

Les sommaires de la « Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires » sont reproduits dans les « CURRENT CONTENTS », indexés dans les diverses publications de l'« Institute for Scientific Information (Philadelphia, U. S. A.) », ainsi que dans le « Bulletin Signalétique du C. N. R. S. (Paris) ».

SOMMAIRE

« Les fours solaires et les fours à images »
(Journées d'études, Odeillo - Font-Romeu, 1^{er}-2 octobre 1971)

F. TROMBE et A. LE PHAT VINH. — Le four solaire de 1 000 kW du Centre National de la Recherche Scientifique 199
F. TROMBE, L. GION, C. ROYÈRE et J.-F. ROBERT. — Premiers résultats obtenus avec le four solaire de 1 000 kW 205
M. I. PEYCHÈS. — Étude économique sur les fours solaires 211
TABLE RONDE : sur l'utilisation des fours solaires et des fours à image en recherche fondamentale et en recherche appliquée et pilote 215
M. DUCARROIR. — Types de réactions sur front chaud et méthodes d'approche des réactions de dépôt de phases condensées 217
F. COLIN et R. COLLONGUES. — Utilisation d'une méthode front chaud pour l'élaboration de dépôts d'oxydes à partir d'une phase vapeur 227
B. ARMAS. — Étude sur les dépôts de borures : application aux dépôts de borures, de molybdène et de tungstène sur « front chaud » solaire 231
C. ROYÈRE. — La réduction des oxydes par l'hydrogène à haute température : application au sesquioxyde de chrome 241
J.-F. ROBERT. — Les dépôts de tungstène métallique. 251
G. MALE et F. TROMBE. — Hiérarchie thermochimique dans les carbures des métaux de transition 255
G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES. — Application de la fusion de zone verticale à la purification d'oxyde d'aluminium Al2O3 261
I. PEYCHÈS. — Les glaces sphériques mises en forme par contrainte chimique 269
J.-P. COUTURES, R. BERJOAN et B. GRANIER. — Utilisation des fours solaires pour l'étude des interactions gaz oxydes liquides 273
B. PIRIOU. — Mise au point sur les facteurs d'émission 283
R.-M. MEUNIER. — Caractéristiques et objectifs des fours solaires du laboratoire central de l'armement 297
E. LE GRIVES, F. TROMBE, A. LE PHAT VINH, F. CHARRON et B. DELFOLIE. — Contribution à l'étude d'une chaudière solaire pour le chauffage rationnel d'un fluide à haute température. 303
Notes et Informations 307
Congrès, Réunions, Expositions et Salons 308

CONTENTS

« Solar furnaces and image furnaces »
(Colloquium, Odeillo - Font-Romeu (France), 1^{er}-2 octobre 1971)

1,000 kW solar furnace of the Centre National de la Recherche Scientifique
by F. TROMBE and A. LE PHAT VINH 199
(Continued on page 3 cover)

RÉDACTEUR EN CHEF : R. COLLONGUES

École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e)
ou Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain,
94 - Vitry-sur-Seine (Tél. 726. 11. 68. ou 726. 21. 01).

Les Auteurs de Mémoires reçoivent gratuitement 100 tirés à part avec la pagination de la Revue. Ils peuvent en faire tirer un plus grand nombre, mais à leurs frais. Pour les thèses, le tirage est de 200 exemplaires. En aucun cas les tirages ne peuvent être mis dans le commerce.

DÉPÔT LÉGAL : 1973, 4^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4741, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOU S. A. - LAVAL, N° 6702. — 12-1973.

REVUE INTERNATIONALE
DES
HAUTES
TEMPÉRATURES
ET DES RÉFRACTAIRES

Bulletin de la Société nationale française
DES HAUTES TEMPÉRATURES ET DES RÉFRACTAIRES

Président : G. CHAUDRON
Vice-Présidents : F. TROMBE et Y. LETORT
Secrétaire général : P. CARO Secrétaire : F. CABANNES

RÉDACTEUR EN CHEF : R. COLLONGUES

Tome 10 — 1973



MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
120, Boulevard Saint-Germain, Paris, 6^e

PUBLICATION ÉDITÉE AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Publication périodique trimestrielle

RIHTAV 10 (4) 197-308 (1973)

REVUE INTERNATIONALE DES HAUTES TEMPÉRATURES ET DES RÉFRACTAIRES — TOME 10 — N° 4 — OCTOBRE-DÉCEMBRE 1973 — 197 à 308

REVUE INTERNATIONALE DES HAUTES TEMPÉRATURES
ET DES RÉFRACTAIRES

COMITÉ DE RÉDACTION :

G. BLIZNAKOV (Bulgarie)	J. HLAVAC (Tchécoslovaquie)
E. BONNIER (France)	T. LASZLO (U. S. A.)
G. BRAUER (Allemagne)	M. LEPINGLE (Belgique)
N. BRIGHT (Canada)	A. MAGNELI (Suède)
C. BRISI (Italie)	H. MIH (Japon)
W. BROZOWSKI (Pologne)	H. NOWOTNY (Autriche)
F. CABANNES (France)	P. POPPER (Grande-Bretagne)
L. DEFFET (Belgique)	P. REJNEN (Pays-Bas)
G. DE MARIA (Italie)	N. RYKALIN (U. R. S. S.)
A. DIETZEL (Allemagne)	G. SAMSONOV (U. R. S. S.)
P. DUWEZ (U. S. A.)	E. FITZER (Allemagne)
H. FLOOD (Norvège)	R. THAKUR (Indes)
M. FOEX (France)	P. TOWLSON (Grande-Bretagne)
A. GROSSE (U. S. A.)	R. WALKER (U. S. A.)
A. HEDWALL (Suède)	J. WHITE (Grande-Bretagne)

ABONNEMENTS 1974

FRANCE ET ZONE FRANC (Pays acceptant le tarif d'affranchissement intérieur
français pour les périodiques) 215 F

Règlement par mandat, chèque postal à Masson et C^{ie} (Compte 599-Paris) ou chèque bancaire

AUTRES PAYS 260 Francs

Prix également payables dans les autres monnaies,
au cours des règlements commerciaux du jour du paiement

Les règlements venant de l'étranger peuvent être faits par l'une des voies suivantes :

- Chèque sur Paris, émis par une banque étrangère ;
- Transfert par banque provenant d'un compte étranger ;
- Mandat postal international.

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ NATIONALE FRANÇAISE DES HAUTES TEMPÉRATURES
ET DES RÉFRACTAIRES

COTISATION SEULE 35 F
COTISATION AVEC ABONNEMENT A PRIX RÉDUIT (35 F + 112 F) 147 F

Le règlement de la cotisation doit être fait au nom du trésorier de la Société,
M^{me} A.-M. ANTHONY, Laboratoire des Échanges Thermiques, C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand — F 92190 - Meudon-Bellevue (C. C. P. Paris 219-08).

MASSON ET C^{ie} S. A., ÉDITEURS
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN — F 75280 PARIS CEDEX 06

Téléphone : Rédaction et administration :
326-56-11, 633-85-21, 325-32-11, 033-77-84, 033-70-81

Abonnements :
588-50-50, 588-14-66, 588-33-85

ÉDITIONS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

C. C. P. PARIS 9061-11 15, quai Anatole-France, 75700 PARIS Tél. : 555-26-70

COLLOQUES INTERNATIONAUX DU C. N. R. S.

n° 205

ÉTUDE DES
TRANSFORMATIONS CRISTALLINES
A HAUTE TEMPÉRATURE
AU-DESSUS DE 2 000 °K

A travers les 55 communications présentées, ce volume cerne de façon complète le problème crucial dans les sciences des matériaux, des transformations cristallines à haute température. Il permet au lecteur de faire le point sur l'« état de l'art » des techniques expérimentales et sur l'avancement des recherches. L'analyse des phénomènes d'ordre-désordre, les problèmes de contrôle de la composition et de non-stœchiométrie, l'examen des transformations cristallines proprement dites et des diagrammes de phases constituent les lignes principales d'étude et de réflexion.

Ouvrage 21 × 29,7, 488 pages, broché Prix : 149,80 F

CONTENTS (Suite)

First results given by the use of the 1,000 kW solar furnace by F. TROMBE, L. GION, C. ROYÈRE and J.-F. ROBERT	205
Economic study on solar furnaces by M. I. PEICHÈS	211
Round table : on the utilization of solar and image furnaces in fundamental and applied research	215
Types of reactions on hot front ; thermodynamical approach of condensed phases deposition by M. DUCARROIR	217
Use of a hot front method for oxides deposition from a vapour by F. COLIN and R. COLLONGUES	227
Study of borides deposition by B. ARMAS	231
High temperature reduction of oxides by hydrogen. Case of chromium sesquioxide by C. ROYÈRE	241
Deposition of metallic tungsten by J.-F. ROBERT	251
Thermochemical hierarchy in carbides. Application to the reaction between tantalum and rare earth carbides by G. MALE and F. TROMBE	255
Application of the floating zone technique to purification of alumina by G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI and R. COLLONGUES	261
Spherical mirrors shaped by chemical strain by I. PEYCHÈS	269
Utilization of solar furnaces to study interactions between gas and liquid oxides by J.-P. COUTURES, R. BERJOAN and B. GRANIER	273
Survey on emission factors by B. PIRIOU	283
Characteristics and prospects of the solar furnace of the Laboratoire Central de l'Armement by R.-M. MEUNIER	297
Solar heater for rational heating of fluid to high temperature by E. LE GRIVES, F. TROMBE, A. LE PHAT VINH, F. CHARRON and B. DELFOLIE	303
Memoranda and News	307
Conferences, Meetings, Shows and Exhibitions	308

LES FOURS SOLAIRES ET LES FOURS A IMAGES

organisées par la SOCIÉTÉ des HAUTES TEMPÉRATURES
et des RÉFRACTAIRES

et l'ASSOCIATION FRANÇAISE pour l'ÉTUDE
et le DÉVELOPPEMENT de l'ÉNERGIE SOLAIRE



Ces journées d'études présidées par le Professeur Georges CHAUDRON, *Président de l'Académie des Sciences*, ont été organisées, sous le patronage de la *Société des Hautes Températures et des Réfractaires* et de l'A. F. E. D. E. S. (*Association Française pour l'Étude et le Développement de l'Énergie Solaire*), par le laboratoire de l'Énergie Solaire du C. N. R. S. Elles ont eu lieu à la suite du *Congrès International sur les transformations cristallines à haute température*, également présidé par le Professeur CHAUDRON, et qui était organisé par le laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.

Rev. int. Htes Temp. et Réfract., 1973, t. 10, n° 5.

Au début de la première journée d'étude sur les fours solaires et les fours à images, le Professeur CHAUDRON a remis au Professeur BRAUER la médaille LEBEAU, en présence de M. René CHAMAYOU, Maire de Font-Romeu, qui a lui-même remis au Professeur BRAUER la médaille de la ville de Font-Romeu.

M. le Professeur BRAUER a prononcé une brillante conférence sur le *polymorphisme des sesquioxides des lanthanides*.

F. TROMBE et A. LE PHAT VINH. — Le four solaire de 1 000 kW du Centre National de la Recherche Scientifique. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 199 à 204.

Le four solaire du C. N. R. S. installé à Odeillo (Pyrénées-Orientales) comporte essentiellement un ensemble d'orientateurs automatiques donnant dans la direction du sud un faisceau de lumière parallèle d'environ 2 000 m² de section. Ce faisceau est intercepté par un paraboloïde de même surface qui fait converger vers le nord les rayons solaires.

