

SÉRIE E
N° D'ORDRE :
66

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. WEIL

Ancien élève de l'École Normale Supérieure.
Agrégré de l'Université.

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES SOLUTIONS LIQUIDES DE MÉTAUX DE TRANSITION DE LA FAMILLE DU FER. DESCRIPTION D'UN APPAREIL DE MESURES FERROMAGNÉTIQUES : APPLICATION A LA MESURE DU CHAMP COERCITIF DU COBALT PULVÉRISÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 Novembre 1941, devant la Commission d'examen.

MM. G. FOËX *Président.*
A. KIRRMANN.... } *Examineurs.*
L. NÉEL..... }

GRENOBLE
IMPRIMERIE ALLIER PÈRE ET FILS
26, cours Jean-Jaurès, 26

1941

A MES MAITRES :

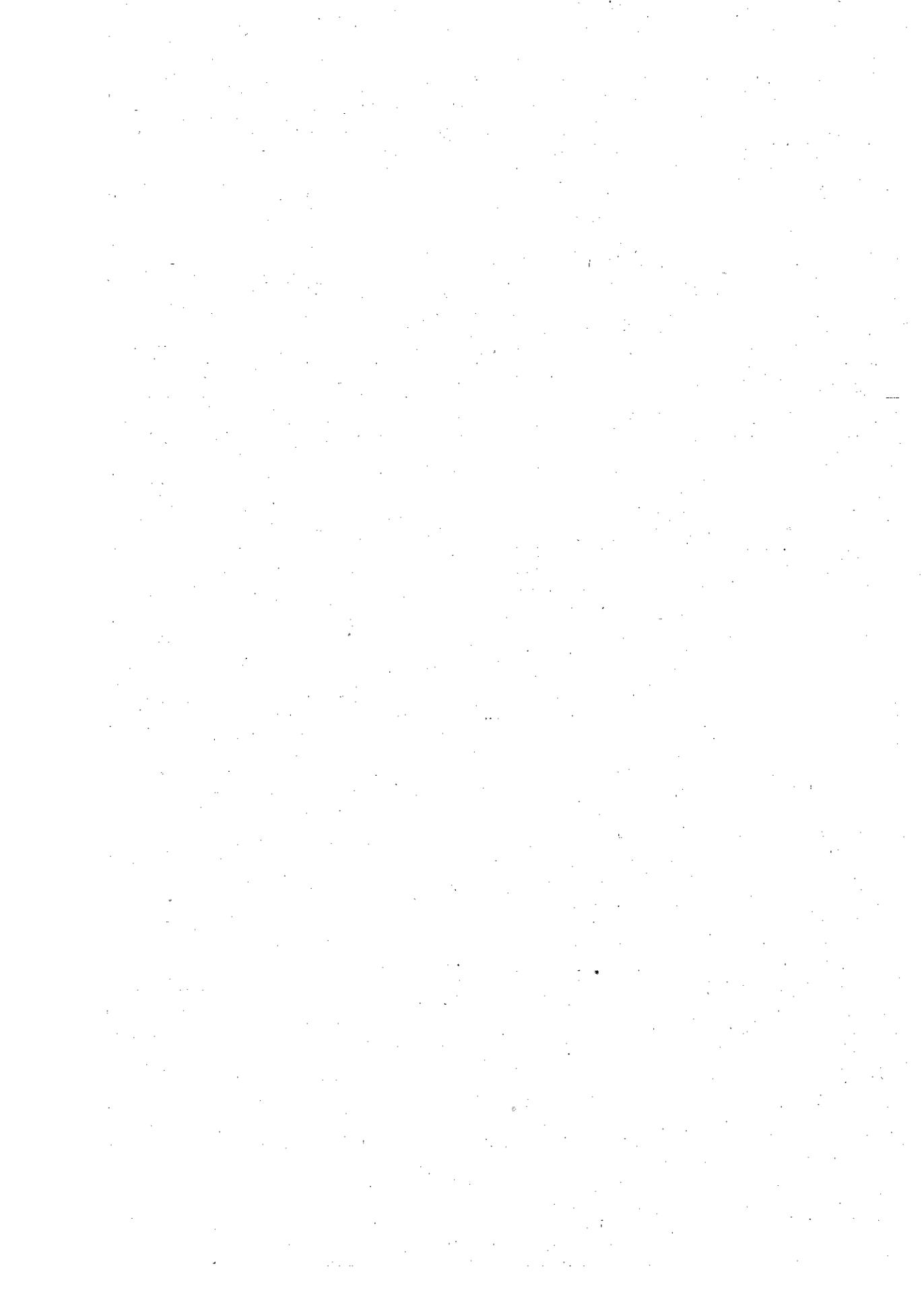
M. G. BRUHAT

Directeur de l'Ecole Normale Supérieure

M. L. NÉEL

Professeur à l'Université de Strasbourg

Hommage de ma profonde gratitude.



Le présent travail se compose de deux parties :

a) une étude des propriétés paramagnétiques d'alliages liquides;

b) la description et une application d'un appareil de mesures ferromagnétiques.

Le travail expérimental de la première partie, effectué à l'Institut de Physique de Strasbourg, a été interrompu par la guerre. Tout le reste a été fait à l'Institut de Physique de Grenoble.

Je suis heureux de pouvoir dire ici ma profonde et respectueuse reconnaissance à M. L. Néel, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches, les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués. Qu'il me soit permis de remercier M. G. Foëx, professeur, M. R. Forrer, chef de travaux, et tous les chercheurs de l'Institut de Physique de Strasbourg qui m'ont fait profiter de leur expérience et des ressources de leurs laboratoires.

J'exprime ma gratitude au Conseil de la Faculté des Sciences de Strasbourg dont la générosité m'a permis de publier mes résultats. Je remercie aussi MM. R. Fortrat et F. Esclangon, professeurs à la Faculté des Sciences de Grenoble : grâce à leur aimable accueil j'ai pu achever ce travail.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES SOLUTIONS LIQUIDES DE MÉTAUX DE TRANSITION DE LA FAMILLE DU FER

INTRODUCTION

On sait que les métaux de transition, qu'ils soient ferromagnétiques à l'état pur comme le fer, le cobalt et le nickel ou paramagnétiques constants comme le manganèse et le chrome, forment en général, par dissolution dans le cuivre, l'argent ou l'or, des alliages ferromagnétiques ou paramagnétiques obéissant à une loi de Weiss. Jusqu'ici on n'a étudié que des solutions solides. J'ai opéré sur des alliages liquides; on élimine ainsi bien des causes de variation accidentelle de la susceptibilité, telles que surstructures, états métastables,... et de plus il est possible d'étendre considérablement l'intervalle des concentrations et la gamme des solvants.

Les mesures ont été faites entre le point de fusion et 1550° K. Elles ont porté sur des alliages de chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel avec l'or, l'argent, le cuivre, le zinc, l'antimoine,... ou quelques-uns de ces métaux seulement. Les susceptibilités observées obéissent le plus souvent à une loi de Weiss : les résultats s'expriment par une constante de Curie et un point de Curie.

Par suite des hostilités, plusieurs séries d'alliages n'ont pu être étudiées aussi complètement que j'aurais désiré le faire. En particulier, la construction d'un appareil permettant de poursuivre les mesures au delà de 2000° K n'a pu être

achevée : les alliages à forte concentration de métal magnétique n'ont donc pas été examinés.

J'ai tiré des valeurs mesurées quelques conclusions au sujet de la configuration des métaux de transition dissous, et les ai confrontées avec les hypothèses auxquelles conduit l'application des règles de Hume-Rothery. Enfin, j'ai interprété l'évolution en fonction de la concentration des propriétés magnétiques à la lumière des conceptions théoriques actuelles.

CHAPITRE PREMIER

Généralités.

§ 1. — La technique expérimentale. — Les alliages ont été préparés en mélangeant dans l'ampoule en quartz où ils devaient être étudiés le métal magnétique et le solvant (1). L'ampoule était vidée (2) et scellée. Pour éviter l'attaque des parois, en particulier par le manganèse et le chrome, je les ai protégées à l'aide de petits creusets en alumine presque pure, fournis par « Quartz et Silice ». La figure 1 représente la coupe d'une ampoule dans ces conditions.

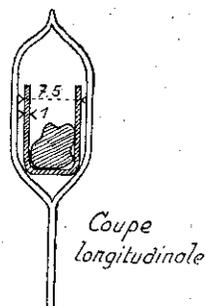


Fig. 1. — Ampoule d'alliage.

Les susceptibilités ont été mesurées à la balance de translation (8) (9) (10). Un four à enroulement de platine permettait de chauffer jusqu'aux environs de la température de ramollissement du quartz, soit 1600°K . Les températures ont été déterminées à l'aide d'un couple platine-platine-rhodié et d'un potentiomètre.

(1) Le poids d'alliage fabriqué ainsi dépassait rarement le gramme.

(2) Pour certains alliages, j'ai établi une pression d'argon de l'ordre de $1/5$ d'atmosphère pour réduire la distillation des métaux volatils.

J'ai vérifié le couple dans les conditions d'emploi en réparant le point de fusion de l'or, de l'argent et du cuivre par la discontinuité de leur diamagnétisme. La susceptibilité de l'argent passe de $-0,19.10^{-6}$ à $-0,22.10^{-6}$, celle de l'or de $-0,15.10^{-6}$ à $-0,17.10^{-6}$, celle du cuivre employé de $-0,084.10^{-6}$ à $-0,097.10^{-6}$ lors de la fusion (22).

Si l'on place l'ampoule dans la zone de température maximum du four, on réalise la meilleure définition de celle-ci. Malheureusement, dans ces conditions, les métaux volatils (Mn, Sb, Zn,...) distillent vers les parties supérieures : la concentration serait alors mal définie. Pour pallier à cet inconvénient, j'ai placé l'échantillon de telle sorte que les points les plus chauds soient au sommet de l'ampoule. La température n'est plus connue alors qu'à un degré près environ.

Pour me rendre compte de l'attaque des creusets d'alumine, qui contiennent toujours des traces de silice (1), j'ai déterminé plusieurs fois de suite, et en particulier au début et à la fin de la série de mesures de chaque alliage, la susceptibilité pour la même valeur de T sensiblement. La même méthode permet de suivre la dissolution des métaux mélangés, qui a duré souvent plusieurs heures.

§ 2. — L'exposé des résultats. — Comme la plupart des auteurs précédents (1) (3), j'ai corrigé les valeurs de χ observées de la susceptibilité du solvant mesurée à la même température ou dans le même état physique. A priori, l'hypothèse ainsi faite est arbitraire : pourquoi la susceptibilité du cuivre resterait-elle constante alors que celle du manganèse par exemple change considérablement? On trouve une justification de la constance du diamagnétisme et du paramagnétisme faible, dans le comportement des alliages tels que Zn-Sn par exemple où l'on n'introduit aucun élément de transition : la susceptibilité de la solution varie alors linéairement, en fonction de la concentration atomique.

(1) Après étude d'un alliage de manganèse par exemple, ils prennent une teinte brune et leur masse augmente de un ou plusieurs milligrammes.

L'influence des migrations d'atomes se traduit dans les résultats. Comparons par exemple les valeurs de Néel et Gustafson pour C et θ rapportés à l'atome-gramme de manganèse pour des concentrations et des intervalles de température comparables. Pour un Cu-Mn à 3,7 %, on déduit des valeurs du premier $C = 3,47$ et $\theta = -292^\circ$, alors que le second donne à 3,97 % $C = 3,35$ et $\theta = +28^\circ$. Pour un Ag-Mn à 3,16 %, l'un donne $C = 2,79$, $\theta = -222^\circ$, l'autre $C = 4,05$, $\theta = -9^\circ$. Pour un Ag-Mn à 7,97 %, l'un donne $C = 3,20$, $\theta = -325^\circ$, alors que, à 7,4 %, l'autre trouve $C = 3,84$, $\theta = +21^\circ$.

Les écarts sont surtout notables pour les alliages avec l'argent, dont Gustafson a déterminé la teneur par une mesure de résistance : l'intérieur des fils pouvait n'avoir qu'une teneur plus faible par suite des migrations d'atomes de manganèse ⁽¹⁾, effet d'autant plus notable que les fils sont fins; dans la mesure de résistance le courant ne se répartissait donc pas proportionnellement à la section, et la résistivité apparente devait correspondre à une concentration inférieure à la concentration moyenne. Les valeurs de C déduites des susceptibilités étant inversement proportionnelles au titre, on conçoit que les valeurs de Gustafson sont systématiquement plus fortes que celles de M. Néel.

Lorsqu'on opère sur les solutions liquides on élimine les causes d'erreur du type de celles que je viens d'examiner. On ne rencontre pas davantage les surstructures qui existent même pour des métaux miscibles en toutes proportions à l'état solide et dont l'influence sur les propriétés magnétiques, déjà mise en évidence pour les diamagnétiques (dans le cas des Au-Cu par Vogt (6)), serait probablement encore plus notable pour des mélanges d'atomes aussi différents que le manganèse et les métaux non magnétiques ⁽²⁾. Il n'est par contre pas cer-

(1) Gustafson n'indique pas dans quelles conditions il a recuit les alliages après tréfilage; c'est pendant le recuit que les migrations ont pu se produire.

(2) Les surstructures, correspondant à une distribution régulière des atomes de Mn, modifieraient la distance moyenne, donc les interactions de ceux-ci (voir § 38).

tain du tout que toutes les combinaisons métalliques aient été détruites à la fusion; je reviendrai sur cette question lors de l'interprétation des résultats.

TABLEAU I.
Alliages Au-Mn.

