

T0164
1952 / D I

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **BOCHIROL.**

Prénom : **Louis.**

Date de la soutenance : 9 juillet 1951.

Numéro d'ordre : 26.

BOCHIROL (Louis)

Une nouvelle méthode de mesure de la chaleur spécifique vraie de matériaux non métalliques. Application aux ferrites de nickel, de cobalt, de magnésium et de cuivre.

Grenoble, Allier, 1951, in 4°, 52 p., 21 fig.

(Thèse Ing.-doct., Grenoble, 1951, n° 26.)

BOCHIROL (Louis)

Une nouvelle méthode de mesure de la chaleur spécifique vraie de matériaux non métalliques. Application aux ferrites de nickel, de cobalt, de magnésium et de cuivre.

Grenoble, Allier, 1951, in 4°, 52 p., 21 fig.

(Thèse Ing.-doct., Grenoble, 1951, n° 26.)

BOCHIROL (Louis)

Une nouvelle méthode de mesure de la chaleur spécifique vraie de matériaux non métalliques. Application aux ferrites de nickel, de cobalt, de magnésium et de cuivre.

Grenoble, Allier, 1951, in 4°, 52 p., 21 fig.

(Thèse Ing.-doct., Grenoble, 1951, n° 26.)

BOCHIROL (Louis)

Une nouvelle méthode de mesure de la chaleur spécifique vraie de matériaux non métalliques. Application aux ferrites de nickel, de cobalt, de magnésium et de cuivre.

Grenoble, Allier, 1951, in 4°, 52 p., 21 fig.

(Thèse Ing.-doct., Grenoble, 1951, n° 26.)

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble
pour obtenir le grade d'Ingénieur-Docteur

PAR

Louis BOCHIROL

Ingénieur I. E. C. E. M. G.

1^{re} THÈSE

**Une nouvelle méthode de mesure de la chaleur spécifique vraie
des matériaux non métalliques**

Application aux ferrites de nickel, de cobalt, de magnésium et de cuivre

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 9 JUILLET 1951 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. L. NÉEL, Président.

J.-L. ANDRIEUX, }
L. WEIL, } *Examineurs.*

IMPRIMERIE ALLIER
26, Cours Jean-Jaurès
GRENOBLE

1952

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

FACULTÉ DES SCIENCES

- Doyens Honoraires* : MM. GAU, FORTRAT.
- Doyen* : M. MORET.
- Professeurs Honoraires* : MM. FLUSIN, Electrochimie-Electrometallurgie.
FAVARD, Professeur à la Sorbonne.
FORTIER, Mécanique des Fluides.
- Professeurs* : MM. GIGNOUX, Géologie et Minéralogie, Membre de l'Institut
FORTRAT, Physique Générale, correspondant de
l'Institut.
MORET, Géologie, correspondant de l'Institut.
ANDRIEUX, Chimie.
de LITARDIÈRE, Botanique, correspondant de l'Institut
NÉEL, Physique Expérimentale.
BRELOT, Calcul Différentiel et Intégral.
PARDE, Hydrologie Fluviale.
ESCLANGON, Physique Industrielle.
DORIER, Zoologie.
HELLMANN, Chimie.
KRAVTCHENKO, Mécanique Rationnelle.
BENOIT, Radioélectricité.
CHÈNE, Chimie Papetière.
NOBÉCOURT, Micrographie Papetière.
WEIL, Physique.
FÉLICI, Physique.
- Professeurs sans chaire* : MM. DODERO, Electrochimie-Electrometallurgie.
FALLOT, Physique.
KUNTZMANN, Analyse Appliquée.
D'ORGEVAL, Mathématiques.
SANTON, Mécanique des Fluides.
- Maitre de Conférences Honoraire* : M. OFFNER, Botanique.
- Maitres de Conférences* : MM. SILBER, Mécanique des Fluides.
REULOS, Physique.
GALVANI, Mathématiques.
TRAYNARD, Chimie.
BARBIER, Géologie.
- Secrétaire* : M. GRENIER.

A M. L. WEIL,

Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

En témoignage de profonde gratitude.

A MA FAMILLE.



Je suis reconnaissant à M. le Professeur NÉEL, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire, et s'est intéressé à mes travaux.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde gratitude à M. le Professeur WEIL, qui m'a initié aux mesures physiques, et dont les conseils éclairés et la constante sollicitude m'ont été d'un grand secours dans ce travail.

Que M. le Professeur ANDRIEUX me permette de lui exprimer ici mes respectueux remerciements pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a toujours témoigné.

Je remercie également mes collègues, et le personnel du laboratoire pour l'obligeance et le dévouement qu'ils ont toujours manifesté à mon égard.

Une nouvelle méthode de mesure de la chaleur spécifique vraie des matériaux non métalliques

Application aux ferrites de nickel, de cobalt, de magnésium et de cuivre

PRÉAMBULE

Les ferrites, encore inconnus il y a dix ans de l'ingénieur, entrent aujourd'hui dans l'électrotechnique. Joignant à une perméabilité magnétique élevée la propriété d'être isolants, lorsqu'ils sont préparés à l'état de grande pureté, ils s'imposent rapidement pour les noyaux haute-fréquence, les noyaux pour pupinisation des lignes, les transformateurs basse-fréquence. Bientôt, nous les trouverons peut-être dans les petits transformateurs à la fréquence du secteur. Les ferrites sont utilisables sous forme massive, ce qui simplifie l'usinage, et supprime les entrefers « incorporés » des noyaux en poudres métalliques agglomérées. La fabrication des pièces de ferrites se fait suivant des techniques voisines de celles de la métallurgie des poudres. Nous en donnerons un aperçu.

Au point de vue chimique, les ferrites ont pour formule générale $Fe_2O_3 MO$, dans laquelle M représente un métal bivalent.

Les ferrites de zinc, de nickel, de cobalt, de magnésium ont une structure cubique, avec un réseau cristallin du type spinelle. Le ferrite de cuivre est connu sous la forme cubique, et la forme quadratique [1]. Parmi ceux que nous venons de citer, seul le ferrite de zinc est paramagnétique, les autres présentent une forme de ferromagnétisme particulière, dont M. le Professeur NÉEL [2] a fait la théorie. Au point de vue électrique, ce sont des semi-conducteurs caractérisés par une résistivité élevée qui dépasse $10^6 \Omega/cm$ à température ordinaire.

L'utilisation rationnelle d'un nouveau matériau suppose une connaissance approfondie de ses propriétés. On sait que les modifications qui apparaissent dans la structure, l'état magnétique d'un corps, à la suite de traitements thermiques par exemple, se manifestent par des anomalies de chaleur spécifique. Le tracé de la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température permet d'évaluer l'énergie mise en jeu dans la transformation. C'est ainsi que P. WEISS, A. PICCARD et A. CARRARD ont mesuré l'énergie correspondant à la disparition de l'aimantation spontanée dans la magnétite (ferrite de fer) [3], par une méthode calorimétrique.

Nous avons appliqué à l'étude des ferrites de zinc, de nickel, de cobalt, [4], de magnésium et de cuivre, une méthode directe de mesure de la chaleur spécifique, imaginée par M. le Professeur WEIL [5], que

nous avons mise au point au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal.

Dans une brève introduction, nous exposons les principales méthodes directes et indirectes de mesure de la chaleur spécifique vraie déjà utilisées par d'autres auteurs.

La première partie de notre travail est consacrée au principe et à l'étude critique de la méthode de mesure que nous avons mise au point.

Dans une seconde partie, nous exposons la mise en œuvre expérimentale.

Enfin, la troisième partie comprend les résultats expérimentaux des mesures effectuées sur quelques ferrites.

INTRODUCTION

A) GÉNÉRALITÉS SUR LES MESURES DIRECTES DE CHALEUR SPÉCIFIQUE

Le principe de la mesure directe de la chaleur spécifique est simple. L'échantillon étant initialement à une température déterminée, on évalue :

- I. Une énergie dépensée dans l'échantillon.
- II. L'élévation de température correspondante.

De très nombreuses méthodes ont été utilisées. Nous examinerons rapidement, parmi les plus récentes, celles qui sont caractéristiques par les solutions originales qu'elles apportent aux deux problèmes d'évaluation de l'énergie et de l'élévation de température correspondante.

I. — Evaluation de l'énergie.

L'évaluation de l'énergie électrique fournie à l'échantillon ne présente, en général, aucune difficulté particulière. Il n'en est pas de même des pertes thermiques qui se produisent au cours de la mesure, et qui introduisent des corrections, parfois importantes. On peut, soit :

- a) supprimer les pertes;
- b) mesurer les pertes;
- c) rendre les pertes négligeables.

a) *Suppression des pertes de chaleur.* — La suppression des pertes pendant la mesure est obtenue en rendant l'opération adiabatique. Une enceinte, qui entoure l'échantillon, est maintenue à la même température que lui : les puissances convenables sont fournies dans ce but, au moyen d'enroulements chauffants, à l'enceinte, et à l'échantillon. C'est la solution des méthodes de SYKES et JONES [6], AWBERY et GRIFFITHS [7], et du calorimètre adiabatique pour hautes températures de L. D. ARMSTRONG [8].

b) *Mesure des pertes de chaleur.* — La quantité de chaleur perdue par l'échantillon au cours de la mesure est recueillie par une enceinte thermiquement isolée de l'extérieur, et dont on mesure l'échauffement [9].

