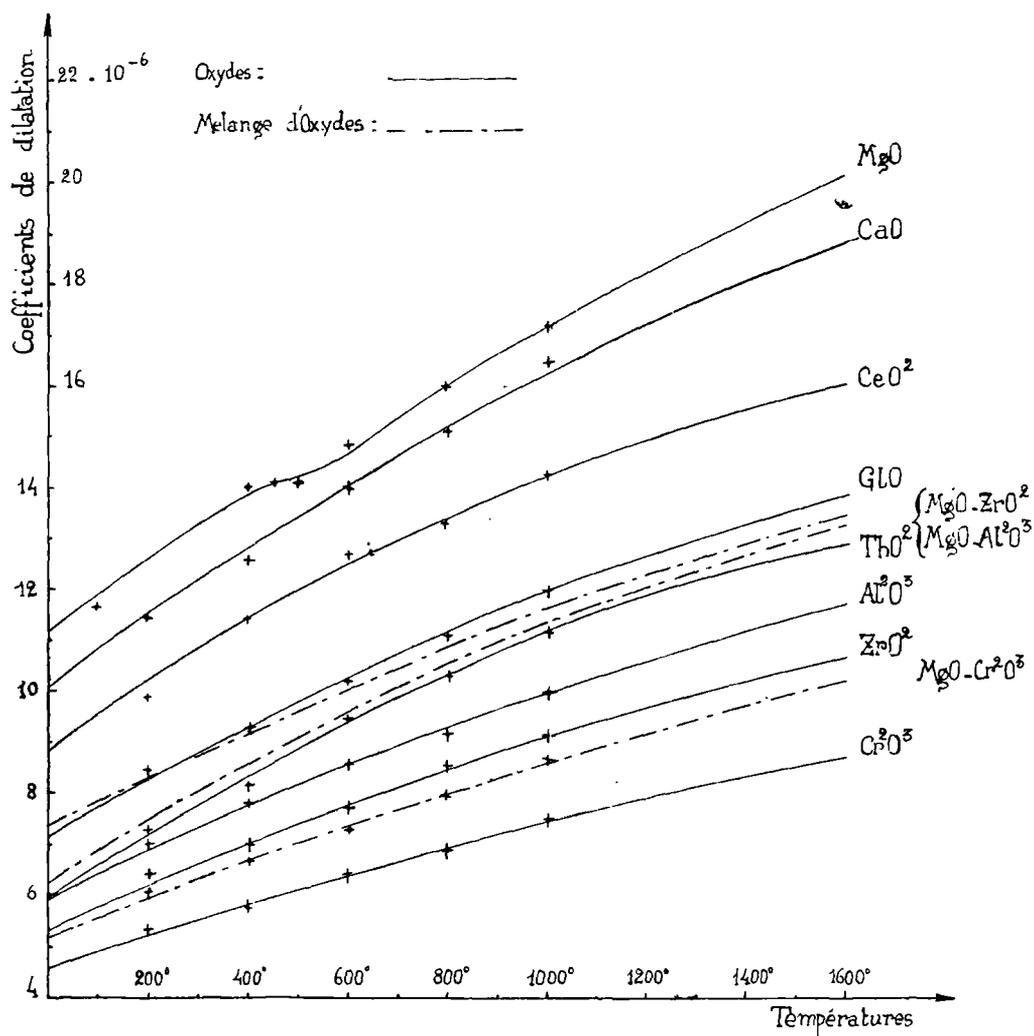


FIGURE VIII

Coefficients de dilatation de quelques oxydes en fonction de la température.

Les diagrammes dilatométriques de ces différents oxydes sont exempts de singularité, à part la chaux dont le diagramme accuse un point singulier vers 475°. Cette anomalie est irréversible et ne se produit que pen-

dant la chauffe. Nous avons essayé d'interpréter cette anomalie par les expériences suivantes :

L'éprouvette ayant servi à l'expérience dilatométrique était finement broyée puis analysée au moyen de l'analyseur thermique différentiel Saladin-Le Châtelier. La courbe obtenue accuse, entre 475° et 500° , une absorption de chaleur importante.

D'autre part, un échantillon de chaux précipitée par NaOH à partir d'une solution de chlorure de calcium, soigneusement lavée et desséchée, se comporte exactement de la même façon à l'analyse thermique.

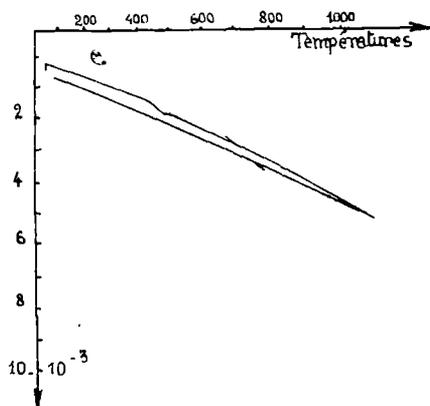


FIGURE IX

Courbe dilatométrique de la chaux.

Le crochet à 475° au chauffage est dû à la décomposition de l'hydrate.

Cette anomalie thermique irréversible est vraisemblablement due à la décomposition de l'hydrate de chaux en oxyde. L'hydrate se reformerait même dans des éprouvettes ayant subi un recuit prolongé après séjour à l'air. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la courbe de chauffage. Dès que la température, au refroidissement, est tombée au-dessous de 475° , on rétablit le courant de chauffe ; le point singulier a disparu. L'expérience est reprise deux jours après, l'éprouvette ayant séjourné à l'air libre. Le diagramme indique à nouveau, vers 475° au chauffage, une légère anomalie (fig. 9).

D'autre part, les chauffages répétés fréquemment sur une éprouvette de carbonate de chaux précipité, aggloméré et recuit font ressortir nettement

ce phénomène au cours de la décarbonatation (fig. 10). Remarquons à ce propos, que M. Chévenard ⁽²⁴⁾ avait déjà signalé, sans l'expliquer, l'existence d'un point singulier à 475°, sur le diagramme dilatométrique d'un échantillon de castine partiellement décarbonaté.

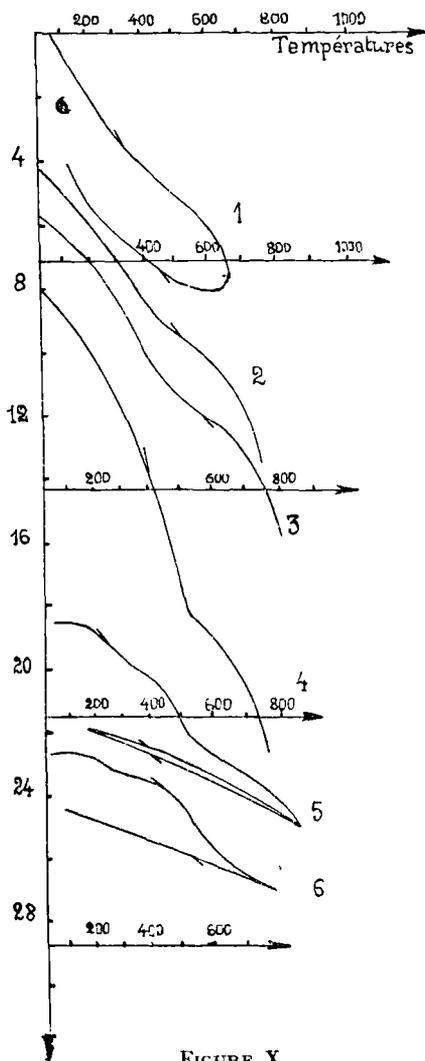


FIGURE X

Courbes dilatométriques de CO_3CA .

Sur les diagrammes 5 et 6 on distingue l'anomalie due à l'hydrate de chaux.

II. — DILATABILITÉS DE MÉLANGES D'OXYDES

Au cours de cette étude, nous nous sommes proposé d'obtenir des réfractaires à base de magnésie dont la dilatabilité soit plus faible que celle de la magnésie, en mélangeant à MgO des oxydes à faible coefficient

dé dilatation (oxyde de chrome, alumine, glucine). Nous avons préparé les mélanges équimoléculaires MgO-Al₂O₃, MgO-Cr₂O₃ et MgO-GiO, dont nous avons établi les coefficients de dilatation après avoir recuit les éprouvettes une heure à 1.800°. Un broyage humide de une heure avec des billes de verre, réalise le mélange intime des deux oxydes.

Comme on pouvait le prévoir, le coefficient de dilatation des nouveaux réfractaires est inférieur à celui de la magnésic. Il est possible, d'autre part, de calculer les coefficients de dilatation de ces mélanges à partir de ceux des constituants, car la dilatabilité d'un agrégat est sensiblement égale à la moyenne arithmétique des dilatabilités des constituants juxtaposés (1).

Le tableau suivant rassemble les valeurs obtenues par le calcul et par l'expérience :

TABLEAU 3

Coefficients de dilatation des mélanges de Magnésie avec quelques autres oxydes.

	Cr ² O ³ — MgO	Al ² O ³ — MgO	ZrO ² — MgO		GiO — MgO	MgO
	Calculées - Trouvées	Calculées - Trouvées	Calculées - Trouvées	Calculées - Trouvées	Calculées - Trouvées	
			Recuit 1800°	Recuit 1800°		
200°	6,9 — 6,0	8,7 — 7,2	8,0 — 8,3	8,2 — 9,2	11,3 — 11,1	13,2
400°	7,7 — 6,7	9,6 — 8,3	8,9 — 9,3	10,5 — 10,5	12,6 — 12,2	14,7
600°	8,2 — 7,3	10,3 — 9,6	9,5 — 10,2	12,1 — 12,1	13,1 — 12,8	15,0
800°	9,6 — 8,0	11,0 — 10,3	10,2 — 11,1	13,3 — 13,3	13,9 — 13,6	15,7

A l'exception du composé GiO-MgO, les résultats trouvés diffèrent des nombres prévus. Dans le cas des spinelles Cr²O³-MgO et Al²O³-MgO, ils sont plus faibles, plus forts pour ZrO²-MgO ; dans ce dernier cas, un second recuit à 1.900° augmente encore l'écart existant entre les chiffres trouvés et les chiffres calculés.

Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs trouvées laissent supposer que les éprouvettes ont subi une modification au cours du recuit. Au lieu d'être constitués par un mélange de deux phases solides, ces corps ne doivent contenir qu'une phase unique par suite d'une mise en solution solide ou d'un début de réaction entre deux constituants.

Ces hypothèses se sont vérifiées par la suite, au cours de nos travaux, et à la suite de la publication de travaux récents.

D'après les expériences de Chesters et Parmelee (25) sur les vitesses de réaction des réfractaires à haute température, un mélange de MgO fondue (diam. 0,15 mm. — 0,06 mm.) et de Al₂O₃ (3,6 mm. — 0,15 mm.)

(1) P. CHEVENARD · Analyse dilatométrique des matériaux. Dunod, éditeur, Paris, p 5.

contient 25 % de spinelle après un recuit de une heure à 1.500°. Avec MgO et Al²O³ (diam. 0,06 mm.) la transformation en spinelle est complète après un recuit de 10 minutes, à 1.450°.

Dans le cas du mélange ZrO²-MgO, nous avons montré (voir plus loin, p. 40) qu'il s'agissait d'un changement de structure cristalline (mise en solution solide de MgO dans ZrO² quadratique). Le recuit ne modifie pas le mélange MgO-GIO.

L'examen des diagrammes de fusibilité pouvait laisser prévoir ces conclusions : les systèmes Cr²O³-MgO et Al²O³-MgO donnent des combinaisons Cr²O³-MgO et Al₂O₃-MgO. Le système MgO-GIO (Wartenberg et Prophet) n'a ni combinaison ni solutions solides.

En résumé, l'étude systématique que nous avons poursuivie au cours de ce chapitre nous a permis de classer les différents oxydes étudiés par ordre de dilatabilité croissante. Tous ces oxydes ont une dilatation régulière entre 20° et 1.000°, à part la chaux dont la dilatation subit une singularité vers 475° (décomposition de l'hydrate) et la zirconne qui subit une transformation allotropique à 1.075° (voir plus loin étude de la zirconne).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

18. BRAESTO : *Thèse*, Paris, 1920.
 19. FORESTIER : *Thèse*, Paris, 1928.
 20. F. GAMBÉY et G. CHAUDRON : *Congrès de Chimie Indust.*, 1930.
 21. P. CHÉVENARD : *Analyse dilatométrique des matériaux*. Dunod, éditeur, 1929, p. 5.
 22. BONTHRON et DURRER : *Zeit anorg. Chemie*, t. 198, 1931, p. 141.
 23. HENNING : *Naturwissenschaften*, 13, 1925, p. 661.
 24. A. PORTEVIN et P. CHEVENARD : *C. R. : VIII^e Congrès de Chimie indust.*, 1928, p. 9.
 25. GHSTERS et PARMELEE : *Chemical Abstracts*, avril 1934, p. 2.487.
 26. WARTENBERG et PROPHET : *Zeit. anorg. Chemie*, Vol. 208, p. 369.
-

CHAPITRE III

TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DE LA ZIRCONÉ

Parmi les auteurs qui étudièrent la zircone, Weiss et Lehmann ⁽²⁷⁾, au cours d'une étude sur la préparation d'objets réfractaires à partir de cet oxyde, signalent que ceux-ci se fissurent fortement au chauffage. Les auteurs firent une étude systématique des liants ou additions susceptibles d'éviter le fendillement des objets à la cuisson. Après avoir essayé sans succès une solution de borax, de l'anhydride borique, de la glycérine, de l'huile de goudron, ils eurent l'idée d'utiliser de l'anhydride phosphorique comme liant avec une addition de 10 % de magnésie calcinée ; les objets qu'ils obtinrent ainsi après cuisson étaient exempts de fentes, très durs, très résistants aux variations brusques de température : chauffés au chalumeau puis plongés dans l'eau froide, les creusets restent intacts. Weiss et Lehmann ne donnent aucune explication de ces faits, qui ne semblent, d'ailleurs pas avoir retenu particulièrement leur attention.