τ	10,6			19,6			32,4		
C	4,13			3,99			3,68		
θ	-65°			-45°			-46°		
	T	$10^{-1}/\%$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4 \cdot c$
	1559	2155	753	1559	2200	729	1554	2382	672
	1515	2114	752	1490	2120	724	1493	2290	672
	1465	2030	753	1436	2043	725	1433	2207	671
	1435	2001	750	1389	1971	727	1383	2126	672
	1401	1945	753	1336	1898	727	1330	2053	670
	1349	1871	755	1308	1858	728	1286	1982	672
	1541	2124	755	1543	2180	728	1178	1860	
	1296	1840		1194	1737		1538	2366	670
	1164	1665		1096	1579		1110	1767	
	1033	1469							
τ	41,6			65,0			72,3		
C	3,41			3,66			3,95		
θ	-59°			-905°			-1440°		
	T	$10^{-1}/\%$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4 \cdot c$
	1561	2583	627	1563	3713	665	1568	4186	719
	1544	2576	623	1543	3675	666	1531	4126	721
	1519	2541	621	1507	3620	666	1495	4083	719
	1502	2501	624	1491	3600	665	1456	4034	718
	1470	2464	621	1569	3713	666	1425	3987	719
	1580	2634	623	1460	3555	665	1564	4182	719
	1444	2430	619				1400	3952	719
	1383	2249					1063	4148	
	1292	2077					1023	4110	
							910	3994	

§ 5. — Les alliages Ag-Mn. — Les résultats sont donnés dans le tableau II. J'ai reporté (fig. 2) les inverses des susceptibilités en fonction de T : on voit qu'à l'état liquide les susceptibilités obéissent d'une manière satisfaisante à une loi de Weiss. Les résultats relatifs aux deux alliages voisins à 4,4 et 4,9 % permettent de juger de la précision qu'on peut attendre d'alliages dilués : dans la figure récapitulative je n'ai fait entrer que la moyenne des deux mesures. Aux fortes concentrations il est possible que des erreurs soient dues à une dissolution imparfaite : même en chauffant à 1550° K, Siebe (47) signale en effet qu'il faut remuer pour avoir une phase homogène.

Pour les Ag-Mn, liquidus et solidus sont pratiquement confondus jusqu'à la teneur pondérale de 30 % : on ne signale (17) qu'un point d'arrêt dans l'analyse thermique. Les susceptibilités présentent une discontinuité nette. Il semble qu'à l'état solide la constante de Curie reste la même, alors que le point de Curie subit un abaissement brusque. La variation, plus grande pour les alliages concentrés que pour les alliages dilués, atteint 110°.

§ 6. — Les alliages Cu-Mn. — Le tableau III donne les résultats relatifs aux solutions dans le cuivre. A l'état liquide les susceptibilités obéissent à une loi de Weiss. Comme pour les Au-Mn, il n'est pas possible de tirer une conclusion des valeurs de χ après solidification, par suite de l'écart entre liquidus et solidus.

§ 7. — Les alliages Sb-Mn. — Les alliages manganèse-antimoine, dont les susceptibilités sont réunies au tableau IV obéissent à une loi de Weiss dans un intervalle de températures qui dépasse quelquefois 600°. Sauf pour le premier — dont la représentation $1/\chi-T$ est légèrement incurvée et présente donc des écarts systématiques notables — et pour le plus concentré qui est sensiblement paramagnétique constant — les écarts à la loi linéaire sont de l'ordre de 2 ou 3 millièmes.

TABLEAU III
Alliages Cu-Mn.

τ	3,3			6,1			9,6			11,7		
C	4,07			3,91			3,79			3,81		
θ	-158°			-89°			-105°			-142°		
	T	$10^{-1}/\lambda$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\lambda$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\lambda$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\lambda$	$10^4 \cdot c$
	1561	2323	737	1550	2302	712	1544	2392	689	1560	2456	693
	1488	2230	738	1486	2212	712	1471	2290	688	1501	2375	692
	1504	2249	739	1437	2143	711	1417	2205	686	1452	2289	696
	1450	2162	743	1392	2076	713	1374	2154	687	1400	2231	691
	1416	2128	739	1343	2011	712	1328	2080	689	1349	2151	693
	1388	2087	740	1533	2271	714	1292	2025	689	1305	2088	693
	1570	2332	741	1305	2116		1528	2378	687	1564	2462	693
	1337	2017	741	1177	1891		1238	2088		1291	2069	693
	1294	2065					1132	1925		1214	2105	
	1190	1924					946	1621		1137	1978	

τ	18,8			35,6			68,4		
C	3,69			3,74			5,5		
θ	-205°			-595°			-3325°		
	T	$10^{-1}/\lambda$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\lambda$	$10^4 \cdot c$	T	$10^{-1}/\lambda$	$10^4 \cdot c$
	1567	2632	673	1558	3162	681	1557	4870	1004
	1494	2532	671	1489	3065	680	1511	4820	1004
	1440	2451	671	1432	2976	681	1470	4773	1005
	1394	2377	673	1385	2905	681	1440	4750	1003
	1342	2302	672	1333	2838	680	1409	4722	1003
	1302	2240	673	1291	2774	680	1366	4672	1004
	1551	2610	673	1568	3172	682	1569	4853	1008
	1209	2130	664	1178	2598	682	1338	4643	1004
	1128	2161		1088	2949		1298	4785	
	1040	2039		1036	2875		1205	5190	

conditions la formation de siliciures est très notable. En opérant suffisamment rapidement j'ai pu obtenir des résultats cohérents. Les solutions obéissent à une loi de Weiss. Le tableau V donne les valeurs de θ et de C par atome-gramme ainsi que l'intervalle de températures auquel elles sont relatives.

§ 9. — Caractères communs aux solutions de manganèse. — En règle générale, les alliages étudiés obéissent à une loi de Weiss. On trouvera figure 3 la variation en fonction du

TABLEAU V.

	Zn-Mn							Sn-Mn	
τ	2,9	5,2	10,2	12,2	16,6	23,8	38,6	6,5	52,0
C	3,92	3,57	3,42	3,57	3,41	3,37	3,50	3,9	3,27
θ	-428°	-396°	-310°	-372°	-332°	-402°	-757°	-7°	-540°
T	920°	900°	860°	830°	930°	1030°	1140°	840°	1100°
	à 1460°	à 1460°	à 1130°	à 1390°	à 1460°	à 1480°	à 1460°	à 1500°	à 1500°

nombre d'atomes de manganèse τ pour 100 atomes présents dans la solution, du point de Curie θ et de la constante de Curie C par atome-gramme pour les Mn-Au, Mn-Ag et Mn-Cu, et figure 4 les mêmes éléments pour les alliages avec les métaux polyvalents.

Alors qu'avec les éléments de la première colonne du tableau périodique, les valeurs de C pour les alliages les plus dilués s'extrapolent vers 4,36, on obtient pour les alliages avec l'antimoine (1) et aussi avec le zinc une constante de Curie nettement plus faible, de l'ordre de 3,6 à 4. L'allure générale de la variation est la même dans les deux cas : aux fortes concentrations, C devient très grand ; aux concentrations moyennes existe un minimum.

Les points de Curie des alliages dilués sont voisins de zéro :

(1) On peut admettre environ 3,6 pour les Mn-Sb.

,4 % met
le manga-
la valeur

90

alents.

ntent une
r-dessous
agramme
latives à

liages ont
Dans ces

on peut expliquer des valeurs légèrement négatives de θ par un diamagnétisme du manganèse (voir chap. VIII et suivants), mais il semble que les valeurs négatives de plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de degrés observées pour certains alliages dilués doivent être attribuées à la formation de siliciures.

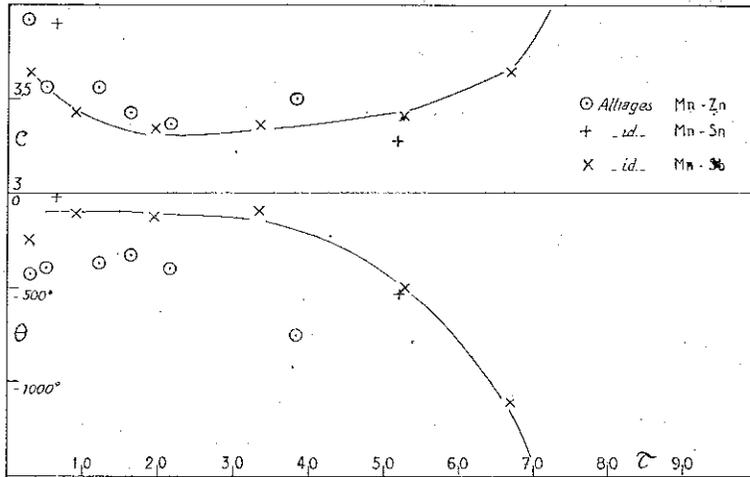


Fig. 4. — Alliages du manganèse et des métaux polyvalents.

M. Foëx (18) a montré que les siliciures Mn^2Si , et sans doute aussi $MnSi$, avaient une constante de Curie de 1,9. Le point de Curie du premier est voisin de 0, alors que celui du second (voir *loc. cit.* fig. 4) est négatif de plusieurs centaines de degrés pour la loi de Weiss à laquelle il obéit approximativement à haute température ($T > 700^\circ K$). Enfin le siliciure $MnSi^2$ a une susceptibilité constante de $35 \cdot 10^{-6}$ par atome-gramme de manganèse. Nous verrons plus loin que la présence d'une certaine proportion de paramagnétique constant simule un abaissement de θ et une augmentation de C. Or, dans le cas des alliages dilués, quand un ou deux milligrammes de manganèse diffusent dans les creusets d'alumine, il peut en résulter une proportion de plusieurs pour cent de siliciures. On peut remarquer de plus, à l'appui de l'explication proposée, que les points de Curie observés aux fortes dilutions sont particulièrement bas pour les alliages de zinc étudiés sans creuset protecteur.

TABLEAU VII.

Alliages Zn-Fe.

τ	1,36			3,14			4,66		
C	5,19			3,07			2,75		
0	—2780°			—1639°			—938°		
	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$
	1405	4504	929	1432	5590	549	1407	4735	493
	1291	4370	931	1323	5398	549	1295	4520	493
	1187	4325	918	1220	5205	549	1192	4292	494
	1087	4170	928	1172	5115	549	1098	4112	493
	1001	4061	931	1107	5005	549	1018	3952	493
	1486	4583	930	1021	4866		924	4475	
	953	4067		914	4773		1454	4840	493
	826	7275		752	1590				
	732	5140		1476	5650	551			
τ	4,90			10,14			12,87		
C	2,80			2,08			2,10		
0	—623°			—84°			—142°		
	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$
	1390	4031	501	1530	4338	372	1447	3457	377
	1322	3893	501	1464	4170	371	1334	3170	376
	1221	3690	501	1353	3872	371	1231	2887	377
	1161	3576	501	1289	3687	372	1177	2368	
	1429	4106	501	1204	3468	372	1056	1408	
	1038	3327	501	1135	3280	372	1490	3576	377
				1075	3070				
				1454	4131	372			
				1038	2918				

TABLEAU VIII.

Alliages Sb-Fe.

τ	2,97			9,90			20,6		
C	4,94			3,66			2,79		
θ	-3017°			-1572°			-607°		
	T	$10^{-1}/\%$	$10^{\ast}.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^{\ast}.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^{\ast}.c$
	1486	5081	886	1558	4783	655	1543	4305	499
	1434	5040	888	1441	4590	656	1430	4080	500
	1387	4970	886	1339	4452	654	1326	3867	500
	1291	4856	887	1280	4360	654	1254	3713	501
	1223	4792	886	1201	4241	654	1168	3552	500
	1120	4704		1101	4115	650	1129	3472	500
	1053	4685		1004	3988	645	1523	4250	501
	972	4745		980	3904		1044	3462	
	1491	5095	885	1510	4747	650			

τ	41,2			54,6			68,3			76,0		
C	2,10			1,87			1,88			1,91		
θ	151°			458°			590°			621°		
	T	$10^{-1}/\%$	$10^{\ast}.c$									
	1521	3647	375	1554	3272	335	1555	2865	337	1556	2732	342
	1403	3336	375	1505	3112	336	1537	2804	337	1527	2648	342
	1300	3058	375	1448	2945	336	1498	2696	337	1502	2581	341
	1202	3405		1382	2751	336	1443	2523	337	1470	2486	342
	1547	3715	375	1328	2592	336	1539	2810	337	1412	2061	
				1499	3100	336	1382	2337	338	1572	2785	341
							1305	1933				

CHAPITRE IV

Les alliages du cobalt.

§ 15. — **Travaux antérieurs.** — Hildenbrand a étudié (25) les alliages solides du cobalt avec l'or et le cuivre, pour des concentrations respectivement inférieures à 10,5 et 0,5 % entre -190° et la température limite de stabilité des solutions. Celle-ci est comprise entre 600° et 300° C pour l'or, entre 400° et 20° pour le cuivre. La précipitation du cobalt à l'état ferromagnétique l'a obligé à faire une correction pour certaines de ses mesures. Les alliages obéissent à une loi de Weiss. Pour les alliages à 1 et 1,3 % dans l'or, les écarts accidentels atteignant souvent 10 % de χ , les valeurs de C et θ qu'on peut en déduire sont sujettes à caution. Pour ceux à 4 et 6,5 % on tire des valeurs de Hildenbrand $C = 2,61$, pour celui à 10,5 %, $C = 2,27$ avec des θ allant de -197° à -87° . Les constantes de Curie ainsi calculées correspondent aux concentrations mesurées par une méthode de résistance électrique; j'ai signalé plus haut (§ 3) les dangers de cette méthode; si on rapporte les résultats aux concentrations déterminées par analyse, les trois Au-Co donnent respectivement pour C les valeurs 3,19, 2,67 et 2,27.