Le dispositif orienteur et le paraboloïde sont décrits. Les résultats, concernant la répartition du flux dans le volume focal, obtenus après le réglage précis des deux parties optiques de l'appareil, sont exposés.

Les auteurs présentent parallèlement à la répartition énergétique dans la tache focale, la répartition des températures de corps noir correspondantes. Ils soulignent en s'appuyant sur les données précédentes l'intérêt que présentent les grands fours solaires pour les études de flux thermique et de choc thermique à des fins diverses.

F. TROMBE and A. LE PHAT VINH. — 1,000 kW solar furnace of the Centre National de la Recherche Scientifique. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 199 à 204.

The C. N. R. S. solar furnace settled at Odeillo (Pyrénées-Orientales) is mainly constituted by a set of automatic « orientators » that give in the direction of South a beam of parallel light with a section of about 2,000 m². That beam is intercepted by a paraboloid with the same area which sends the sun rays towards the North.

Here are described the orientators and paraboloid. Results are given concerning the distribution of flux in the focus region after accurate adjustment of both optical parts of the system.

The authors give with the energy distribution in the focal spot, the corresponding temperature distribution. They point out the interest of large solar furnaces to study thermal fluxes and thermal shocks for various purposes.

F. TROMBE und A. LE PHAT VINH. — Der 1 000 kW Sonnenofen des Centre National de la Recherche Scientifique. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 199 à 204.

Der in Odeillo (Pyrénées-Orientales) installierte Sonnenofen enthält als wesentlichen Bestandteil eine Anordnung von automatischen Richtungsspiegeln, die ein nach Süden gerichtetes paralleles Lichtbündel von etwa 2 000 m² Querschnitt ergeben. Dies Bündel wird von einem Paraboloid gleicher Oberfläche aufgenommen, das die Sonnenstrahlen nach Norden konvergieren lässt.

Die Orientierungseinrichtung und der Paraboloidspiegel werden beschrieben. Die Resultate betreffs Verteilung des Flusses im Fokalraum, wie er nach präziser Einregelung der beiden optischen Teile der Apparatur erreicht wird, werden beschrieben.

Parallel zur Energieverteilung in der Fokalzone wird von den Autoren die Verteilung der entsprechenden Temperaturen des schwarzen Körpers mitgeteilt. Unter Benutzung des vorher Mitgeteilten wird das Interesse betont, das die grossen Sonnenöfen für Untersuchungen des thermischen Flusses und des Thermoschocks für die verschiedenen Zwecke haben.

Rev. int. Htes Temp. et Réfract., 1973, t. 10, n° 4.

F. TROMBE, L. GION, C. ROYÈRE et J.-F. ROBERT. — Premiers résultats obtenus avec le four solaire de 1 000 kW. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 205 à 210.

Après une analyse des résultats concernant la répartition du flux dans le volume focal les auteurs présentent diverses vérifications expérimentales de ces résultats.

Les techniques opératoires d'utilisation du four solaire sont décrites ainsi qu'une méthode originale de division des produits réfractaires.

Différents travaux en collaboration avec l'industrie sont présentés et cet aspect des applications du four solaire est commenté.

F. TROMBE, L. GION, C. ROYÈRE and J.-F. ROBERT. — First results given by the use of the 1,000 kW solar furnace. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 205 à 210.

After analysis of the results concerning the flux distribution in the focal volume, the authors give several experimental verifications of these results.

The technical ways of using the solar furnace are given together with an original method of partition for high melting compounds.

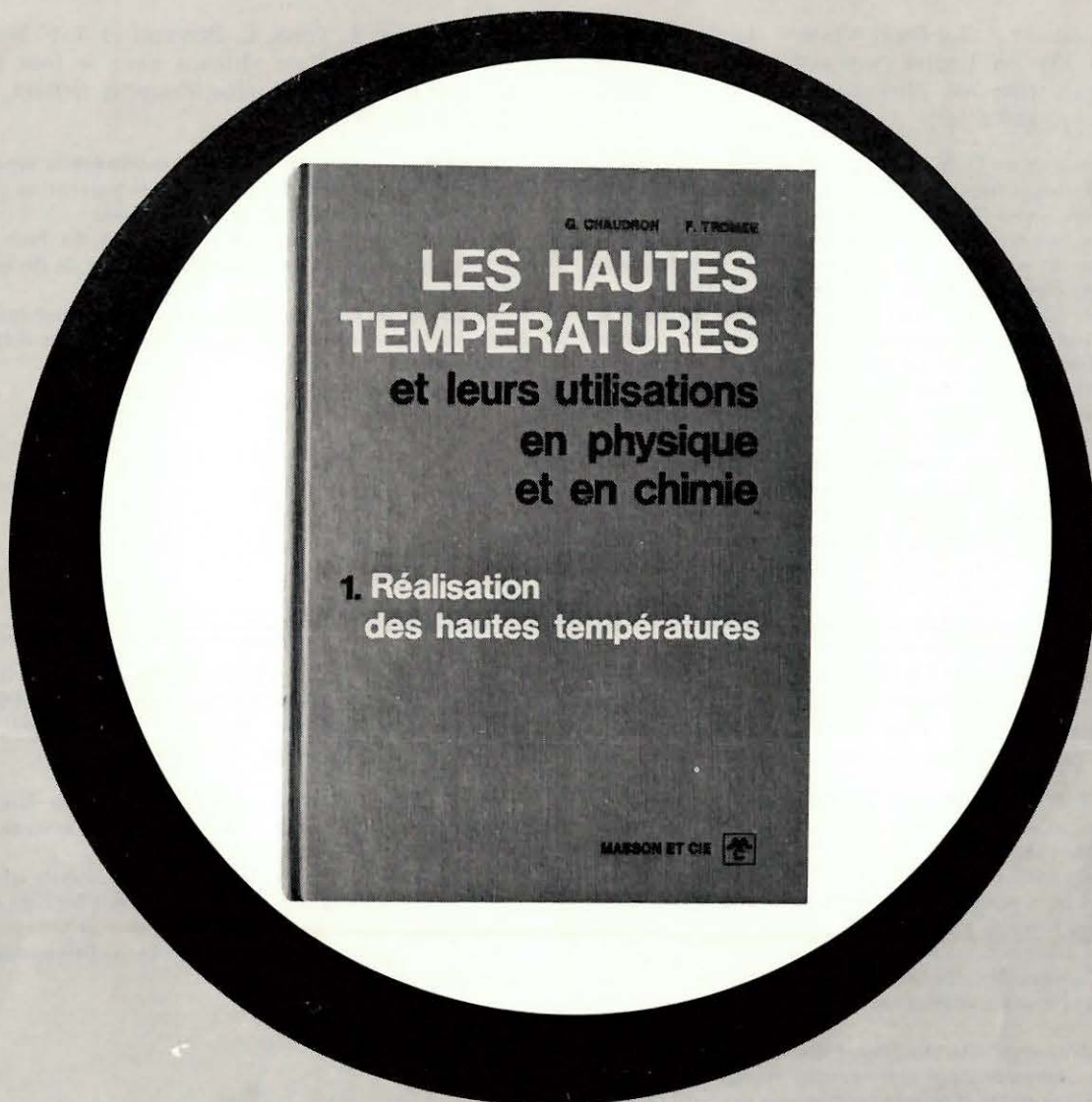
Several experiments performed in collaboration with industries are examined here.

F. TROMBE, L. GION, C. ROYÈRE und J.-F. ROBERT. — Erste mit dem 1 000 kW Sonnenofen erhaltene Resultate. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 205 à 210.

Nach einer Analyse der Resultate über die Verteilung des Flusses im Fokalraum beschreiben die Autoren verschiedene experimentale Nachweise für diese Ergebnisse.

Die technischen Methoden beim Gebrauch des Sonnenofens werden ebenso beschrieben wie eine Originalmethode zur Aufteilung der hochschmelzenden Produkte.

Verschiedene Arbeiten, in Zusammenarbeit mit der Industrie durchgeführt, werden beschrieben, und dieser Aspekt der Anwendung des Sonnenofens wird kommentiert.



Ce traité, peut être considéré comme la suite de deux ouvrages publiés sous la direction de P. Lebeau et devenus classiques : en 1924, « *Fours électriques et chimie* » ; en 1950, « *Les hautes températures et leurs utilisations en chimie* ».

Chaque chapitre est rédigé par un spécialiste renommé dans le domaine qu'il traite et qui apporte, en même temps que ses travaux personnels, une mise au point sur les progrès récents d'un grand intérêt scientifique ou industriel.

Cet ouvrage sera tout particulièrement utile aux chercheurs scientifiques et aux ingénieurs des sociétés industrielles à vocation de recherche.

publié sous la direction de
Georges CHAUDRON
Membre de l'Institut
Professeur honoraire à la Sorbonne

Félix TROMBE
Directeur du laboratoire de l'Energie Solaire du
CNRS

Tome I. **Réalisation des hautes températures.**
552 pages, 336 figures, 48 tableaux. 1973, 195 F

Tome II. **Mesures des propriétés physiques à haute température.**

476 pages, 220 figures (début 1974).

masson et cie

120, bd Saint-Germain - 75280 Paris Cedex 06

M. DUCARROIR. — Types de réactions sur front chaud et méthodes d'approche thermodynamique des réactions de dépôt de phases condensées. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 217 à 226.

Dans une première partie, une présentation générale des réactions sur le front chaud focal est donné. L'auteur examine particulièrement le cas du dépôt d'une phase condensée à partir d'une phase gazeuse. Cet aspect de réactions sur front chaud s'apparente aux réactions du type Van Arkel et reflète schématiquement une notable partie de l'activité du laboratoire de l'Énergie Solaire dans le domaine de la recherche fondamentale.

La deuxième partie est essentiellement consacrée à l'approche thermodynamique de ces réactions de dépôts. Après avoir discuté les différentes hypothèses nécessaires à tout calcul thermodynamique, après un rappel des conditions d'équilibre d'un système on schématise les différentes méthodes. Les études qualitatives, les études quantitatives par calcul manuel et par calcul automatique sont abordées.

M. DUCARROIR. — Types of reactions on hot front; thermodynamical approach of condensed phases deposition. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 217 à 226.

In the first part is exposed a general survey of reactions on the focal hot front; the case of deposition of condensed phase starting from a vapour phase is examined in details. This type of reactions on hot front is similar to Van Arkel reactions and roughly corresponds to a large field of the fundamental research activity of the Laboratoire de l'Énergie Solaire.

The second part deals with thermodynamical approach of these deposition reactions. After a survey of the various starting assumptions required for any thermodynamical calculation, and recall of equilibrium conditions in a system, several methods are examined. Qualitative and quantitative studies with manual or automatic computing are exposed.

M. DUCARROIR. — Typen von « Reaktionen an heisser Front » und Methoden zur thermodynamischen Erfassung von Reaktionen mit Abscheidung einer kondensierten Phase. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 217 à 226.

In einem ersten Teil wird eine allgemeine Darstellung von Reaktionen an der heissen Fokusfront gegeben. Der Autor untersucht besonders den Fall, dass eine kondensierte Phase aus einer Gasphase abgeschieden wird. Dieser Aspekt der Reaktionen an der heissen Front ähnelt den Reaktionen vom Van Arkel-Typ und gibt schematisch einen beträchtlichen Teil der Aktivitäten des Laboratoire de l'Énergie Solaire auf dem Gebiet der Grundlagenforschung wieder.

Der zweite Teil ist hauptsächlich der thermodynamischen Näherung dieser Abscheidungsreaktionen gewidmet. Nach einer Diskussion der verschiedenen, für jede thermodynamische Berechnung notwendigen Hypothesen und nach einem Hinweis auf die Gleichgewichtsbedingungen eines Systems werden die verschiedenen Methoden schematisiert. Die qualitativen Untersuchungen, die quantitativen Untersuchungen mit Handrechnung und diejenigen mit automatischer Rechnung werden angeführt.