Il est également possible d'évaluer les pertes en étudiant le refroidissement de l'échantillon dans la zone de température dans laquelle on fait la mesure [10] [11].

c) *Diminution des pertes de chaleur.* — La plupart des auteurs réduisent le plus possible les pertes de chaleur, en opérant dans le vide, pour éliminer les pertes par convection, et en interposant des écrans pour limiter

par effet Joule au sein du matériau, en un temps très court, ce qui permet de supprimer pratiquement les corrections dues aux pertes de chaleur. L'échauffement doit être uniforme dans l'échantillon, à cause de la valeur peu élevée du coefficient de diffusivité.

Bien qu'il soit possible, en principe, de mesurer l'élévation de température à la surface de l'échantillon, il est préférable de le faire au centre d'un assemblage de deux disques (fig. 2) semblables et recouverts chacun sur leurs deux faces d'une couche de platine. Leur ensemble constitue l'échantillon qui est disposé dans un four dont la température est stabilisée à la valeur désirée.

La liaison électrique entre les deux disques est assurée par la soudure d'un couple Pt.Pt Rh. E F, dont les fils sont isolés des feuilles de platine en regard *f*. La tension de chauffage est appliquée au moyen de deux amenées de courant en platine, A et C, auxquelles sont associées deux prises de tension, également en platine, B et D.

L'énergie *W* dépensée dans l'échantillon est mesurée au moyen d'un wattmètre balistique, la durée de chauffage au moyen d'un fluxmètre. L'élévation de température ΔT est mesurée par la déviation du galvanomètre associé à un potentiomètre équilibrant initialement la *f.e.m* du couple EF.

On a donc, *M* étant la masse de l'échantillon, c_p sa chaleur spécifique inconnue, *K* diverses corrections sur lesquelles nous reviendrons :

$$W = M c_p \Delta T + K$$

B) ÉTUDE CRITIQUE DE LA MÉTHODE

Nous étudierons successivement :

- L'échauffement de l'échantillon.
- La mesure de l'élévation de température.
- Les corrections.
- Les limites imposées à la méthode.
- Les extensions de son domaine d'application.

I. — Échauffement de l'échantillon.

La réalisation d'un échauffement de 2 à 4° en quelques dixièmes de seconde nécessite, pour nos échantillons, la dissipation d'une puissance d'une cinquantaine de watts. La résistivité des ferrites passant, à 700° par exemple, à des valeurs environ 10^5 fois plus petites qu'à l'ambiante, il en résulte la nécessité de tensions de chauffage variant de 12 à 380 volts.

Il faut qu'à l'intérieur du matériau, l'échauffement soit uniforme. Nous avons réalisé cette condition par les dispositions suivantes :

- Choix de la forme de l'échantillon, (disque) déterminant des lignes de courant simples.
- Utilisation de contacts adhérents, inaltérables, d'épaisseur suffisante pour que leur résistance transversale soit négligeable, comparée à celle du ferrite.
- Préparation d'échantillons de densité homogène.
- Enfin, il est nécessaire que la température initiale soit uniforme dans l'échantillon.

II. — Mesure de l'élévation de température.

Pour connaître le délai dont nous disposons pour effectuer une mesure précise de l'élévation de température ΔT , nous avons étudié le refroidissement de l'échantillon.

Si l'on appelle S la surface d'échange de l'échantillon, sa température étant supérieure d'une quantité ΔT à celle du milieu environnant, la quantité de chaleur dQ qu'il échange en un temps dt avec ce milieu est donnée par :

$$dQ = h S \Delta T dt$$

Pour calculer le coefficient global d'échange h , nous avons considéré l'ensemble des deux disques comme un cylindre unique, de diamètre 30 mm, d'épaisseur 3 mm, dans l'hypothèse où $\Delta T = 4^\circ$.

Le coefficient d'échange par convection est proportionnel à $(\Delta T)^{0,25}$. Pour le calcul du coefficient d'échange par rayonnement, nous avons d'abord considéré la surface de l'échantillon comme noire. Dans ces conditions, le coefficient global d'échange passe de $1,8 \cdot 10^{-4}$ cal/deg $^\circ$ /cm 2 /sec à température ambiante, à $55 \cdot 10^{-4}$ cal/deg $^\circ$ /cm 2 /sec. à 1000° K.

Le platine recouvrant les faces de l'échantillon n'est pas une surface noire. Compte tenu de l'état de surface après chauffage, on peut prendre le facteur d'émissivité égal à 0,7 environ. D'autre part, des éléments d'écran, également en platine, contribuent à limiter les échanges par rayonnement. Dans l'ensemble, on peut considérer que ceux-ci sont réduits d'un tiers environ par rapport aux valeurs calculées plus haut dans le cas d'une surface noire. Dans ces conditions, en utilisant les diagrammes de SCHACK [20] nous avons calculé l'évolution de la température après chauffage, au centre de l'échantillon, en fonction du temps.

Nous trouvons qu'à 1000° K, elle passe de ΔT à 0,91 ΔT en 5 secondes, au centre du cylindre, où se trouve la soudure du couple EF (fig. 2). Ces ordres de grandeur sont en accord satisfaisant avec les valeurs que nous avons mesurées sur les courbes expérimentales de refroidissement des échantillons.

Nous voyons donc que, du fait de la faible valeur du coefficient de diffusivité des ferrites, nous disposons d'un temps raisonnable pour effectuer la mesure de l'élévation de température consécutive à la dissipation de l'énergie W dans l'échantillon. Signalons à titre comparatif que, pour un échantillon métallique de mêmes dimensions, dans des conditions identiques, la température centrale passerait en 5 secondes de ΔT à $0,8 \Delta T$.

L'emploi du thermocouple, dont nous avons décrit la disposition dans l'exposé du principe de la méthode, s'est révélé satisfaisant. La *f.e.m.* du couple est initialement équilibrée au moyen d'un potentiomètre. C'est l'enregistrement, pendant une trentaine de secondes, de la déviation du galvanomètre associé au potentiomètre, et branché dès la fin du chauffage, qui mesure l'élévation de température.

III. — Les corrections.

L'énergie W mesurée par le wattmètre balistique n'est pas uniquement utilisée à chauffer l'échantillon. Les pertes de chaleur sont faibles, la durée du chauffage étant courte (de 0,1 à 0,6 sec.); d'autre part, l'extrapolation à l'instant milieu du chauffage de l'élévation de température mesurée permet de les considérer comme nulles.

Mais, en même temps que l'échantillon, sont échauffées d'une quantité ΔT les feuilles de platine recouvrant les faces des disques. Il en résulte une correction égale à : $m c_{1p} \Delta T$ si l'on appelle m la masse de platine, c_{1p} sa chaleur spécifique à la température considérée.

Enfin s'ajoute la correction de consommation propre ε_w du circuit de tension du wattmètre balistique (0,5 % environ).

L'expression du bilan de l'opération dégagement d'énergie-échauffement s'établit ainsi :

$$W = M c_p \Delta T + m c_{1p} \Delta T + \varepsilon_w$$

IV. — Les limites de la méthode.

Nous avons effectué nos mesures dans une étendue de températures de 500°, jusqu'à 700° environ.

L'énorme variation de la résistivité des ferrites avec la température, dont nous avons déjà parlé, détermine deux températures limites, entre lesquelles les mesures sont faciles.

Nous exposons au paragraphe suivant quelques moyens d'étendre le domaine d'application de la méthode.

Limite inférieure. — A température ordinaire, les échantillons étudiés ont une résistance de l'ordre de 50.000 Ω . Pour une exécution facile des mesures, il est nécessaire de maintenir la puissance dépensée à 50 watts

environ. La tension de chauffage atteindrait 1.500 volts, valeur que l'isolement réalisé ne permet pas d'atteindre.

La tension maximum que nous avons admise étant 380 volts la température limite inférieure s'établit, suivant les échantillons, et le traitement thermique subi, entre 100 et 200°.

Limite supérieure. — Elle est liée, elle aussi, à la variation de la résistivité des ferrites, mais se manifeste différemment.

Pour avoir une répartition uniforme des lignes de courant dans l'échantillon, il faut utiliser des contacts dont la résistance transversale soit négligeable devant celle du ferrite. Les coefficients de température de la résistivité du platine et de celle du ferrite sont de signes contraires, le second étant plus grand que le premier en valeur absolue. Il en résulte que la condition énoncée plus haut n'est pas satisfaite à haute température. En considérant, pour simplifier, l'ensemble des deux disques comme un cylindre unique, nous voyons (fig. 3) d'une part, qu'une concentration des lignes de courant se produit au voisinage des amenées de courant A et C, ce qui occasionne un échauffement local plus élevé; d'autre part, que les prises de tension B et D rendent dans ce cas l'évaluation de l'énergie dissipée dans l'échantillon inexacte, par suite des chutes de tension se produisant dans la feuille de platine entre A et B, C et D.

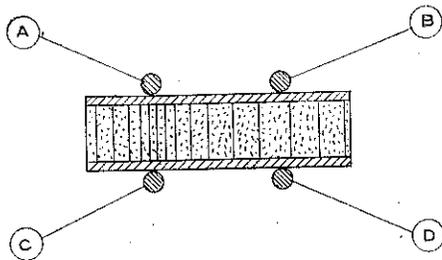


Fig 3.

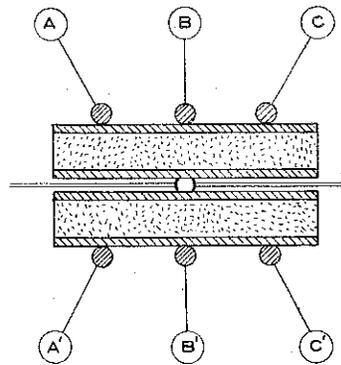


Fig 4

Nous avons mis le phénomène en évidence de la façon suivante : nous avons disposé sur chaque face de l'échantillon deux amenées de courant supplémentaires (fig. 4) — les prises de tension ne sont pas représentées —. Il était possible d'utiliser, soit trois amenées de courant en parallèle sur chaque face, soit des amenées de courant proches du thermocouple (BB'), ou éloignées de celui-ci (AA' ou CC').