Pour les alliages avec le cuivre, Hildenbrand a fait peu de mesures. De 0,14 à 0,57 % C passe de 3,68 à 1,16 et θ est compris entre -1020° et -220° .

§ 16. — **Les alliages Au-Co.** — Les valeurs mesurées pour ces alliages sont réunies au tableau IX en même temps que les C et θ qui caractérisent les lois de Weiss auxquelles ils obéissent. Pour les alliages à 6,5 et 11,9 % j'ai opéré sur de très faibles quantités de cobalt : les écarts accidentels à la loi linéaire $1/\chi - T$ atteignent près de 1 %.

TABLEAU IX.
Alliages Au-Co.

τ	6,5			11,7			11,9			17,4		
C	2,79			2,21			2,09			1,98		
θ	-344°			82°			134°			272°		
	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$
	1564	4010	476	1556	3955	373	1557	4010	355	1560	3825	336
	1496	3895	473	1490	3765	374	1493	3800	357	1495	3650	335
	1444	3782	473	1438	3615	375	1435	3656	356	1443	3495	335
	1396	3705	470	1391	3490	375	1391	3566	353	1397	3360	335
	1359	3590	474	1340	3375	373	1344	3420	354	1347	3200	336
	1545	4025	470	1540	3900	374	1302	3230		1545	3765	338
	1364	3618	472	1360	3438	372	1544	3930	358	1319	3117	336
	1306	3480	474	1300	3265		1413	3610	354	1547	3780	337
	1166	3235					1462	3730	356			
	1079	3035					1200	2645				
							1515	3915	353			

τ	24,3			30,2			38,4			47,5		
C	1,83			1,70			1,56			1,35		
θ	424°			558°			710°			903°		
	T	$10^{-1}/\%$	$10^4.c$									
	1560	3646	311	1562	3455	290	1550	3185	264	1557	2860	229
	1494	3442	311	1488	3227	288	1485	2939	264	1490	2570	229
	1442	3270	311	1436	3051	288	1433	2721	265	1542	2787	229
	1395	3129	310	1390	2870		1568	3252	264	1574	2932	229
	1345	2948	312	1353	2732		1537	3134	264	1507	2639	229
	1543	3605	310	1537	3400	288	1448	2787	265	1469	2473	229
	1304	2760		1449	3097	288						
				1411	2956	289						

ternaires, pour un mélange de 0,75 atome Sb et 1,1 atome Au pour 1 atome de Co.

Le paramagnétisme constant ou variant dans le même sens que la température n'a été observé que pour les alliages dilués

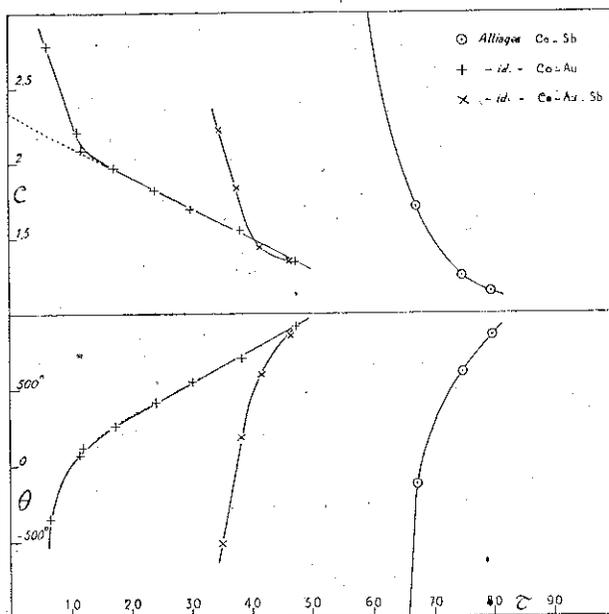


Fig. 6. — Alliages du cobalt.

dans Sb. L'évolution en fonction de la concentration du paramagnétisme des autres séries étudiées conduit pourtant à admettre que le phénomène est général et qu'il apparaît pour des concentrations d'autant plus fortes que le nombre d'électrons de valence du solvant est plus grand.

CHAPITRE V

Les alliages du nickel.

§ 20. — Travaux antérieurs. — La première étude systématique de la variation thermique de χ pour les alliages de nickel est celle faite par Alder (29) sur les Ni-Cu de 5 % en 5 % dans tout l'intervalle des concentrations entre -188° et 750° . Dans une étude moins complète Gans et Fonseca (30) ont mesuré la susceptibilité des Cu-Ni de 35 à 65 % : ils donnent θ et la valeur de χ à la température ordinaire. Williams (27) pour les alliages de 0,1 à 70 %, Gustafson (26) pour les alliages de 10 à 100 % ont repris les mesures entre la température ordinaire et environ 500° C (1).

Tous les auteurs ont mis en évidence, pour les faibles concentrations jusqu'à 40 % de nickel, un paramagnétisme constant ou variant dans le même sens que la température, pour les plus fortes concentrations une susceptibilité suivant une loi de Weiss avec une constante additive.

Vogt et Krüger (31) ont fait pour des Ni-Au de 3,3 à 17,7 % entre -180° et la température ordinaire des observations concordant avec les précédentes; ils signalent pourtant la réapparition d'un paramagnétisme variant comme $1/T$ vers 200° K.

Manders (28) n'a étudié que les alliages à forte concentration en nickel, mais avec une gamme très étendue de solvants; lui aussi a tenu compte des écarts à la loi de Weiss en admettant un paramagnétisme constant superposé.

(1) Gustafson a mis en évidence les divergences entre les résultats des divers auteurs, dues sans doute à des différences de structure. Williams avait d'ailleurs déjà mis en évidence l'influence des recuits sur les χ mesurés. L'étude des solutions liquides élimine cette cause de divergence.

17,2 % $\chi_n = 473.10^{-6}$; à 29,2 % $\chi_n = 492.10^{-6}$. Enfin, la variation de C et θ est représentée figure 7.

§ 22. — Autres alliages du nickel. — Faute de pouvoir monter à assez haute température, je n'ai pu étudier avec d'autres solvants des solutions assez concentrées pour présenter un paramagnétisme variant comme 1/T.

TABLEAU XIII.

Divers alliages du nickel.

τ	Sb-Ni				Bi-Ni		Zn-Ni		Cu-Ni	
	66		80		30,8		56		10,5	
a	5,8 %		1,1 %		8,1 %		1,2 %		1,6 %	
	T	$10^7 \cdot \chi_a$	T	$10^6 \cdot \chi_a$						
	1561	1226	1556	1962	1543	1697	1507	1841	1567	267
	1525	1198	1498	1956	1478	1574	1475	1829	1539	267
	1487	1177	1439	1944	1414	1543	1452	1812	1490	261
	1413	1123	1397	1931	1325	1456	1532	1835	1466	261
	1559	1231	1561	1962	1265	1443	1426	1818	1409	241
	1265	797	1230	1806	1193	1443			1358	228
			991	1962	1550	1698			1564	268
			565	2678	1080	1723			1261	220
									602	166

Tous les alliages figurant au tableau XIII ont un paramagnétisme constant ou variant dans le même sens que T. J'ai calculé pour chacun le taux de variation par 100 degrés :

$$a = (\chi_n^{1550} - \chi_n^{1450}) / \chi_n^{1550}$$

Pour un même solvant, la susceptibilité dépend de la concentration; elle varie relativement peu à la solidification.

Les valeurs obtenues sont comparables à celles observées antérieurement à l'état solide. Vogt et Krüger (31) ont donné pour les or-nickel à température ordinaire 380.10^{-6} . M. Néel (32) a décrit une méthode pour calculer la part k de la sus-

ceptibilité qu'il faut attribuer au paramagnétisme constant : on ajuste k , C et θ pour que les résultats soient exprimés par la formule $(\chi - k) (T - \theta) = C$. Appliquée aux Ni-Sb de Manders, elle donne entre 99 et 96 % de Ni, des valeurs de k par atome-gramme qui vont de 42,7 à $84,10^{-6}$. Enfin, les valeurs observées par Gustafson pour les Cu-Ni vont de 170 à $250 \cdot 10^{-6}$.

CHAPITRE VII

Conclusions de cette étude.

§ 24. — Les résultats pour les alliages très dilués. — Si l'on prolonge jusqu'à la concentration zéro les courbes donnant la variation de C en fonction du titre atomique des solutions dans l'or, du manganèse, du fer et du cobalt, en faisant abstraction, pour ce dernier, des résultats relatifs à l'alliage le plus dilué, on trouve comme valeur limite 4,36 pour Mn, 2,7 pour Fe, 2,34 pour Co.

L'extrapolation faite pour les solutions du manganèse dans le cuivre et l'argent fournit la même valeur limite, celle faite avec les solutions dans l'antimoine et le zinc, des valeurs sensiblement plus petites, de l'ordre de 3,6 à 4.

Enfin, les points de Curie de ces cinq séries d'alliages tendent vers une valeur voisine de zéro, en mettant à part toutefois le cas du cobalt. La valeur limite pour les Au-Fe est positive de quelques dizaines de degrés; pour les solutions du manganèse elle est faiblement négative.

Les alliages du chrome avec l'antimoine donnent à la limite approximativement $C = 2,8$ et $\theta = 0^\circ$.

Tous les autres alliages étudiés, Fe-Sb, Fe-Zn, Co-Sb, Ni-Au, Ni-Sb,.... et même les Co-Au, si l'on tient compte des résultats relatifs à l'alliage le plus étendu, fournissent pour la dilution infinie des valeurs très grandes de C et des θ négatifs de plusieurs milliers de degrés (1), présentent un paramagnétisme constant ou ont une susceptibilité qui varie dans le même sens que la température (cas des alliages de Co et Ni avec des métaux polyvalents).

(1) On peut rapprocher de cette évolution celle signalée pour certaines solutions aqueuses de CoCl_2 à moins de 2 % par Fahlenbrach (78).

Il semble que la valence du solvant a une importance primordiale pour la valeur de la constante de Curie limite ou l'apparition de susceptibilités à variation anormale. Aux chapitres suivants je rattacherai ceci à des faits empruntés à d'autres domaines.

§ 25. — L'influence de la concentration. — On a déjà vu (§ 23) l'analogie entre l'évolution des valeurs de C et θ en fonction de la concentration pour les alliages du chrome et pour ceux du manganèse : lorsque la concentration croît, on évolue vers le paramagnétisme constant du métal pur.

Dans les mêmes conditions, on évolue pour tous les alliages du fer et du cobalt vers un paramagnétisme à point de Curie positif de plusieurs centaines de degrés. Pour le nickel, les valeurs de C et θ mesurées dans d'assez mauvaises conditions (sur quelques dizaines de degrés seulement) ne permettent pas une extrapolation, même grossière, au métal pur.

D'une manière générale, pour étudier complètement l'évolution du paramagnétisme des alliages en fonction de la concentration, il fallait pouvoir dépasser notablement le point de fusion du métal pur. Dans ce but, une installation permettant des mesures à 2000°K était en cours de montage. J'en expose ci-dessous les parties essentielles, en précisant l'état d'avancement de leur réalisation.

§ 26. — Installation pour des mesures à 2000°K . — Le quartz se ramollit dès 1600°K ; l'alumine et les autres réfractaires résistant à haute température ne peuvent être travaillés en ampoules vidées et scellées. Il est donc nécessaire de placer dans le vide la balance magnétique. Pour le chauffage on peut utiliser soit un four à résistance en molybdène ou en tungstène, soit un four à induction. J'ai adopté cette dernière solution : entre autres avantages on évite ainsi la limitation de température qu'imposerait forcément la tension de vapeur du métal d'un élément chauffant. La température était mesurée optiquement.

CHAPITRE VIII

Propriétés des métaux et alliages.

§ 27. — La théorie électronique des métaux. — Suivant les conceptions actuelles (50) (66) un métal est formé d'ions positifs, répartis aux sommets du réseau cristallin, noyés dans un gaz d'électrons dégénéré. L'ensemble étant neutre, la charge d'un ion positif est égale au nombre d'électrons cédés par l'atome au gaz environnant. Pour les éléments à couches électroniques internes complètes, on est conduit à admettre que les électrons de valence — électrons s et p — font partie du gaz collectif d'électrons et cessent donc d'appartenir en propre à un atome. Ainsi le cuivre perd son électron $4s$, le zinc ses deux électrons $4s$, l'antimoine ses deux électrons $5s$ et ses trois électrons $5p$,...

Dans un alliage de deux métaux, chacun des atomes apporte sa contribution au gaz d'électrons comme s'il était entouré d'atomes de même espèce. Dans un métal, la présence d'un atome étranger de valence différente introduit donc un accident dans le champ électrique périodique où se déplacent les électrons libres. De plus, la densité du gaz d'électrons, exprimée par exemple à l'aide du nombre moyen d'électrons par atome, sera modifiée.

La perturbation du champ électrique se traduit en particulier par l'augmentation atomique ζ de la résistance électrique : l'expérience a montré (Linde, 46) que cette augmentation était donnée, quand le métal de base est l'or, l'argent ou le cuivre, par une loi $\zeta = a + b(N - N_0)^2$, N et N_0 étant les numéros de colonnes du métal ajouté et du métal de base dans le tableau périodique à 18 colonnes, a et b des constantes ne dépendant pour un solvant donné que de la ligne du soluté dans le tableau

périodique : la théorie (Mott, 50) rend bien compte de cette formule où $(N - N_0)$ n'est autre chose que la différence des charges des deux espèces d'ions. Nous verrons au § 28 comment déduire de la structure des alliages des renseignements sur la densité du gaz d'électrons.