F. COLIN et R. COLLONGUES. — Utilisation d'une méthode front chaud pour l'élaboration de dépôts d'oxydes à partir d'une phase vapeur. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 227 à 229.

De nombreux matériaux peuvent être déposés par réaction chimique en phase vapeur sur un substrat chauffé. Le dispositif utilisé réalise ce chauffage par concentration d'un rayonnement selon la méthode du front chaud.

Parmi les avantages de cette méthode, on peut noter :

- la possibilité de maintenir constante la température de la surface où se produit la réaction, ce qui permet d'envisager une croissance continue du matériau ;
- la possibilité d'opérer dans l'atmosphère de son choix.

Le dispositif utilisé est décrit et quelques résultats concernant l'élaboration de dépôts d'oxyde de titane TiO_2 , d'oxyde de zirconium ZrO_2 et d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 sont donnés.

F. COLIN and R. COLLONGUES. — Use of a hot front method for oxides deposition from a vapour. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 227 à 229.

Several materials may be deposited on a heated base by chemical reaction in vapour phase. The device we use has a heating system by beam focalization, according to the hot front method.

Among the advantages we can notice:

- the possibility of heating at a constant temperature the surface where the reaction occurs, that would allow a non stop growth of the material;
- the possibility of using any convenient atmosphere.

The device is described and some results are given concerning elaboration of TiO_2 , ZrO_2 and Al_2O_3 layers.

F. COLIN und R. COLLONGUES. — Anwendungen einer Methode der heissen Front zur Gewinnung von Oxid-Abscheidungen aus der Gasphase. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 227 à 229.

Zahlreiche Materialien können durch chemische Reaktion in der Gasphase auf einem erhitzten Substrat abgeschieden werden. Die verwendete Vorrichtung bewirkt diese Erhitzung durch Konzentration von Strahlung gemäss der Methode der heissen Front.

Unter den Vorteilen dieser Methode kann man feststellen :

- die Möglichkeit, die Temperatur an der Oberfläche, wo sich die Reaktion abspielt, konstant zu halten, was es erlaubt, ein kontinuierliches Wachstum des Materials zu erwarten;
- die Möglichkeit, in einer selbst gewählten Atmosphäre zu arbeiten.

Die verwendete Vorrichtung wird beschrieben, und es werden einige Resultate betreffend die Gewinnung von Niederschlägen von Titanoxid TiO_2 , Zirkonoxid ZrO_2 und Aluminiumoxid Al_2O_3 angegeben.

L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique

Collection de Monographies de physique

C. Janot

1972, 234 pages, 77 fig., 9 tabl.
Broché 110 F

Propriétés électroniques des métaux et alliages

Ecole d'été de Royan (sept. 1971)
Textes rassemblés par

C. Janot, M. Gerl, J. Grilhe
et J. Caisso

1973, 544 pages, 275 figures
Broché 180 F

Diagrammes de phases et stœchiométrie

Séminaires de chimie de l'état solide 1971/72, n° 6

Textes réunis et édités par

J.-P. Suchet

1973, 196 pages, 98 figures
Broché 96 F

Le choix des matériaux métalliques

13^e colloque de métallurgie
réuni à Saclay les 25 et 26 juin
1970

Commissariat à l'Energie Atomique
Institut National des Sciences et
Techniques Nucléaires, départe-
ment d'études métallurgiques

1972, 188 pages, 248 figures,
14 tableaux
Cartonné toile 150 F

masson et cie

120 bd. Saint-Germain 75280 Paris Cédex 06

La rupture des métaux

Ecole d'été de la Colle-sur-Loup
(sept. 1970)

Textes rassemblés par

D. François et L. Joly

1972, 310 pages, 299 figures,
24 tableaux
Broché 140 F

Microscopie quantitative

R.-T. Dehoff et F.-N. Rhines

Traduit de l'américain par
J. Montuelle

1972, 404 pages, 143 figures,
36 tableaux
Broché 130 F

B. ARMAS. — Étude sur les dépôts de borures. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 231 à 239.

Les borures de molybdène, tungstène, niobium et tantale n'avaient pas été obtenus d'une façon satisfaisante en réduisant par l'hydrogène le mélange d'un halogénure métallique et d'un halogénure de bore.

L'auteur a établi, par une étude thermodynamique, que de telles synthèses sont possibles en décomposant thermiquement un mélange d'halogénures convenablement choisis.

Un dispositif expérimental a été mis au point. Les dépôts de métaux et de borures obtenus sont présentés ainsi que leurs caractéristiques et les résultats de différentes méthodes d'identification.

B. ARMAS. — Study of borides deposition. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 231 à 239.

Molybdenum, tungsten, niobium and tantalum borides had never been prepared in a good way by reduction with hydrogen of a mixture: metallic halogenide plus boron halogenide.

The author established by thermodynamical approach that such synthesis are possible by thermal decomposition of appropriate halogenides mixtures.

An experimental device has been perfected. Deposition of metals and borides with their characteristics and identification methods are presented.

B. ARMAS. — Untersuchung über Abscheidungen von Boriden. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 231 à 239.

Die Boride von Molybdän, Wolfram, Niob und Tantal sind nicht in befriedigender Form durch Reduktion der Mischung eines Metallhalogenids und eines Borhalogenids mit Wasserstoff zu erhalten.

Der Autor hat durch eine thermodynamische Untersuchung gezeigt, dass solche Synthesen durch thermische Zersetzung einer zweckmässig gewählten Mischung der Halogenide möglich sind.

Es wird eine experimentelle Anordnung dafür aufgezeigt. Die Abscheidungen von Metallen und von Boriden werden ebenso wie ihre Eigenschaften und die Ergebnisse verschiedener Identifizierungsmethoden beschrieben.

C. ROYÈRE. — La réduction des oxydes par l'hydrogène à haute température. Application au sesquioxyde de chrome. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 241 à 249.

Les résultats des travaux antérieurs sont présentés et analysés.

La méthode de chauffage par concentration de rayonnement solaire a été appliquée à l'étude de la vitesse de réduction de l'oxyde de chrome par l'hydrogène. Différents résultats ont été ainsi obtenus : vitesse de réaction de 1 300 à 1 800° C, énergie d'activation, maximum de vitesse à 1 650° C, influence de la granulométrie et d'agents dopants sur la vitesse de réaction.

C. ROYÈRE. — High temperature reduction of oxides by hydrogen. Case of chromium sesquioxide. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 241 à 249.

The heating process by focusing sun beams was applied to study the speed of reducing chromium oxide by hydrogen. Various results were obtained in that way: speed of reduction at 1.300 and 1.800° C, activation energy, maximum speed at 1.650° C, influence of porosity and doping reagents on the reaction kinetics.

C. ROYÈRE. — Reduktion von Oxiden mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen. Anwendung auf Chromsesquioxid. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 241 à 249.

Die Ergebnisse früherer Arbeiten werden besprochen und analysiert.

Die Methode der Erhitzung durch Konzentrieren von Sonnenstrahlung wird auf die Untersuchung der Geschwindigkeit der Reduktion von Chromoxid durch Wasserstoff angewendet. Es wurden verschiedene Resultate erhalten : Geschwindigkeit der Reaktion bei 1 300 bis 1 800° C, Aktivierungsenergie, Geschwindigkeitsmaximum bei 1 650° C, Einfluss der Körnung und Einfluss von Dotierungsagentien auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Chocs et ondes de choc

Publié sous la direction de
André L. JAUMOTTE

Cet ouvrage étudie les ondes de choc d'un point de vue unitaire dans les fluides et les solides. Ces phénomènes sont souvent examinés de façon dispersée dans des publications consacrées à la mécanique des milieux continus, à l'aérodynamique, à la combustion, à la magnétohydrodynamique, etc. L'ouvrage a été conçu autour d'un plan et réalise une complémentarité de textes. Il évite l'écueil de maints ouvrages collectifs : être la superposition de chapitres sans liens suffisants entre eux. Vu l'ampleur de la matière, l'ouvrage a été divisé en deux volumes.

Tome I. Aspects fondamentaux.

1971, 396 pages, 146 figures, 6 tableaux :
150 F.

I. Ondes de choc planes et coniques de révolution, par J.J. Ginoux. — II. Ondes de choc courbes, par P. Carrière. — III. Structure des chocs et théorie cinétique des gaz, par J. Smolderen. — IV. Ondes de choc avec combustion, par M. Barrère et J. Fabri. — V. Ondes de chocs en magnétohydrodynamique, par A. Jaumotte et C. Hirsch. — VI. Chocs dans les solides, par F. Buckens. — Index des matières et des auteurs.

Tome II. Applications techniques.

1973, 536 pages, 335 figures : **250 F.**

I. Interaction entre chocs et couches limites, par J.J. Ginoux. — II. Le Bang des avions supersoniques, par C. Thery. — III. Entrées d'air supersoniques, par J. Leynaert. — IV. Machines. Compresseurs et turbines à écoulement supersonique, par J. Chauvin. — V. Ejecteurs supersoniques, par E. Le Grives. — VI. Ondes de choc aux hautes températures, par K. Enkenhus et J. Smolderen. — VII. Tubes à choc, par H. Oertel. — Index alphabétique des matières. — Index alphabétique des auteurs.

Ouvrages édités par **MASSON et Cie.**

BON DE COMMANDE

M
RueN°
Code postal
Ville

Veillez m'adresser, **franco de port**, 1 exemplaire de l'ouvrage "**chocs et ondes de choc**", tome..... (JAUMOTTE).

Ci-joint le règlement de la somme de F.
 par chèque bancaire
 par chèque ou mandat postal
(C.C.P. 2014-52 PARIS).

Bon à retourner à :

librairie club du livre spécialisé

Boîte Postale 142
75723 PARIS CEDEX 15

J.-F. ROBERT. — Les dépôts de tungstène métallique. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 251 à 254.

Les méthodes permettant de déposer le tungstène à partir d'une phase gazeuse ont pris, ces dernières années, surtout lorsqu'il s'agit de la fabrication de pièces de forme, le pas sur les méthodes classiques de métallurgie des poudres. Parmi ces méthodes la réduction de l'hexafluorure de tungstène WF_6 par l'hydrogène semble la plus facilement abordable, du fait que la manipulation de WF_6 (point d'ébullition $19,5^\circ C$) est pratique et que les températures d'obtention de dépôts de bonne qualité sont relativement basses (600 à $1\ 100^\circ C$).

Les résultats des essais effectués et les conditions de dépôts sont présentés.

La décomposition thermique directe de WF_6 est étudiée du point de vue thermodynamique.

L'auteur indique les perspectives du travail entrepris.

J.-F. ROBERT. — Deposition of metallic tungsten. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 251 à 254.

Methods which allow the deposition of tungsten from a vapor phase have recently put in the background the classical methods of powder metallurgy. One of these new methods, reduction of tungsten hexafluoride WF_6 by hydrogen seems very convenient, since WF_6 is easy to handle (boiling point $19,5^\circ C$) and temperatures to get good vapor depositions are not too high (600° to $1,100^\circ C$).

Results and conditions of experiments are given.

The thermal decomposition of WF_6 is studied from a thermodynamical point of view.

The prospects of this work are exposed.

J.-F. ROBERT. — Abscheidungen von Wolfram-Metall. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 251 à 254.