Tant que la résistance des contacts en platine est négligeable par rapport à celle du ferrite, les résultats de mesures sont indépendants du système d'aménées de courant utilisé.

Dans le cas contraire, l'échauffement est plus grand dans la zone proche des fils d'aménée de courant, où la densité de courant est plus élevée; la faible diffusivité du matériau utilisé ne permet pas l'égalisation des températures pendant la durée de la mesure. L'enregistrement photographique de l'évolution de la température de l'échantillon après échauffement met clairement le phénomène en évidence. La figure 5 est un enregistrement effectué après utilisation d'aménées de courant B et B' proches du thermocouple, il en résulte un échauffement local anormalement grand pendant les premières secondes suivant la fin du chauffage. La figure 6 est un enregistrement dans le cas d'utilisation d'aménées de courant A et A' ou C et C' éloignées du thermocouple; l'échauffement est alors anormalement faible pendant les premières secondes.

V. — Extension du domaine d'application de la méthode.

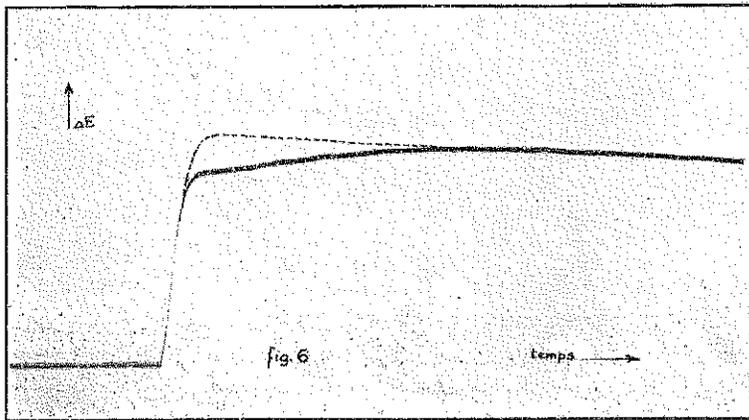
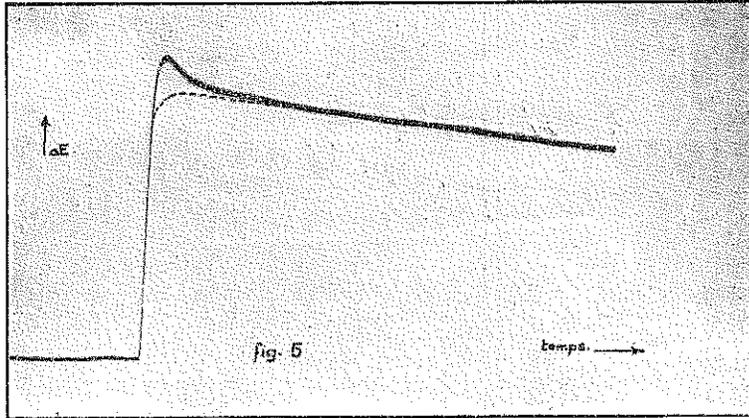
Hautes températures : Pour pouvoir effectuer des mesures jusqu'à des températures élevées, nous avons agi sur deux facteurs :

- a) Augmentation de l'épaisseur des contacts;
- b) Augmentation de la résistivité du ferrite en abaissant sa densité.

L'extension à des températures plus élevées pourrait être obtenue par l'utilisation d'échantillons plus épais, mais au détriment de l'homogénéité de la densité.

Basses températures : Il suffirait d'abaisser la résistivité de l'échantillon. Nous pensons que l'utilisation de métaux à faible activité chimique (or ou argent), finement divisés, et déposés au sein du matériau fritté, permettrait d'ajuster la résistance des échantillons, en n'introduisant que des coefficients correctifs peu importants.

L'étude de la chaleur spécifique serait directement possible jusqu'aux basses températures, même pour des matériaux dont la résistivité est beaucoup plus élevée que celle des ferrites (divers oxydes métalliques et leurs combinaisons).



DEUXIÈME PARTIE

MONTAGE EXPERIMENTAL

A) PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons sont préparés par compression, puis frittage des poudres de ferrites. Nous étudions successivement ces diverses opérations avant d'exposer la technique de réalisation des contacts sur les échantillons.

I. — Préparation des poudres. Granulométrie.

Les procédés classiques [21] de préparation des ferrites utilisent comme produits de départ l'oxyde de fer Fe_2O_3 et l'oxyde du métal bivalent MO, mélangés en proportions convenables. Cette méthode nécessite des traitements thermiques et mécaniques d'homogénéisation longs et fastidieux [22].

La décomposition et oxydation de mélanges d'oxalates précipités séparément, nous a permis d'obtenir des poudres de granulométrie bien adaptée à nos exigences. (Passe au tamis 60 à 100). Les oxalates sont desséchés, et mélangés en proportions convenables. La décomposition est effectuée à l'air, la température étant progressivement augmentée jusqu'à 600° , où la réaction est totale pour les ferrites préparés, à l'exception de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MgO}$ pour lequel il est nécessaire d'opérer à 1000° . On doit attribuer cette exception à la faible réactivité de MgO, souvent signalée du reste.

II. — Compression.

Les techniques de la métallurgie, des poudres sont adaptables aux ferrites, et à diverses poudres d'oxydes métalliques moyennant quelques modifications.

La fragilité des comprimés, avant frittage, est beaucoup plus grande que pour les métaux. Il est nécessaire d'utiliser un agglomérant, qui puisse s'éliminer au cours d'un lent préfrittage, sans dégagement exagéré de produits volatils qui amèneraient des fissurations. Divers produits ont été préconisés : amidon, solution tiède de gélatine [23] [24] urée [25].

Des résultats très satisfaisants ont été obtenus au laboratoire en employant une solution de paraffine dans le benzène dont on imbibe la poudre.

La compression est faite dans une matrice à double piston (double compression) munie d'un ressort compensateur. La lubrification est assurée par une mince couche d'huile minérale additionnée de graphite.

III. — Frittage.

L'élimination de l'agglomérant est faite au cours d'un préfrittage, avec lente mise en température (20°/heure) jusqu'à 400°. Le frittage proprement dit est effectué en atmosphère d'air, le séjour des échantillons à 1200° durant 30 minutes environ. Signalons le cas particulier du ferrite de cuivre pour lequel la température de frittage est limitée à 1000° (risque de ségrégation de CuO [1]).

Les produits frittés se présentent sous la forme de disques de 27 à 30 mm. de diamètre, et de 1,5 à 2 mm. d'épaisseur, dont le poids est de 4 à 5 grammes. La densité est voisine de 4.

Nous avons vérifié sur de nombreux échantillons l'homogénéité et la planéité des surfaces, indices de taux de compression, donc de densité, uniformes.

IV. — Réalisation des contacts.

La résistivité élevée des ferrites à 70-80°, température habituelle de marche des bains galvanoplastiques, ne permet pas d'utiliser directement le ferrite comme cathode.

Nous avons surmonté cette difficulté en déposant par vaporisation sous vide, une mince couche métallique, que nous avons enrichie ultérieurement par galvanoplastie.

La vaporisation de l'or est facile, sa température de vaporisation : 1440° [26] étant modérée; mais l'enrichissement par électrolyse dans des bains cyanurés nous a donné des résultats irréguliers. Les dépôts électrolytiques de platine sont au contraire faciles, mais la température de vaporisation (2330°) [27] est trop élevée. Nous nous sommes rallié à une solution de compromis : couche sous-jacente d'or déposé sous vide, enrichissement par platinage.

Le platinage électrolytique a été fait dans un bain classique [28] à base de chlorure de platine et de phosphates d'ammonium et de sodium. Anode enveloppante de platine, qui reste inattaquée. La densité de courant est de l'ordre de 1 ampère par dm². Nous avons déposé, sur une couche sous-jacente d'or de 2 mg. environ, de 800 à 1.000 mg. de platine par disque. Le dépôt, mat au sortir du bain, est facile à polir.

B) DESCRIPTION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le schéma général (fig. 7) montre les dispositions relatives des divers éléments du montage expérimental. Nous commenterons les particularités de certains d'entre eux.

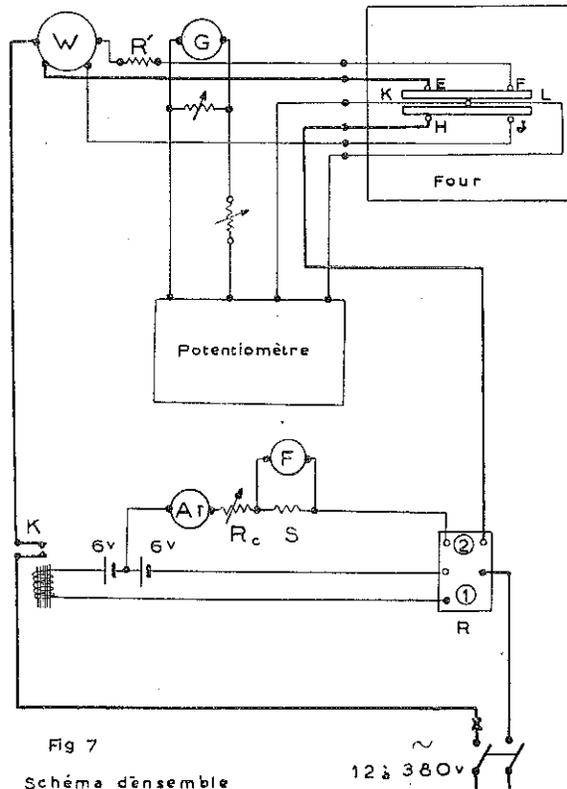


Fig 7
Schéma d'ensemble

I. — Le four.

Nous avons utilisé un four à moufle, à résistance de nichrome, et à grande inertie thermique. Le choix d'un four horizontal simplifie les connexions avec les échantillons des amenées de courant, prises de tension, thermocouple. L'absence de soudures sur les disques de ferrite assure une interchangeabilité facile des plaquettes.