Différents auteurs pensèrent que la destruction d'objets en zircone pouvait être due à une transformation allotropique de la zircone. Ils eurent recours à l'analyse par spectrogrammes de rayons X. Van Arckel, Böhm, Davey, Goldschmidt notèrent que la zircone possédait trois structures cristallines différentes : monoclinique, quadratique et cubique.

I. — ETUDE DILATOMÉTRIQUE DE LA ZIRCONÉ

Nous avons repris l'étude dilatométrique de la zircone au moyen de la méthode dilatométrique. Après précipitation et dessiccation, la zircone pure était calcinée, moulée en bâtonnets et recuite à 1.200°.

Au dilatomètre photographique nous avons préféré, pour cette étude, le dilatomètre mécanique qui présente sur le premier de grands avantages. Il permet, en effet, de suivre à chaque instant l'évolution thermique de l'échantillon : l'opérateur peut donc modifier à son gré l'allure de la chauffe et du refroidissement d'après l'aspect des phénomènes enregistrés, ou interrompre l'expérience dès que les transformations attendues se sont manifestées. De plus, le phénomène que nous étudions a une telle amplitude qu'il n'aurait pas pu être enregistré complètement sur une plaque photographique 13×18 cm. Grâce au jeu d'une cale d'épaisseur convenable (déplacement vertical de l'aiguille) préalablement glissée entre le coulisseau et le capuchon de l'appareil, le dilatomètre mécanique permet d'inscrire la totalité du diagramme sur une feuille de hauteur usuelle.

Nous avons enregistré une série de cycles de chauffe et de refroidissement des éprouvettes de zircone. Ce corps a une dilatation régulière et réversible jusqu'à 1.000° . Au delà, le diagramme accuse un changement de direction qui va en s'accroissant. A 1.075° , se produit une chute presque verticale sur la courbe, qui traduit une contraction importante de l'éprouvette. Au refroidissement, le phénomène n'est pas exactement réversible. Ce n'est qu'à partir de 850° que se produit une expansion du même ordre de grandeur que la contraction observée à 1.075° . La partie de la courbe de refroidissement comprise entre 1.075° et 850° est superposable à celle du chauffage. Il suffit, pour le montrer, de rétablir le courant de chauffe au moment où l'aiguille est arrivée en C. Le trait inscrit recouvre exactement la portion du diagramme précédemment inscrite. Arrivée en B, l'aiguille enregistre à nouveau une contraction. Au cours d'une seconde expérience, nous avons recommencé à chauffer au moment où l'expansion est terminée, en D. Le diagramme enregistré reproduit exactement la branche de chauffage CA (fig. 11).

Nous avons soumis les bâtonnets étudiés au dilatomètre à un refroidissement brutal, espérant ainsi obtenir à l'état métastable la forme cristalline de la zircone stable au-dessus de 1.100° . Nous avons d'abord commencé l'expérience sur le dilatomètre même, en retirant rapidement le four de chauffage et en refroidissant les deux éprouvettes avec un jet d'air comprimé. L'expansion visible sur le diagramme ordinaire de la zircone au refroidissement se reproduit également dans cette expérience, mais, au lieu d'être à peu près isotherme, s'échelonne sur un grand intervalle de température. Le début de l'expansion se fait vers 975° . Le refroidissement auquel nous avons soumis nos éprouvettes pouvant n'être pas assez rapide, nous avons recuit les éprouvettes à une température plus élevée. L'expérience était ainsi conduite...

Dans l'axe d'un petit four Chaudron et Garvin, est placé un tube de graphite contenant les éprouvettes à tremper et pouvant passer très

librement au travers de l'orifice réservé à l'ocillon du regard. L'isolement électrique entre le tube de graphite et le couvercle du four est réalisé par une feuille de mica. Pendant le chauffage, une bourre d'amiante cardée placée entre le graphite et le mica, empêchent les rentrées d'air dans le four, nuisibles pour la spirale de graphite. La température est obtenue par des visées du pyromètre au fond du tube. Quand le recuit est jugé suffisant, les bâtonnets sont versés dans un récipient de laiton refroidi par l'eau.

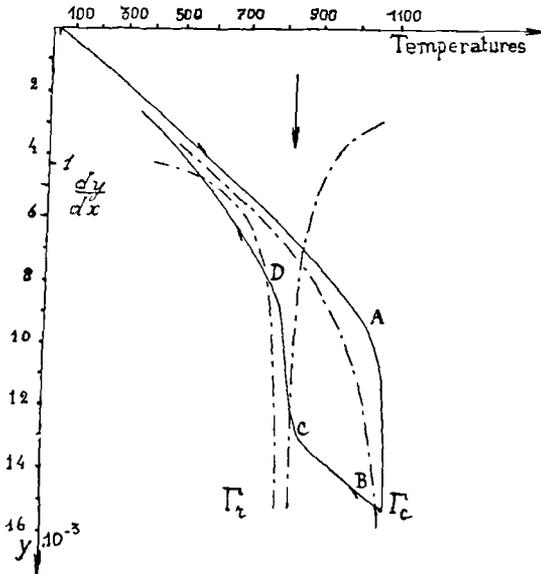


FIGURE XI

Courbe dilatométrique de la zircone et courbes dérivées en traits et points.

Nous pratiquons ainsi une « trempe à l'air » brutale ; le contact des éprouvettes avec l'eau était évité car il provoquerait la désagrégation complète des éprouvettes d'essai.

Des recuits d'une heure, à différentes températures : 1.190°, 1.500°, 1.600°, 1.800°, ont précédé la trempe.

L'éprouvette trempée à 1.190° donne le diagramme dilatométrique de la zircone pure. Dans la seconde expérience, le diagramme dilatométrique révèle une expansion irréversible à 500°, traduisant le passage de la forme cristalline métastable à la forme cristalline stable. Les trempes à 1.600° et à 1.800° provoquent une expansion beaucoup plus forte, qui débute à 600° et se poursuit très rapidement jusqu'à 800° : il s'agit, en effet, de la

rupture d'un faux équilibre. On peut évaluer approximativement la vitesse de cette transformation étant donné que l'écart entre deux points consécutifs de l'aiguille à 10 secondes d'intervalle est de 1 mm. environ : de 20° à 600°, le trait de plume (formé par une succession de points très rapprochés) est continu.

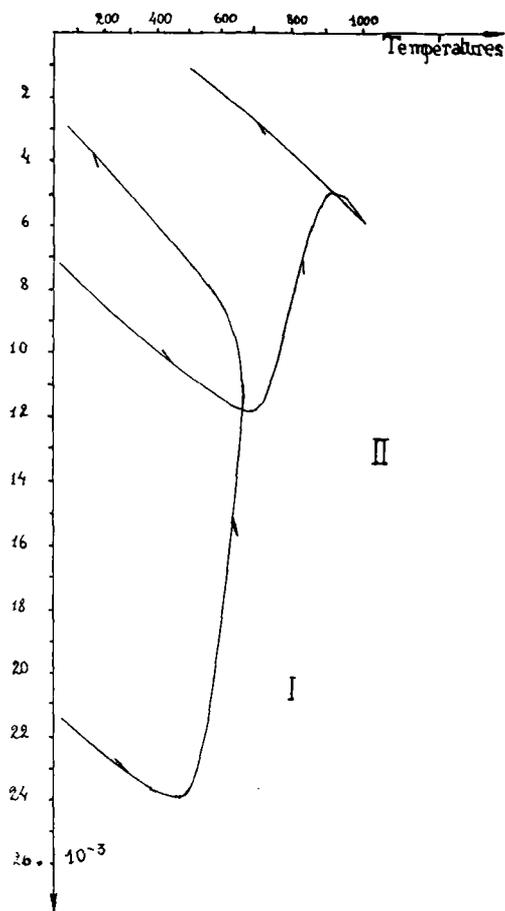
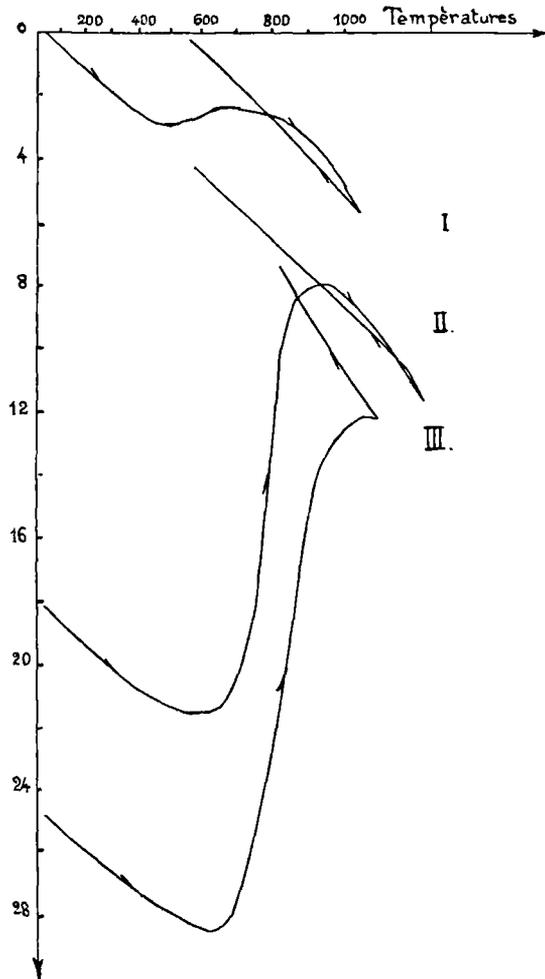


FIGURE XII
Zircone trempée à 1.600°

En soumettant, après trempe, l'éprouvette à un traitement thermique approprié, la transformation se produit à une température plus élevée, comme l'indique le diagramme. Une éprouvette, trempée à 1.600°, est chauffée dans le dilatomètre jusqu'à 675°, température pour laquelle la transformation n'est pas complète encore. Un second chauffage indique le début de la transformation à 675° (fig. 12 et 13).

Grâce à la graduation de l'axe des coordonnées dont chaque division

représente un allongement relatif égal à un millième de la longueur initiale des éprouvettes, il est possible d'évaluer sur chaque diagramme l'amplitude de la transformation dont l'éprouvette est le siège. Nos



Diagrammes dilatométriques de ZrO^2 après trempé

FIGURE XIII

Courbe I : Zircone trempée à 1.500°.

Courbe II : Zircone trempée à 1.600°.

Courbe III : Zircone trempée à 1.800°.

éprouvettes de pyros et de zircone ayant respectivement comme longueur 6,5 cm. et 4,81 cm., le calcul nous donne la valeur de l'expansion évaluée en pour cent de la longueur de l'éprouvette :

I ^o expérience	$\frac{1}{1.000} \times \frac{6,5}{4,81} \times 100 = 0,13 \%$
II ^o	$\frac{15}{1.000} \times \frac{6,5}{4,81} \times 100 = 2,02 \%$
III ^o	$\frac{17}{1.000} \times \frac{6,5}{4,81} \times 100 = 2,29 \%$

Le dernier résultat est voisin de celui que donne un calcul établi sur des données cristallographiques (1). Les caractéristiques des deux variétés de zirconne étant les suivantes :

monoclinique : $a = 5,27 \text{ \AA}$; $b = 5,26 \text{ \AA}$; $c = 5,37 \text{ \AA}$; $\beta = 80^{\circ},32$

quadratique : $a = 5,07 \text{ \AA}$; $c = 5,16 \text{ \AA}$.

$$\text{Vol. ZrO}_2 \text{ monoclinique} = 145,15 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Vol. ZrO}_2 \text{ quadratique} = 135 \text{ \AA}^3$$

la variation de volume rapportée à 100 est :

$$\frac{(145,15 - 135) \times 100}{145,15} = 6,99$$

d'où l'on tire pour la variation de longueur

$$\frac{6,99}{3} = 2,33 \%$$

Nous avons déterminé à partir du diagramme III (fig. 19) les coefficients de la zirconne quadratique (métastable) :

$$200^{\circ} \text{ — } 9,5 \times 10^{-6}$$

$$400^{\circ} \text{ — } 10,2$$

$$600^{\circ} \text{ — } 11,2$$

Par extrapolation au-dessus de 1.000° , on peut attribuer alors à la zirconne les coefficients de dilatation suivants :

$$1200^{\circ} \text{ — } 9,5 \times 10^{-6}$$

$$1400^{\circ} \text{ — } 10,2$$

$$1600^{\circ} \text{ — } 11,2$$

$$1800^{\circ} \text{ — } 12,2$$

Ces expériences prouvent très nettement qu'il existe une transformation allotropique de la zirconne, qui se produit vers 1.075° . Ce phénomène présente une hystérésis importante. De l'examen des diagrammes, ressort immédiatement la grande amplitude du phénomène. Cette observation

(1) Strukturbericht : P EWALD et C HERMANN, Leipzig, 1931.

explique de façon satisfaisante la fragilité des réfractaires en zirconne brusquement refroidis.