Die Methoden zur Abscheidung von Wolfram-Metall aus einer Gasphase sind in den letzten Jahren, besonders bei der Fabrikation von Formstücken, den Weg über die klassischen Methoden der Pulvermetallurgie gegangen. Unter diesen Methoden scheint die Wasserstoffreduktion von WF_6 die am leichtesten zugängliche zu sein dank der Tatsache, dass die Handhabung von WF_6 (Kp. $19,5^\circ C$) praktikabel ist und die Temperaturen für eine Abscheidung in guter Qualität relativ niedrig liegen (600 bis $1\ 100^\circ C$).

Die Ergebnisse der ausgeführten Versuche und die Abscheidungsbedingungen werden beschrieben.

Die direkte thermische Zersetzung von WF_6 wird vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus untersucht.

Der Autor zeigt die Perspektiven der vorliegenden Arbeit auf.

G. MALE et F. TROMBE. — La hiérarchie thermo-chimique dans les carbures. Application à la réaction tantale-carbures de terres rares. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 255 à 260.

Les auteurs ont exploité la hiérarchie thermo-chimique dans les carbures pour réaliser le déplacement des métaux des terres rares de leurs carbures à l'aide du tantale métallique. On peut éventuellement substituer au tantale du niobium ou même du tungstène.

Les auteurs décrivent la préparation du dysprosium, du lanthane, du gadolinium et de l'yttrium à partir de leurs carbures.

Le métal distillé ne contient que très peu d'impuretés métalloïdiques.

G. MALE and F. TROMBE. — Thermochemical hierarchy in carbides. Application to the reaction between tantalum and rare earth carbides. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 255 à 260.

The authors have found from thermochemical hierarchy of carbides the possibility of transferring rare earth metals out of their carbides by use of metallic tantalum. It is even possible to substitute tantalum with niobium or tungsten.

Here are given the elaborations of dysprosium, lanthanum, gadolinium and yttrium from their carbides.

The distilled metal keeps very few non metallic impurities.

G. MALE und F. TROMBE. — Die thermodynamische Hierarchie unter den Carbiden. Anwendung auf die Reaktion von Tantal mit den Carbiden der Seltenen Erden. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 255 à 260.

Die Autoren haben die thermodynamische Hierarchie unter der Carbiden erforscht, um die Verdrängung der Metalle der Seltenen Erden aus ihren Carbiden mittels Tantalmetall zu realisieren. Man kann vielleicht Tantal durch Niob oder sogar durch Wolfram ersetzen.

Die Autoren beschreiben die Präparation von Dysprosium, Lanthan, Gadolinium und Yttrium, ausgehend von ihren Carbiden.

Das abdestillierte Metall enthält nur ganz geringfügige nichtmetallische Verunreinigungen.

**Les éditions masson & cie
vous proposent ...**

masson sciences

bulletin de nouveautés
3 n° par an

... Masson-Sciences regroupe les analyses et les indications bibliographiques concernant nos plus récentes publications dans le domaine scientifique.

D'une lecture agréable, la présentation détaillée des ouvrages est accompagnée de leurs fac-similés ou d'illustrations et de croquis. Des informations concernant les collections permettent de mieux situer les livres dans l'ensemble des publications de l'année. On trouve, en outre, dans ce bulletin, l'annonce des prochaines parutions et une documentation utile sur les périodiques pouvant intéresser le monde scientifique.

Masson-Sciences est remis gracieusement aux étudiants, enseignants, techniciens, ingénieurs et chercheurs...

Pour recevoir gratuitement le bulletin Masson-Sciences, il vous suffit de remettre ce bon à votre libraire ou de l'adresser à

masson et cie

120 bd St-Germain 75280 Paris Cedex 06

Je souhaite recevoir le bulletin
Masson-Sciences.

Nom, prénom

Adresse

Organisme

Fonction

G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES. — Application de la fusion de zone verticale à la purification d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 261 à 268.

La technique de la zone flottante associée au chauffage par concentration de rayonnement (four à image) a été appliquée à la purification de barreaux d'alumine Al_2O_3 .

La ségrégation des impuretés au cours de passages de zone successifs a été étudiée par analyse par activation.

G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI and R. COLLONGUES. — Application of the floating zone technique to purification of alumina. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 261 à 268.

Floating zone experiments carried out with an image furnace made possible the purification of alumina.

The distribution of impurities during the different stages of the process has been studied by activation analysis.

G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI und R. COLLONGUES. — Anwendung des vertikalen Zonenschmelzverfahrens zur Reinigung des Aluminiumoxids Al_2O_3 . *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 261 à 268.

Die Zonenschmelztechnik verbunden mit einer Erhitzung durch konzentrierte Strahlung (Spiegelofen) wurde auf die Reinigung von Barren des Aluminiumoxids Al_2O_3 angewendet.

Die Segregation der Verunreinigungen im Verlauf einander folgender Durchgänge der Zone wurde durch Aktivierungsanalyse verfolgt.

Y. PEYCHÈS. — Les glaces sphériques mises en forme par contrainte chimique. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 269 à 271.

Le procédé de trempe dite chimique est décrit ainsi que son application à l'obtention de miroirs bombés.

Y. PEYCHÈS. — Spherical mirrors shaped by chemical strain. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 269 à 271.

The process of chemical quenching is exposed with its application to obtain convex mirrors.

Y. PEYCHÈS. — Sphärische, durch chemische Schrumpfung in ihre Form gebrachte Spiegelgläser. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 269 à 271.

Das Abschreckverfahren, das das chemische genannt wird, und seine Anwendung auf die Herstellung von gewölbten Spiegeln werden beschrieben.

Équations différentielles ordinaires

N. ROUCHE et J. MAWHIN

Professeurs à l'Université de Louvain

Tome 1. Théorie générale.

1973, 168 pages, 15 figures : 55 F.

Ce volume est plus particulièrement destiné aux étudiants mathématiciens ou ingénieurs du second cycle. Le style des démonstrations y est assez explicite pour qu'il puisse servir aussi aux lecteurs isolés, en particulier à ces utilisateurs d'équations différentielles, physiciens, ingénieurs, économistes... que leur formation n'a pas suffisamment introduits au langage mathématique actuel. Les premiers chapitres leur sont en partie destinés.

Grandes divisions de l'ouvrage :

Espaces métriques. — Espaces vectoriels et transformations linéaires. — Analyse matricielle. — Existence et unicité des solutions. — Continuité et dérivabilité des solutions. — Equations linéaires. — Bibliographie. — Index alphabétique des matières.

Ouvrages édités par **MASSON et Cie.**

Tome II. Stabilité et solutions périodiques.

1973, 276 pages, 19 figures : 96 F

Ce second tome est destiné aux étudiants mathématiciens et ingénieurs de la fin du second cycle, mais aussi à ceux du troisième cycle, aux chercheurs, qui veulent être conduits à pied d'œuvre dans les théories de la stabilité et des solutions périodiques, ainsi qu'à tous ceux qui ont besoin de ces théories dans des problèmes particuliers.

Grandes divisions de l'ouvrage :

Stabilité à la Liapounov et concepts apparentés. — Questions approfondies en théorie de la stabilité. — Solutions périodiques d'équations différentielles périodiques non linéaires. — Solutions périodiques d'équations différentielles non linéaires contenant un petit paramètre. — Solutions périodiques d'équations différentielles périodiques fortement non linéaires. — Appendices. Quelques propriétés des formes algébriques. — Les équations de Lagrange et la coénergie cinétique. — Bibliographie. — Index alphabétique des matières.

BON DE COMMANDE

M
Rue N°
Code postal
Ville

Veillez m'adresser, **franco de port**, 1 exemplaire de l'ouvrage " **équations différentielles** ", tome : (ROUCHE et MAWHIN).

Ci-joint le règlement de la somme de F.
 par chèque bancaire
 par chèque ou mandat postal
(C.C.P. 2014-52 PARIS).

Bon à retourner à :

librairie club du livre spécialisé

Boîte Postale 142
75723 PARIS CEDEX 15

J.-P. COUTURES, R. BERJOAN et B. GRANIER.
— Utilisation des fours solaires pour l'étude des interactions gaz-oxydes liquides. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 273 à 281.

L'adaptation des techniques expérimentales telles que l'analyse thermique en atmosphère contrôlée et la thermomanométrie, à des dispositifs à concentration de rayonnement, se révèle particulièrement intéressante pour l'étude de l'action de l'oxygène sur les oxydes liquides purs ou complexes.

L'action de l'oxygène a été précisée sur certains oxydes des éléments de transition (TiO_2 , CoO , NiO) ainsi que sur les composés définis LnCrO_3 (Ln : élément lanthanidique).

Dans le même esprit l'étude des systèmes $\text{A}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ (A = Al, Cr et B = élément des lanthanides) a été abordée, mettant en évidence l'importance extrême de l'atmosphère sur le comportement de ces systèmes.

Les résultats et les problèmes d'interprétation sont présentés ainsi que les conclusions que l'on peut tirer de ces travaux.

J.-P. COUTURES, R. BERJOAN and B. GRANIER.
— Utilization of solar furnaces to study interactions between gas and liquid oxides. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 273 à 281.

Adaptation of experimental techniques such as thermal analysis in controlled atmosphere and thermomanometry to beam focusing systems appears to be very interesting to study action of oxygen on pure or complex liquid oxides.

This action is examined on several transition element oxides (TiO_2 , CoO , NiO) and also on LnCrO_3 compounds (Ln = rare earth).

In the same view, was performed the study of $\text{A}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ systems (A = Cr, Al and B = rare earth element) pointing out the extreme importance of atmosphere on their behaviour.

Results and problems of interpretation are exposed together with the conclusions arising from this work.

J.-P. COUTURES, R. BERJOAN and B. GRANIER.
— Anwendung von Sonnenspiegeln zur Untersuchung der Wechselwirkungen Gas-flüssige Oxide. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 273 à 281.

Die Anpassung experimenteller Techniken wie der Thermoanalyse mit kontrollierter Atmosphäre und der Thermomanometrie an die Vorrichtung der Strahlungskonzentrierung erweist sich als besonders interessant zum Studium der Einwirkung von Sauerstoff auf flüssige, reine oder zusammengesetzte Oxide.

Die Einwirkung des Sauerstoffs wurde genauer untersucht bei gewissen Uebergangselementoxiden (TiO_2 , CoO , NiO) und bei den definierten Verbindungen LnCrO_3 (Ln : Lanthanidenelement).

Im gleichen Sinne wurde eine Untersuchung der Systeme $\text{A}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ (A = Al, Cr und B = Lanthanidenelement) in Angriff genommen, die die extreme Bedeutung des Atmosphäre auf das Verhalten der Systeme aufzeigt.

Die Resultate und die Probleme der Interpretation, sowie die Folgerungen aus dieser Arbeit werden angegeben.

B. PIRIOU. — Mise au point sur les facteurs d'émission. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 283 à 295.

Le rôle des paramètres qui conditionnent les facteurs d'émission doit être bien connu étant donné leur importance en pyrométrie optique ainsi que dans tous les échanges énergétiques par rayonnement.

Après un rappel des grandeurs et des lois qui régissent le rayonnement thermique, nous envisageons la théorie de l'émission thermique. Pour les diélectriques et les métaux, les théories de la dispersion rendent compte des facteurs qui agissent sur les facteurs d'émission dans le cas idéal du dioptré plan. Les difficultés rencontrées avec les surfaces réelles sont analysées. Nous passons en revue les méthodes de mesure des facteurs d'émission et à titre d'exemples nous présentons quelques résultats récents relatifs aux métaux et oxydes réfractaires.