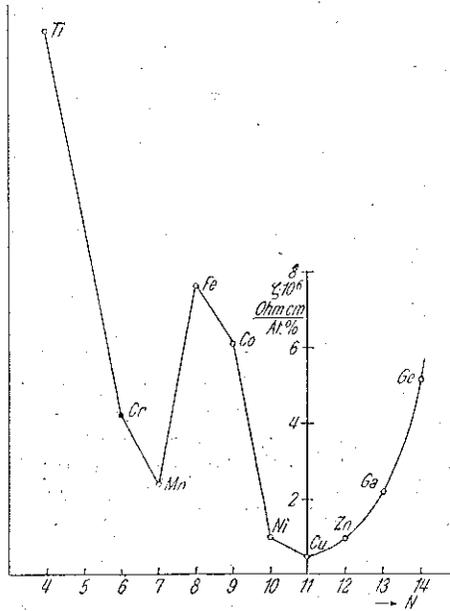


Fig. 9. — Augmentation de résistance des solutions dans l'or (Linde).

Pour les métaux à couches internes incomplètes, c'est-à-dire les éléments de transition, la question de la charge des ions est moins bien tranchée : dans ce cas on sait d'ailleurs que la valence chimique est très variable. On peut se demander par exemple si le fer cède 0, 1, 2 ou 3 électrons au gaz collectif d'électrons, autrement dit s'il lui reste 8, 7, 6 ou 5 électrons dans la couche $3d$. La mesure de l'augmentation de résistance due à une addition de l'élément dans le cuivre, par exemple, ne résout plus la question : on voit figure 9 que la loi simple valable dans la partie droite pour les métaux à couches complètes est en défaut dans la partie gauche. Pour

en toutes proportions. Or, pour les Mn-Cu, la limite (61) (65) est à 52 %, pour les Mn-Ag elle est à 46 % et pour les Mn-Au elle est à 50 % atomiques de manganèse; pour le cobalt et le fer dissous dans les métaux monovalents, la miscibilité reste aussi toujours partielle : presque nulle dans l'argent, elle atteint 60 % dans les Fe-Au. Seul le nickel forme avec l'or et le cuivre — mais non avec l'argent — des solutions solides de toutes concentrations. Une conclusion tirée d'un ensemble de faits aussi discordants demande, pour être retenue, des justifications empruntées à d'autres domaines de la physique.

§ 29. — Règles de Hume-Rothery et théorie des métaux. — L'interprétation théorique des règles de Hume-Rothery a été abordée par Jones (53) et développée simultanément par Mott et Jones (50) et Konobjewski (52) à l'aide des propriétés énergétiques du gaz d'électrons.

Supposons tout d'abord les électrons libres, au zéro absolu : ils occupent alors la configuration d'énergie minimum compatible avec le principe d'exclusion de Pauli; on dit que le gaz est dégénéré. Chaque cellule de l'extension en phase sera occupée par deux particules de spins opposés. Si l'on représente le nombre de cellules disponibles en fonction de l'énergie qui leur correspond, on obtient une parabole. Cette courbe n'est remplie que jusqu'à l'énergie w_0 (fig. 11 a), déduite du nombre d'électrons présents; on dit qu'on a une distribution de Fermi. w_0 définit la largeur de la *bande*. Le remplissage reste le même tant que la température est notablement inférieure à une certaine valeur $T_0 = w_0/k$ (k , constante de Boltzmann), appelée température critique ou température de dégénérescence, puis il est modifié comme l'indique la figure 11 b : l'application de la statistique de Fermi-Dirac donne la forme du remplissage. T_0 , donné par la relation $T_0 = 3,01.10^5 (n_0/A)^{2/3}$ pour un métal de densité ρ , de poids atomique A , ayant n électrons libres par atome, est de l'ordre de quelques dizaines de milliers de degrés. Aux températures normalement atteintes tout se passe comme si l'on était au zéro absolu.

Une conception aussi simplifiée ne rend compte que d'un nombre limité de faits. Il faut tenir compte du champ électrostatique périodique, ayant la période du réseau où se déplacent les électrons. Il en résulte l'apparition de certaines valeurs critiques E de l'énergie. La bande, toujours parabolique aux faibles valeurs de l'énergie, cessera de l'être au voisinage de E et prendra l'allure de la courbe de la figure 11 c. Des bandes analogues correspondent à des intervalles d'énergie supérieure; certaines d'entre elles peuvent chevaucher.

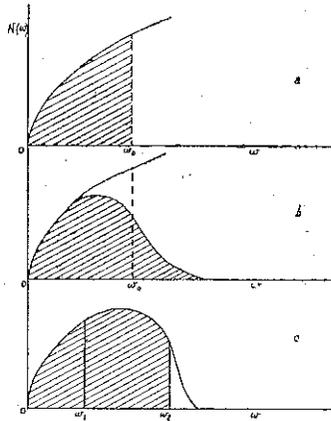


Fig. 11. — Remplissage de bandes.

Si la bande n'est remplie que jusqu'en w_1 , il n'y a pas lieu de tenir compte des valeurs critiques de l'énergie. L'addition de nouveaux électrons dus à un métal de plus forte valence aura pour effet de déplacer vers w_2 l'énergie maximum des électrons, en vertu du principe d'exclusion. On démontre que lorsque le remplissage approche de la limite supérieure de la bande, il se produit, en général, un changement de structure ⁽¹⁾.

(1) Un développement complet de la question, d'ailleurs plus suggestif au point de vue de l'influence de la structure, se fait en raisonnant sur les zones de Brillouin (73) (74). La distribution de Fermi se traduit dans l'extension en moments par le fait que le vecteur k , défini par la direction de la normale et la fréquence de l'onde associée à chaque électron, a son extrémité à l'intérieur d'une sphère. Les valeurs critiques de l'énergie se produisent sur les plans réticulaires du réseau réciproque, qui défi-

J'admettrai dans ce qui suit que les constantes de Curie des ions dans les métaux dissous, lorsqu'ils sont paramagnétiques à loi de Weiss ou de Curie, dépendent aussi uniquement de la configuration de la couche incomplète.

Le paramagnétisme (38) (43) (60) (63) est dû à des porteurs dont le moment μ dépend uniquement des nombres quantiques définissant leur état électronique. Supposons d'abord ces porteurs libres (ce serait le cas d'un gaz sous faible pression); la substance obéit à une loi de Curie et $\mu = 2,84 \sqrt{C} \mu_B$ où μ_B est le magnéton de Bohr, valant 9.174 erg. gauss⁻¹. Soient L le nombre quantique orbital résultant, S le spin résultant, J le nombre quantique interne de l'état fondamental, tel qu'on le déduit des règles de Hund. Si le couplage L-S est fort, c'est-à-dire si l'énergie de couplage est grande par rapport à kT , ou encore si le multiplet est large, on a

$$\mu^2 = g^2 J (J+1) \mu_B^2 \quad (1)$$

où g , facteur de Landé, est donné par la formule

$$g = 1 + \frac{J (J + 1) + S (S + 1) - L (L + 1)}{2J (J + 1)}$$

Si le couplage L-S est faible, c'est-à-dire si le multiplet est étroit, on a

$$\mu^2 = [L (L+1) + 4S (S+1)] \mu_B^2 \quad (2)$$

Enfin, si l'énergie de couplage est comprise entre ces deux valeurs extrêmes, les ions pourront ne pas être tous dans le même état (état fondamental); une fraction plus ou moins importante sera dans des états excités. Van Vleck a fait les calculs en tenant compte de la largeur réelle des multiplets telle qu'on la déduit des données spectroscopiques.

Pour les terres rares, sauf Eu et Sm, la formule 1 est applicable. Les moments observés sont en bon accord avec les moments calculés (1). Les propriétés de l'euporium et du

(1) Rappelons que le moment à saturation ferromagnétique prévu par la théorie est $gJ \mu_B$ et non $g \cdot J (J+1) \mu_B$. Cette formule a été vérifiée pour le gadolinium (67) : on a trouvé 7,12 au lieu de la valeur 7 donnée par le calcul. Il y a là d'ailleurs une preuve de l'identité de configuration des ions dans les métaux et dans leurs sels.

samarium s'interprètent en tenant compte de la largeur finie du multiplet.

On attribue ce succès de la théorie au fait que dans les terres rares, la couche incomplète $4f$ est préservée des perturbations extérieures par les couches $5s$ et $5p$. En effet les résultats ont été moins heureux dans les métaux de transition de la famille du fer. Pour rendre compte des propriétés de ces derniers, Bose et Stoner ont admis que seul le spin contribuait librement au moment du porteur, le moment orbital étant totalement ou partiellement bloqué. Si le blocage est total, on a

$$\mu^2 = 4 S (S+1) \mu_B^2 \quad (3)$$

M. Foëx a montré (62) que pour le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre divalents, et les ions isoélectroniques, cette formule ne rend guère mieux compte des résultats expérimentaux. Sucksmith (68), en déterminant le facteur de Landé par une mesure d'effet gyromagnétique, a effectivement constaté que pour Fe^{2+} et Co^{2+} le blocage ne pouvait être que partiel.

Van Vleck admet que le blocage est dû, dans les sels solides, à un champ électrique cristallin, dans les solutions, à un champ structural dissymétrique dû aux fluctuations des voisins ou aux ions ou molécules fixées sur les ions magnétiques ⁽¹⁾ (molécules d'eau de coordination par exemple).

Au tableau XV sont réunies les valeurs (40) (63) d'après les formules 2 et 3 pour diverses configurations de la couche $3d$. On y trouvera aussi les valeurs calculées par Van Vleck dans divers cas particuliers en tenant compte de la largeur réelle du multiplet et les valeurs observées pour les ions dans les sels.

Sauf pour le chrome et le manganèse ces dernières sont légèrement supérieures à ce que fait prévoir la formule 3; le moment orbital n'est donc pas entièrement bloqué.

⁽¹⁾ L'hydratation des ions, et les énergies qu'elle met en jeu sont mises en évidence par un grand nombre de phénomènes (72).

Il en est de même dans le cas du cuivre, dont la bande $3d$ est remplie; si sa susceptibilité est négative, c'est qu'un important diamagnétisme vient se superposer.

Lorsque la bande $3d$ est peu remplie, on peut encore appliquer la formule 4 au-dessous de la température de dégénérescence; il en est de même lorsque la bande $3d$ est presque complètement remplie : on raisonne alors sur les trous positifs, c'est-à-dire sur les électrons manquants, au lieu de raisonner sur les électrons présents ; on prend pour n le nombre des trous positifs.

Pour le palladium et le platine, on obtient l'ordre de grandeur de la susceptibilité en prenant pour T_0 les valeurs, de l'ordre de 1000° , calculées d'après la chaleur spécifique à très basse température, etc... Pour le nickel (T_0 env. 3000°), la formule 4 ne s'applique pas. M. Néel (39) a montré qu'il fallait admettre dans ce cas un couplage entre spins des trous positifs dans la bande.

Enfin, le paramagnétisme constant d'une liste de composés signalés par M. Foëx (18), de l'ordre de 10^{-5} par atome-gramme pour $TiCl_4$, Vo^3Na_2 , ..., égal à 10^{-4} pour NiAs, pas plus que celui de certains alliages (§ 33) n'a pu être expliqué.

§ 32. — Paramagnétisme de bandes. — Lorsque le remplissage de la bande prend la forme décrite figure 11 *b*, c'est-à-dire quand T devient comparable ou supérieur à T_0 , la formule 4 n'est plus valable; en particulier, à très haute température par rapport à T_0 , la susceptibilité sera donnée par la formule

$$\chi_A = \frac{0,372}{T} n \left[1 - \frac{2}{3\sqrt{2}\pi} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} + \dots \right] \quad (5)$$

A la limite elle obéit donc à une loi de Curie. Aux températures intermédiaires, la figure 13 donne la variation de l'inverse de χ en fonction de la température. Tout se passe comme si aux valeurs moyennes de T/T_0 le métal suivait une loi de

Weiss, du moins si on fait les mesures dans un intervalle de températures réduit, mais la constante de Curie et le point de Curie qu'on en déduit n'ont pas de signification physique simple. L'évolution de χ en fonction de T décrite à la figure 13 (d'après (50)) n'a été vérifiée pour aucun métal.

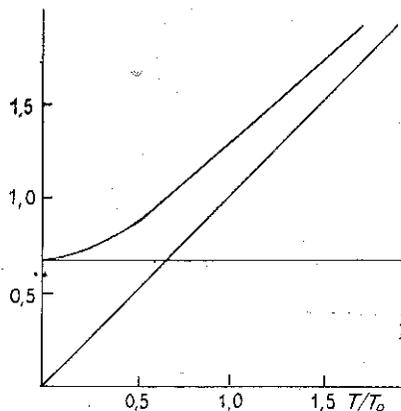


Fig. 13. — Courbe $1/\chi - T/T_0$ pour un gaz d'électrons.

M. Néel (39) a montré qu'il était possible de rendre compte des faits observés pour le nickel en admettant un couplage des électrons. On raisonne alors sur des assemblages d'électrons comme on l'a fait précédemment sur les électrons libres; le nombre de places possibles dans chaque cellule de l'extension en phase devenant plus grand il y aura abaissement de la température de dégénérescence qui pour le nickel devient alors de quelques centaines de degrés.