Un second chauffage indique le début de la transformation à 675°.

II. — INFLUENCE D'OXYDES ÉTRANGERS SUR LA STRUCTURE DE LA ZIRCONNE.

Nous avons entrepris l'étude de l'influence des oxydes étrangers sur la transformation allotropique de la zirconne.

Les oxydes qui ont été essayés sont :

MgO	Al ₂ O ₃
CaO	CeO ₂
SrO	SiO ₂
BaO	GIO
FeO	

Le mélange des différents oxydes avec la zirconne est réalisé intimement par broyage humide avec des billes de verre dans une fiole Borel, pendant une heure. Ce broyage humide introduit dans la poudre des traces de silice (0,05 %) provenant de l'usure des billes de verre. Au point de vue de notre étude, la présence de cette impureté est sans importance car la silice n'a pas d'effet sur la modification de la zirconne (voir plus loin, page 40).

a) Addition de magnésie

Nous avons étudié au dilatomètre Chévenard des éprouvettes de zirconne contenant 2 %, 5 %, 10 % et 15 % de MgO et le mélange 90 ZrO₂-10 MgO. Les diagrammes dilatométriques ont été enregistrés après des recuits de une heure, échelonnés de 100° en 100°, depuis 1.000° jusqu'à 1.900°.

Ces recuits ont été faits dans un four à vide à résistance de graphite, de MM. Chaudron et Garvin. Au cours de ces expériences, nous avons constaté qu'il était nécessaire de préserver les éprouvettes de l'atmosphère carburante du four : une éprouvette ainsi placée dans le four, sur le socle de graphite, se carbure profondément et prend une teinte gris noir. Au cours de l'expérience dilatométrique, elle subit une destruction complète. Dans les expériences suivantes, les recuits s'effectuèrent dans un creuset de magnésie. La carburation fut ainsi évitée et les bâtonnets eurent après recuit, une teinte jaune clair ; la magnésie, en effet, étant volatile, émet des vapeurs qui enveloppent l'éprouvette et la protègent de l'atmosphère carburante du four. Nous nous sommes convaincu au préalable que ces vapeurs de magnésie sont sans action sur la zirconne.

Jusqu'à la température de 1.600° , nous n'avons constaté dans les diagrammes aucune différence avec celui de la zircone pure.

Dans le cas du mélange $ZrO_2 + 2\% MgO$, le diagramme obtenu après un recuit à 1.700° révèle un changement de direction net vers 500° ; la transformation se produit toujours nettement à 1.075° . Quand le chauffage est interrompu à 900° , la branche de courbe relative au refroidissement est décalée par rapport à celle du chauffage et présente également un changement de direction à 500° . La réversibilité n'est pas complète. Les deux branches de la courbe relative au chauffage et au refroidissement possèdent chacune un point d'inflexion, l'une à 680° , l'autre à 365° , mis en évidence par le tracé de la courbe dérivée. Un nouveau recuit de une heure à 1.800° donne un diagramme qui n'est pas rigoureusement réversible. Le décalage entre les deux branches du diagramme est beaucoup plus faible que dans l'expérience précédente. La courbe admet encore deux points d'inflexion, l'un à 650° , l'autre à 325° (fig. 14).

Après un nouveau recuit de une heure à 1.900° , on obtient un diagramme exempt d'anomalies et rigoureusement réversible.

Pour les concentrations de 5, 10 et 15 %, il a suffi d'un chauffage de une heure à 1.800° , pour obtenir le même résultat (1).

b) Additions de cérine et de chaux

Avec des additions de cérine (2), nous avons observé le même résultat que pour la magnésie, pour un mélange de composition 90 ZrO_2 -10 CeO_2 (13,5 % CeO_2). Un recuit de une heure à 1.870° donne un diagramme (diag. I) avec deux points d'inflexion nettement visibles, l'un à 765° , l'autre à 450° . Le diagramme, enregistré après un recuit de une heure à 1.950° (diag. II) accuse encore l'existence de deux points d'inflexion, à 725° et à 400° .

(1) Les différents mélanges étudiés ne contiennent pas de magnésie libre : après le dernier recuit, les quatre éprouvettes ont été finement pulvérisées. Si on agite la poudre obtenue avec une solution aqueuse de phthaléine, on ne constate aucune coloration.

(2) Entre deux recuits successifs, nous avons constaté sur une éprouvette $ZrO_2 + CeO_2$ (13,5 %) une diminution de longueur : de 6,45 cm. elle est passée à 6,34 cm. Le même phénomène a été noté pour les autres éprouvettes $ZrO_2 + MgO$ et $ZrO_2 + CaO$. Ce phénomène ne peut être attribué au retrait, car nous utilisons des oxydes fortement calcinés. Il semble donc que la transformation qui affecte les éprouvettes s'accompagne d'une contraction.

Nous avons enregistré un diagramme rigoureusement réversible après un nouveau recuit à 1.950°.

Des expériences reproduites sur un mélange de composition 90 ZrO₂-10 CaO (4,8 % CaO) donnent un résultat identique à ceux obtenus avec MgO et CeO₂.

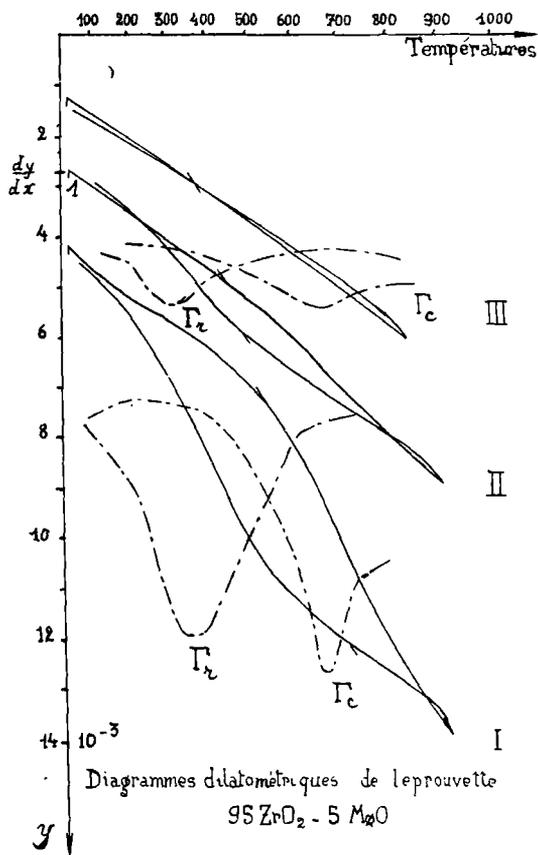


FIGURE XIV

Courbe I : Recuit à 1.700°

Courbe II : Recuit à 1.800°

Courbe III : Recuit à 1.900°

Dans l'intervalle de températures 20°-1.000°, les mélanges de zircon et de MgO, CeO₂ et CaO sont stables car les diagrammes dilatométriques, après trempe à 1.800°, sont exempts d'anomalie.

Avec des additions de strontiane, de baryte, de protoxyde de fer

(10 mol. %) oxydes à structure cubique les diagrammes révèlent toujours l'existence de la transformation. C'est également le cas pour la glucine, la silice et l'alumine.

Il était intéressant, pour comparer l'allure des différents diagrammes obtenus dans les expériences précédentes, de tracer les courbes dérivées correspondant au chauffage et au refroidissement. Pour la zircone pure, la courbe relative au chauffage admet comme asymptote à 1.075° , la parallèle à l'axe y passant par ce point. La courbe de refroidissement admet un point d'inflexion à 830° .

Comme le champ d'investigation du dilatomètre Chévenard est limité à 1.100° , nous n'avons pu déterminer au delà de cette température, l'allure du diagramme. Il est probable, à en juger par l'allure de la courbe dérivée, que, si nous avons pu poursuivre le chauffage, le diagramme aurait admis un point d'inflexion vers 1.100° . C'est effectivement ce qu'ont montré les expériences effectuées avec le dispositif d'écrasement du four à vide (voir plus loin p. 58).

Dans le cas des éprouvettes de composition $ZrO^2 + MgO$ (2 %) et $ZrO^2 + CeO^2$ (13,5 %), les ordonnées des courbes dérivées, correspondant aux points d'inflexion des diagrammes, sont moins élevées que dans le cas de la zircone pure, nous avons réuni ces résultats en un tableau :

TABLEAU 4

POINTS D'INFLEXION DES DIAGRAMMES					
	ZrO ²	ZrO ² — MgO (2 %)		ZrO ² — CeO ² (13,5 %)	
		I recuit	II recuit	I recuit	II recuit
Chauffage	1100°	680°	650°	765°	725°
Refroidissement...	850°	365°	325°	450°	400°

Il ressort de l'examen des tableaux précédents que le traitement thermique des différents mélanges abaisse le point de transformation. L'hystérésis thermique augmente avec le nombre de recuits et l'amplitude des maxima des courbes dérivées diminue. L'ensemble de ces faits caractérise le début d'une mise en solution solide des oxydes ajoutés à la zircone.

Les coefficients de dilatation des solutions solides de ZrO^2 sont du

même ordre de grandeur que ceux de la Zirconite quadratique, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU 5

Coefficients de dilatation de la Zirconite et de ses solutions solides.

	ZrO ² (métastable)	90 ZrO ² — 10 MgO	90 ZrO ² — 10 CaO	90 ZrO ² — 10 CeO ²
100°—	8,5 - 10 ⁻⁶	— 7,7 - 10 ⁻⁶	— 8,8 - 10 ⁻⁶	— 8,9 - 10 ⁻⁶
200°—	9,5	— 8,9	— 9,5	— 9,4
300°—	9,9	— 9,5	— 10,1	— 9,9
400°—	10,2	— 10,1	— 10,7	— 10,4
500°—	10,8	— 11,1	— 11,2	— 11,0
600°—	11,2	— 12,1	— 11,5	— 11,5
700°—		— 12,4	— 12,2	— 12,1
800°—		— 13,0	— 12,8	— 12,5

Zirconite +				
	2 % (MgO)	5 % (MgO)	10 % (MgO)	15 % (MgO)
200°—	— 9,0	— 8,5	— 8,9	— 9,4 - 10 ⁻⁶
400°—	— 10,2	— 10,2	— 10,5	— 10,5
600°—	— 11,6	— 12,3	— 12,3	— 11,5
800°—	— 13,0	— 13,1	— 13,3	— 12,8

L'examen du tableau montre que les valeurs des coefficients de dilatation sont du même ordre de grandeur et à peu près indépendantes de la concentration. Les mélanges contenant SrO, BaO, FeO, GlO, SiO² et Al²O³ ont à peu près les mêmes coefficients que la zirconite monoclinique (41).

Remarquons, en passant, que les additions de MgO, CaO et CeO² donnent à la zirconite une très grande dureté (5,5). Pour pulvériser les éprouvettes, il faut avoir recours au mortier d'Abiche, alors que la zirconite se broie facilement au mortier d'agate.

Nous avons complété ces expériences par une étude aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer. La zirconite pure donne le diagramme caractéristique du système monoclinique. Les solutions solides possèdent la structure du cube à faces centrées : la mise en solution solide s'accompagne d'une diminution de la maille ZrO² (5,8 Å) 90 ZrO²-10 CaO (4,94 Å), ZrO² + 2 % MgO (5 Å), ZrO² + 10 % MgO (4,94 Å, et 90 ZrO²-10 CeO² (5,08 Å).

L'ensemble de ces faits démontre la mise en solution solide de la magnésite, la cérine et la chaux dans la zirconite.

Conclusions

De cette étude, nous pouvons dégager les faits suivants :

I. — La zirconite subit à 1.075° une transformation allotropique accompagnée d'une forte contraction due au passage du système monoclinique au système quadratique. Par refroidissement lent, la variété stable à chaud (quadratique) peut exister jusqu'à 850°. Par trempe brutale, on peut obtenir, à la température ordinaire, la zirconite quadratique métastable.