B. PIRIOU. — Survey on emission factors. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 283 à 295.

The influence of parameters which determine emission factors must be well known because of their importance in optical pyrometry and all energetic exchanges by radiation. After a recall of various unities and principles that rule thermal radiation we look at the theory of thermal emission. For dielectrics and metals, the dispersion theories give the parameters which have an effect on emission factors, in the ideal case of surfaces. The problems arising with real surfaces are examined. We look through the methods for measuring emission factors and as an example we give some new results concerning high melting metals and oxides.

B. PIRIOU. — Feststellungen über Emissionsfaktoren. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 283 à 295.

Die Rolle der Parameter, die die Emissionsfaktoren bestimmen, sollte gut bekannt sein in Hinsicht auf ihre Bedeutung für die optische Pyrometrie sowie für alle energetischen Austauschvorgänge, die auf Strahlung beruhen.

Nach einer Übersicht über die Grössen und Gesetzmässigkeiten, welche die thermische Strahlung beherrschen, wird die thermische Emission behandelt. Für Dielektrika und Metalle tragen die Dispersionstheorien den Faktoren Rechnung, welche die Emissionsfaktoren im idealen Fall des ebenen Spiegels bestimmen. Die bei realen Oberflächen auftretenden Schwierigkeiten werden analysiert. Es wird eine Übersicht der Messmethoden für Emissionsfaktoren gegeben, und als Beispiele werden einige neuere Resultate in Bezug auf hochschmelzende Metalle und Oxide angeführt.

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES

tarif des abonnements 1974

	Nombre de fasc.	Prix en FF	
		France et zone franc	Autres pays
Annales de Chimie. 14 ^e série. T. 9	6	220	255
Annales de l'Institut Océanographique. T. 50	2	135	165
Annales de l'Institut Pasteur (2 séries indépendantes) :			
Annales de Microbiologie. T. 125 A et B	8	187	207
Annales d'Immunologie. T. 125 C	6	143	158
Abonnement couplé pour ces 2 revues	14	325	370
Annales de Limnologie. T. 10	3	80	95
Annales de Paléontologie. T. 60	4	195	235
Annales de Physique. 14 ^e série. T. 9	6	210	235
Année mixte 1973/74			
Les abonnements 1973 sont valables pour l'année mixte			
Annales de Sciences Naturelles - Botanique. 12 ^e série. T. 15	4	185	225
Annales de Sciences Naturelles - Zoologie. 12 ^e série. T. 16	4	200	230
Annales de la Société Entomologique de France. Nlle série. T. 10	4	250	335
L'Année Biologique. 4 ^e série. T. 13	6	95	130
L'Anthropologie. T. 78	4	190	230
Archives d'Anatomie Microscopique. T. 63	4	180	215
Archives de Biologie. T. 85	4	187	187
Biochimie. T. 56	10	350	410
Bulletin d'Écologie. T. 5	4	75	85
Bulletin de la Société Chimique de France	12	525	750
Bulletin de la Société Française de Minéralogie. T. 97	6	105	130
Comptes rendus des séances de la Société de Biologie. T. 168	8	100	135
Insectes sociaux. T. 21 (Bulletin de l'U.I.E.I.S.)	4	170	205
Prix spécial réservé aux Membres de l'Union		165	200
Journal de Physiologie.			
T. 68	6	180	220
T. 69 (Assoc. des Physiologistes)	2		
Nouvelle Revue d'Optique. T. 5	6	230	240
L'Onde électrique. Vol. 54	10	120	145
Revue canadienne de Biologie. Vol. 33	4	66	66
Revue de Géographie physique et de Géol. dynam. Vol. XVI	5	95	120
Revue Internationale des Hautes Températures. T. 11	4	215	260
Revue Technique Thomson-CSF. Vol. 6	4	120	150
Vie et Milieu. T. 24	6	120	140

Les abonnements partent du premier numéro de l'année. Le nombre de fascicules est donné à titre indicatif.

Demande de documentation Revues Périodiques

Je suis plus particulièrement intéressé par :

(Indiquez ici le ou les titres choisis)

Veuillez m'adresser gratuitement une documentation et un spécimen.

Nom, prénom

Adresse

Spécialité

Remettez ce bon à votre libraire ou adressez-le à **masson et cie** 120 bd St-Germain 75280 Paris Cedex 06

R.-M. MEUNIER. — Caractéristiques et objectifs du four solaire du Laboratoire Central de l'Armement. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 297 à 302.

Certains matériaux peuvent être soumis lors de leur utilisation à des chocs thermiques (matériaux pour l'aéronautique, l'espace, matériaux de protection contre les effets thermiques des explosions nucléaires). Le choc thermique est caractérisé par l'application plus ou moins brutale d'une élévation de température sur la surface d'un matériau. Il en résulte, suivant les cas, divers phénomènes.

Les deux fours solaires réalisés par le L. C. A. permettent d'étudier ces phénomènes. Ils peuvent produire une gamme large et variée de chocs thermiques. Leurs caractéristiques et leurs possibilités sont présentées.

R.-M. MEUNIER. — Characteristics and prospects of the solar furnace of the Laboratoire Central de l'Armement. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 297 à 302.

Some materials may undergo thermal shocks while being used (for instance, aeronautic or space materials, protection materials against thermal effects of nuclear explosions). A thermal shock is characterized by a more or less sudden rise of temperature on the material surface. Several phenomena may then occur. The two solar furnaces worked out by the L. C. A. allow to study these phenomena. They can provide a large and varied scale of thermal shocks.

R.-M. MEUNIER. — Charakteristika und Anwendungen des Sonnenofens des Laboratoire Central de l'Armement. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 297 à 302.

Bestimmte Materialien können während ihrer Anwendung thermischen Schocks unterworfen sein (Materialien für die Luftfahrt, Raumfahrt, Materialien zum Schutz gegen thermische Effekte bei Kernexplosionen). Der thermische Schock ist durch die mehr oder weniger heftige Einwirkung einer Temperaturerhöhung auf die Oberfläche des Materials gekennzeichnet. Daraus resultieren je nach dem Fall verschiedene Phänomene.

Die beiden vom L. C. A. erstellten Sonnenöfen erlauben es, diese Phänomene zu studieren. Sie können eine weite und variable Skala von thermischen Schocks erzeugen. Ihre Charakteristika und ihre Möglichkeiten werden angeführt.

E. LE GRIVES, F. TROMBE, A. LE PHAT VINH, F. CHARRON et B. DELFOLIE. — Chaudière solaire pour le chauffage rationnel d'un fluide à haute température. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 303 à 306.

L'examen des courbes de répartition des densités de flux énergétique au foyer d'un miroir parabolique d'une part, les propriétés des cavités d'autre part ont amené F. Trombe à imaginer un dispositif à multicavités pour réaliser le chauffage progressif d'un fluide à haute température. Par ce procédé il semble possible d'atteindre un bon compromis entre le rendement de conversion et la température maximale du fluide. Les premiers appareils réalisés et essayés en collaboration avec l'O. N. E. R. A. ont fourni des résultats encourageants.

E. LE GRIVES, F. TROMBE, A. LE PHAT VINH, F. CHARRON and B. DELFOLIE. — Solar heater for rational heating of fluid to high temperature. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 303 à 306.

By examining curves of distribution of energetic flux densities at the focus of a paraboloidic mirror and the properties of cavities, F. Trombe was led to imagine a multicavities device to realize the heating of a fluid to high temperatures. By that mean, it seems possible to reach a good balance between conversion yield and maximum temperature of the fluid. The first systems worked out and tested together with O. N. E. R. A. have given satisfying results.

E. LE GRIVES, F. TROMBE, A. LE PHAT VINH, F. CHARRON und B. DELFOLIE. — Sonnenofen zur rationellen Erhitzung einer Schmelze auf hohe Temperatur. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1973, 10, n° 4, pp. 303 à 306.

Die Untersuchung der Kurven der Dichteverteilung des Energieflusses im Fokalraum eines Paraboloid-Spiegels einerseits und die Eigenschaften der Hohlräume andererseits haben F. Trombe dazu geführt, eine Anordnung mit Mehrfachhohlräumen zu entwerfen, um die progressive Erhitzung von Schmelzflüssen auf hohe Temperatur auszuführen. Durch diesen Prozess scheint es möglich, einen guten Kompromiss zwischen der Umschichtungs-Wirksamkeit und der Maximaltemperatur des Schmelzflusses zu erreichen. Die ersten, in Zusammenarbeit mit O. N. E. R. A. ausgeführten und geprüften Apparate haben ermutigende Resultate geliefert.

Monographies sur les métaux de haute pureté

Publiées sous la direction de

G. CHAUDRON

Secrétaire de la publication O. Dimitrov

Les progrès réalisés au cours des vingt dernières années dans les méthodes de purification et d'analyse des métaux ont permis de préparer un grand nombre d'éléments avec des concentrations en impuretés de l'ordre du millionième. Très souvent, ces métaux de haute pureté présentent des propriétés nouvelles, différentes de celles des métaux de pureté courante. Le but fixé à cet ouvrage est de fournir aux chercheurs en métallurgie, en chimie minérale et en physique du métal, ainsi qu'aux ingénieurs de l'industrie, une description des propriétés des métaux de haute pureté. L'accent est mis plus spécialement sur les propriétés déterminées avec des métaux dont l'analyse est connue, et sur l'influence exercée par la présence d'éléments étrangers.

Le livre, en deux tomes, comprend des chapitres généraux faisant le point sur les méthodes de purification, d'analyse, les critères physiques de pureté et les alliages de haute pureté. Ils sont suivis de monographies consacrées à chaque métal et groupées par colonnes de la classification périodique des éléments. Chaque monographie, de longueur variable suivant le degré de pureté atteint et les études réalisées, est formée de deux parties : la première traite des méthodes de purification et les résultats sont présentés sous forme de tableaux donnant les différentes nuances de métal obtenues, avec des analyses typiques ; la deuxième partie de chaque monographie traite des propriétés.

Tome I

540 pages, 254 figures, 160 tableaux
cartonné toile 200 F

Tome II

(en préparation)

Ouvrages édités par **Masson et Cie.**

BON DE COMMANDE

M _____

Rue _____ N° _____

Code postal _____

Ville _____

Veillez m'adresser, **franco de port**, 1 exemplaire de l'ouvrage "**Monographies sur les métaux**", tome I (CHAUDRON).

Ci-joint le règlement de la somme de **200 F.**
 par chèque bancaire
 par chèque ou mandat postal
 (C.C.P. 2014-52 PARIS).

Bon à retourner à :

librairie club du livre spécialisé

Boîte Postale 142
75723 PARIS CEDEX 15

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 66120 - Odeillo - Font-Romeu

LE FOUR SOLAIRE DE 1 000 KW DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Par

F. TROMBE et A. LE PHAT VINH

INTRODUCTION

Les essais de production des hautes températures par concentration du rayonnement solaire ont été commencés en France par les chercheurs du C. N. R. S. il y a environ 25 ans sous l'impulsion initiale de la Société des Hautes Températures fondée par le Pr. Lebeau.

Les recherches ont été effectuées à Meudon de 1946 à 1949 avec un appareil de quelques kilowatts puis à Mont-Louis de 1949 à 1966 avec des fours solaires de diverses puissances et en particulier un prototype de 50 kW thermiques installé en 1952. C'est avec cet appareil qu'ont pu être effectuées de très nombreuses études relatives à l'extrapolation des fours solaires pour obtenir de grandes puissances. Tous les éléments de la machine future qui est actuellement réalisée à Odeillo, glaces planes, dispositifs orienteurs, glaces courbées, charpentes, ont été calculés et expérimentés à Mont-Louis. En outre avec les petits fours solaires de Recherches comme avec ce four de demi-grand les expériences au foyer ont été développées et une technologie originale et très diversifiée de l'utilisation des concentrations énergétiques de la tache focale a été mise au point (fusions directes diverses, traitement en fours à cavité fixe, en fours à cavité centrifuge). Parallèlement aussi se sont développées des techniques originales de mesures de concentration énergétique et de température pour les surfaces soumises au rayonnement convergent. Il est apparu également que le travail physique ou chimique avec des miroirs paraboliques braqués directement sur le soleil (essais du début à Meudon) devait être limité

à des opérations simples alors qu'avec des fours à foyer fixe les opérations effectuées pouvaient comporter des montages complexes souvent indispensables. Par ailleurs les fours à foyer mobiles de grande dimension étaient difficilement concevables; c'est vers les fours à foyer fixe que s'est porté l'effort de mise au point relatif aux grands fours.