On peut introduire le champ moléculaire dans le paramagnétisme des bandes (74). Il convient de noter que ce point de vue néglige toujours le moment orbital.

§ 33. — Alliages de Ni, Pd et Pt avec les métaux monovalents. — Ces trois métaux doivent leur paramagnétisme, respectivement aux couches $3d$, $4d$ et $5d$ incomplètes. Alors que (20) les alliages dilués du palladium avec l'or et le cuivre et du platine avec le cuivre sont diamagnétiques, les alliages

car un atome Sb cède 5 électrons alors qu'un atome Au n'en cède qu'un seul (voir § 40).

L'indépendance du rapport de A et B vis-à-vis de la température n'est par contre pas aussi bien vérifiée. Vogt et Krüger signalent la réapparition d'un paramagnétisme à loi de Weiss pour les or-nickel au-dessous de 150° K et l'attribuent au fait qu'à ces températures une fraction de l'ordre de 1 % du nickel se trouverait dans un état d^9 .

Comment s'introduit le facteur température dans l'équilibre A-B? Considérons les atomes, c'est-à-dire l'ensemble des ions A ou B et de leurs électrons de valence, présents dans l'alliage. Si les différences d'énergie des deux atomes sont de l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique kT , soit de 0,025 é-v. à la température ordinaire, et 0,13 é-v. aux plus fortes températures où des mesures aient été faites, on comprend que l'équilibre dépende de T. Les proportions sont régies par une loi de Boltzmann.

Voici par exemple les énergies des états homologues du nickel, du palladium et du platine, en électrons-volts par rapport à une origine arbitraire.

TABLEAU XVI.

	d^8s^2	d^9s^1	$d^{10}s^0$
Nickel	0	0,0166	1,194
Palladium	2,033	0,532	0
Platine	0	0,0675	0,497

En l'absence de perturbations, le palladium devrait donc être toujours à l'état d^{10} , le platine et le nickel à l'état d^8s^2 ou d^9s^2 . Il n'en est pas ainsi pour plusieurs raisons :

1° Les niveaux donnés au tableau XVI sont relatifs à l'atome libre et neutre. Or l'atome de nickel une fois ionisé est plus stable dans la configuration d^9 (niveau —0,664 é-v.) que dans la configuration d^8 (niveau 0); la même interversion se produit aussi pour les configurations d^8 et d^7 du cobalt. Il y a donc tout lieu de penser que dans les conditions existant

dans les métaux, les niveaux d'énergie peuvent différer notablement de leurs valeurs pour les atomes libres.

2° Les valeurs des énergies données ci-dessus sont relatives à l'état fondamental; il n'est pas exclu que, dans les solutions métalliques, d'autres configurations soient plus stables.

3° Les atomes voisins produisent un élargissement des niveaux : le niveau $3d$ du nickel massif est étalé sur plus de 3 é-v.; il a encore plus de 2,6 é-v. de large dans des Ni-Cu à 20 % de Ni. Cet élargissement rend plausible l'existence simultanée de configurations d^{10} et d^9 ou d^8 . Pour le nickel la proportion de ces dernières serait, en admettant les données du tableau XVI, accrue par une diminution de température : on explique ainsi la réapparition d'un moment dans les Au-Ni aux basses températures. Pour le palladium, dont l'état d^{10} est le plus stable, pareil phénomène ne doit pas se produire.

Notons en passant qu'une liaison homopolaire (cf. § 33), supposée endothermique, se décomposerait à basse température en vertu de la loi de Le Chatelier, libérant ainsi le moment des ions du nickel.

§ 35. — L'interprétation des résultats relatifs aux solutions liquides. — La plupart des résultats rapportés dans la première partie de ce mémoire s'interprètent en traitant les ions métalliques comme les ions des solutions salines. Comme pour ceux-ci on fera appel à l'hypothèse du blocage partiel ou total du moment orbital par le champ dissymétrique des atomes du solvant ou des assemblages d'ions du solvant autour des ions du métal magnétique. On admet que le blocage est, dans une certaine mesure, fonction de la concentration.

Pour les alliages avec l'or du manganèse, du fer, et même, dans un très large intervalle de concentrations, du cobalt, on peut admettre que le métal de transition est sous forme d'ions d'une seule espèce. Ils seront examinés séparé-

vraie; si l'intervalle de températures étudié était grand, les écarts à la loi de Weiss seraient notables, mais comme on est resté au voisinage de $T_0 = 1400^\circ$, on peut développer $1/\chi$ en série et s'arrêter au terme du premier degré en $T - T_0$; il vient ainsi

$$1/\chi = \frac{T_0}{\Gamma - 50 \cdot 10^{-6} T_0} + \frac{\Gamma}{(\Gamma - 50 \cdot 10^{-6} T_0)^2} (T - T_0)^2$$

d'où Γ , constante de Curie vraie, égale à 2,84 et un θ apparent de $+35^\circ$. La valeur de la susceptibilité diamagnétique estimée n'étant sans doute qu'une approximation grossière, on peut considérer l'ordre de grandeur obtenu comme satisfaisant.

La valeur négative observée pour le cobalt doit sans doute être attribuée à l'existence, même dans les alliages assez concentrés, d'une certaine fraction des ions qui pour l'alliage à 6,5 % donnent un θ négatif de plusieurs centaines de degrés et une grande valeur de C . Il est à supposer dès lors que la valeur extrapolée pour C est par excès.

Enfin, il faut peut-être rapprocher les valeurs de θ différentes de 0 de celles attribuées par Van Vleck aux répercussions du champ structural par l'intermédiaire du couplage L-S.

§ 37. — Configuration électronique des métaux de transition. — Le moment du chrome est en bon accord avec la valeur (cf. tableau XV) trouvée pour les ions salins et calculée pour la configuration $3d^4$ avec un moment orbital bloqué. Une configuration $3d^5$ serait incompatible avec l'expérience. Enfin, une configuration $3d^6$ paraît peu probable.

On peut admettre pour le manganèse une configuration $3d^5$, l'atome perdant donc aussi deux électrons en se dissolvant. Linde a tiré la même conclusion de ses expériences sur l'augmentation de résistance du cuivre par addition de Mn — sans en donner d'ailleurs une justification susceptible d'être retenue — : la faible augmentation de résistance (fig. 9) serait due à l'état S des ions Mn. Il faut néanmoins remarquer que le moment observé diffère peu de celui que présentent des

ions d^6 avec une contribution orbitale : les solutions solides (1) (2) (39) fournissent d'ailleurs des valeurs du moment légèrement plus petites que 5,9 : elles vont de 5,3 à 5,7.

Pour le fer, l'hypothèse $3d^6$ doit être rejetée : même avec la constante de Curie corrigée du § 36, le moment observé est encore un peu plus petit que la valeur calculée pour le spin seul. En l'absence d'une contribution orbitale, on verra au paragraphe suivant qu'il n'est pas possible d'expliquer la variation de la constante de Curie en fonction de la concentration. Les ions de fer sont donc dans un état $3d^7$, autrement dit le fer cède 1 électron de valence au collectif d'électrons.

En remarquant que, pour le cobalt, les alliages à 40 % ont un moment de 3,5 seulement, que d'autre part, pour des raisons signalées plus haut, il y a lieu de penser que la valeur $\mu = 4,33$ est plutôt par excès, on est conduit à admettre un état $3d^8$ et non $3d^7$ pour lequel le moment serait également compatible avec la valeur extrapolée, mais au minimum 3,87.

En définitive, alors que, dissous dans les métaux monovalents, fer et cobalt — ce dernier tant que la concentration n'est pas trop faible seulement — ne cèdent qu'un électron au collectif d'électrons, ainsi qu'on pouvait le prévoir d'après les règles de Hume-Rothery (cf. § 28), il n'en est pas de même du chrome ni sans doute du manganèse qui cèdent deux électrons de valence.

Les résultats de l'état liquide sont sans doute encore valables à l'état solide : je l'ai admis implicitement pour le chrome; les moments observés pour le manganèse dans les deux états physiques sont voisins. Enfin l'étude des bandes dans le spectre X de l'aluminium (42) a montré que la répartition énergétique des électrons ne changeait pas de façon sensible lors de la fusion.

Comment expliquer alors la différence importante entre les moments que j'ai mesurés et ceux qui ont été observés ou extrapolés pour les métaux purs solides, 3,19 pour le fer et 3,03 à 3,15 pour le cobalt (39)?

Dans l'hypothèse *b* on néglige complètement l'action des proches voisins pour ne considérer qu'une action d'ensemble. Toutes choses égales d'ailleurs, elle est d'autant plus faible que les distances interatomiques sont plus grandes et que la

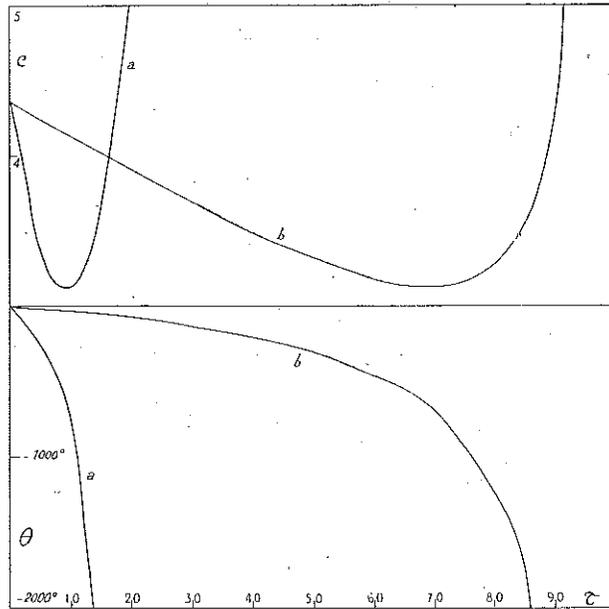


Fig. 14. — Gas du manganèse.

concentration atomique est plus faible. Si pour deux atomes les constantes du réseau diffèrent peu, on peut considérer qu'elles varient proportionnellement à la concentration. On peut rendre compte de ce fait en prenant par exemple $p=Q$ ⁽¹⁾. La courbe *b* (fig. 14) donne l'évolution de *C* et θ en partant des mêmes valeurs de α , β et T_0 que ci-dessus. Tant que la concentration n'atteint pas 60 %, les écarts à la loi de Weiss de la formule 2 restent inférieurs à 0,1 % pour $T - T_0 = 100^\circ$.

Les courbes de la figure 14 rendent bien compte de l'allure générale des variations observées de *C* et θ , en particulier de l'existence d'un minimum de *C*.

(1) Ceci correspond à un métal hypothétique où chaque atome a un seul voisin possible : ce voisin est de même nature ou de nature différente avec des probabilités *P* et *Q* respectivement.

La nature du solvant intervient par les distances qu'elle impose aux atomes voisins. Le tableau ci-dessous donne les distances interatomiques d_1 en Å à température ordinaire, les densités $\tilde{\omega}_1$ dans les mêmes conditions pour Au, Ag, Cu, les densités au point de fusion à l'état solide ($\tilde{\omega}_2$) et liquide ($\tilde{\omega}_3$) d'après les tables (11) et les distances interatomiques d_2 et d_3 déduites de ces chiffres au point de fusion en admettant que le réseau ne change pas.

TABLEAU XVIII.

	$\tilde{\omega}_1$	$\tilde{\omega}_2$	$\tilde{\omega}_3$	d_1	d_2	d_3
Au	19,3	18,2	17,3	2,878	2,94	2,99
Ag	10,5	9,7	9,3	2,883	2,96	3,00
Cu	8,93	8,35	8,0	2,55	2,61	2,65

Les valeurs plus petites de d_3 dans le cuivre font comprendre pourquoi les Mn-Cu prennent plus rapidement que les autres des θ très négatifs; à concentration égale, le champ moléculaire est plus fort.

Pour expliquer la différence de comportement des Au-Mn et Ag-Mn, malgré les distances interatomiques voisines des deux solvants, on peut supposer que dans les premiers la répartition des atomes ne se fait pas au hasard, préfigurant à l'état liquide le composé défini Au-Mn ⁽¹⁾. La probabilité pour un atome Mn d'avoir un Mn pour voisin immédiat serait dans ces conditions plus faible, et on conçoit dès lors que, dans l'hypothèse α , le paramagnétisme constant n'atteigne la même proportion qu'à une concentration plus forte de manganèse.

Signalons que l'influence sur le point de Curie de la solidification met aussi en évidence le rôle des distances atomiques :

(1) Il y aurait là une affinité se superposant à celle qui intervient pour les composés complexes dont on peut être conduit à admettre l'existence dans toutes les solutions, par analogie avec les solutions salines.

CHAPITRE XI

Alliages contenant un mélange d'ions.

§ 40. — Les solutions à paramagnétisme constant. — J'ai résumé aux §§ 33 et 34 les théories proposées en vue d'expliquer le paramagnétisme des solutions du nickel. J'ai montré que l'hypothèse attribuant un paramagnétisme constant à la couche $3d$ complétée à 10 électrons paraît arbitraire dans l'état actuel de la théorie.

Le paramagnétisme constant des solutions de cobalt, la forte variation de susceptibilité de certains alliages du nickel (pour l'alliage Ni-Sb à 66 % la susceptibilité varie *dans le même sens que T* de près de 6 % par 100°, soit autant que pour un alliage qui suit une loi de Curie!), viennent à l'appui de cette manière de voir.

Je n'examinerai pas ici d'explication par la théorie du paramagnétisme des bandes : la forme de la bande $3d$ et sa position par rapport aux bandes du solvant seraient autant de paramètres arbitraires, faute de renseignements provenant des spectres de rayons X, des mesures de chaleurs spécifiques à basse température, etc... pour tous les alliages étudiés.