II. — Montage des échantillons.

Une plaque de réfractaire silico-alumineux supporte l'ensemble des échantillons, des connexions, et peut être à volonté sortie du four. Trois cannes en alumine assurent la sortie vers l'extérieur des diverses connexions en fil de platine, et du couple Pt. Pt Rh.

La plaque de base A (fig. 8) comporte deux rainures perpendiculaires à son grand axe. Deux tubes de quartz y sont disposés : ils constituent la base de l'empilement composé des plaquettes-échantillon et des diverses connexions.

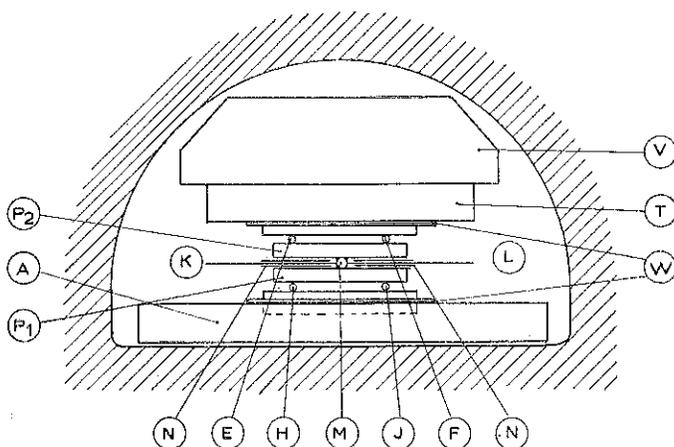


Fig 8 Coupe transversale du four

Nous trouvons successivement, en allant de bas en haut, (fig. 8), une amenée de courant H, une prise de tension J, sur lesquelles repose la première plaquette P₁. Ensuite repose sur la soudure M du couple KL la deuxième plaquette P₂. La soudure du couple est aplatie jusqu'à une épaisseur de 0,2 mm. environ. Les fils de départ, laminés jusqu'à 0,05 mm. environ, sont isolés des faces platinées des disques P₁ et P₂ en regard par des feuilles minces N de mica. E et F sont respectivement l'amenée de courant et la prise de tension supérieures.

Deux tubes de quartz analogues à ceux de la plaque de base sont disposés dans les encoches d'une petite plaque de silico-alumineux T. Une masse d'acier doux V de 500 gr. environ exerce une pression suffisante pour assurer les différents contacts. Enfin, deux écrans en platine poli W, sont disposés respectivement en regard des faces supérieure et inférieure de l'échantillon.

III. — Le wattmètre balistique.

Nous avons mesuré l'énergie dépensée dans l'échantillon au moyen d'un wattmètre balistique. C'est un instrument qui intègre l'énergie $UI dt$ dissipée dans une portion de circuit en un temps très court, comme un galvanomètre balistique intègre une quantité d'électricité [29].

Le principe en est le suivant : l'énergie à évaluer étant dissipée dans une résistance, par exemple, les bobines fixes sont mises en série avec la résistance, et traversées par le même courant I , qui cause dans cette dernière une chute de tension U que l'on applique au cadre de l'appareil. La première élongation θ du cadre est proportionnelle à $\sum UI dt$, si dt est faible par rapport à la période de l'instrument.

Nous avons étalonné l'appareil en mesurant l'énergie dépensée dans une résistance R à laquelle nous avons donné diverses valeurs correspondant aux conditions normales d'utilisation. Nous connaissons d'autre part le courant I passant dans la résistance, au moyen d'un ampèremètre de précision, et le temps dt pendant lequel était dissipée l'énergie au moyen d'un fluxmètre. Nous avons :

$$K\theta = R I^2 dt$$

La constante K a été déterminée avec une précision de l'ordre de 5 millièmes.

L'étalonnage a été effectué en courant continu, les appareils de mesure utilisés étant en ce cas plus précis. Les mesures de chaleur spécifique ont été faites au moyen de tensions de chauffage alternatives, pour lesquelles il est plus facile d'obtenir au moyen de transformateurs des valeurs échelonnées de la tension de 380 à 12 volts. Nous avons vérifié que les résultats de mesure de la chaleur spécifique n'étaient pas affectés par la forme de courant de chauffage utilisé.

IV. — Mesure du temps de chauffage.

Le temps de chauffage a été mesuré pour effectuer l'extrapolation de la courbe de refroidissement de l'échantillon à l'instant milieu du chauffage. C'est une correction peu importante, comme on peut en juger d'après la figure 9 : l'échauffement de l'échantillon est obtenu en quelques dixièmes de secondes, et son refroidissement s'effectue à une allure modérée.

Nous avons utilisé un fluxmètre [30] pour la mesure des temps. Le schéma général (fig. 7) donne la disposition du circuit de mesure des temps dans lequel est inséré le fluxmètre, shunté par une résistance fixe. L'inverseur R assure simultanément : en position 2, la fermeture du circuit comprenant le fluxmètre, et l'alimentation du circuit de chauffage de l'échantillon (un fil d'amenée passe par l'inverseur R , l'autre par le contac-

teur K qui est ouvert lorsque sa bobine est excitée); en position 1, le circuit de mesure du temps est ouvert, ainsi que le circuit de chauffage de l'échantillon (la bobine du contacteur K est excitée).

C) MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE

I. — Conduite des mesures.

La température du four est stabilisée, et mesurée.

Les courbes de variation de la résistivité des ferrites avec la température que nous avons étudiées d'autre part permettent de déterminer la tension de chauffage convenable pour fournir à l'échantillon une puissance de 40 à 50 watts. Le potentiomètre est équilibré, et l'on étalonne le galvanomètre qui lui est associé. Le fluxmètre F mesurant le temps de chauffage est mis au zéro.

L'enregistreur photographique est mis en marche, et le spot du galvanomètre décrit l'axe des temps. Pendant un temps très court, l'interrupteur R, qui est en position 1 (aucun courant ne passe dans l'échantillon, ni dans le circuit de mesure du temps) est mis en position 2 : une certaine énergie est dépensée dans l'échantillon, simultanément, le circuit de mesure du temps est alimenté. Au moment où l'interrupteur R est remis en position 1, on ferme la clé du circuit galvanomètre, et on lit successivement l'élongation maximum θ du wattmètre, et la déviation θ_1 du fluxmètre.

II. — Dépouillement.

L'enregistrement du refroidissement de l'échantillon en fonction du temps donne des courbes dont nous présentons un spécimen (fig. 9). L'axe des temps ab a été décrit d'abord; b est l'instant fin de chauffage.

Le fluxmètre nous indique $K_1\theta_1$, durée du chauffage Δt que nous reportons en bc , à l'échelle convenable, sur l'enregistrement photographique; (Elle est en général de 0,1 à 0,6 sec.).

L'extrapolation de la portion de courbe ef se fait à l'instant d , milieu du temps de chauffage.

L'étalonnage en μV de l'échelle du galvanomètre nous permet de calculer ΔE , puis ΔT au moyen d'une table de référence.

On connaît la masse de ferrite M , celle de platine m , dont la chaleur spécifique c_{1p} est déterminée, à la température indiquée, au moyen des données de la littérature [29].

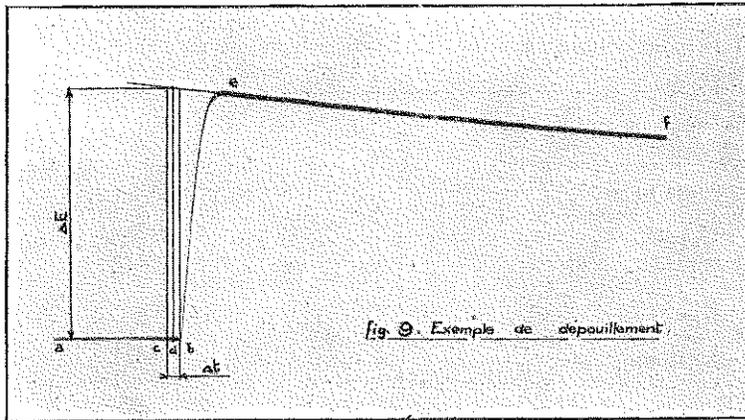
Il reste, au cas où cela est nécessaire, à déterminer la correction de consommation propre ϵ_w du wattmètre. On la calcule connaissant la tension d'alimentation, le temps de chauffage, et la résistance du circuit tension.

En définitive :

$$K \theta = M c_p \Delta T + m c_{1p} \Delta T + \varepsilon_w$$

d'où il est aisé de tirer c_p .

La précision de la méthode est de 2 à 3 %, du même ordre que dans les mesures calorimétriques sur des corps de cette espèce.



TROISIÈME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. — Ferrite de zinc.

Nous avons étudié ce ferrite entre 200 et 700°. Il est, comme nous l'avons dit, paramagnétique dans cette région. On ne trouve aucune anomalie de chaleur spécifique.

Nous avons tracé la courbe $c_p f(T)$. (fig. 10).

II. — Ferrite de nickel.

Le ferrite de nickel a été étudié jusqu'à plus de 700°, ce qui nous a permis de préciser le comportement de ce corps dans la région où il est paramagnétique.