II. — A la température de 1.800°, la magnésite, la cérinite et la chaux (oxydes à structure cubique), ajoutées à la zirconite, provoquent la déformation des cristaux quadratiques en cristaux cubiques : il y a mise en solution solide. Les oxydes alcalino-terreux voisins de la chaux, la strontiane et la baryte qui possèdent également la structure cubique sont sans action sur la structure de la zirconite.

Ces résultats sont assez difficilement interprétables au moyen de la loi de Kopp. D'après ce savant, « deux corps appartenant au même système cristallin ou à des systèmes cristallins très voisins ont d'autant plus tendance à syncristalliser que le rapport de leur volumes moléculaires tend vers l'unité. Or, les rapports des volumes moléculaires d'oxydes tels que la thorine, la strontiane et la baryte (ne formant pas de solutions solides) au volume moléculaire de la zirconite sont plus près de l'unité que celui de la magnésite et la zirconite.

TABLEAU 6

Volumes moléculaires	Rapports
MgO — 18,6	— 0,56
(FeO) — 19,6	— 0,59
ZrO ₂ — 32,8	— 1
CeO ₂ — 39,3	— 1,17
CaO — 27,6	— 0,84
SrO — 34,1	— 1,03
BaO — 42,4	— 1,20
ThO ₂ — 43,2	— 1,31

Selon nous, le rapport des volumes moléculaires ne constitue pas un indice permettant de prévoir la formation de solutions solides. Pour obtenir une meilleure explication de nos résultats, nous nous sommes basé sur des considérations de structure.

Pour que deux corps puissent former des solutions solides, non seulement ils doivent appartenir au même système cristallin, ce qui est une condition nécessaire, mais aussi doivent se composer d'éléments identiques ou très voisins (maille cristalline) : la distance des atomes, par exemple, dans le réseau cristallin, ainsi que la grosseur des atomes doivent être du même ordre de grandeur. On pourrait alors exprimer la loi de Kopp de

la façon suivante : « Deux corps appartenant au même système cristallin ont d'autant plus tendance à syncristalliser que le rapport des distances de l'anion au cation, dans leurs cristaux, tend vers l'unité. » Les résultats réunis dans le tableau suivant sont en bon accord avec le dernier énoncé de la loi :

TABLEAU 7

	Distances des atomes		
	en Å)		
		Rapports	
MgO	—	2,1	0,94
(FeO)	—	(2,14)	(0,96)
ZrO ₂	—	2,20	1
CeO ₂	—	2,33	1,05
CaO	—	2,4	1,08
ThO ₂	—	2,42	1,09
SrO	—	2,57	1,16
BaO	—	2,76	1,24

D'après le tableau, les rapports de la distance des ions sont compris entre les limites

0,94 et 1,08

III. — Les solutions solides de la zirconne sont stables dans l'intervalle 20°-1.000° et ont la même dilatabilité que la zirconne quadratique.

IV. — La zirconne additionnée de magnésic, de cérine ou de chaux, possède une très grande dureté, on arrive très difficilement à la pulvériser, alors que la zirconne se broie facilement. Du point de vue de l'utilisation des réfractaires, cette remarque est intéressante; il peut être avantageux de préparer des objets réfractaires avec de la zirconne, additionnée de magnésie. Celle-ci, en plus de la dureté, donne à la zirconne une dilatation très régulière, propriété qui est particulièrement importante pour des objets destinés à subir des variations brusques de température.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

27. WEISS et LEHMANN : *Zeit, anorg. Chemie*, t. 65, 1909, p. 19.
 28. RUFF, EBERT, STEPHAN : *Zeit, anorg. Chemie*, t. 180, 1929, p. 215.
 29. RUFF, EBERT, WORTINECK : *Zeit, anorg. Chemie*, t. 180, 1929, p. 253.
 30. RUFF, SEIFERHELD, SUDA : *Zeit, anorg. Chemie*, t. 82, 1913, p. 373.
 31. RUFF, LAUSCHKE . *Zeit, anorg. Chemie*, t. 87, 1914, p. 198.
 32. WARTENBERG, LINDE, JUNG : *Zeit, anorg. Chemie*, t. 176, 1918, p. 349.
 33. WARTENBERG, GURR : *Zeit, anorg. Chemie*, t. 382, 1931, p. 374.
 34. TIEDE et BIRNBRAÜER : *Zeit, anorg. Chemie*, t. 87, 1914, p. 129.
 35. VAN ARCKEL : *Physika*, t. 4, 1924, p. 286.
 36. BOHN : *Zeit. anorg. Chemie*, t. 149, 1925, p. 217.
 37. DAVEY : *Phys. Rev.*, t. 23, 1924, p. 763.
 38. V.-M. GOLDSCHMIDT : *Geoch Ver. Ges.*, XI, VIII, Oslo, 1926 et 1927.
 39. RUFF et EBERT : *Zeit. anorg. Chemie*, t. 180, 1929, p. 19.
 40. WARTENBERG et WERTH : *Zeit. anorg. Chemie*, t. 190, 1930, p. 178.
 41. GAMBEY et CHAUDRON : *Congrès de Chimie industrielle*, Paris, 1934.
-

CHAPITRE IV

ESSAIS SOUS CHARGE A TEMPÉRATURE CONSTANTE

1. — OXYDES PURS ET MÉLANGES D'OXYDES

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la résistance de différents oxydes réfractaires soumis à une charge déterminée (2 kgs/cm²) et maintenus à une température constante pendant plusieurs heures, 3 heures généralement. Pendant ces essais de longue durée, il est facile d'obtenir une température constante car, dans le vide, le corps chauffant en graphite ne s'altère pas et sa résistance reste à peu près invariable.

Avant toute expérience, il était nécessaire de vérifier que les pièces de graphite artificiel aggloméré que nous utilisons pour fabriquer le piston de graphite transmettant la pression de charge à l'éprouvette, n'éprouvent, au cours d'un long séjour aux différentes températures, aucune diminution de leurs dimensions. Pendant les essais pratiqués jusqu'à 2.200°, nous n'avons pas noté de trace d'affaissement sur les éprouvettes de graphite essayées (hauteur de 2,5 cm. et 2,5 cm. de diamètre).

Au cours de ces expériences, nous nous sommes proposé d'examiner les corps suivants :

la magnésie fondue,

l'alumine fondue,

l'oxyde de chrome,

auquel nous avons fait subir une calcination de plusieurs heures à 1.800°.

la glucine fondue,

la zircone fondue.

A côté des oxydes purs, nous avons également étudié les composés (fondus à l'arc électrique) ZrO_2 -MgO, 3 GIO-2 ZrO_2 , Al_2O_3 -MgO, Cr_2O_3 -MgO et GIO-MgO ⁽⁴²⁾.

Nous ne nous sommes pas préoccupé de la chaux ni de la thorine, qui sont fortement carburées par l'atmosphère de notre four. C'est ce qui résulte, en effet, des expériences suivantes.

Des éprouvettes de chaux et de thorine placées entre deux rondelles de graphite (de façon à réaliser les mêmes conditions que dans un essai sous charge), subirent, dans le four à vide décrit plus haut, un recuit de deux heures à 1.800°. La carburation a progressé jusqu'au cœur des

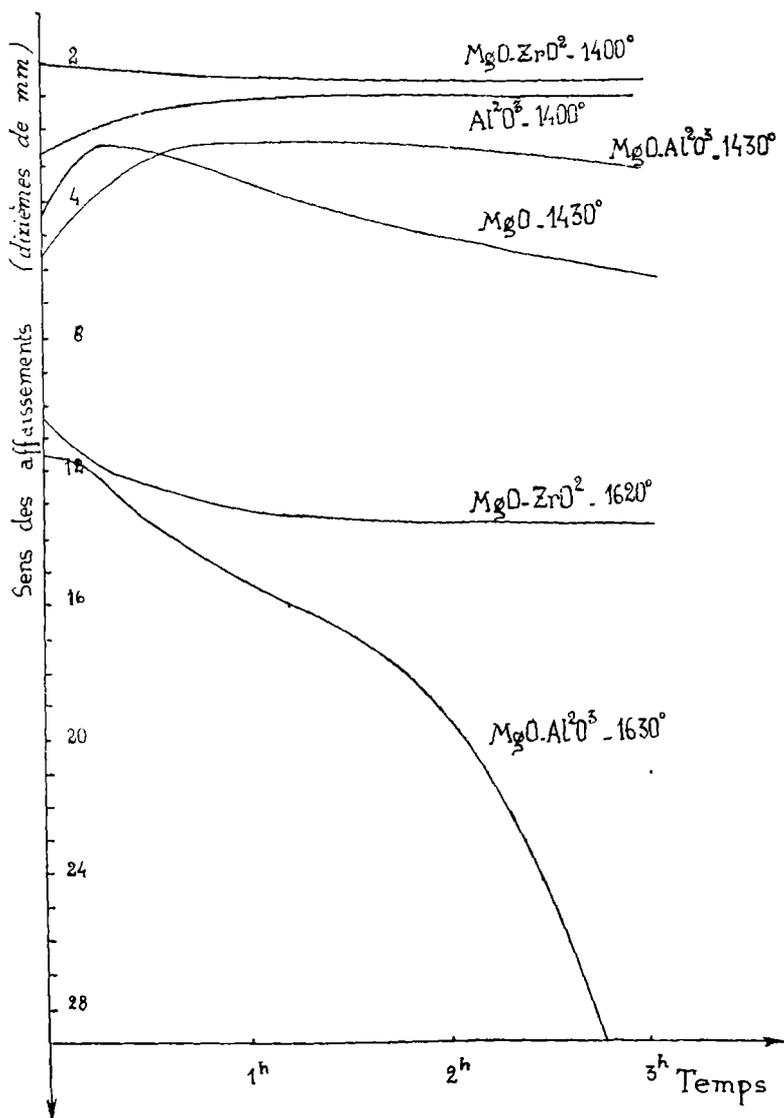


FIGURE XV

Essais sous charge à température constante.

épreuves. Dans l'eau, celles-ci provoquent un dégagement de carbure et se désagrègent peu à peu. La cérine, également, subit une carburation notable. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous n'avons pas fondu ces corps à l'arc électrique.

Nous avons divisé nos expériences en deux séries d'essais. Les premiers furent effectués à des températures relativement basses, aux environs de 1.400° . La seconde série de mesures a été faite vers 1.700° . Les résultats ont été traduits par des courbes tracées en portant les temps de dix en dix minutes en abscisses et en ordonnées les affaissements exprimés en centièmes de millimètre pour des éprouvettes de 2,5 cm. de hauteur.

Les premières expériences montrent que, parmi toutes les substances étudiées, c'est la magnésie qui révèle la moindre résistance. La glucine subit également un affaissement alors que l'alumine et la zirconne sont absolument rigides à cette température. C'est ce qui ressort d'ailleurs nettement du diagramme représenté par la figure 15. Les combinaisons, telles que MgO-ZrO_2 , $3 \text{ GlO}-2 \text{ ZrO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ et le mélange MgO-GlO , résistent bien à la pression exercée par la surcharge.

Nous avons rassemblé dans un tableau les résultats obtenus après des épreuves de trois heures ; la contraction de l'éprouvette à la fin d'un essai est évaluée en pour cent de la hauteur de l'échantillon :

TABLEAU 8

Essais sous charge à température constante.

Substances	Températures	Contractions
MgO	1415°	1,6 %
GlO	1450°	0,9
Cr ₂ O ₃	1420°	0,2
Al ₂ O ₃	1410°	
ZrO ₂	1430°	
MgO — Al ₂ O ₃	1420°	0,52
MgO — Cr ₂ O ₃	1415°	0,4
MgO — ZrO ₂	1445°	0,28
MgO — GlO	1470°	1,2
3 GlO — 2 ZrO ₂	1415°	

La seconde série d'expériences confirme les résultats précédents et révèle une accentuation des résultats déjà observés.

L'examen de l'ensemble montre nettement l'infériorité de la magnésie vis-à-vis des autres oxydes. Le composé MgO-GlO est également très peu résistant ; au bout d'un quart d'heure à 1.750° , il a déjà subi une contraction de 4 % ; en faisant croître la température lentement, on obtient un écrasement de l'éprouvette vers 1.890° (21,5 % de contraction). (Voir plus loin essais à températures croissantes).

Nous avons eu l'idée d'examiner la façon dont la magnésie fondue se comporterait à l'épreuve sous charge, pour comparer ensuite avec les nombres obtenus avec nos éprouvettes de magnésie agglomérées.

Dans un bloc de magnésie, fondue à l'arc électrique et cristallisée au refroidissement, on a taillé à la meule de carborundum un parallélé-

pipède de 2,5 cm. de hauteur, de base carrée, présentant la même surface que nos éprouvettes d'essais (4,5 cm²) que l'on a essayé ensuite à l'appareil d'écrasement.

L'essai sous charge indique que la résistance mécanique de la magnésie agglomérée provenant de la magnésie fondue pulvérisée finement est du même ordre de grandeur que celle de la magnésie fondue compacte (voir fig. 16 et tableau).