Le système à foyer fixe comporte toujours un dispositif orienteur mobile réfléchissant les rayons du soleil dans une direction fixe sur un miroir parabolique fixe. L'axe focal de ce dernier, pour éviter les aberrations, doit être parallèle à la direction du faisceau réfléchi par le système orienteur. Dans les installations de Mont-Louis les faisceaux orientés sont, soit verticaux, soit horizontaux. Pour les grands appareils tels que le prototype de Mont-Louis le faisceau réfléchi est horizontal (fig. 1).

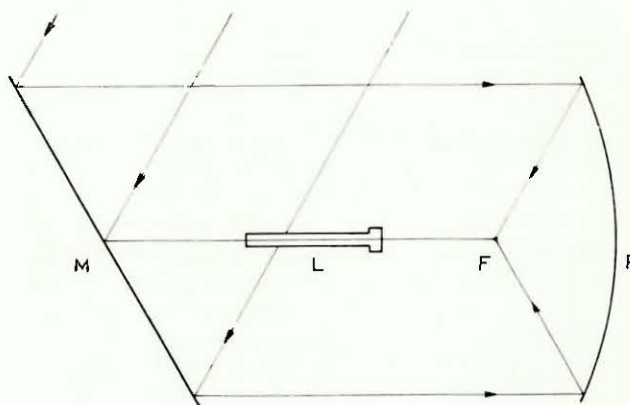


FIG. 1.

La réalisation d'un four solaire de grande puissance, donc comportant une grande surface de miroirs, pourrait être une extrapolation pure et simple du schéma de la figure 1. C'est ce qui avait été proposé dans certains projets étrangers relatifs à un four solaire de grande puissance. Ces projets conduiraient à un prix de revient d'installation prohibitif.

Le projet du C. N. R. S. réalisé à Odeillo représente bien une extrapolation du four solaire de Mont-Louis pour le miroir parabolique mais il est très différent de ce dernier en ce qui concerne le système d'orientation qui constitue une des parties vraiment originales de l'ensemble.

Diverses études [1, 2] nous avaient montré en effet que l'on peut obtenir facilement un faisceau solaire réfléchi parallèle et ne comportant aucun « trou » énergétique, comme celui que donne un réflecteur unique type Mont-Louis, à partir d'un ensemble de réflecteurs dispersés, les rayons réfléchis se recouvrant dans des conditions telles que l'on obtient la suppression des pénombres relatives à chaque appareil (seules restent les pénombres extérieures sur le pourtour du faisceau réfléchi). Cette question ayant déjà été exposée dans la *Revue des Hautes Températures* [2] nous n'y reviendrons pas. Le résultat de l'exploitation rationnelle d'un tel

DESCRIPTION DES APPAREILS

Le dispositif orienteur d'Odeillo (voir fig. 2) *vue générale hors texte* est constitué par 63 miroirs, tous identiques, étagés en quinconces sur une série de terrasses et se recouvrant latéralement à chaque niveau et en hauteur de manière à supprimer les pénombres dans le sens Nord-Sud. Chaque appareil d'une surface de 45 m² (hauteur 6 m, largeur 7,50 m) est composé de 180 glaces planes de 50 × 50 cm réglées individuellement sur un support rigide de manière à constituer un « plan » réflecteur. Chaque plan orienteur est mobile autour d'un axe vertical et d'un deuxième axe supporté par le premier et assujéti à rester dans un plan horizontal. Les mises en place angulaires sont commandées par des vérins hydrauliques (fig. 3) à pression d'huile eux-mêmes asservis par commande électronique à un contrôle photoélectrique intervenant sur le rayonnement réfléchi (fig. 3) qui doit rester dans une direction constante (direction horizontale Nord-Sud). Ce contrôle est assuré à $\pm 1'$ d'arc près en régime de poursuite du soleil : le dispositif est constitué par une lentille convergente

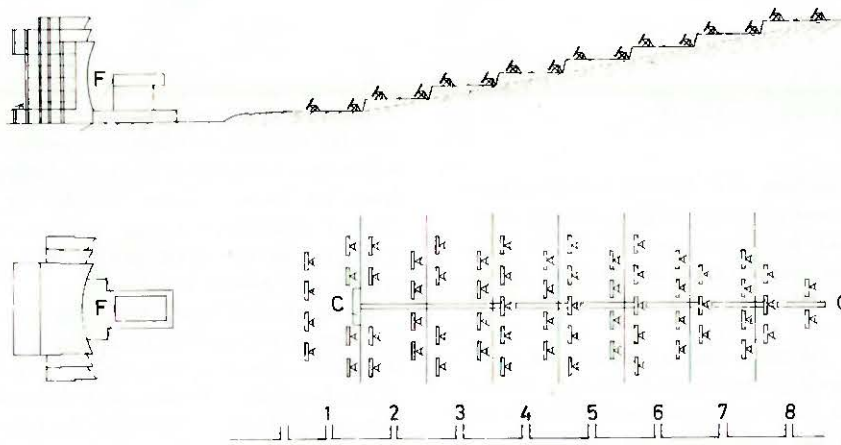


FIG. 2.

dispositif, schématisé dans la figure 2, est que le choix des dimensions de l'orienteur autonome est basé principalement sur une question de prix de revient de chaque mètre carré de soleil orienté. Par ailleurs les orienteurs étant, dans un appareil de grande puissance, en assez grand nombre ils peuvent constituer par leur mise en jeu ou leur élimination un élément de réglage de la puissance admise au foyer et de l'ouverture efficace du miroir parabolique. Cette ouverture, très grande pour la surface totale du réflecteur parabolique, doit en effet, dans certains cas, être réduite même si l'on utilise la totalité de la surface focale. Enfin, les appareils orienteurs étant, pratiquement, tous identiques certaines pièces peuvent être réalisées en 1/2 série ce qui permet d'abaisser notablement le prix de revient unitaire.

et un ensemble de photodiodes encadrant l'image du soleil (procédé déjà décrit [2]).

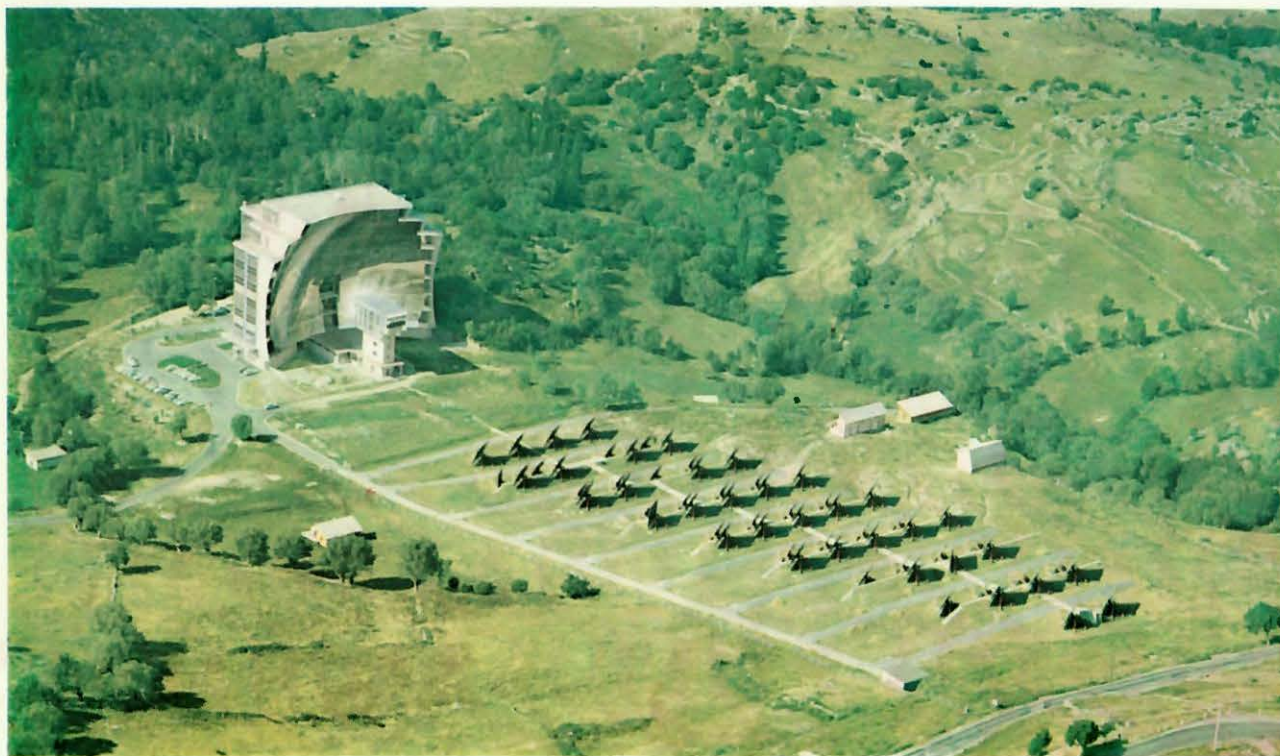
Dans le montage actuel la lunette de poursuite qui doit intervenir avec précision mais dont le champ est réduit est surmontée d'une lunette chercheuse à grand champ ($\pm 40^\circ$) dont le rôle en début d'opération est d'amener le rayon réfléchi dans le champ de la lunette de poursuite. Cette lunette chercheuse s'élimine automatiquement du circuit de commande par commutation électronique.

En régime de poursuite les vérins hydrauliques de site et d'azimut doivent assurer un déplacement lent et continu du plan réflecteur, le résultat est obtenu de façon très satisfaisante, l'huile sous pression commandant les mouvements des vérins étant admise par des

LES FOURS SOLAIRES ET LES FOURS A IMAGES

organisées par la SOCIÉTÉ des HAUTES TEMPÉRATURES
et des RÉFRACTAIRES

et l'ASSOCIATION FRANÇAISE pour l'ÉTUDE
et le DÉVELOPPEMENT de l'ÉNERGIE SOLAIRE



Ces journées d'études présidées par le Professeur Georges CHAUDRON, *Président de l'Académie des Sciences*, ont été organisées, sous le patronage de la *Société des Hautes Températures et des Réfractaires* et de l'A. F. E. D. E. S. (*Association Française pour l'Étude et le Développement de l'Énergie Solaire*), par le laboratoire de l'Énergie Solaire du C. N. R. S. Elles ont eu lieu à la suite du *Congrès International sur les transformations cristallines à haute température*, également présidé par le Professeur CHAUDRON, et qui était organisé par le laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.

Rev. int. Htes Temp. et Réfract., 1973, t. 10, n° 4.

Au début de la première journée d'étude sur les fours solaires et les fours à images, le Professeur CHAUDRON a remis au Professeur BRAUER la médaille LEBEAU, en présence de M. René CHAMAYOU, Maire de Font-Romeu, qui a lui-même remis au Professeur BRAUER la médaille de la ville de Font-Romeu.