Sur la courbe $c_p f(T)$ (fig. 11), on remarque un maximum aigu vers 580°. L'étalement de l'anomalie liée à la disparition de l'aimantation spontanée se fait sur une vingtaine de degrés. La chute de c_p se produit dans une zone de température en bon accord avec les valeurs admises pour le point de Curie de ce ferrite : 590° d'après FORESTIER et CHAUDRON [31], 597° d'après les mesures plus récentes de PAUTHENET [32].

L'évaluation de l'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par la disparition de l'aimantation spontanée, ainsi que l'ont fait P. WEISS, A. PICCARD et A. CARRARD pour d'autres ferro-magnétiques [3], donne pour Fe_2O_3 , NiO, une énergie de 3,9 cal. par gramme.

Nous avons étudié le comportement de ce ferrite après divers traitements thermiques, comme en témoignent les points représentatifs (fig. 11) repérés par des symboles différents, les valeurs de la chaleur spécifique n'en sont pas affectées.

Fig 10 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ZnO}$ $C_p f(T)$

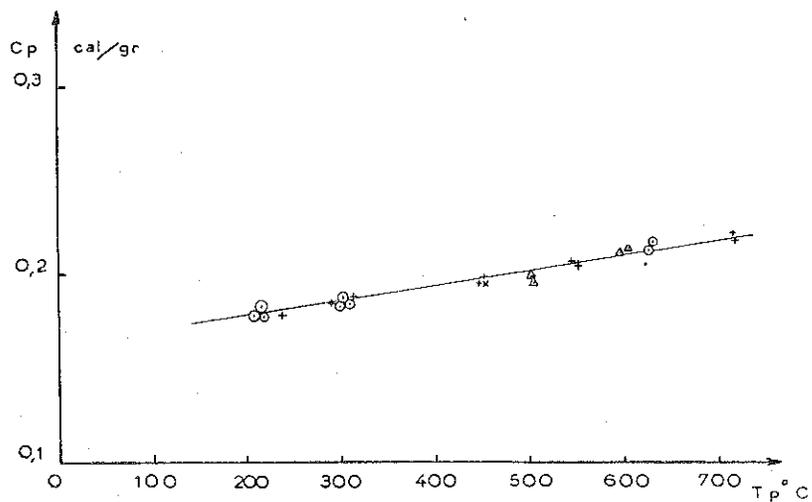
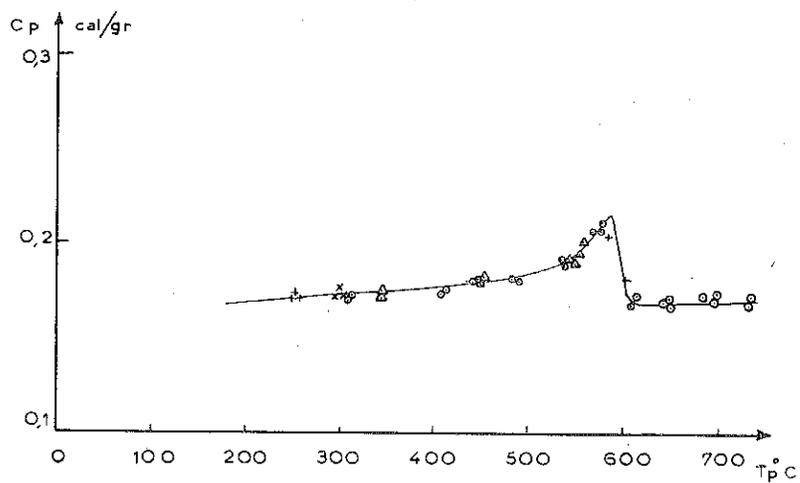


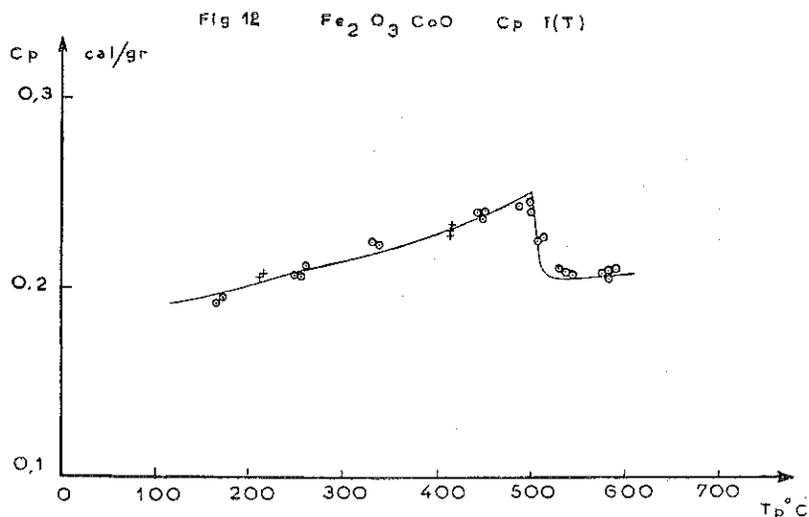
Fig 11 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NiO}$ $C_p f(T)$



III. — Ferrite de cobalt.

Nous avons étudié le ferrite de cobalt jusqu'à 600°.

Sur la figure 12, nous remarquons que la disparition de l'anomalie au point de Curie s'étend sur une vingtaine de degrés environ, comme pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$. Ceci se produit vers 500°, ce qui est en bon accord avec la valeur 496° trouvée par PAUTHENET [32] pour le point de Curie de ce ferrite.



L'ordre de grandeur de l'énergie liée à la disparition de l'aimantation spontanée est pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ 6,3 cal. par gramme.

Comme pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$, les valeurs de c_p sont indépendantes des traitements thermiques subis par l'échantillon.

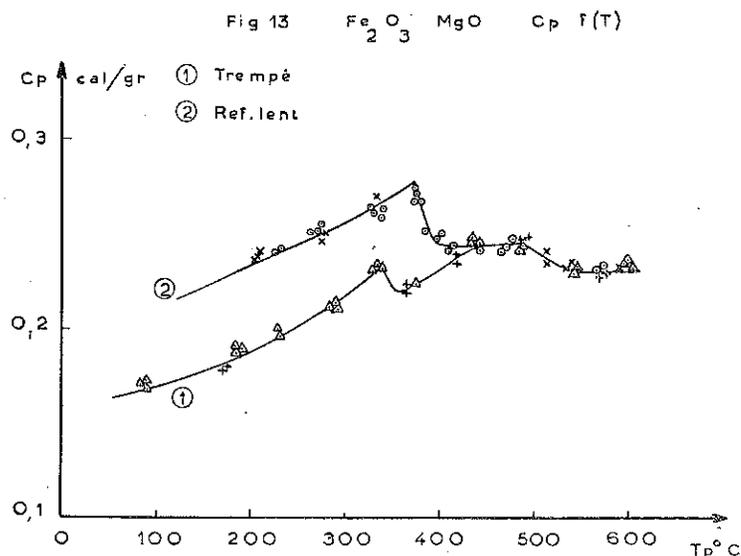
IV. — Ferrite de magnésium.

L'étude de ce ferrite dont la sensibilité des propriétés magnétiques [33] et dilatométriques [34] aux traitements thermiques est connue, semblait particulièrement intéressante.

Nous avons effectué un grand nombre de mesures sur ce ferrite, sur des échantillons refroidis très lentement depuis 700° (10°/heure), ou trempés dans un courant d'azote depuis 700°.

On voit (fig. 13) que jusqu'à 450°, la chaleur spécifique de l'échantillon trempé (courbe 1) est inférieure à celle de l'échantillon qui a subi un refroidissement très lent (courbe 2).

On sait que le point de Curie du ferrite de magnésium est sujet à d'importantes variations : A. SERRES [35] donne deux valeurs, 315° et 339°. Nous avons trouvé pour la variété refroidie lentement, une chute de la chaleur spécifique vers 375°. Pour la variété trempée, qui évolue rapidement



dans cette zone, une anomalie de la courbe $c_p f(T)$ à 330° fait penser que le point de Curie doit se trouver à cette température.

Nous n'avons pas cherché à évaluer l'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par l'anomalie magnétique. L'évolution de l'échantillon dans la région paramagnétique rend en effet toute extrapolation hasardeuse.

V. — Ferrite de cuivre.

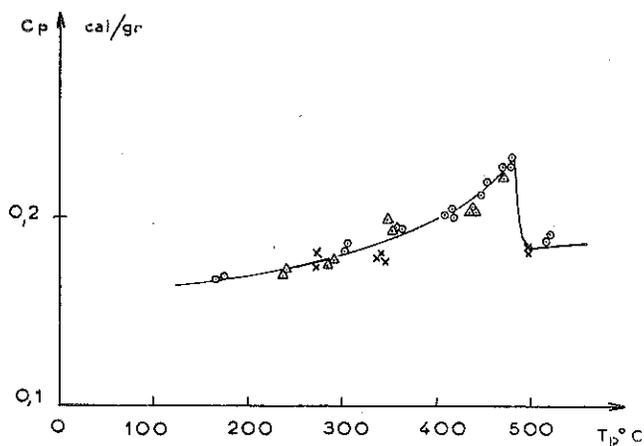
On sait qu'il est possible de maintenir à l'état de faux équilibre, jusqu'à 300-350° [1] la variété cubique trempée du ferrite de cuivre. Il paraissait particulièrement intéressant d'effectuer une étude de ce corps.

Contrairement à ce que nous venons de voir pour le ferrite de magnésium, nous n'avons pu mettre en évidence aucune variation de la chaleur

spécifique, à la suite de différents traitements thermiques, pour le ferrite de cuivre. Il se comporte à ce point de vue comme les ferrites de zinc, de nickel et de cobalt.