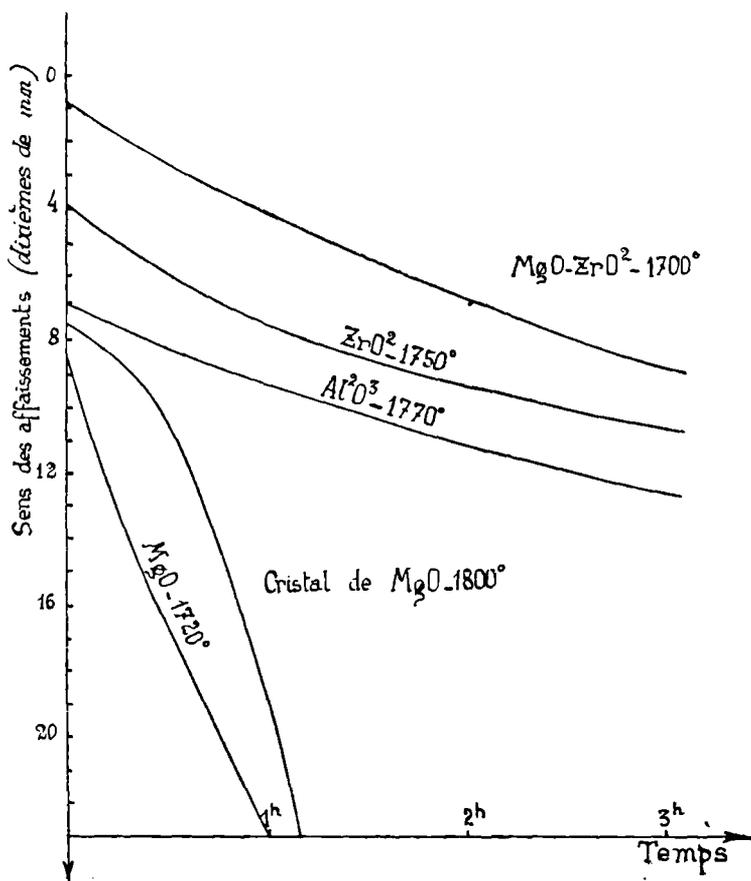


FIGURE XVI

Essais sous charge à température constante.

Un second tableau résume l'ensemble des résultats de la deuxième série d'épreuves de résistances (1).

(1) Nous avons constaté après ces essais que l'oxyde de chrome s'est légèrement carburé : l'éprouvette est recouverte superficiellement d'une couche cristalline gris argenté de carbure de chrome tandis que l'éprouvette $Cr_2O_3 MgO$ n'offre pas de traces de carburation grâce à la présence de magnésie. Celle-ci étant volatile, émet dans le vide des vapeurs qui enveloppent l'éprouvette et la préservent de l'atmosphère carburante du four.

TABLEAU 9
Essais sous charge à température constante.

Corps essayés	Durée des expériences	Températures	Contractions
MgO agglomérée.	1 h.	1720°	4,8 %
MgO cristallisée	1 h.	1800°	4,6
GiO	3 h.	1620°	4,3
Cr ² O ₃	3 h.	1680°	5,76
Al ² O ₃	3 h.	1770°	2,12
ZrO ²	3 h.	1750°	2,28
MgO — Al ² O ₃	2 h. 1/2	1630°	5,44
MgO — Cr ² O ₃	2 h. 1/2	1630°	3,25
MgO — ZrO ²	2 h. 1/2 et 3 h.	1620° et 1700°	1,44 et 2,58
MgO — GiO	1/4 h.	1750°	4
3 GiO — 2 ZrO ²	3 h. et 1/2 h.	1650° et 1880°	3,48 et 3,44

Bien qu'ayant des points de fusion élevés, les corps réfractaires que nous avons soumis à des épreuves de résistance subissent déjà un affaissement à des températures relativement basses.

On ne peut songer à comparer les différents degrés de résistance des substances étudiées par l'échelle de leurs points de fusion respectifs. L'examen des deux tableaux nous indique, en effet, qu'un réfractaire comme la magnésie (P. F. 2.800°) possède une faible résistance comparée à celle de réfractaires comme la zircone (P. F. 2.687°) ou le composé MgO-ZrO² (P. F. 2.135°) dont les points de fusion sont inférieurs. La contraction observée ne peut être attribuée à un phénomène de retrait puisque les substances ont été fondues à l'arc électrique.

Les oxydes réfractaires utilisés, et la magnésie en particulier, subissent, sous l'action de la charge, une véritable déformation plastique qui est le résultat d'un phénomène comparable à la viscosité. Les cristaux subiraient un glissement les uns sur les autres, d'autant plus intense que la température est plus élevée et dont l'ordre de grandeur dépend également de la nature de l'oxyde. Cette interprétation du phénomène est bien justifiée pour les essais que nous avons faits sur la magnésie fondue agglomérée après pulvérisation et la magnésie fondue compacte.

Ce phénomène de déformation que subissent les réfractaires, présente de grandes analogies avec celui qu'étudièrent MM. Dupuy et Chévenard (43 et 44) sur des aciers spéciaux, sous forme d'éprouvettes ou de fils, par des essais de traction à différentes températures.

Du point de vue industriel ainsi que du point de vue scientifique (choix d'un réfractaire convenable permettant l'étude de la chimie des températures élevées), la magnésie constitue un réfractaire très médiocre.

II. — INFLUENCE DE FAIBLES ADDITIONS SUR LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE DES OXYDES.

Nous avons recherché par la suite si d'autres oxydes ne pourraient pas atténuer la plasticité de la magnésie, et, en général, nous avons déterminé l'influence d'additions sur ce phénomène.

Pour mélanger les différents corps, nous avons renoncé au broyage humide par billes de verre qui a l'inconvénient d'introduire de la silice dans la matière étudiée. La silice doit être soigneusement évitée même à l'état de traces car elle modifie profondément les qualités de solidité des oxydes et de la magnésie particulièrement ; ce phénomène est très net dans les essais sous charge à température croissante.

Nous réalisons le mélange en remuant avec une spatule la poudre sur une feuille de papier glacé. La substance est ensuite tamisée plusieurs fois au tamis n° 200, puis broyée dans un mortier d'agate, par petites portions. Dans le cas d'additions telles que l'anhydride phosphorique solide ou d'alcalis caustiques, le mélange se fait par simple pulvérisation dans un mortier d'agate. Après addition d'eau en quantité calculée, l'éprouvette est moulée sous presse sans addition de dextrine. La dessiccation se fait dans un exsiccateur à anhydride phosphorique pendant deux jours ; elle est ensuite terminée à l'étuve.

Non seulement nous avons incorporé à la magnésie des oxydes étrangers, mais aussi des composés tels que le ferrite de chaux, dont l'influence est intéressante à connaître dans le cas de briques industrielles (impuretés).

Ce corps s'obtient par précipitation simultanée à la soude d'un mélange de solution de chlorures de fer et de calcium. Le précipité soigneusement essoré et lavé est calciné pendant quatre heures dans un four Mécker soufflé porté à 1.500°.

Les résultats obtenus après des épreuves sous charge de trois heures, sont réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU 10
Essais sous charge à température constante.

Substances	Additions	Températures	Contractions
MgO	Pure	1415°-1720°	1,6 — 4,8 %
MgO	1 % mol. ZrO ₂	1415°	1,33 %
MgO	1 % mol. GLO	1420°	2,53
MgO	1 % mol. AL ₂ O ₃	1405°	2,24
MgO	1 % mol. SiO ₂	1430°	1,4
MgO	1 % mol. CaO	1425°	2
MgO	3 % mol. ZrO ₂	1490°-1700°	0,98 — 3,09
MgO	3 % mol. SiO ₂	1473°	1,4
MgO	3 % mol. AL ₂ O ₃	1468°	1,61
MgO	2 % P ₂ O ₅	1490°	0,46
MgO	5 % P ₂ O ₅	1455°-1720°	0 — 1,89
MgO	10 % P ₂ O ₅	1470°-1730°	0 — 2,34
MgO	1 % Li ₂ O	1445°-1650°	0 — 2,1
MgO	1 % K ₂ O	1490°	0,63
MgO	1 % Na ₂ O	1425°	0,84
MgO	5 % Fe ₂ O ₃ -CaO	1485°	0,91
MgO — Al ₂ O ₃	Pure	1420°	0,52
MgO — Al ₂ O ₃	5 % P ₂ O ₅	1 heure 1435°-1700°	0 — 6,56
MgO — Al ₂ O ₃	10 % P ₂ O ₅	1 heure 1450°-1680°	0 — 6,44
Al ₂ O ₃	Pure	1410°	0
Al ₂ O ₃	1 % Li ₂ O	3 heures 1420°	0,28
Al ₂ O ₃	1 % K ₂ O	3 heures 1450°	0,12
Al ₂ O ₃	1 % Na ₂ O	3 heures 1445°	0,56

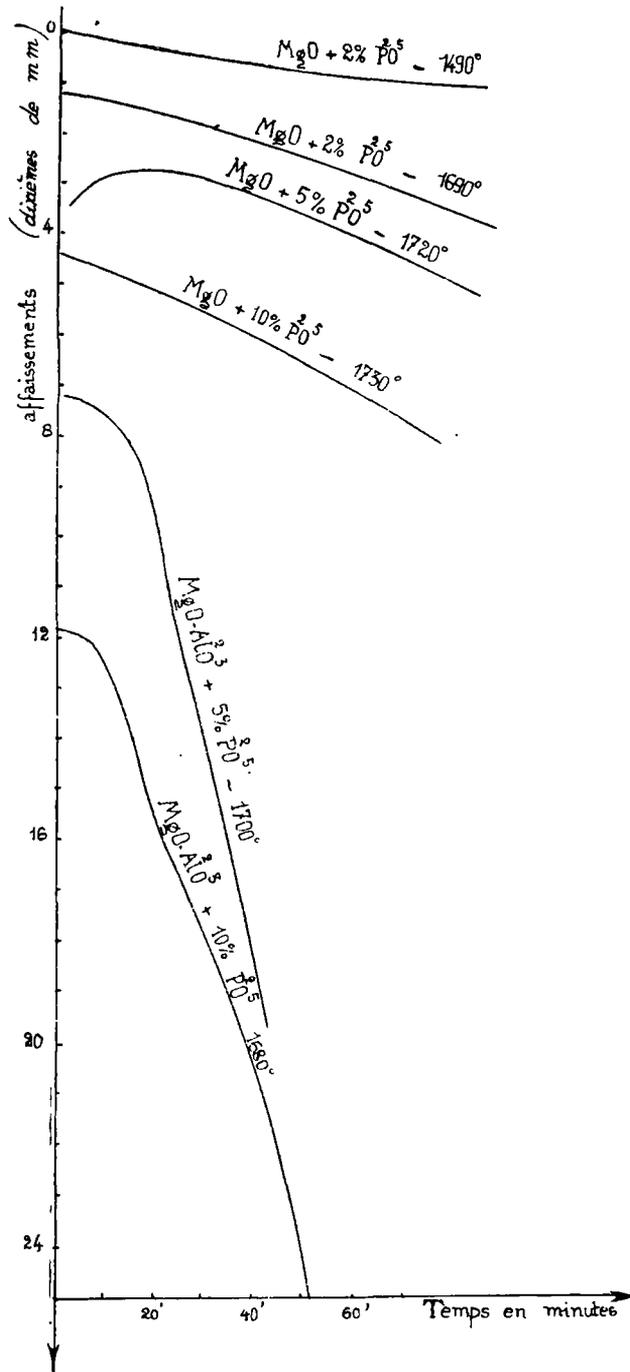


FIGURE XVII

Essais sous charge à température constante.

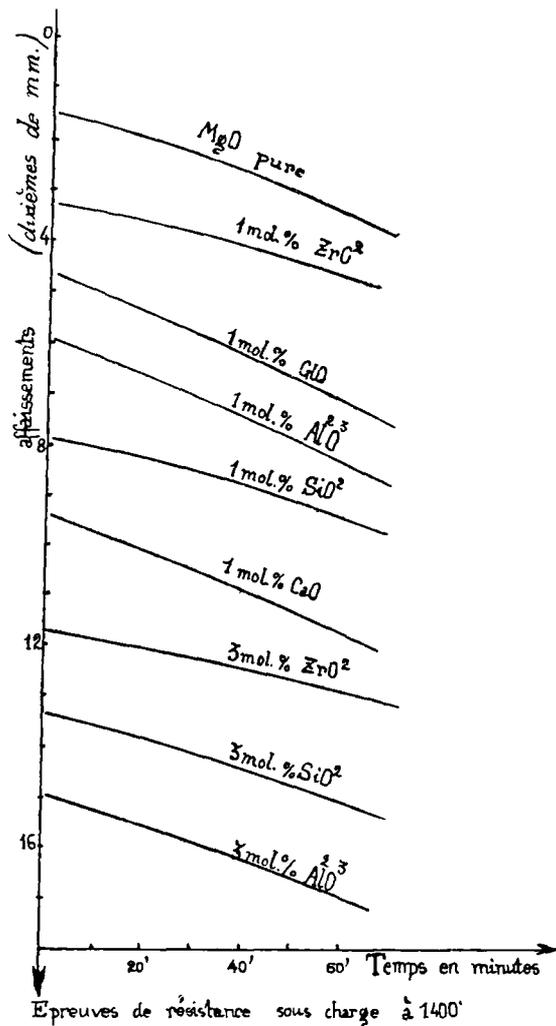


FIGURE XVIII

L'ensemble des nombres, résultats des différents essais, n'indique pas une amélioration sensible des qualités mécaniques de la magnésie par addition d'oxydes métalliques ; certains même, comme l'alumine, la glucine et la chaux, semblent la diminuer. Au contraire, l'influence de l'anhydride phosphorique ou des alcalis caustiques Li_2O , K_2O et Na_2O , paraît être très favorable ; la solidité de l'éprouvette de magnésie est augmentée.