Il reste donc l'hypothèse d'un équilibre d'ions, régi par la pression d'électrons et la température. Il peut aboutir à un paramagnétisme indépendant de la température, ou variant en sens inverse avec elle, par exemple par augmentation de la proportion d'un ion à plus petit moment ou non magnétique lorsque la température décroît. Un calcul complet, analogue à celui qu'a fait Van Vleck pour le samarium, n'est pas possible dans le cas présent : les énergies des diverses configurations ne sont pas celles de l'atome libre; en raison de l'élargissement des niveaux dû aux interactions, il faudrait sans doute

faire intervenir en même temps que l'état fondamental les divers niveaux des multiplets.

Rappelons aussi l'interprétation, plus suggestive, proposée déjà pour le nickel, admettant une liaison homopolaire disposant antiparallèlement les électrons du métal de transition et les électrons extérieurs du solvant.

§ 41. — Les solutions du manganèse dans les métaux polyvalents. — Pour le chrome, il n'y a pas lieu de supposer la formation d'ions d'espèce différente dans les solutions avec les métaux poly- et monovalents. Pour le manganèse, au contraire, si l'allure générale de la variation de C et θ est la même que lorsqu'il est dissous dans l'or, le cuivre ou l'argent, la valeur de C extrapolée à partir des solutions dans l'antimoine, le zinc ou l'étain (pour cette dernière on n'a qu'un ordre de grandeur), est *nettement inférieure*. C est voisin de 3,7, correspondant à un moment de 5,4 compatible (1) avec la configuration $3d^7$ sans électrons extérieurs, prévue par les règles de Hume-Rothery.

J'ai admis que dans les alliages du manganèse avec les métaux monovalents il n'y avait pas de modification de la configuration avec le titre. Dans le cas présent il faut supposer, au contraire, lorsque la concentration varie, un passage progressif des ions à 5, ou 6, électrons dans la couche d aux ions à 6, ou 7, électrons dans la couche d ; l'addition d'antimoine ou de zinc en quantités croissantes déplace l'équilibre dans le sens de la formation de ces derniers.

§ 42. — Solutions de fer et de cobalt. — Les règles de Hume-Rothery, vérifiées pour le fer en particulier (54) dans la phase Fe^5Zn^{21} (γ) font prévoir à la concentration de 19,2 % des ions $3d^8$, qui doivent donner une constante de Curie comprise entre 1 et 4 : l'extrapolation à cette concentration des résultats ob-

(1) Le fait essentiel est que la couche $3d$ contient plus d'électrons quand Mn est dissous dans les métaux polyvalents. Il n'est pas possible de préciser la configuration $3d^7$ ou $3d^6$.

J'ai mis en évidence que le paramagnétisme constant ou variant dans le même sens que T, déjà signalé pour les solutions du nickel dans les métaux monovalents, n'est pas particulier à ce métal et à ces solvants : on l'observe dans toutes les solutions diluées du nickel et dans certaines solutions diluées du cobalt; enfin des anomalies de quelques alliages à faible teneur en fer conduisent à admettre qu'un phénomène analogue s'y produit.

L'explication proposée — *équilibre d'ions* —, sans doute purement formelle, est compatible avec les bandes 3d observées à l'aide des rayons X. Leur forme en est une traduction mathématique; sa connaissance dans les diverses solutions aux diverses températures fournit une donnée concernant l'équilibre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. NÉEL. — *J. de Physique*, VII, 3, 1932, p. 160.
- (2) G. GUSTAFSON. — *Ann. der Physik*, V, 25, 1936, p. 545.
- (3) E. VOGT. — *Ann. der Physik*, V, 29, 1937, p. 358.
- (4) S. VALENTINER et G. BECKER. — *Z. f. Physik*, 80, 1933, p. 735, et 82, 1933, p. 833.
- (5) TORAJIRO ISCHIIWARA. — *Sci. Rep. Tôkoku, Imp. Univ.*, 19, 1930, p. 504.
- (6) H. J. SEEMANN et E. VOGT. — *Ann. der Physik*, V, 2, 1929, p. 976.
- (7) MOSER, RAUB et VINCKE. — *Z. anorg. Chemie*, 240, 1933, p. 67.
- (8) L. NÉEL. — Thèse, Strasbourg, 1932, et *Ann. de Physique*, X, 17, 1932, p. 5.
- (9) P. WEISS et G. FOEX. — *J. de Physique*, IV, 4, 1911, p. 274.
- (10) G. FOEX et R. FORRER. — *J. de Physique*, VI, 7, 1926, p. 180.
- (11) *Handbuch der Metallphysik*. — G. Masing, Leipzig, 1935.
- (12) E. VOGT. — *Ann. der Physik*, V, 14, 1932, p. 1.
- (13) H. AUER, E. RIEDL et H.-J. SEEMAN. — *Z. f. Physik*, 92, 1934, p. 291.
- (14) J. F. SPENCER, M. E. JOHN. — *Proc. Roy. Soc. London*, A, 116, 1927, p. 61.
- (15) C. G. MONTGOMERY et W. ROSS. — *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 358.
- (16) ENDO. — *Sci. Rep. Tôkoku, Imp. Univ.*, 14, 1925, p. 479, et 16, 1927, p. 201.
- (17) G. ARRIVANT. — *Rev. Métall.*, 1913, p. 1258.
- (18) G. FOEX. — *J. de Physique*, VII, 9, 1938, p. 37.
- (19) MARAKARI et HATTÔ. — *Sci. Rep. Tôkoku, Imp. Univ.*, 22, 1933, p. 88.
- (20) E. VOGT. — *Ann. der Physik*, V, 18, 1933, p. 771.
- (21) SHIH. — *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2051.
- (22) F. BITTER et A. R. KAUFMAN. — *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 1044.
- (23) K. HONDA. — *Ann. der Physik*, IV, 32, 1910, p. 1027.
- (24) VEGESACK. — *Z. anorg. Chemie*, 52, 1907, p. 36.
- (25) E. HILDENBRAND. — *Ann. der Physik*, V, 30, 1937, 593.
- (26) G. GUSTAFSON. — *Ann. der Physik*, V, 28, 1937, p. 121.
- (27) E. H. WILLIAMS. — *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 828.
- (28) CH. MANDERS. — *Ann. de Physique*, XI, 5, 1936, p. 167.
- (29) M. ALDER. — Thèse, Zurich, 1916.
- (30) R. GANS et A. FONSECA. — *Ann. der Physik*, IV, 61, 1919, p. 742.
- (31) E. VOGT et H. KRUGER. — *Ann. der Physik*, V, 18, 1933, p. 755.
- (32) L. NÉEL. — *Ann. de Physique*, XI, 5, 1936, p. 232.
- (33) HANSEN. — *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, Springer, Berlin.
- (34) L. NÉEL. — *C. R.*, 203, 1936, p. 304.
- (35) M. FALLOT. — *Bull. Soc. Franç. de Physique*, n° 429, 1939, p. 40 S.
- (36) W. SUCKSMITH et R. R. PEARCE. — *Proc. Roy. Soc. London*, A, 117, 1938, p. 189.

CHAPITRE PREMIER

Choix d'une méthode de mesure.

On peut classer les méthodes de mesure ferromagnétiques en trois groupes :

- a) Les méthodes d'induction;
- b) Les méthodes magnétométriques;
- c) Les méthodes d'attraction.

Je les étudierai rapidement au point de vue de leurs avantages pour la réalisation du but proposé.

§ 1. — Les méthodes d'induction. — La mesure de l'induction se fait sur des échantillons d'aimantation homogène, placés dans le champ connu d'un solénoïde ou d'un électro-aimant. On mesure les variations du flux pour des changements rapides du champ à l'aide d'une bobine courte, entourant la substance et reliée à un galvanomètre balistique. Tout le cycle se calcule ainsi point par point.

L'homogénéité de l'aimantation peut être réalisée en taillant l'échantillon en forme d'ellipsoïde : c'est ce qu'ont fait en particulier Weiss et ses élèves (1) (2) pour leurs mesures par *extraction* du champ d'un électro-aimant. Appliquée à des formes s'écartant assez notablement de l'ellipsoïde (solides de révolution à méridienne polygonale), cette méthode nécessite l'introduction de corrections importantes (3).

En supprimant le champ démagnétisant, on peut également réaliser une aimantation uniforme : on constitue avec l'échantillon cylindrique EE' étudié et un joug en fer doux — ou en ferro-nickel à 50 % — un circuit magnétique fermé. La réluctance du joug et les pertes doivent être aussi réduites que possible. Dans le modèle représenté figure 1, le champ est créé

par la bobine B, l'induction est mesurée à l'aide de la bobine B'. Cette méthode a été utilisée pour déterminer au 1/1000^e la saturation du fer (4).

Une autre variante consiste à adopter pour substance et bobine de champ une forme assez allongée pour que le champ démagnétisant soit négligeable.

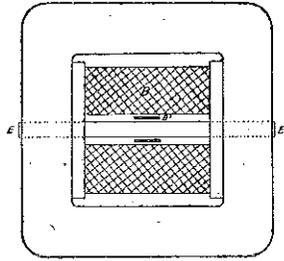


Fig. 1. — Appareil à joug.

Ces méthodes nécessitent toutes des échantillons de forme géométrique simple si l'on veut connaître aimantation à saturation ou rémanente; il faut alors opérer au moins sur quelques décigrammes. On les a employées pour des poudres dans des cas où l'on ne cherchait à connaître que le champ coercitif : Davis et Hartenheim (5) ont placé la substance étudiée dans un champ H et l'ont entourée d'une bobine d'induction; lorsque H est égal au champ coercitif un déplacement de la substance n'entraîne plus de variation de flux; Gottschalk (6) a utilisé une « méthode d'isthme » qui est une variante de la méthode avec circuit magnétique fermé.

§ 2. — Les méthodes magnétométriques. — La mesure du champ créé par un échantillon exige d'une part que celui-ci soit le siège d'une aimantation notable, même pour des valeurs faibles du champ extérieur, et ait donc une forme assez allongée pour que le champ démagnétisant soit faible, d'autre part que sa masse soit relativement importante. On a pu toutefois opérer sur quelques centigrammes de substance (7) en construisant un magnétomètre très sensible et astatique qui a donné de bons résultats. Mais il faut donner aux échantillons

parois amovibles le mettent complètement à l'abri des courants d'air.

Comme dans la balance décrite par Foëx et Forrer (12), le fléau FF' est constitué par un tube en verre de 50 cm. de long et 4 mm. de diamètre. Il est supporté par 5 rubans de cuivre recuit de $0,05 \times 0,002$ cm. et d'une longueur de 40 cm. environ, disposés (fig. 2) de façon à ne permettre qu'un mouvement de translation dans son plan vertical.

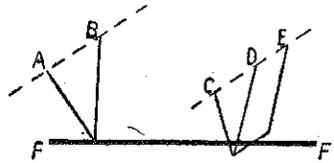


Fig. 2. — Balance de translation.

Les rubans sont fixés en A,B et C,D,E, respectivement sur deux traverses de la carcasse. Pour permettre le réglage des longueurs, l'extrémité de chaque ruban est collée au bout M de l'une des branches d'une tige de laiton KLM (fig. 3) coudée

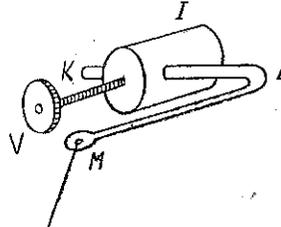


Fig. 3. — Fixation des fils de suspension.

en équerre, l'autre branche, parallèle au fléau, pouvant pivoter sur elle-même dans une monture I. On l'immobilise à la position convenable à l'aide de la vis V.

Le repérage de la position d'équilibre de la balance se fait à l'aide d'un miroir de galvanomètre, suspendu par un fil de cocon d'une part en un point P solidaire de la carcasse, d'autre part au fléau, de telle sorte qu'une translation de celui-ci se traduise par une rotation du miroir autour d'un axe vertical.

Son mouvement propre est amorti par une palette tournant dans l'huile : ce dispositif, depuis longtemps employé dans les mesures de paramagnétisme au laboratoire de Strasbourg donne toute satisfaction. On règle le zéro en agissant sur la position du point P. La lecture du spot a été faite à 1 mètre.

§ 6. — Le dynamomètre à aimant permanent. — La bobine du dynamomètre est enroulée sur un tube d'aluminium représenté à l'échelle 1/2 à la figure 4. Elle comprend $N = 205,5$

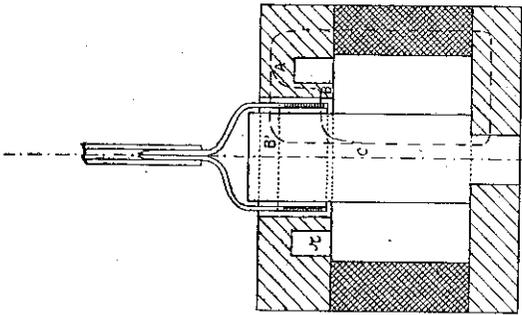


Fig. 4. — Aimant et bobine du dynamomètre.

spires de fil isolé soie de 0,1 mm., réparties sur une longueur de 8 mm., d'un diamètre moyen $d = 2,1$ cm. Deux bandes découpées dans la masse du tube assurent la fixation au fléau. Les dimensions du tube ont été calculées pour assurer sensiblement l'amortissement critique par courants de Foucault, puis ajustées. Les rubans de suspension du fléau servent d'amenée de courant.