La faible résistivité de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ à haute température a limité nos mesures à quelques dizaines de degrés au-dessus du point de Curie.

Fig 14 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ $C_p f(T)$



CONCLUSION

Nous avons exposé l'étude détaillée, et la mise au point d'une nouvelle méthode de mesure de la chaleur spécifique vraie applicable à des corps non métalliques.

Grâce à cette méthode, nous avons étudié, jusqu'à une température de 700° pour certains d'entre eux, un ferrite paramagnétique ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$), et quatre ferrites ferromagnétiques. Pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, nous donnons l'ordre de grandeur de l'énergie liée à la disparition de l'aimantation spontanée. Nous mettons en évidence le comportement particulier de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ après traitement thermique.

ANNEXE

Résistivité des ferrites en fonction de la température

INTRODUCTION

Nous avons signalé précédemment que les ferrites sont des semi-conducteurs dont la résistivité est élevée à température ordinaire. Cette résistivité est affectée d'un coefficient de température négatif, et grand. Il est donc intéressant de le connaître pour les applications radioélectriques dont nous avons parlé. Mais il est possible de lui trouver des utilisations. Parce qu'il est important, pour mesurer commodément de faibles élévations de température (bolomètre). Parce qu'il est négatif, pour corriger dans certains cas les effets de résistances métalliques, dont le coefficient de température est positif (résistances de protection pour filaments de chauffage de lampes).

Pour la magnétite [36], les ferrites de nickel, de magnésium, de manganèse [37], nous disposons de quelques renseignements. Ceux-ci sont incomplets, en particulier sur les chapitres traitements thermiques et densité.

Nous avons étudié le comportement électrique des ferrites de cobalt, de zinc, de cuivre, et complété les données existantes pour les ferrites de nickel et de magnésium.

Avant d'exposer la méthode de mesure employée et les résultats expérimentaux, nous rappellerons rapidement quelques propriétés caractéristiques des semi-conducteurs, qui expliquent le choix de la méthode de mesure, et justifient le mode de représentation utilisé pour traduire par des courbes les résultats expérimentaux obtenus.

Rappel de quelques caractéristiques des semi-conducteurs.

Il est convenu de classer parmi les semi-conducteurs des matériaux dont la résistivité est très élevée par rapport à celle des métaux. Les ferrites,

dont la résistivité, exception faite pour la magnétite, est environ 10^{10} fois plus élevée que celle du fer, sont des semi-conducteurs.

Il est bien connu que les semi-conducteurs ne suivent pas la loi d'Ohm. Les courbes $U f(I)$ ont l'allure générale représentée (fig. 1). La résistance

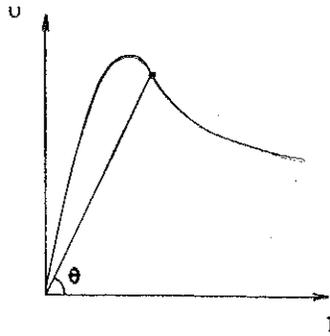


Fig 1 Caractéristique de fonctionnement d'un semi-conducteur

du semi-conducteur, représentée par la tangente de l'angle θ , formé par la droite passant par le point de fonctionnement et l'axe des abscisses, varie en fonction de la tension appliquée. Elle reste à peu près constante dans le domaine des faibles tensions.

Lorsque le courant augmente beaucoup, l'effet thermique se manifeste par un abaissement de la résistivité, le coefficient de température de celle-ci étant, nous l'avons dit, négatif et grand.

Rappelons que, théoriquement, deux facteurs gouvernent la variation de résistivité d'un semi-conducteur en fonction de la température :

- la longueur du libre parcours moyen des électrons diminue au moins en raison inverse de la température;
- le nombre d'électrons de conductibilité augmente cependant, avec rapidité, en fonction de la température, suivant une loi exponentielle.

Ce second effet est prépondérant, au moins jusqu'à une certaine température, et il en résulte une variation de la résistivité suivant une loi de la forme

$$\rho = Ae^{b/T}$$

A et b étant des constantes positives, indépendantes de la température.

Dans le cas théorique, la représentation de $\log. \rho$ en fonction de $\frac{1}{T}$

donne lieu à une variation linéaire : c'est ce mode de représentation, communément employé pour les semi-conducteurs, que nous avons utilisé.

MÉTHODE DE MESURE

A) PRINCIPE

Les remarques que nous avons faites au sujet de la non-observation de la loi d'Ohm par les semi-conducteurs définissent la précaution indispensable à prendre au cours des mesures de résistivité : application à l'échantillon d'une tension faible pour se trouver dans la partie initiale de la courbe $U_f(I)$ (fig. 1).

Par la même occasion, on évite toute manifestation de l'effet thermique, le courant de mesure étant très faible.

Pour ces raisons, nous avons adopté une méthode potentiométrique, dont le principe consiste à mesurer les chutes de tension dans l'échantillon, et dans une résistance étalonnée traversée par le même courant.

La tension utilisée pour la mesure est faible (2 à 10 millivolts); elle est connue, et le courant de mesure est tel que la puissance dissipée dans l'échantillon au cours de la mesure ne dépasse jamais 1 milliwatt.

B) MONTAGE EXPERIMENTAL

Un certain nombre de dispositions du montage expérimental sont communes avec celles que nous avons exposées à propos de la méthode de mesure des chaleurs spécifiques. Les échantillons sont les mêmes que ceux dont nous avons décrit la préparation. De même, le four horizontal, ainsi que le système de connexions aux plaquettes sont identiques à ceux que nous avons déjà décrits.

Nous n'utilisons pour les mesures de résistivité qu'un disque de ferrite, recouvert de platine sur ses deux faces. Nous retrouvons (fig. 2), aboutissant à chaque face du disque, deux amenées de courant A et B, et les prises de tension correspondantes E et D, tous ces fils, étant, bien entendu, en platine.

Pour simplifier le montage, nous avons associé, sur l'une des faces, un fil de PtRh E à la prise de tension C. Ainsi est constitué le thermocouple servant à mesurer la température de l'échantillon.

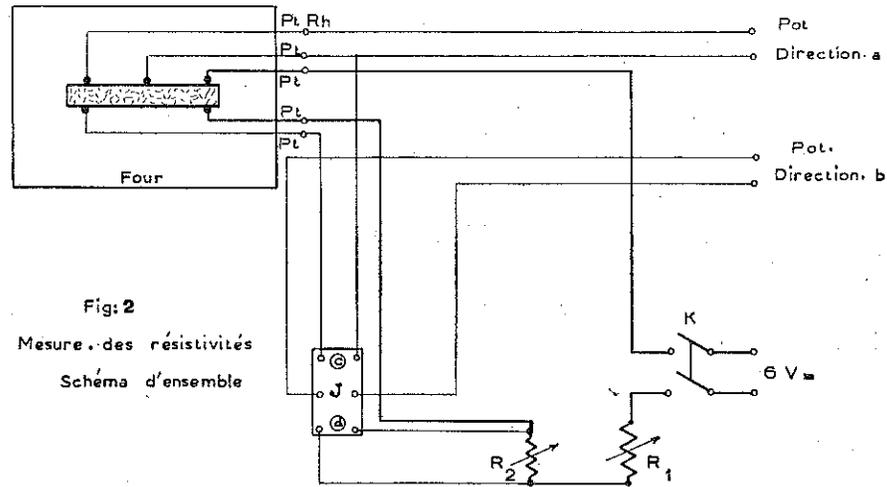


Fig:2
Mesure des résistivités
Schéma d'ensemble

Le circuit de mesure comprend, en partant de la source 6 volts continu, un interrupteur K, puis, en série : une résistance R_1 permettant de régler le courant potentiométrique (domaine de variation 10^5 à 1 ohm), R_2 résistance de comparaison, et la plaquette échantillon.

La mesure des chutes de tension, et la *f.e.m.* du couple Pt-Pt.Rh est faite au moyen d'un potentiomètre à deux directions *a* et *b*. La mesure de la température est faite au moyen de la direction *a*, celle des chutes de tension dans l'échantillon et la résistance de comparaison avec la direction *b*, un inverseur J permettant d'effectuer successivement ces deux mesures.

C) EXECUTION DES MESURES

La température du four étant stabilisée, nous ajustons R_1 à une valeur convenable pour que la chute de tension dans l'échantillon soit de 2mV. environ, puis nous ajustons R_2 pour que la chute de tension dans cette résistance de comparaison soit du même ordre.

Ce réglage préliminaire étant effectué, nous ouvrons l'interrupteur K (pour éviter l'apparition de *f.e.m.* parasites) et nous mesurons la *f.e.m.* du couple (potentiomètre, direction *a*).

Ensuite nous mesurons successivement, K étant fermé, les chutes de tension U_1 dans l'échantillon (potentiomètre direction *b*, inverseur J position *c*) et U_2 dans la résistance de comparaison (potentiomètre direction *b*, inverseur J position *d*).

La résistance X de l'échantillon est très simplement

$$X = \frac{U_1}{U_2} R_2$$

à la température considérée. La résistivité est calculée au moyen des dimensions géométriques de l'échantillon, mesurées au préalable.

Le domaine de mesures de la méthode va de 20.000 à quelques dixièmes d'ohms. A haute température, l'exactitude des mesures dépend des mêmes considérations d'uniformité de répartition des lignes de courant que nous avons exposées à propos des mesures de chaleurs spécifiques.