La plasticité de la magnésie est également diminuée par la présence du ferrite de chaux.

L'action de l'anhydride phosphorique sur la spinelle $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ est moins nette que pour la magnésie. Il améliore également la tenue de

l'éprouvette aux environs de 1.400°. Cependant, aux températures plus élevées, vers 1.700°, la solidité est très faible; il semble qu'on soit en présence d'un composé ternaire à point de fusion assez bas.

En résumé, les expériences décrites dans ce chapitre nous permettent de déduire les conclusions suivantes :

1° Les oxydes à points de fusion élevés subissent, aux hautes températures, une déformation plastique.

2° Il n'est pas possible d'établir une relation précise entre la résistance mécanique et la fusibilité des oxydes.

3° Il est possible de diminuer la plasticité d'un oxyde réfractaire par des additions convenables.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

42. GAMBÉY, ROUSSEAU et CHAUDRON : *XI^e Congrès de Chimie industrielle*, Paris 1931. — *Numéro spécial de Chimie et Industrie*, pp. 397-400.
43. DUPUY : *Revue Mét.*, t. 18, 1921, pp. 331 et 752.
44. CRÉVENARD : *Comptes Rendus*, t. 169, 1919-11, p. 712.
-

CHAPITRE V

ESSAIS SOUS CHARGE A TEMPÉRATURE CROISSANTE

I. — OXYDES PURS ET MÉLANGES D'OXYDES.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les substances expérimentées au cours du chapitre précédent. Nous avons également étudié quelques mélanges de Magnésie-Alumine et Alumine-Silice.

Pendant ces expériences la température croît régulièrement jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Pour atteindre la température de 2.000°, le temps de chauffe nécessaire est de deux heures.

Au cours de ces essais, nous notions la température de début d'affaissement (dont la détermination est très précise, grâce au comparateur) et la température de rupture de l'éprouvette.

Les premières expériences ont été effectuées sur des oxydes purs fondus ou sur des combinaisons. Les épreuves à la rupture sous charge de 2 kgs/cm² donnèrent les résultats suivants :

TABLEAU II

Epreuves sous charge à température croissante.

Substances	Charge	Températures début affaissement	Températures de rupture nette
MgO	2 Kgs/cm ²	1590°	
Al ₂ O ₃	»	1860°	1915°
GlO	»	1735°	2205°
ZrO ₂	»	2000°	
MgO — Al ₂ O ₃	»	1656°	2050°
MgO — Cr ₂ O ₃	»	1718°	
MgO — ZrO ₂	»	1900°	2075°
MgO — GlO	2 »	1745°	1890°
3 GlO — 2 ZrO ₂	» »	1772°	2165°

Ces résultats confirment ceux du chapitre précédent en ce sens que la zirconne, l'alumine et le composé MgO-ZrO² ont une rigidité relativement grande comparée à celle des autres substances.

Nous avons calculé, pour différentes températures, l'affaissement de l'éprouvette que nous avons exprimée en pour cent de la hauteur de l'éprouvette.

TABLEAU 12
Epreuves sous charge à température croissante.

	1700°	1800°	1900°	2000°
MgO	0,5 %	1,1 %	2,9 %	3,3 %
Al ² O ³			rupture	
GIO		0,2	1	2
ZrO ²				0,3
MgO — Al ² O ³	0,006	1,2	4	rupture
MgO — Cr ² O ³		2,1	4,7	8,8
MgO — ZrO ²			début de	rupture
			rupture	nette
MgO — GIO		0,5	rupture	
3 GIO — A ZrO ²		0,2	1	2,8

Au cours de ces différentes épreuves, nous n'avons pas pu observer de rupture pour la magnésie, le chromite de magnésic Cr²O³-MgO, ni pour la zirconne (quoique la température soit montée jusqu'à 2.000°). Après les essais d'écrasement, nous avons constaté un commencement de carburation pour les éprouvettes de glucine, de zirconne et du composé 3 GIO-2 ZrO².

La lecture du tableau précédent montre qu'il n'y a que la zirconne qui présente les qualités convenables pour un réfractaire. Plusieurs auteurs, au cours de leurs travaux dans le domaine des hautes températures, ont cependant accordé la préférence à la magnésie, malgré certains désavantages que présente l'emploi de ce corps, car elle possède, par rapport aux autres oxydes, une très faible affinité chimique.

II. — INFLUENCE DE FAIBLES ADDITIONS SUR LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE DES OXYDES.

Pour pouvoir comparer avec les essais décrits dans le chapitre précédent, nous avons pratiqué des épreuves de rupture sur des éprouvettes de magnésie contenant différentes additions. Ce sont :

TABLEAU 13

1 % mol. ZrO ²	3 % mol. ZrO ²	2 % P ² O ⁵	5 % Fe ² O ³ — CaO
1 % mol. SiO ²	3 % mol. SiO ²	5 % P ² O ⁵	1 % Li ² O
1 % mol. Al ² O ³	3 % mol. Al ² O ³	10 % P ² O ⁵	1 % K ² O
1 % mol. GIO			1 % Na ² O
1 % mol. CaO			

Nous donnons dans un premier tableau les températures de début d'affaissement notées pour chaque essai sous charge :

TABLEAU 14

Epreuves sous charge à température croissante.

Additions	Températures début d'affaissement	Températures de rupture
MgO pure	1590°	
1 mol. % ZrO ₂	1595°	
1 mol. % SiO ₂	1575°	
1 mol. % Al ₂ O ₃	1590°	
1 mol. % GlO	1590°	
1 mol. % CaO	1590°	
3 mol. % ZrO ₂	1585°	
3 mol. % SiO ₂	1590°	1750°
3 mol. % Al ₂ O ₃	1580°	
2 % P ₂ O ₅	1695°	
5 % P ₂ O ₅	1690°	
10 % P ₂ O ₅	1675°	
5 % Fe ₂ O ₃ —CaO	1610°	
1 % Li ₂ O	1655°	
1 % K ₂ O	1630°	
1 % Na ₂ O	1615°	
MgO — Al ₂ O ₃ pure	1656°	2050°
» + 5 % P ₂ O ₅	1645°	1975°
» + 10 % P ₂ O ₅	1650°	1960°

Un second tableau donne la valeur de la contraction et permet de suivre, pour chaque température, la résistance de l'éprouvette essayée : (vitesse de chauffe de 20° à 2.000°, deux heures).

TABLEAU 15

Epreuves sous charge à température croissante.

	1700°	1800°	1900°	2000°
MgO pure	0,5 %	1,1 %	2,9 %	3,3 %
1 mol. % ZrO ₂	0,4	1,1	2	3
1 mol. % SiO ₂	0,5	1,2	2,1	3
1 mol. % Al ₂ O ₃	0,5	1,4	2,4	3,5
1 mol. % GlO	0,5	1,4	2,6	3,8
1 mol. % CaO	0,5	1,4	2,4	3,4
3 mol. % ZrO ₂	0,4	1,2	2	3,1
3 mol. % SiO ₂	0,5	rupture		
3 mol. % Al ₂ O ₃	0,8	1,7	2,9	4
2 % P ₂ O ₅		0,5	1,4	2,4
5 % P ₂ O ₅		0,5	1,2	2
10 % P ₂ O ₅		0,7	1,9	2,9
5 % Fe ₂ O ₃ —CaO	0,3	0,9	1,8	2,6
1 % Li ₂ O	0,1	0,6	1,4	2,3
1 % K ₂ O	0,3	1,0	1,9	2,6
1 % Na ₂ O	0,4	1,0	2,1	2,8
MgO — Al ₂ O ₃ pure	0,006	1,2	4	rupture
» + 5 % P ₂ O ₅	0,2	3,1	rupture	
» + 10 % P ₂ O ₅	0,15	4	rupture	

Après expériences, nous n'avons constaté aucune rupture d'éprouvettes, exception faite pour MgO + 3/100 mol. SiO₂. La fragilité de la magnésie additionnée de silice s'explique facilement. Dans le vide, la température de sublimation de la silice est voisine de son point de fusion (qui est

fixé à 1.713°). Au voisinage de ces températures, la volatilisation de la silice crée des vides dans l'éprouvette et diminue sa cohésion.

Il ressort nettement de l'examen du tableau que les faibles additions

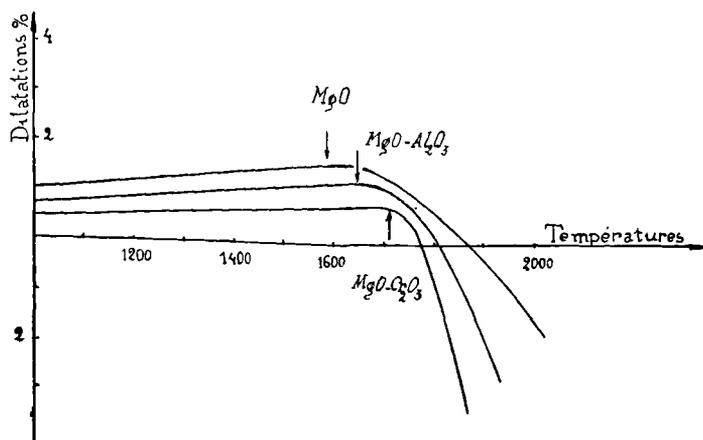


FIGURE XIX

Epreuves de résistance à température croissante.

d'anhydride phosphorique et d'alcalis caustiques à la magnésie augmentent nettement sa solidité. Au contraire, dès la teneur de 10 %, l'anhydride

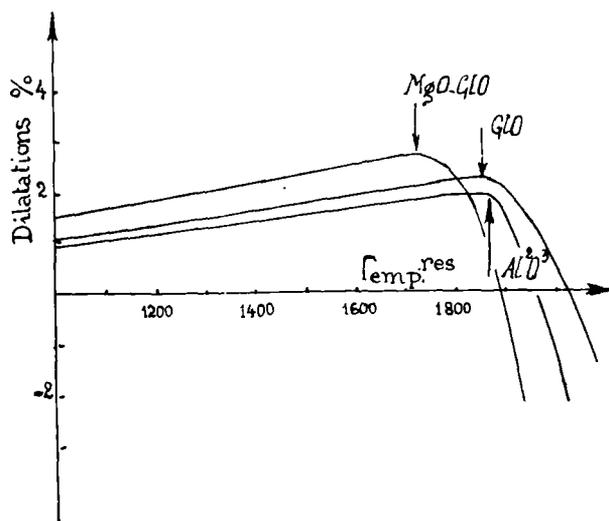


FIGURE XX

Epreuves de résistance à température croissante.

phosphorique diminue la résistance de la magnésie. Il est possible que, à cette teneur, l'anhydride phosphorique joue plutôt le rôle de fondant abaissant le point de fusion de la magnésie.

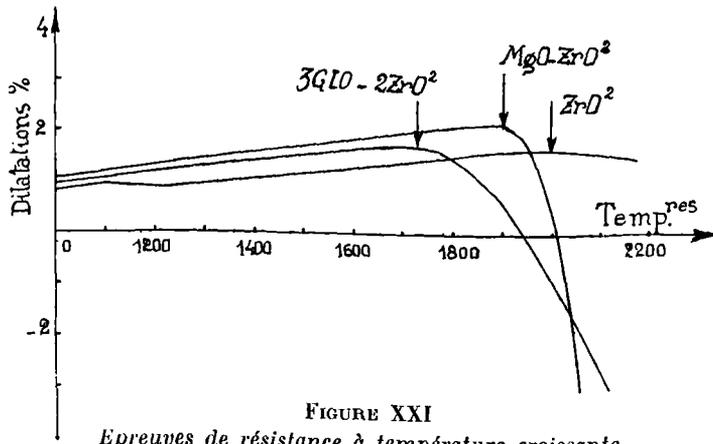


FIGURE XXI

Epreuves de résistance à température croissante.

Nous avons également essayé la résistance de quelques mélanges dans les systèmes silice-alumine et magnésie-alumine.