M. le Professeur BRAUER a prononcé une brillante conférence sur le *polymorphisme des sesquioxides des lanthanides*.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 66120 - Odeillo - Font-Romeu

LE FOUR SOLAIRE DE 1 000 KW DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Par

F. TROMBE et A. LE PHAT VINH

INTRODUCTION

Les essais de production des hautes températures par concentration du rayonnement solaire ont été commencés en France par les chercheurs du C. N. R. S. il y a environ 25 ans sous l'impulsion initiale de la Société des Hautes Températures fondée par le Pr. Lebeau.

Les recherches ont été effectuées à Meudon de 1946 à 1949 avec un appareil de quelques kilowatts puis à Mont-Louis de 1949 à 1966 avec des fours solaires de diverses puissances et en particulier un prototype de 50 kW thermiques installé en 1952. C'est avec cet appareil qu'ont pu être effectuées de très nombreuses études relatives à l'extrapolation des fours solaires pour obtenir de grandes puissances. Tous les éléments de la machine future qui est actuellement réalisée à Odeillo, glaces planes, dispositifs orienteurs, glaces courbées, charpentes, ont été calculés et expérimentés à Mont-Louis. En outre avec les petits fours solaires de Recherches comme avec ce four de demi-grand les expériences au foyer ont été développées et une technologie originale et très diversifiée de l'utilisation des concentrations énergétiques de la tache focale a été mise au point (fusions directes diverses, traitement en fours à cavité fixe, en fours à cavité centrifuge). Parallèlement aussi se sont développées des techniques originales de mesures de concentration énergétique et de température pour les surfaces soumises au rayonnement convergent. Il est apparu également que le travail physique ou chimique avec des miroirs paraboliques braqués directement sur le soleil (essais du début à Meudon) devait être limité

à des opérations simples alors qu'avec des fours à foyer fixe les opérations effectuées pouvaient comporter des montages complexes souvent indispensables. Par ailleurs les fours à foyer mobiles de grande dimension étaient difficilement concevables; c'est vers les fours à foyer fixe que s'est porté l'effort de mise au point relatif aux grands fours.

Le système à foyer fixe comporte toujours un dispositif orienteur mobile réfléchissant les rayons du soleil dans une direction fixe sur un miroir parabolique fixe. L'axe focal de ce dernier, pour éviter les aberrations, doit être parallèle à la direction du faisceau réfléchi par le système orienteur. Dans les installations de Mont-Louis les faisceaux orientés sont, soit verticaux, soit horizontaux. Pour les grands appareils tels que le prototype de Mont-Louis le faisceau réfléchi est horizontal (fig. 1).

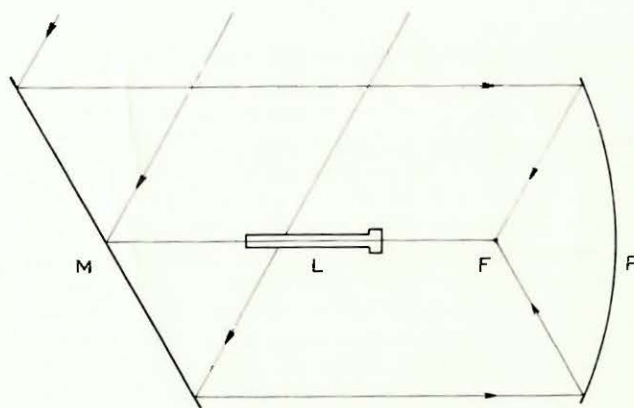


FIG. 1.

La réalisation d'un four solaire de grande puissance, donc comportant une grande surface de miroirs, pourrait être une extrapolation pure et simple du schéma de la figure 1. C'est ce qui avait été proposé dans certains projets étrangers relatifs à un four solaire de grande puissance. Ces projets conduiraient à un prix de revient d'installation prohibitif.

Le projet du C. N. R. S. réalisé à Odeillo représente bien une extrapolation du four solaire de Mont-Louis pour le miroir parabolique mais il est très différent de ce dernier en ce qui concerne le système d'orientation qui constitue une des parties vraiment originales de l'ensemble.

Diverses études [1] [2] nous avaient montré en effet que l'on peut obtenir facilement un faisceau solaire réfléchi parallèle et ne comportant aucun « trou » énergétique, comme celui que donne un réflecteur unique type Mont-Louis, à partir d'un ensemble de réflecteurs dispersés, les rayons réfléchis se recouvrant dans des conditions telles que l'on obtient la suppression des pénombres relatives à chaque appareil (seules restent les pénombres extérieures sur le pourtour du faisceau réfléchi). Cette question ayant déjà été exposée dans la *Revue des Hautes Températures* [2] nous n'y reviendrons pas. Le résultat de l'exploitation rationnelle d'un tel

DESCRIPTION DES APPAREILS

Le dispositif orienteur d'Odeillo (voir fig. 2) *vue générale hors texte* est constitué par 63 miroirs, tous identiques, étagés en quinconces sur une série de terrasses et se recouvrant latéralement à chaque niveau et en hauteur de manière à supprimer les pénombres dans le sens Nord-Sud. Chaque appareil d'une surface de 45 m² (hauteur 6 m, largeur 7,50 m) est composé de 180 glaces planes de 50 × 50 cm réglées individuellement sur un support rigide de manière à constituer un « plan » réflecteur. Chaque plan orienteur est mobile autour d'un axe vertical et d'un deuxième axe supporté par le premier et assujéti à rester dans un plan horizontal. Les mises en place angulaires sont commandées par des vérins hydrauliques (fig. 3) à pression d'huile eux-mêmes asservis par commande électronique à un contrôle photoélectrique intervenant sur le rayonnement réfléchi (fig. 3) qui doit rester dans une direction constante (direction horizontale Nord-Sud). Ce contrôle est assuré à $\pm 1'$ d'arc près en régime de poursuite du soleil : le dispositif est constitué par une lentille convergente

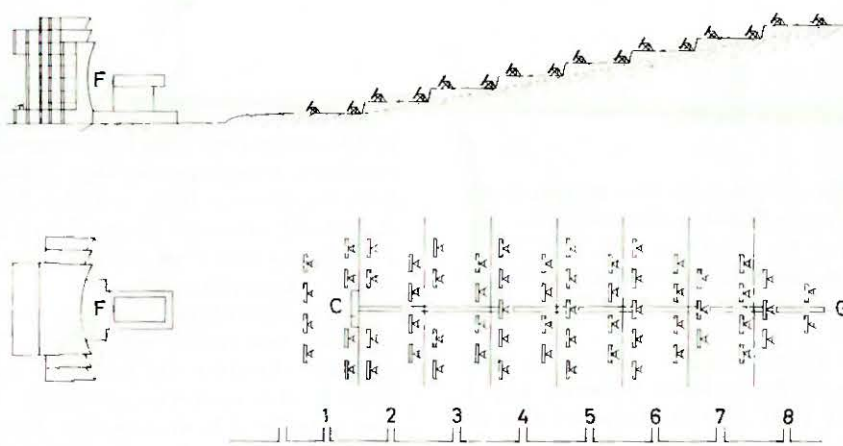


FIG. 2.

dispositif, schématisé dans la figure 2, est que le choix des dimensions de l'orienteur autonome est basé principalement sur une question de prix de revient de chaque mètre carré de soleil orienté. Par ailleurs les orienteurs étant, dans un appareil de grande puissance, en assez grand nombre ils peuvent constituer par leur mise en jeu ou leur élimination un élément de réglage de la puissance admise au foyer et de l'ouverture efficace du miroir parabolique. Cette ouverture, très grande pour la surface totale du réflecteur parabolique, doit en effet, dans certains cas, être réduite même si l'on utilise la totalité de la surface focale. Enfin, les appareils orienteurs étant, pratiquement, tous identiques certaines pièces peuvent être réalisées en 1/2 série ce qui permet d'abaisser notablement le prix de revient unitaire.

et un ensemble de photodiodes encadrant l'image du soleil (procédé déjà décrit [2]).

Dans le montage actuel la lunette de poursuite qui doit intervenir avec précision mais dont le champ est réduit est surmontée d'une lunette chercheuse à grand champ ($\pm 40^\circ$) dont le rôle en début d'opération est d'amener le rayon réfléchi dans le champ de la lunette de poursuite. Cette lunette chercheuse s'élimine automatiquement du circuit de commande par commutation électronique.

En régime de poursuite les vérins hydrauliques de site et d'azimut doivent assurer un déplacement lent et continu du plan réflecteur, le résultat est obtenu de façon très satisfaisante, l'huile sous pression commandant les mouvements des vérins étant admise par des

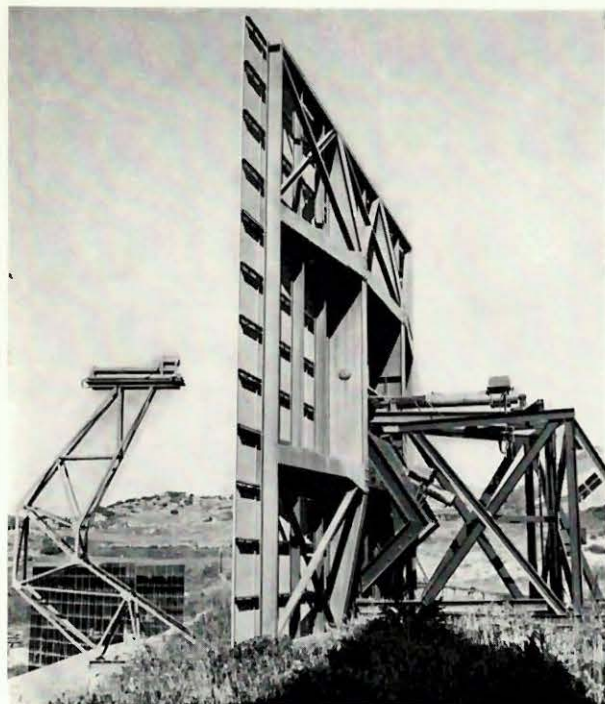


FIG. 3.

distributeurs hydrauliques proportionnellement à l'importance du « signal » reçu de la lunette de poursuite.

L'amplitude des mouvements de rotation des orienteurs autour de leurs axes permet de suivre les mouve-

ments apparents du soleil pendant 8 heures (en moyenne). Le schéma d'utilisation (fig. 4) donne, en fonction des mois de l'année, le temps d'utilisation théorique d'une installation à orienteur à réflexion horizontale Nord-Sud pour le site d'Odeillo. Les courbes représentées montrent que le fonctionnement à pleine puissance dans l'intervalle d'un jour peut être encadré, particulièrement entre les équinoxes de printemps et d'automne, par des périodes de fonctionnement où l'énergie admise dans la nappe réfléchie vers le Sud est de 95, 90 et 85 p. 100 de l'énergie totale incidente. Il faut remarquer que cette perte de début et de fin de travail n'a qu'une faible répercussion sur la température de la tache focale (10 p. 100 de moins en énergie représentent 2 p. 100 environ de moins de température).

Le paraboloïde « concentrateur » est placé au Sud du dispositif orienteur à une distance suffisante pour que son ombre au solstice d'hiver ne s'étende pas sur les premières terrasses d'orienteur. La nappe réfléchie parallèle issue des orienteurs doit le couvrir largement pour que les zones de pénombre périphériques soient éliminées.