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

I. — Traitements thermiques.

Pour chaque ferrite, nous avons effectué les mesures sur un échantillon ayant subi un refroidissement lent standard (60 à 80° C/heure). Puis nous avons effectué dans les mêmes conditions (c'est-à-dire, en commençant par les températures les plus basses) les mesures sur le même échantillon trempé depuis 700° C. dans un courant gazeux. Enfin, nous avons vérifié qu'un refroidissement lent, postérieur à la trempe, permet de retrouver les valeurs initialement mesurées de la résistivité.

L'abaissement considérable de la résistivité est un phénomène général pour tous les échantillons trempés. On notera, sur les courbes représentatives, que pendant l'évolution qui se produit dans l'échantillon lors d'un échauffement postérieur à la trempe, le coefficient de température de la résistivité devient positif dans un intervalle assez étroit de températures, ce qui est remarquable chez un semi-conducteur.

II. — Mesures sous différentes tensions.

Nous avons effectué toutes les mesures en utilisant successivement des chutes de tension de 2, 5 et 10 millivolts dans l'échantillon. Nous avons pu constater qu'à température déterminée, la résistance mesurée est constante à 1 % près, sous ces diverses tensions. Ceci montre que nous nous trouvons dans la partie initiale de la courbe $U_f(I)$.

III. — Ferrite de cobalt.

C'est sur ce ferrite que nous avons effectué l'étude de l'influence de la densité sur la résistivité.

Nous voyons (fig. 3) que lorsque la densité apparente de l'échantillon passe de 4,40 à 4,85, la résistivité est divisée par un facteur voisin de 100.

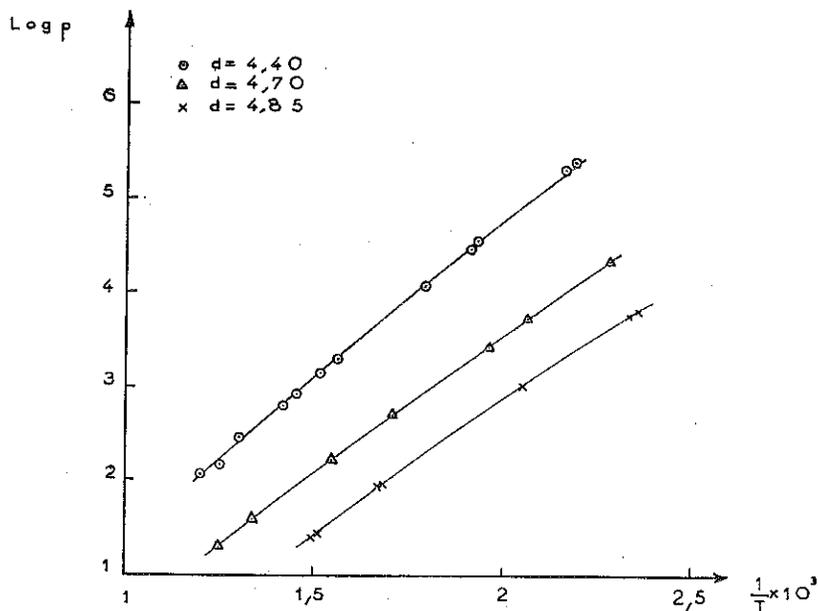


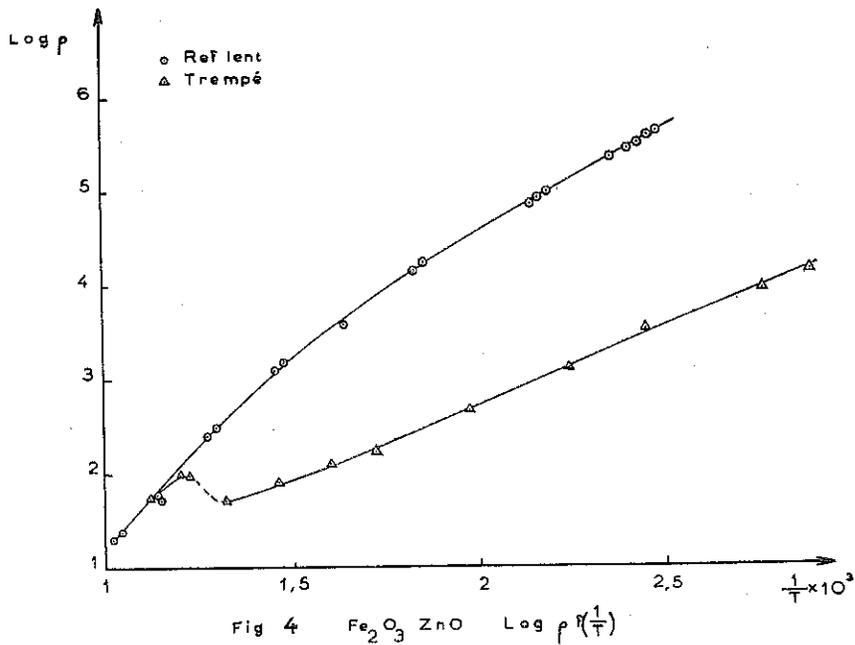
Fig 3 Fe O CoO Log p f(1/T)

Comme l'ont remarqué d'autres auteurs de mesures de résistivité sur des ferrites, les courbes $\log \rho f(1/T)$ présentent une légère concavité tournée vers le bas (fig. 3).

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence une anomalie dans la variation de la résistance au voisinage du point de Curie, ni pour ce ferrite, ni pour les autres ferrites ferromagnétiques que nous avons étudiés.

IV. — Ferrite de zinc.

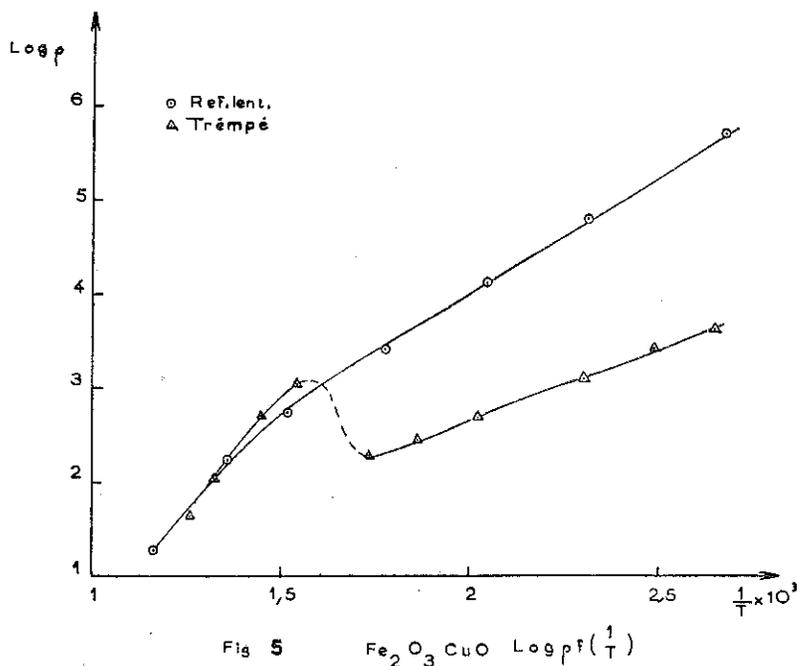
Comme pour les ferrites dont nous exposons les résultats plus loin, nous avons étudié un échantillon refroidi lentement et un échantillon trempé.



Nous avons traduit ces résultats par les courbes $\log \rho f(1/T)$ (fig. 4). Remarquons seulement la concavité particulièrement accentuée de la courbe relative à l'échantillon ayant subi un refroidissement très lent. L'abaissement de résistivité résultant de la trempe est assez considérable; la résistivité de l'échantillon trempé est environ 100 fois plus petite. La densité de l'échantillon étudié est 3,8.

V. — Ferrite de cuivre.

Deux faits sont à signaler, qui apparaissent sur les courbes $\log \rho f(1/T)$ (fig. 5). Au cours de son évolution par échauffement, l'échantillon prend, dans un intervalle de température assez étendu, une résistivité légèrement supérieure à celle de l'échantillon refroidi lentement, ce que nous n'avons pas constaté chez d'autres ferrites. D'autre part on peut constater qu'à haute température le coefficient de température est plus élevé que celui d'autres ferrites de densité égale (4,4). Pour le ferrite de cobalt, par exemple, à 500°C , $\rho = 199 \Omega/\text{cm}$, à la même température, $\rho = 20 \Omega/\text{cm}$ environ pour $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CuO}$. Ceci explique les difficultés que nous avons rencontrées à haute température, dans les mesures de chaleur spécifique du ferrite de cuivre.



VI. — Ferrite de nickel.

La figure 6 représente $\log \rho f (1/T)$ dans les deux cas. Remarquons que la diminution de résistivité due à la trempe est très sensible. La résistivité de l'échantillon refroidi lentement est divisée par 1000 environ, à basse température. Nous avons reporté quelques points représentatifs tirés des mesures de GUILLAUD et BERTRAND. Ils viennent se placer au voisinage de la courbe $\log \rho f (1/T)$ relative à notre échantillon trempé. Il est probable que la densité du produit étudié par ces auteurs est plus élevée que celle de l'échantillon étudié par nous, qui est de 4,1. Il est possible aussi que le traitement thermique, qui n'est pas précisé dans les mesures précitées, soit différent.

VII. — Ferrite de magnésium.

Les courbes représentatives correspondantes (fig. 7) montrent que la résistivité de l'échantillon trempé est environ 1000 fois plus petite que celle de l'échantillon refroidi lentement. Nous avons représenté quelques points relatifs aux mesures de GUILLAUD et BERTRAND. L'accord est ici satisfaisant avec nos résultats. Bien que nous ayons effectué un nombre assez grand de mesures de part et d'autre du point de Curie (celui-ci étant peu élevé) aucune anomalie n'a été décelée. La densité de l'échantillon étudié est 3,7.