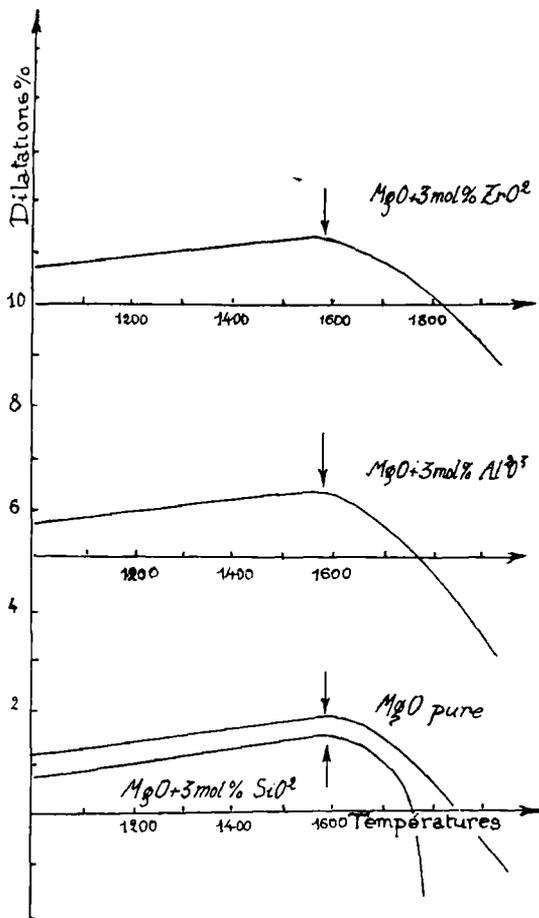


FIGURE XXII

Epreuves de résistance à température croissante.

Les différents résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

TABLEAU 16

Composition				Début d'affaissement	Rupture
Al ₂ O ₃	20 %	SiO ₂	80	1600°	1673°
Al ₂ O ₃	40	SiO ₂	60	1623°	1720°
Al ₂ O ₃	62,9	SiO ₂	37,1	1640°	1785°
Al ₂ O ₃	49,2	MgO	50,8	1605°	2025°
Al ₂ O ₃	59,6	MgO	40,2	1625°	2002°

Il ressort de ce tableau que l'augmentation de la teneur en alumine augmente la solidité du réfractaire.

A ces essais de températures croissantes, peuvent se rattacher quelques expériences réalisées avec notre appareil à écrasement transformé en dilatomètre ; la surcharge est supprimée et remplacée par une plaque métallique mince qui est constamment en contact avec la tige du comparateur.

ANNEXE CHAPITRE V

ANALYSE THERMIQUE DILATOMÉTRIQUE A HAUTE TEMPÉRATURE

Nous avons d'abord étudié avec cet appareil une éprouvette de zircone de 2 cm. de hauteur, recuite deux heures à 1.400°.

Les courbes de chauffage et de refroidissement indiquent nettement la modification allotropique de l'oxyde étudié (1) (fig. 22). Nous retrou-

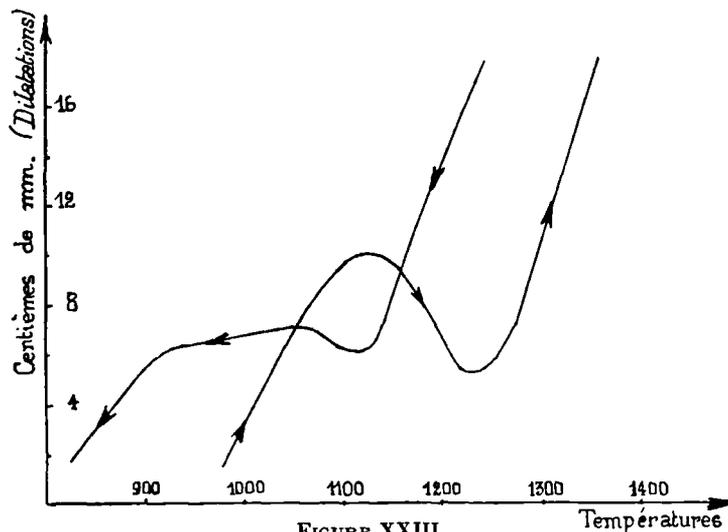


FIGURE XXIII
Courbe dilatométrique de la zircone obtenue avec le dilatomètre à hautes températures.

(1) Celle-ci est nettement visible sur le diagramme représentant l'essai de résistance de la zircone à température croissante.

vons dans cette expérience l'hystérésis thermique importante du phénomène et nous voyons ainsi, comme nous le supposions déjà au chapitre II, que la couche dilatométrique relative à la chauffe de ZrO_2 a un point d'inflexion aux environs de 1.100° (fig. 23).

La seconde expérience a été faite sur une éprouvette de $ZrO_2 + 2\% MgO$ de 2 cm. de hauteur. Avant mélange, la magnésie et la zirconie ont subi un recuit à 1.800° . Après moulage et avant toute expérience, l'éprouvette a été recuite deux heures à 1.600° .

La comparaison des diagrammes, temps-températures et temps-dilatation indique une légère contraction ; l'éprouvette, pendant cet essai, s'est

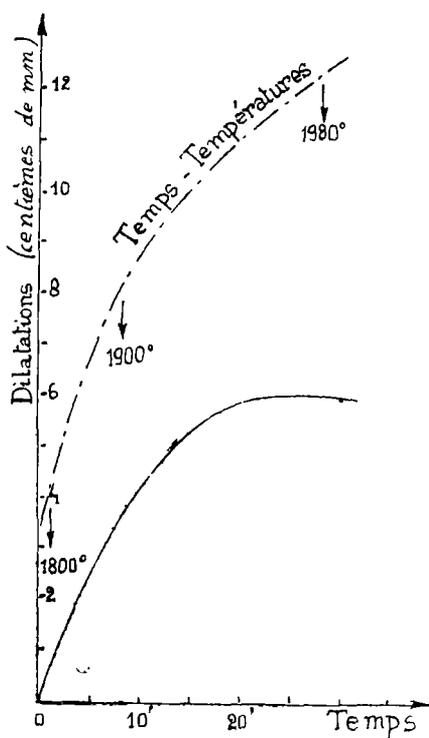


FIGURE XXIV

Courbe dilatométrique de l'éprouvette $ZrO_2 + 2\% MgO$.

partiellement carburée. Cette expérience justifie donc la diminution de longueur des éprouvettes de dilatation que nous avons remarqué dans le chapitre II, au cours de l'étude de la zirconie (fig. 24).

Dans le chapitre suivant, nous signalerons une autre application de ce nouveau dilatomètre.

D'une manière générale, les expériences à températures croissantes confirment les résultats déjà trouvés avec les essais à température fixe. Il semble, d'ailleurs, qu'au point de vue de l'étude de la résistance des

réfractaires, l'essai à température croissante doit être complété par une épreuve sous charge à température constante. Le premier définit la zone de température d'emploi du réfractaire, et le second donne des renseignements sur le régime d'affaissement à la température d'emploi.

Nous avons étudié dans ce chapitre la résistance mécanique d'oxydes ou mélanges d'oxydes jusqu'à rupture.

1°) Dans un domaine de température situé au delà de 2.000° , seules la magnésie et la zircone sont utilisables comme réfractaires ; la zircone possède sur la magnésie certains avantages physiques (coefficient de dilatation moins élevé, résistance plus grande à l'affaissement, mais la magnésie a une affinité chimique très faible.

2°) Les additions à la magnésie d'oxydes fortement calcinés ne modifient pas sensiblement ses qualités mécaniques, tandis que les alcalis caustiques et P_2O_5 les améliorent nettement.

Enfin dans le chapitre annexe nous signalons un nouvel emploi de l'appareil à écrasement fonctionnant comme dilatomètre, dans des régions de température comprises entre 1.500° et 2.000° .

APPLICATIONS A LA FABRICATION D'OBJETS EN MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES

Nous avons préparé quelques creusets réfractaires dans lesquels nous avons fait fondre différents métaux. Au cours de nos expériences, nous avons fabriqué des creusets de petite taille et des creusets de grande capacité pouvant contenir 125 à 150 gr. de métal. Le moule correspondant aux petits creusets est simplement constitué par un corps de moule en acier trempé muni d'un grain de démoulage que l'on peut fixer avec une vis. Au moulage, la pression est transmise à la pâte par un piston. L'agencement du moule servant à fabriquer les grands creusets est plus complexe. Il se compose de deux pièces principales pouvant s'adapter l'une sur l'autre. La partie inférieure constitue le corps du moule tandis que la pièce supérieure sert de guide à un mandrin métallique qui maintient lui-même le piston dans l'axe.

Au moment du démoulage du creuset, on retire le piston et le mandrin par l'action d'une vis qui s'appuie sur la partie supérieure du moule. Le creuset peut être retiré du corps du moule par la poussée du grain de démoulage. Cette poussée est lente et régulière grâce à une vis placée à la partie inférieure du moule.

Nous avons essayé des petits creusets de magnésie, de spinelle et de zircon + 2 % MgO agglomérés à la dextrine et à l'anhydride phosphorique solide. Dans ce dernier cas, les objets préparés présentent un très bel aspect rappelant celui de la porcelaine.

Les creusets de zircon posés directement sur le socle de graphite se détruisaient rapidement par carburation. Nous avons obtenu une bonne préservation contre l'atmosphère carburante du four en les posant sur des rondelles de magnésie agglomérée. Au cours de la graduation du pyromètre, nous avons utilisé de grands creusets de magnésie et de spinelle. A ce moment, nous avons eu l'occasion de faire une expérience intéressante sur un creuset de spinelle aggloméré, séché et non recuit. Nous l'avons chargé de nickel pour faire des mesures de points fixes, et nous avons fait trois chauffages et trois refroidissements. A la fin de l'expérience, les creusets ne présentaient pas une seule fissure et possédaient une grande solidité ; la masse métallique fondue a régularisé la température pendant le recuit et a favorisé l'obtention d'un creuset sain.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DE RÉFRACTAIRES INDUSTRIELS

Nous avons consacré ce chapitre à l'étude de quelques réfractaires industriels : les briques de silice et les briques réfractaires silico-alumineuses.

Les briques de silice dont nous disposions étaient d'origines différentes (Amérique, Allemagne, France et Belgique). Le réfractaire silico-alumineux étudié était une brique spéciale (dont la dénomination commerciale est « brique de Sillimanite »), utilisée dans les verreries pour construire les soles de bassin, en raison de sa grande inaltérabilité aux agents chimiques (charbon, scories acides, verre fondu, fondants alcalins, cendres).

Le matériau, mis en œuvre pour la fabrication de ces briques provient d'un minerai appelé cyanite : c'est un silicate d'aluminium correspondant à la formule $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les blocs de cyanite brute sont calcinés dans un four-tunnel à 1.500° . Après calcination, les blocs sont concassés et broyés finement. La brique est ensuite moulée sous presse, desséchée et calcinée à 1.700° dans des four-tunnels spéciaux. D'après Bowen et Greig, il se produirait au cours de la pré-calcination de la cyanite, un silicate de formule $3 \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2 \text{SiO}_2$, appelé mullite, avec précipitation de silice libre ⁽⁴⁵⁾.

Nous avons divisé cette étude en quatre parties concernant :

- 1°) l'analyse chimique,
- 2°) l'analyse dilatométrique,
- 3°) essais sous charge à température fixe,
- 4°) épreuves à la rupture.

I. — ANALYSE CHIMIQUE.

1 gr. de la brique de silice, finement pulvérisée au mortier d'agate, est attaqué, dans un creuset de platine, par un mélange en parties égales de $\text{CO}_3 \text{Na}^2$ et de $\text{CO}_3 \text{K}^2$ en fusion. Une fois l'attaque terminée, on reprend

le résidu par l'eau chaude et dans la liqueur obtenue, on détermine la silice par une double insolubilisation à l'acide chlorhydrique.

Le résidu inattaqué, recueilli sur filtre sert, après une attaque au bisulfate de soude, à la détermination de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO et MgO.

Dans le cas d'un réfractaire silico-alumineux, l'analyse se poursuit de la même façon.

Nous mentionnons ci-dessous les analyses faites sur ces différents réfractaires :

TABLEAU 17

Composition chimique des briques de Silice et de Sillimanite.

	SiO ²	Fe ² O ³	Al ² O ³	CaO	MgO	perte au feu
BRIQUES DE SILICE						
Américaine	95,72	0,26	1,95	2,05	traces	0,12
Belge	93,8	0,20	3,38	2,44	»	0,16
Française	94,05	0,30	3,22	2,30	»	0,12
Allemande	94,7	0,22	2,01	2,92	»	0,14
BRIQUE DE SILLIMANITE						
	37,15	0,65	61,95	traces	traces	0,05

II. — ANALYSE DILATOMÉTRIQUE.

a) Brique de Silice

Nous avons essayé au dilatomètre les différentes briques de silice ; sur chaque diagramme, on aperçoit nettement les anomalies de la tridymite et de la cristobalite. Le diagramme d'une brique présente, à 575°, l'anomalie du quartz. Celui-ci n'a pas été complètement transformé en tridymite ou en cristobalite, ce qui indique une cuisson défectueuse de la brique (voir essais de résistance, plus loin). Nous avons également étudié un échantillon d'une brique de silice qui constituait la voûte d'un four de verrerie, au voisinage d'un brûleur (température moyenne de 1.500°). Le four a été démoli au bout de quatre ans d'usage. L'analyse dilatométrique de cet échantillon n'indique que de la cristobalite. Ce fait s'explique bien, car la région de température où la cristobalite est stable est 1.770°-1713°.

b) Calcination de la cyanite

Au dilatomètre Chévenard, nous avons également étudié : 1° une éprouvette taillée dans un bloc de cyanite naturelle ; 2° une éprouvette de brique de « sillimanite » et 3° une éprouvette agglomérée provenant de la cyanite calcinée durant une heure à 1.500°.