Le système d'attraction A du dynamomètre est monté sur la carcasse en bois par l'intermédiaire des deux traverses T_1 et T_2 (fig. 9). Une plaque de laiton portée par deux vis prenant appui sur T_1 et maintenue au voisinage de la verticalité par une troisième vis reposant sur T_2 peut prendre des déplacements perpendiculaires à l'axe du fléau. Les déplacements parallèles à l'axe et l'orientation du système A peuvent être réglés à l'aide des trois écrous E et de ressorts de rappel.

L'aimant proprement dit (partie quadrillée de la fig. 4), de forme sensiblement annulaire est du type (1) aimant de haut-parleur magnétodynamique. L'une des pièces polaires est constituée par un disque de 15 mm. d'épaisseur, percé en son centre d'un trou de 24 mm. et creusé sur sa face interne d'une rainure annulaire r . L'autre est constituée par un cylindre de 18 mm. de diamètre forcé dans un disque de 10 mm. d'épaisseur. Les deux armatures sont en fer doux et maintenues en place par trois tiges en laiton (non représentées) passant dans des logements prévus à la face interne de l'aimant. Dans l'entrefer annulaire de 3 mm. de large règne un champ H de 1900 gauss environ.

La rainure r , profonde de 8 mm., a un diamètre inférieur de 30 mm. : la section de la couronne qu'elle ménage autour de l'axe est égale à celle du noyau, de sorte que la réluctance prend des valeurs voisines pour les lignes de force suivant les chemins ABC et AB'C. On obtient ainsi une très bonne uniformité du champ le long de l'axe.

Pour l'étudier, j'ai mesuré au galvanomètre balistique le flux qui traverse la bobine pour un même déplacement effectué à partir d'origines réparties le long de l'axe. Le déplacement — de 1,54 mm. — était défini par les pointes de deux épingles, fixées au fléau, venant frapper alternativement les deux cotés d'une glace à faces parallèles. Les origines étaient repérées à l'aide d'une échelle montée sur le fléau et d'un index fixe. La figure 5 donne le flux observé — chaque point représente la moyenne de 3 lectures —, en fonction de l'abscisse de la bobine par rapport à l'aimant. *Sur 4 mm. de long le champ est constant dans l'entrefer à 1/2000 près*, alors qu'en l'absence de la rainure r il variait presque régulièrement d'un bout à l'autre de 0,3 % par millimètre. J'ai placé une fois pour toutes la bobine au centre de cette zone : ses déplacements accidentels restant toujours inférieurs à 2 mm., le champ radial H ne risque pas de varier et par suite de modifier la constante

(1) Il a été mis à la disposition du laboratoire par la Société des Acieries Electriques d'Ugine.

$K' = \pi.N.d.H.$ du dynamomètre. On vérifie qu'un décentrage latéral de plusieurs dixièmes de millimètre est aussi sans influence sensible.

L'influence de l'aimantation induite par les courants passant dans la bobine sur le champ dans l'entrefer est faible. On peut l'estimer en considérant que les courants dans la bobine créent

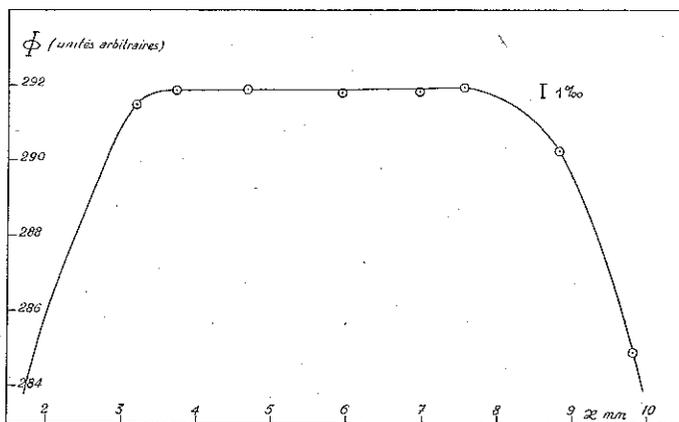


Fig. 5. — Champ dans l'entrefer.

une force magnétomotrice supplémentaire dans le circuit magnétique de l'aimant. Le flux qui en résulte, et donc la perturbation créée, seront maxima si la bobine est entièrement engagée à l'intérieur; on obtient dans cette hypothèse une limite supérieure de l'erreur. L'induction dans les armatures étant de l'ordre de 14.000 C.G.S., la perméabilité différentielle μ_d varie de 20 à 100 d'un point à l'autre suivant la densité des lignes de force. En négligeant la réluctance de l'aimant on trouve pour le circuit une réluctance de 9.10^{-2} . La force magnétomotrice créée par un courant de 1 ma — valeur rarement dépassée — est $\mathcal{M} = 0,26$; elle produit un flux inférieur à 2,9 maxwells alors que le flux total du circuit est de 37.000; l'erreur à craindre sur la constante du dynamomètre est de moins de 0,01 % (1).

(1) Ce résultat est en accord avec les expériences de Foëx et Forrer qui, avec un aimant moins puissant, avaient observé une modification de 0,035 % pour le même nombre d'ampères-tours.

La somme des erreurs relatives est, en général, inférieure au millième.

§ 8. — Le champ uniforme. — Le champ H dans lequel est placé l'échantillon est créé par une bobine A (fig. 7) à refroidissement axial par circulation d'eau. Le tube intérieur, d'un diamètre de 12 mm., permet l'installation éventuelle d'un four. Le diamètre inférieur du bobinage est $2r = 18$ mm.; la car-

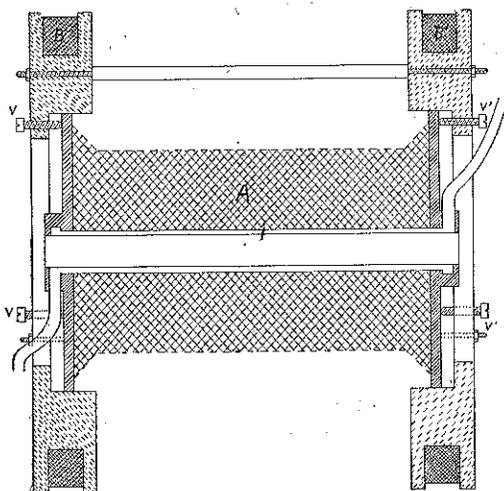


Fig. 7. — Bobines de H et h.

casse, entièrement en laiton, a une longueur entre faces internes des joues de $2l = 140$ mm.

On a réparti uniformément $N = 3461$ spires de fil isolé coton de 9/10 et ajouté, pour améliorer légèrement la constance du champ au centre, 35 spires à chaque extrémité sur 10 mm. de long. Le diamètre supérieur de l'enroulement uniforme est $2R = 80,9$ mm.

J'ai étudié expérimentalement ⁽¹⁾ le champ créé sur l'axe : lorsqu'un courant I parcourt la bobine A un petit aimant

(1) Le champ créé par l'enroulement principal a été calculé en rem-

permanent de moment m , placé dans la bobine, se trouvera soumis à une force $m \cdot dH/dx$; en utilisant la balance de translation on peut mesurer d'abord m , puis la valeur de dH/dx en chaque point en déplaçant la bobine; si H_0 est le champ au centre, sa valeur en un point d'abscisse x sera

$$H = H_0 + \int_0^x \frac{dH}{dx} dx$$

On évalue l'intégrale graphiquement. J'ai vérifié ainsi que, sur une longueur de 10 mm., le champ varie de $1/1000^\circ$, sur 30 mm. de $1/200^\circ$ et sur 40 mm. de 1 %.

Pour calculer la variation transversale du champ, j'ai assimilé la bobine à un solénoïde ayant même nombre de spires et un diamètre de 50 mm. On trouve ainsi (17), dans le plan de symétrie, en désignant par y la distance à l'axe du point considéré :

$$H = 4\pi \frac{N}{2l} \cdot \frac{I}{10} (0,9417 + 0,0014 y^2 - 0,00023 y^4 + \dots)$$

Un décentrage de 5 mm. ne fait donc varier le champ que de 0,04 %.

La valeur adoptée pour le champ au centre, soit 297,3 gauss pour 1 ampère, est exacte à quelques millièmes près. En me-

plaçant la somme des champs $n/l \cdot H(\rho)$. $I/10$ créé par chacune des p couches à n spires de rayons ρ_1, ρ_2, \dots par une intégrale

$$\int_r^R \frac{N}{l} \cdot H(\rho) / (R-r) \cdot I/10 \cdot d\rho$$

La formule obtenue

$$H = \frac{\pi N}{l(R-r)} \frac{I}{10} \left[(l-x) \arg \operatorname{sh} \frac{R}{l-x} + (l+x) \arg \operatorname{sh} \frac{l+x}{R} - (l-x) \arg \operatorname{sh} \frac{r}{l-x} - (l+x) \arg \operatorname{sh} \frac{x}{l+x} \right]$$

n'est valable, en toute rigueur, que pour p infini. Le champ créé par les spires additionnelles a été calculé par la formule des bobines plates.

surant le courant à l'aide d'un ampèremètre étalonné, on obtient une précision comparable.

On peut maintenir quelques minutes un courant de 5 ampères et donc atteindre 1.500 gauss : si l'on voulait dépasser notablement cette valeur, il faudrait utiliser une bobine du type de celle décrite par Bitter (24) : on atteindrait ainsi 40.000 gauss.

§ 9. — Le champ non uniforme. — Pour que l'étalonnage de l'appareil soit indépendant des dimensions de l'échantillon, il importe que, sur la plus grande longueur possible, dh/dx soit constant. On sait (10) (18) que cette condition peut être réalisée en utilisant deux bobines minces, identiques, coaxiales, branchées en opposition et telles que leur distance soit égale à leur rayon multiplié par $\sqrt{3}$. Au centre de cet assemblage, les dérivées premières et troisièmes de dh/dx et les champs h créés par chaque bobine sont de signe contraire, cependant que les dérivées secondes sont nulles. On démontre que la propriété reste vraie pour des bobines de section finie lorsque le rapport de l'épaisseur radiale à la largeur est $\sqrt{44}/\sqrt{37}$.

Les deux bobines B et B' portent chacune $v = 147$ spires de fil de 9/10 isolé coton; leur rayon moyen est $\rho = 85$ mm. Elles sont enroulées sur des poulies en noyer, assemblées rigidement à l'aide de 3 tiges de laiton. Elles sont assujetties par construction à avoir le même axe que la bobine A. Le système de deux groupes de trois vis calantes V et V' permet de faire coïncider les centres.

La variation de dh/dx le long de l'axe a été étudiée à l'aide d'un petit aimant permanent de 9 mm. de long placé sur la balance; par suite de l'aimantation induite par le champ h , la force qui s'exerce dépend du sens du courant i parcourant B et B'; h reste toujours faible et on peut donc admettre que l'aimantation varie linéairement en fonction du champ : elle est de signes contraires avec des courants i opposés, et son influence s'élimine dans la moyenne de deux mesures faites dans ces conditions. On observe alors la loi de variation de

dh/dx en fonction de l'abscisse représentée figure 8. Sur une longueur de 30 mm., dh/dx est constant à 0,1 % près.

Le minimum de dh/dx est dû au fait que les deux bobines sont un peu plus loin que la distance théorique; la dissymétrie provient d'irrégularités de bobinage. La valeur calculée au centre est 1,617 gauss/centimètre pour un courant de 1 ampère.

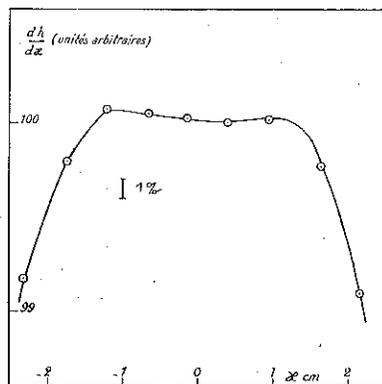


Fig. 8. — Uniformité de dh/dx .

La variation transversale de dh/dx est négligeable : en un point à distance y , dans le plan médiateur, on a

$$dh/dx = (dh/dx)_0 (1 + 8,2 (y/\rho)^2 + \dots)$$

où $(dh/dx)_0$ est la valeur prise par dh/dx au centre. Même si le décentrage atteignait 6 mm., l'erreur ne serait encore que de deux dix-millièmes.

§ 10. — Centrage des bobines et de l'échantillon. — Pour éviter que n'apparaissent des forces parasites trop considérables dues à dH/dx , il faut que le centre de l'échantillon coïncide sensiblement avec le centre magnétique de la bobine de champ A. Pour que h soit minimum, il faut d'autre part qu'il coïncide avec celui de B-B'. On repère le centre de B-B' par la condition qu'un petit aimant permanent qui s'y trouve placé ne subisse pas d'aimantation induite : la force à laquelle

CHAPITRE III

Exécution des mesures. Etalonnages.

§ 11. — Description d'une mesure. — Après avoir placé l'échantillon dans une nacelle à l'extrémité du fléau, on ramène le spot au zéro de l'échelle divisée en agissant sur le point de suspension P du miroir, puis on amène les bobines à la position convenable (§ 10) en établissant le champ H maximum; le centrage n'étant pas parfait, le spot ne revient pas exactement au zéro : on lit sa position S. On établit le champ h et, en agissant sur la résistance r , le curseur C et éventuellement l'inverseur I', on établit le courant i' qui ramène le spot en S. On supprime le champ h et on recommence pour une autre valeur de H.

§ 12. — Perturbation due au champ h . — Considérons un échantillon cylindrique allongé, convenablement centré. La figure 10 donne un élément C de son cycle d'hystérésis dans la représentation aimantation — champ interne. Les points sont dénommés d'après leur ordonnée.