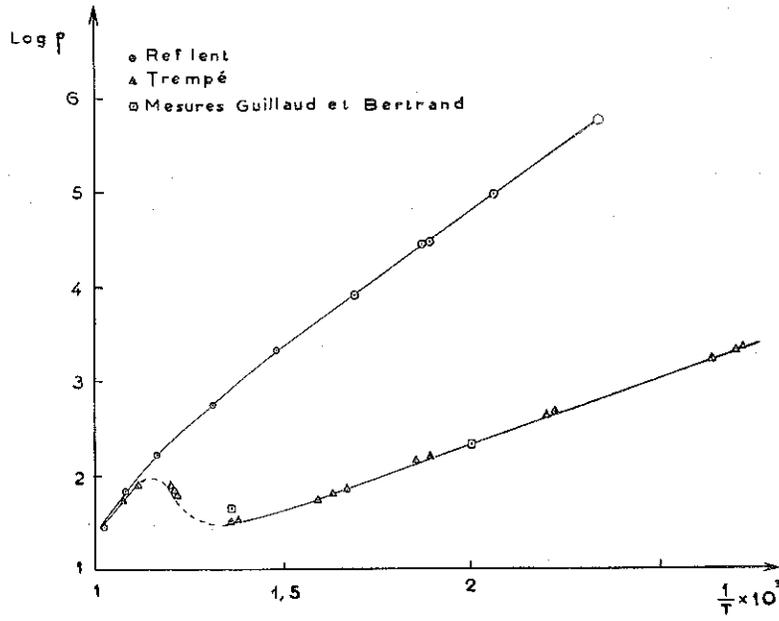


Fig 6 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ NiO}$ $\text{Log } P f(\frac{1}{T})$

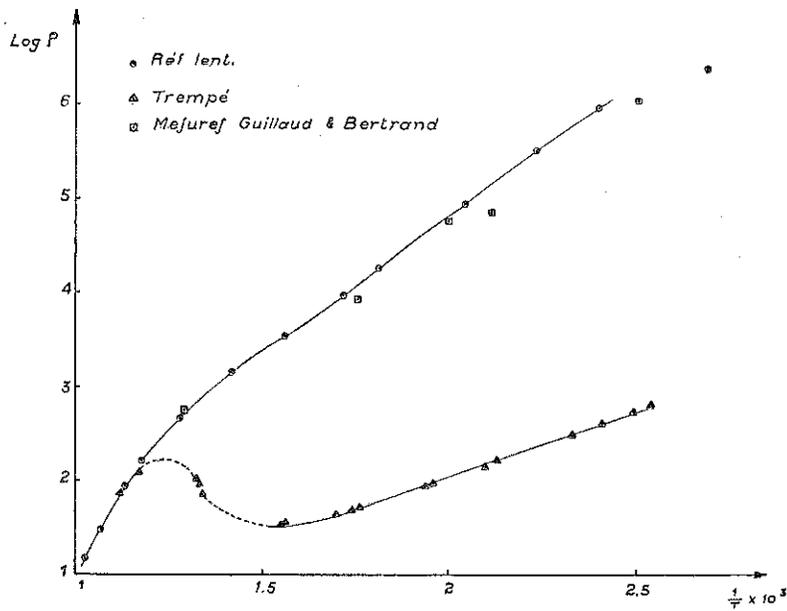


Fig. 7 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ MgO}$: $\text{Log } P f(\frac{1}{T})$.

CONCLUSION

Dans cette étude de la résistivité des ferrites, nous avons complété les données existantes, en nous attachant à préciser l'influence de la densité et des traitements thermiques.

Nous avons montré qu'à densité égale, la résistivité des ferrites de zinc, de nickel, de cobalt, de magnésium, est du même ordre de grandeur. Celle du ferrite de cuivre est inférieure ce qui explique les difficultés que nous avons rencontrées à haute température dans les mesures de chaleur spécifique de ce corps.

Nous avons mis en évidence : d'une part, la non-observation de la loi théorique de variation de la résistivité en fonction de la température pour les ferrites étudiés; d'autre part, la sensibilité de la résistivité aux traitements thermiques : son abaissement considérable pour tous les échantillons trempés est un phénomène général.

En ce qui concerne ce dernier fait, signalons qu'une éventuelle modification de la composition moyenne n'est pas à envisager comme explication. Des pesées effectuées avec une précision de l'ordre de $1/10.000^{\circ}$ ont montré qu'aucune différence n'apparaît à la suite des traitements thermiques. Seuls peuvent entrer en ligne de compte des changements de position d'atomes à température élevée, changements auxquels la trempe rapide ne laisse pas le temps de se produire pour redonner la structure d'équilibre, à 100° C par exemple.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. WEIL, F. BERTAUT, L. BOCHIROL. — Journ. Phys. Rad. [1950], 11, 208.
2. L. NÉEL. — Ann. Phys. [1948], 3, 137.
3. P. WEISS, A. PICCARD, A. CARRARD. — Arch. Sc. Phys. Nat. Genève [1917], 42, 378.
4. L. BOCHIROL. — C. R. [1951], 232, 1475.
5. L. WEIL. — C. R. [1951], 232, 1473.
6. SYKES et JONES. — Month. Journ. Inst. Metals [1936], 9, 469.
7. AWBERY et GRIFFITHS. — Proc. Roy. Soc. [1940], A 174, 1.
8. ARMSTRONG. — Can. Journ. Research [1950], 28 A, 44.
9. L. NÉEL. — C. R. [1938], 207, 1384.
10. LAPP. — Ann. Phys. [1936], 6, 826.
11. AITCHISON. — Journ. Scient. Instr. G. B. [1947], 24, 200.
12. L. NÉEL et B. PERSOZ. — C. R. [1939], 208, 642.
13. ESSER et BAERLECKEN. — Arch. Eisenhut. [1941], 14, 617.
14. R. PALLISTER. — Journ. Iron Steel Inst. [1949], 161, 87.
15. S. SAWADA et G. SHIRANE. — Journ. Phys. Soc. Jap. [1949], 4, 52.
16. MAC GUIRE et HOWARD. — Bull. Am. Phys. Soc. [1950], 25, 38.
17. J. C. SOUTHARD. — Journ. Am. Chem. Soc. [1941], 11, 3142.
18. L. WEIL. — C. R. [1948], 226, 2130.
19. GINNINGS et CORRUCINI. — Journ. Research N.B.S. [1947], 38, 593.
20. A. SCHACK. — Stahl und Eisen [1930], 50, 1290.
21. H. FORESTIER. — Ann. Chim. [1928], 10, 355.
22. J. L. SNOEK. — New Developments in Ferromagnetic Materials, Elsevier [1947], 77-97.
23. HERROUN et WILSON. — Proc. Phys. Soc. [1928], 41, 101.
24. Brevet français N° 895 532.
25. R. LECUIR. — Bull. Soc. Chim. Fr. [1949], 3-4, 227 D.
26. STRONG. — Modern Physical Laboratory Practice. Practice Hall, New-York [1946], 168-187.
27. W. C. CALDWELL. — Journ. Appl. Phys. [1941], 12, 779.
28. D^r PFANHAUSER. — Electroplastic. Tr. Fr. Béranger [1930], 523.
29. B. PERSOZ. — Thèse, Strasbourg [1940].
30. G. DARMOIS et G. RIBAUD. — Ann. Phys. [1924], 1, 173.
31. FORESTIER et CHAUDRON. — C. R. [1926], 182, 777.
32. R. PAUTHENET. — C. R. [1950], 230, 1842.
33. R. PAUTHENET et L. BOCHIROL. — Journ. Phys. Rad. [1951], 12, 249.
34. L. WEIL. — Journ. Phys. Rad. [1951], 12, 260.
35. A. SERRES. — Ann. Phys. [1932], 17, 59.
36. VERWEY, HAAYMAN et ROMBYN. — Rev. Tech. Philips [1947], 8, 239.
37. C. GUILLAUD et R. BERTRAND. — Journ. Rech. C.N.R.S. [1950], 11, 73.

	Pages
B) DESCRIPTION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL	23
I. Le four	23
II. Montage des échantillons	24
III. Le wattmètre balistique	25
IV. Mesure du temps de chauffage	25
C) MARCHÉ D'UNE EXPÉRIENCE	26
I. Conduite des mesures	26
II. Dépouillement	26

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

I. Ferrite de zinc	29
II. Ferrite de nickel	29
III. Ferrite de cobalt	31
IV. Ferrite de magnésium	31
V. Ferrite de cuivre	32
CONCLUSION	33

ANNEXE

RÉSISTIVITÉ DES FERRITES

<i>Introduction</i>	35
Rappel de quelques caractéristiques des semi-conducteurs	35

MÉTHODE DE MESURE

A) PRINCIPE	37
B) MONTAGE EXPÉRIMENTAL	37
C) EXÉCUTION DES MESURES	38

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. Traitements thermiques	39
II. Mesures sous différentes tensions	39
III. Ferrite de cobalt	40
IV. Ferrite de zinc	40
V. Ferrite de cuivre	41
VI. Ferrite de nickel	42
VII. Ferrite de magnésium	42
CONCLUSION	44

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**MÉTHODES DE PRÉPARATION
DES FERRITES**

Vu :

Grenoble, le 2 juillet 1951.

Le Président de la Thèse,
L. NÉEL.

Vu :

Grenoble, le 2 juillet 1951.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
L. MORET.

Vu et Permis d'imprimer,
Grenoble, le 3 juillet 1951.

Le Recteur de l'Académie de Grenoble,
H. PARISELLE.



ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 30 DÉCEMBRE 1952
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE ALLIER
A GRENOBLE