La comparaison des coefficients de dilatation des trois éprouvettes montre une notable différence de dilatabilité (voir tableau) :

TABLEAU 18

Coefficients de dilatation de la Cyanite avant et après transformation.

	Cyanite brute	Brique et cyanite calcinée
200°	6,9 . 10 ⁻⁶	4, . 10 ⁻⁶
400°	7,7	4,4
600°	8,5	4,8
800°	9,	5,2
1000°	10,7	5,6

Le minerai de cyanite accuse une dilatabilité relativement forte, alors que pour la brique et l'éprouvette agglomérée, nous avons trouvé des

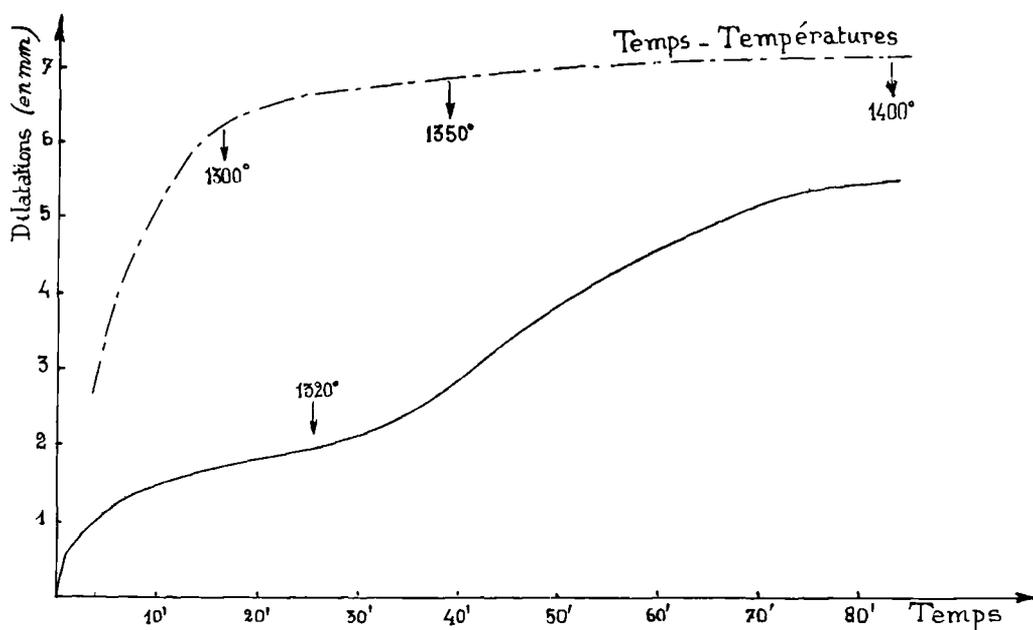


FIGURE XXV

Courbe dilatométrique de la Cyanite montrant la transformation en Nullite.

coefficients de dilatation identiques dont les valeurs sont inférieures à celles de la cyanite naturelle.

Nous avons comparé la densité de poudre de la cyanite brute et de la cyanite calcinée par la méthode du flacon. La poudre fine obtenue par broyage était filtrée au tamis n° 200, introduite dans le flacon et immergée dans du tétrachlorure de carbone ($d = 1.599$). L'expérience était pratiquée

sur 2 à 3 gr. de matière. Les densités ainsi trouvées sont de 3,67 pour le minéral et de 3,07 pour la cyanite calcinée.

L'important changement de dilatabilité et la grande augmentation de volume observée après calcination indiquent nettement que le minéral a subi une transformation. Pour bien mettre en évidence la transformation au cours du chauffage, nous avons songé à utiliser l'appareil à écrasement que nous avons transformé en dilatomètre.

Nous avons expérimenté un cube de cyanite taillé de 3 cm. de hauteur. Au cours du chauffage, nous notions toutes les cinq minutes la température et les dilatations correspondantes. Les valeurs trouvées portées en ordonnées et les temps en abscisses constituèrent les courbes de chauffage et de dilatation en fonction du temps. De la comparaison de celles-ci, il ressort que vers 1.400°, le corps mis en expérience se dilate fortement (fig. 25). La courbe dilatations-temps subit, en effet, une inflexion très nette alors que la courbe du chauffage tend vers l'horizontale. En fin d'expérience, l'échantillon est fendillé dans toute sa masse et déformé par les tensions qui ont pris naissance au cours du chauffage. La hauteur moyenne de l'éprouvette est de 3,5 cm.

Ce nouvel exemple montre que l'appareil monté en dilatomètre peut être utilisé avec succès pour des températures élevées.

III. — ESSAIS DE RÉSISTANCE A TEMPÉRATURE CONSTANTE.

a) Briques de silice

Nous avons soumis les différentes briques de silice à la température de 1.400° sous une charge de 2 kgs par cm².

Pendant toutes ces expériences qui duraient trois heures, nous n'avons pas remarqué de fléchissement sur les échantillons des diverses briques.

Nous avons ensuite soumis celles-ci à une seconde série d'expériences à des températures voisines de 1.600°. Les résultats des différents essais sont inscrits dans le tableau suivant :

TABLEAU 20

Epreuves de résistance à température constante.

Americaine	1600°	1 h.	3,5
Belge	1552°	début d'affaissement	
Française	1590°	1 h. 1/2	1,4
Allemande	1576° et 1600°	1 h. 1/2 — 1 h. 1/2	0,6 et 1,25

Après les essais sous charge à température constante à 1.600°, les éprouvettes étudiées ont été essayées au dilatomètre. Elles ne contiennent toutes que de la cristobalite, seule variété de silice stable aux environs de 1.600°.

b) Brique de sillimanite

Nous avons vu précédemment qu'une expérience de chauffe sur le cyanite à 1.400° révélait une forte expansion. La brique de sillimanite, dans les mêmes conditions, donne une courbe de dilatation bien régulière prouvant que la matière première constituant la brique est complètement transformée. Après une expérience sous charge de 3 heures à 1.480°, l'échantillon de briques de sillimanite a subi un fléchissement de 1,04 %.

IV. — ÉPREUVES DE RUPTURE.

Les briques de silice que nous avons étudiées subissent un affaissement brutal et rapide. Nous résumons les différents résultats trouvés pour les divers échantillons dans le tableau suivant :

TABLEAU 21

Epreuve de résistance à température croissante.

Américaine	1650°
Belge	1590°
Française	1690°
Allemande	1662°

La moindre résistance de la brique belge doit vraisemblablement provenir d'une cuisson insuffisante et que l'on pouvait prévoir d'après la présence de quartz sur le diagramme dilatométrique.

Après l'épreuve d'écrasement, l'échantillon s'effrite sous les doigts tandis que les autres échantillons de brique conservent une bonne cohésion et l'on constate que les grains de silice sont solidement enchâssés dans un ciment qui les a maintenus jusqu'à l'extrême limite de sa résistance.

L'essai pratiqué sur la brique de sillimanite révèle le début de l'affaissement à 1.625°, et la rupture à 1.775°.

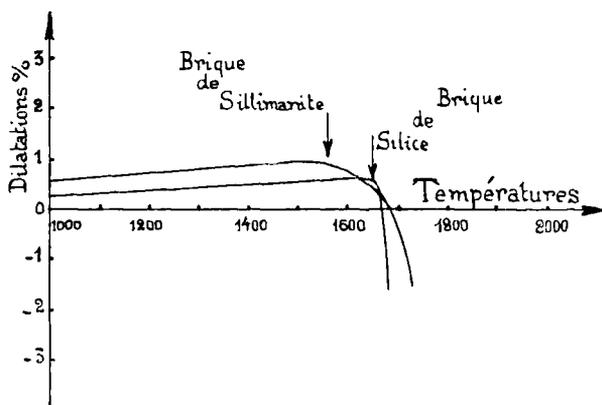


FIGURE XXVI

Epreuves de résistance à température croissante.

En résumé, ces expériences montrent l'utilité des essais sous charge pour l'étude des réfractaires ; l'essai à température fixe renseigne sur la tenue du réfractaire pendant l'emploi et l'essai de rupture définit la zone d'emploi utile du réfractaire.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

45. W. EUTEL : *Physikalische Chemie der Silikate*, p. 298. — *Koppers mitteilungen Heft 4*. 1928, Essen.
 56. BOWEN et GREIG : *Journ. Amer. Céram. Soc.*, 7 Sg. 1924. pp. 238 à 254 et 410. — *Amer. Journ. of. Soc.*, 11 Sg. 1926, p. 459.
-

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

De l'ensemble de nos recherches se dégagent les faits suivants :

I) L'analyse dilatométrique, appliquée à un certain nombre d'oxydes à points de fusion élevés nous a permis d'étudier et de comparer les dilatabilités de ces corps.

II) La zircone subit une modification allotropique à 1.075° , s'accompagnant d'une importante contraction. Par des trempes à des températures de 1.400° au minimum, la variété quadratique de la zircone, stable au-dessus de 1.075° , peut être obtenue à l'état métastable à la température ordinaire.

Avec des oxydes cubiques, la zircone donne des solutions solides à des températures supérieures à 1.700° . Une étude faite aux rayons X confirme les résultats obtenus par l'analyse dilatométrique.

III) Une modification de l'appareil d'écrasement nous a permis de faire quelques expériences dilatométriques dans un domaine des hautes températures où le dilatomètre Chévenard ne peut être employé.

IV) Nous avons montré par des expériences de résistance sous charge à hautes températures que les oxydes réfractaires possèdent une véritable plasticité.

V) Une étude sur les réfractaires spéciaux (Silice, Sillimanite), nous a montré l'intérêt que pouvaient présenter, au point de vue industriel, les essais à haute température fixe de longue durée. Un appareillage nouveau a été mis au point.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
HISTORIQUE	9
Principe de l'appareil de Le Chatelier et Bogitch.	9
Bibliographie	11
CHAPITRE PREMIER. — APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EMPLOYÉES.	12
I. — a) Principe du dilatomètre Chévenard.	12
b) Description du four Chaudron et Garvin.	14
c) Appareil d'écrasement	15
d) Pyromètre optique	16
II. — a) Graduation du pyromètre	17
b) Fusion des oxydes à l'arc électrique.	19
c) Analyse chimique des mélanges fondus	20
d) Préparation des éprouvettes d'écrasement — Liants.	21
Bibliographie du Chapitre I	22
CHAPITRE II. — ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE DE QUELQUES OXYDES RÉFRACTAIRES	23
I. — Dilatabilités de quelques oxydes	25
II. — Dilatabilités de mélanges d'oxydes.	28
Bibliographie du Chapitre II.	30
CHAPITRE III. — TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DE LA ZIRCONÉ.	31
I. — Etude dilatométrique de la Zircone	31
II. — Influence d'oxydes étrangers sur la structure de la Zircone.	37
a) Addition de Magnésie.	37
b) Addition de Cérite et de Chaux	38
Conclusions	42
Bibliographie du Chapitre III	44

CHAPITRE IV. — ESSAIS SOUS CHARGE A TEMPÉRATURE CONSTANTE.	45
I. — Oxydes purs et mélanges d'oxydes	45
II. — Influence de faibles additions sur la résistance mécanique des oxydes	49
Bibliographie du Chapitre IV	53
CHAPITRE V. -- ESSAIS SOUS CHARGE A TEMPÉRATURE CROISSANTE.	54
I. — Oxyde pur et mélanges d'oxydes	54
II. — Influence de faibles additions sur la résistance mécanique des oxydes	55
CHAPITRE V annexe. — ANALYSE THERMIQUE DILATOMETRIQUE A HAUTE TEMPÉRATURE	59
 APPLICATIONS A LA FABRICATION D'OBJETS EN MATÉRIAUX REFRACTAIRES	61
CHAPITRE VI. — ÉTUDE DE RÉFRACTAIRES INDUSTRIELS.	63
I. — Analyse chimique	63
II — Analyse dilatométrique	64
a) Briques de Silice..	64
b) Calcination de la Cyanite	64
III. — Essais de résistance à température constante.	66
a) Briques à Silice	66
b) Brique de Sillimanite	67
IV. — Epreuves de rupture	67
Bibliographie du Chapitre VI	68
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	69

SECONDE THÈSE



Propositions données par la Faculté



MESURE DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES



Vu et approuvé :

Lille, le 1^{er} Février 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 1^{er} Février 1935.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

A. CHATELET.