Soit M l'aimantation dans un champ H : elle est sensiblement homogène. Lorsqu'on établit le champ h , les deux moitiés de l'échantillon prennent une aimantation différente. Si a est la valeur absolue de h au centre de chaque moitié, leurs aimantations respectives deviendront ⁽¹⁾ en moyenne $m_1' = M + \chi_r a$, si χ_r est la susceptibilité ⁽²⁾ réversible (19), et $m_1'' = M - \chi_d a$, si χ_d est la susceptibilité différentielle ⁽³⁾ de la substance. La définition des deux susceptibilités apparaît clairement sur la figure 10.

(1) Ce raisonnement suppose les deux moitiés indépendantes et l'effet de la modification du champ démagnétisant du second ordre. De plus, en toute rigueur, la susceptibilité dépend de la valeur de a (20).

(2) Les susceptibilités qui interviennent dans ce paragraphe sont rapportées à l'unité de volume.

(3) Certains auteurs (25) ont appelé χ_d la susceptibilité effective.

On mesurera une valeur moyenne $M_1 = (m_1' + m_1'') / 2 = M - (\chi_a - \chi_r)a/2$. Si l'on supprime le champ h , les points représentatifs des deux moitiés viennent en m_2' , confondu avec M , et m_2'' , tel que $m_2'' = m_1'' + \chi_r a$. Quand a est assez petit pour que les susceptibilités ne changent pas entre M et m_1'' , l'aimantation moyenne se confond avec M_1 et ne change pas si l'on rétablit h .

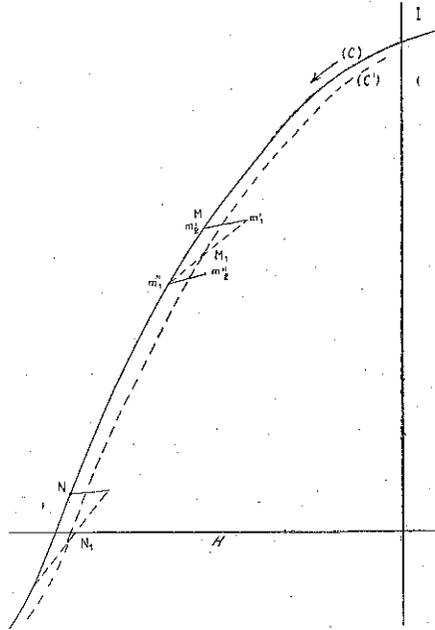


Fig. 10. — Décalage des cycles vrai et mesuré.

En l'absence de h diminuons H : m_2' décrit la courbe C et m_2'' , après avoir décrit l'élément $m_2''m_1''$, revient sur la même courbe; quand H a augmenté d'une quantité suffisante, l'aimantation de l'échantillon est redevenue sensiblement homogène et représentée par le point N sur lequel on peut reprendre le même raisonnement; la mesure donnera encore $N_1 = N - (\chi_a - \chi_r)a/2$; en général les susceptibilités ne seront plus les mêmes. On remarque aisément que le résultat diffère si on modifie H sans supprimer h ; la nécessité de reprendre le

§ 14. — Procédés d'étalonnage. — On peut envisager le calcul de la constante de la balance : il suffit pour cela, dans les mesures du § 6, de déterminer la valeur absolue du flux coupé par la bobine dans un déplacement connu avec précision; ce procédé, mis en œuvre avec les moyens dont je disposais, aurait entraîné une accumulation de causes d'erreurs.

J'ai préféré faire l'étalonnage en utilisant comme point de départ la valeur de la saturation du fer pur. C'est là une grandeur bien connue : Weiss et Forrer ont donné (2) pour un fer très pur 217,76 C. G. S. par gramme. Steinhaus, Kussman et Schoen (4), opérant sur des fers de diverses origines, ont trouvé des nombres compris entre 217,75 et 217,88 pour les plus purs d'entre eux; ayant étudié l'influence des impuretés et montré que les traitements mécaniques et thermiques n'entraînent pas de perturbation notable, ils donnent par extrapolation pour un fer de pureté idéale $217,98 \pm 0,1$. J'ai adopté leur valeur.

§ 15. — Mesure de la saturation du fer. — La bobine A ne permet d'atteindre un champ de 1.600 gauss que pendant un temps court. Pour obtenir néanmoins un champ interne notable dans les échantillons étudiés, il faut donc réduire le plus possible leur coefficient de champ démagnétisant. J'ai opéré sur des lames de fer d'une épaisseur de l'ordre de 0,1 mm., taillées grossièrement en forme d'une ellipse dont les axes mesurent 20 et 5 millimètres. Pour avoir néanmoins une masse notable, j'ai empilé plusieurs de ces lamelles en les séparant par des couches de carton de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur.

La pente du cycle dans les champs faibles, où la perméabilité est forte, donne le coefficient de champ démagnétisant qui permet le calcul du champ interne.

a) *Fer électrolytique.* — Ce fer a été mis à ma disposition par M. Déjardin, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon. Il se présente sous forme de bande de 0,1 mm. d'épaisseur et de 20 mm. de large; j'ai admis comme saturation la valeur

jamais
un cycle
sonnant
entière-
est en
droite
ec l'axe
era non
champ
champ
ant, les

ies. J'ai
ues va-
ise sur
quatre
as d'un

pour
$k=4\pi/3$
0,04
0,02

e droite
sur le
antation
de l'ai-

qu'ont donnée Steinhaus et ses collaborateurs pour un fer électrolytique, qualité technique, soit 217,6, et ai opéré sur 310,6 mg.

La courbe de la figure 11 donne les abscisses du curseur en

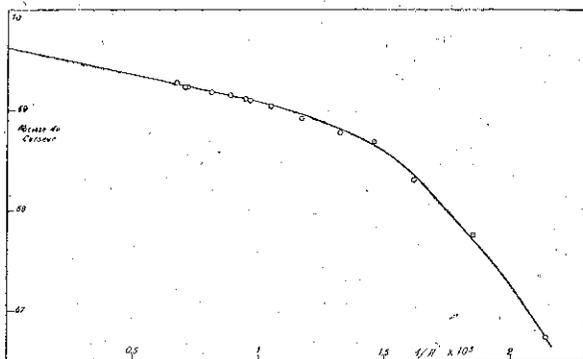


Fig. 11. — Saturation du fer.

centimètres, avec $r = 2042$ ohms, en fonction de l'inverse du champ interne. On atteint la partie rectiligne de la courbe de saturation où l'aimantation peut s'écrire $\sigma = \sigma_{\infty} (1 - a/H)$ avec $a = 8,6$. La saturation de l'échantillon étudié dans un champ infini correspondrait donc à 69,70 cm. Avec $r = 1038$ ohms, une abscisse du curseur sur le pont de 1 cm. correspond donc à 1,908 C. G. S.

b) *Fer de Suède.* — La Société des Aciéries et Forges de Firminy a donné pour un échantillon qu'elle a mis à ma disposition l'analyse suivante : carbone : 0,005 % ; manganèse : traces ; silicium : 0,015 % ; phosphore : 0,018 % ; soufre : 0,005 % ; fer, par différence : 99,957 %. A l'aide du tableau de corrections de Steinhaus, en particulier, on prévoit une saturation de 217,72.

En opérant sur 193,7 mg, j'ai trouvé ainsi 1,910 C. G. S. par centimètre du pont avec $r = 1038$ ohms. Pour cet échantillon, l'approche à la saturation était moins bonne (l'épaisseur était 0,3 mm. et $a = 14$).

En définitive, j'ai admis comme constante de l'appareil 1,909 C. G. S. par centimètre avec une erreur inférieure au millième.

kilos/cm², on peut pulvériser l'échantillon en grains de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre sans effort. La figure 12 donne les valeurs de H_c en fonction de la force qui a été appli-

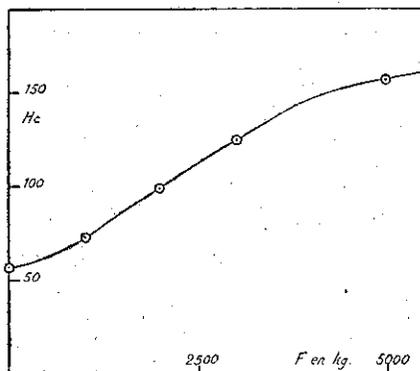


Fig. 12. — Champ coercitif du cobalt comprimé.

quée à l'échantillon. Les valeurs obtenues par compression tendent bien vers celle qui a été observée pour le cobalt pulvérisé.

§ 19. — Recuit à haute température. — L'effet du recuit sur le cobalt massif a déjà été étudié (22). Je me suis borné à la vérification de l'abaissement du champ coercitif, d'une part dans le cas d'un échantillon du cobalt industriel, d'autre part pour une des poudres.

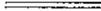
J'ai chauffé dans l'hydrogène à 750° pendant trois heures, puis entre 350° et 400° pendant quatre heures pour revenir à la variété α .

Le champ coercitif de l'échantillon massif passe dans ces conditions de 50 à 30 gauss. Le champ coercitif de la poudre revient de 168,2 à 53 gauss.

Le champ coercitif doit donc être attribué aux tensions internes : s'il était dû à l'apparition d'un grain microscopique sous l'effet des déformations, comme cela se produit pour le fer, par exemple (8) (9), un chauffage à 750° ne suffirait pas à le réduire dans de telles proportions.

§ 20. — **Conclusion.** — Sous l'effet d'une compression apparaissent dans le cobalt des déformations du réseau qui s'accompagnent d'une forte augmentation du champ coercitif. Lorsque les tensions internes deviennent trop fortes, le métal se désagrège.

On peut rapprocher cette augmentation de celle qui a été observée pour les autres métaux ferromagnétiques (23) lorsqu'on les soumet à des déformations. Toutefois, les valeurs atteintes avec le cobalt sont notablement plus grandes.



CHAPITRE IV

Les alliages du cobalt.

15. — Travaux antérieurs	24
16. — Les alliages Au-Co.....	24
17. — Les alliages Sb-Co.....	26
18. — Addition d'antimoine à un alliage Au-Co.....	27
19. — Caractères communs aux alliages de cobalt.....	27

CHAPITRE V

Les alliages du nickel.

20. — Travaux antérieurs	29
21. — Les alliages Au-Ni.....	30
22. — Autres alliages du nickel.....	32

CHAPITRE VI

Les alliages du chrome.

23. — Les alliages Sb-Cr.....	34
-------------------------------	----

CHAPITRE VII

Conclusions de cette étude.

24. — Les résultats pour les alliages très dilués.....	36
25. — L'influence de la concentration.....	37
26. — Installation pour des mesures à 2000° K.....	37

CHAPITRE VIII

Propriétés des métaux et alliages.

27. — La théorie électronique des métaux.....	40
28. — Les règles de structure des alliages de Hume-Rothery.....	42
29. — Règles de Hume-Rothery et théorie des métaux.....	44

CHAPITRE IX

La théorie des propriétés magnétiques.

30. — Paramagnétisme à loi de Curie et de Weiss.....	47
31. — Paramagnétisme constant	51

32. — Paramagnétisme de bandes.....	52
33. — Alliages de Ni, Pd et Pt avec les métaux monovalents.....	53
34. — Equilibre d'ions	55
35. — L'interprétation des résultats relatifs aux solutions liquides.....	57

CHAPITRE X

Alliages contenant des ions d'une seule espèce.

36. — Moment et champ moléculaire à la dilution limite.....	59
37. — Configuration électronique des métaux de transition.....	60
38. — Les alliages du manganèse.....	62
39. — Les alliages Fe-Au et Co-Au.....	66

CHAPITRE XI

Alliages contenant un mélange d'ions.

40. — Les solutions à paramagnétisme constant.....	68
41. — Les solutions du manganèse dans les métaux polyvalents....	69
42. — Solutions de fer et de cobalt.....	69

CHAPITRE XII

Conclusions de cette étude.

43. — Résultats au point de vue de l'état électronique des métaux dissous	71
44. — Résultats au point de vue du paramagnétisme.....	71
BIBLIOGRAPHIE	73

B. — DESCRIPTION D'UN APPAREIL DE MESURES FERROMAGNÉTIQUES APPLICATION A LA MESURE DU CHAMP COERCITIF DU COBALT PULVÉRISÉ

INTRODUCTION	75
--------------------	----

CHAPITRE PREMIER

Choix d'une méthode de mesure.

1. — Les méthodes d'induction	76
2. — Les méthodes magnétométriques.....	77
3. — Les méthodes d'attraction.....	78

CHAPITRE II

Description de l'appareil.

4. — Principe de la méthode.....	79
5. — La balance de translation.....	79
6. — Le dynamomètre à aimant permanent.....	81
7. — La mesure du rapport i'/i	84
8. — Le champ uniforme.....	86
9. — Le champ non uniforme.....	88
10. — Centrage des bobines et de l'échantillon.....	89

CHAPITRE III

Exécution des mesures. Etalonnages.

11. — Description d'une mesure.....	92
12. — Perturbation due au champ h	92
13. — Précision d'une mesure.....	95
14. — Procédés d'étalonnage	96
15. — Mesure de la saturation du fer.....	96

CHAPITRE IV

Champ coercitif du cobalt.

16. — Champ coercitif du cobalt massif.....	98
17. — Champ coercitif du cobalt pulvérisé.....	98
18. — Champ coercitif du cobalt comprimé.....	99
19. — Recuit à haute température.....	100
20. — Conclusion	101
BIBLIOGRAPHIE	102