Le « concentrateur » d'Odeillo (fig. 5) a 54 m de largeur et 40 m de hauteur; la distance focale du système est de 18 m. La surface réfléchissante qui ausculte une surface parabolique est composée de plus de 9 000 facettes de 45 cm de côté. Ces facettes élémentaires sont en verre trempé, initialement planes mais courbées dans leur position d'utilisation par contrainte mécanique de manière à réduire la dimension de l'image qu'elles donnent sur la surface focale (fig. 6). De très nombreux essais ont été effectués à Mont-Louis sur ces glaces courbes et une certaine qualité de trempé (verre durci) a été utilisée pour obtenir en même temps une haute résis-

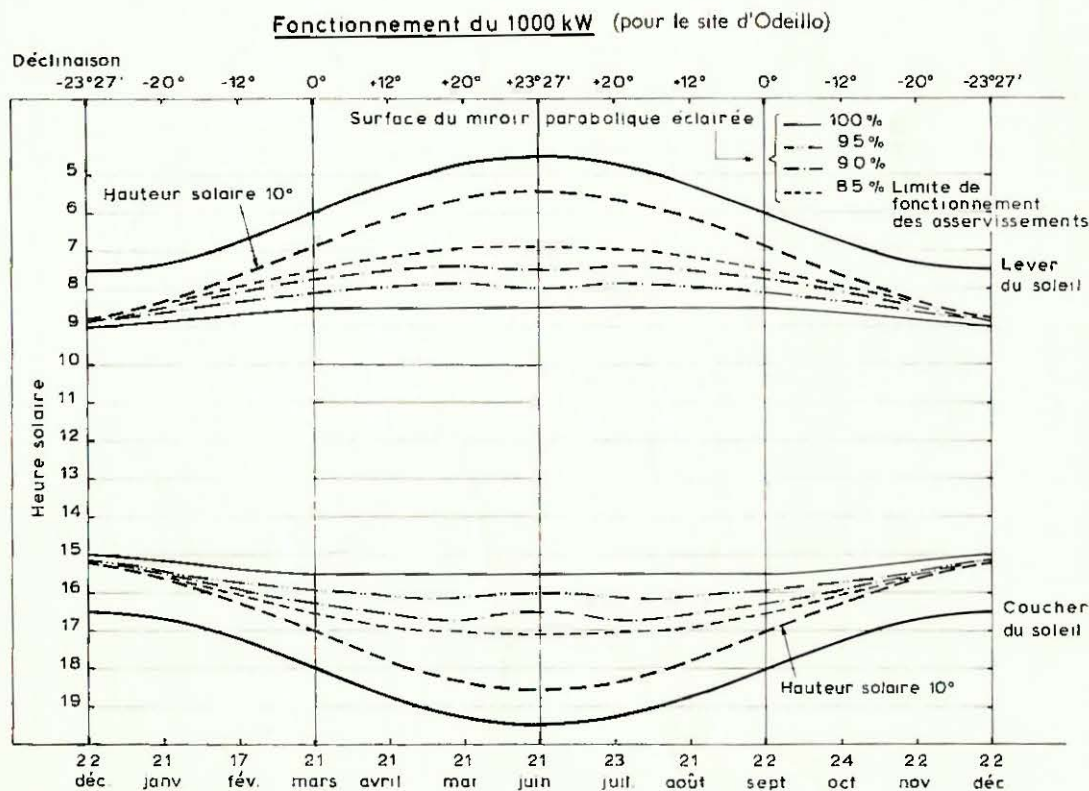


FIG. 4.

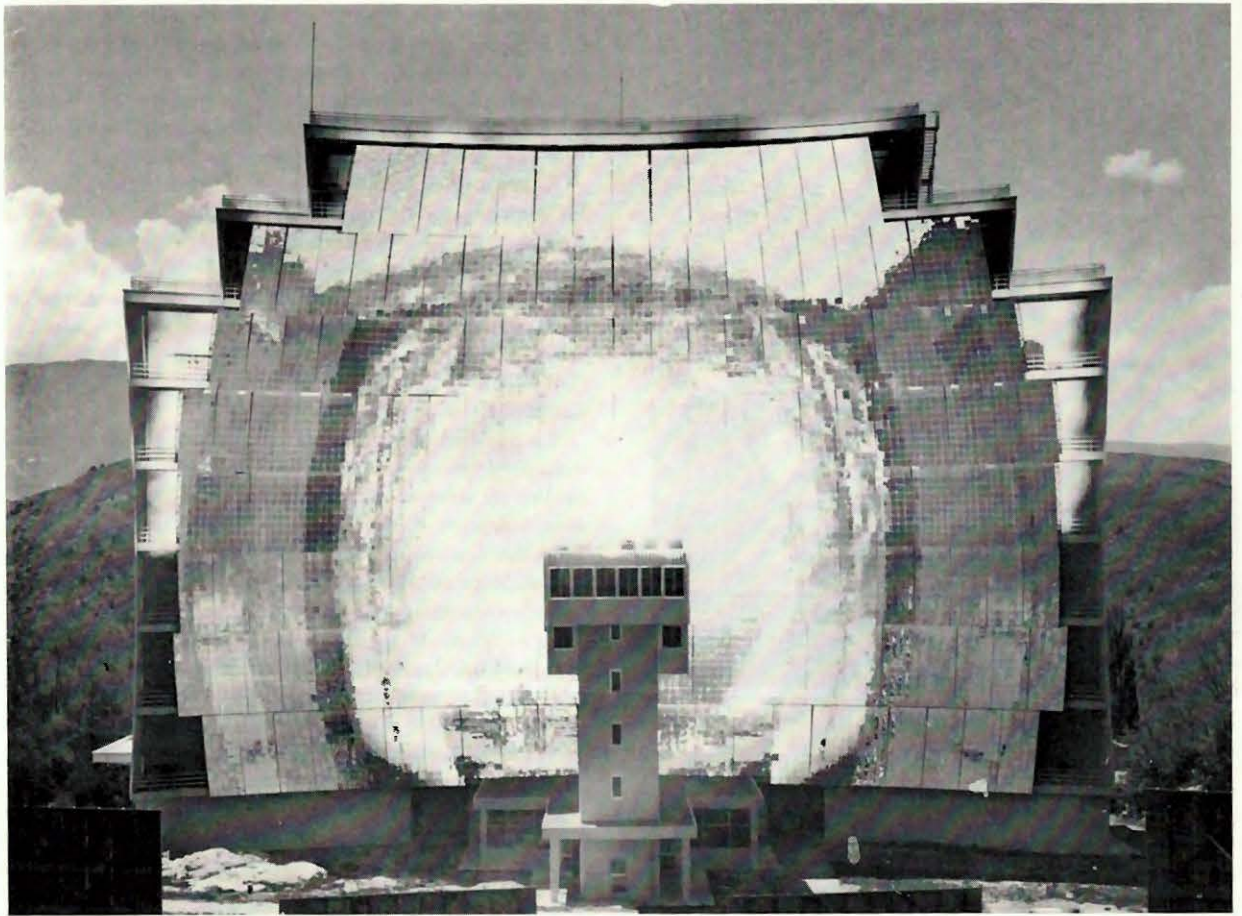


FIG. 5.

tance mécanique et un minimum d'aberrations optiques. Il faut bien remarquer que si l'image donnée par chaque glace au « foyer » est très imparfaite, cette mauvaise image est par contre parfaitement centrée sur l'axe du paraboloïde et sur l'image focale générale. Le gain de concentration obtenu par la courbure est très important : l'un de nous [3] a calculé et mesuré la surface de l'image donnée par une glace courbée dans les conditions moyennes d'Odeillo (glace de $45 \text{ cm} \times 45 \text{ cm}$ distance focale 18 m) ; il trouve que l'image au foyer donne une surface environ cinq fois plus faible que celle donnée par une glace plane de mêmes dimensions et placée dans les mêmes conditions.

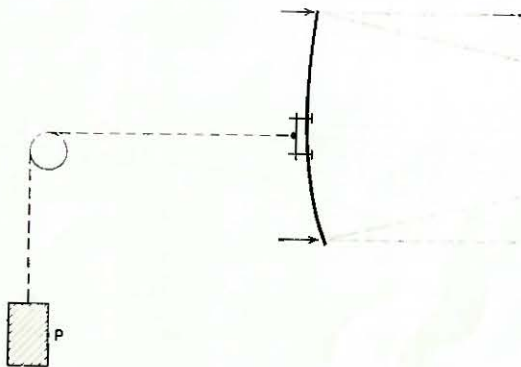
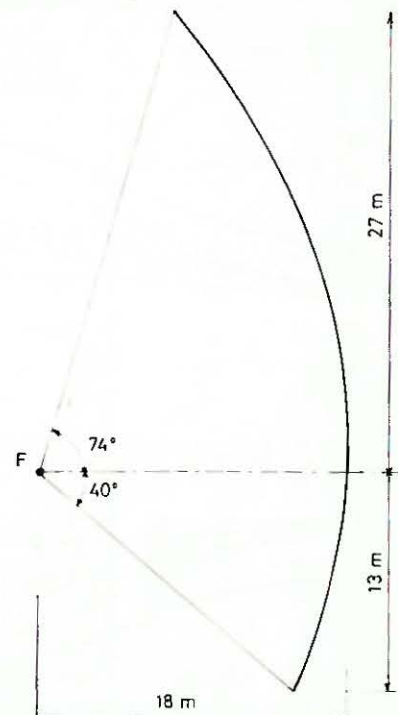


FIG. 6.



Coupe verticale du paraboloïde

FIG. 7.

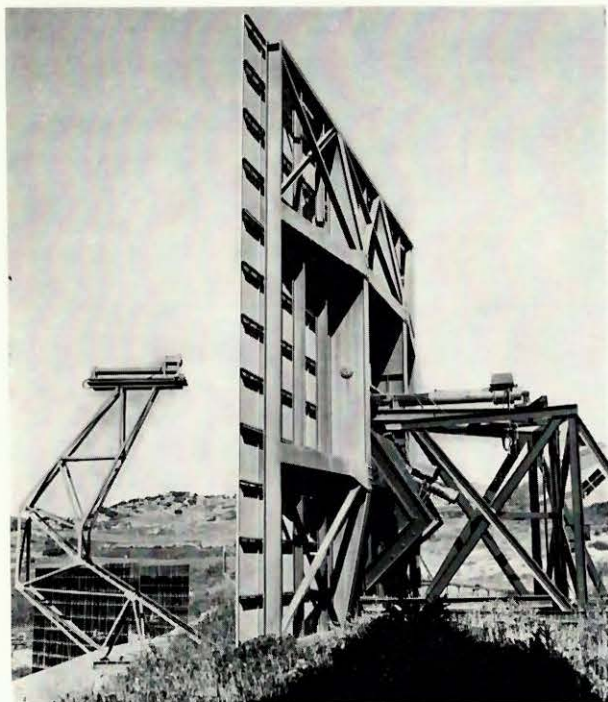


FIG. 3.

distributeurs hydrauliques proportionnellement à l'importance du « signal » reçu de la lunette de poursuite.

L'amplitude des mouvements de rotation des orienteurs autour de leurs axes permet de suivre les mouve-

ments apparents du soleil pendant 8 heures (en moyenne). Le schéma d'utilisation (fig. 4) donne, en fonction des mois de l'année, le temps d'utilisation théorique d'une installation à orienteur à réflexion horizontale Nord-Sud pour le site d'Odeillo. Les courbes représentées montrent que le fonctionnement à pleine puissance dans l'intervalle d'un jour peut être encadré, particulièrement entre les équinoxes de printemps et d'automne, par des périodes de fonctionnement où l'énergie admise dans la nappe réfléchie vers le Sud est de 95, 90 et 85 p. 100 de l'énergie totale incidente. Il faut remarquer que cette perte de début et de fin de travail n'a qu'une faible répercussion sur la température de la tache focale (10 p. 100 de moins en énergie représentent 2 p. 100 environ de moins de température).

Le paraboloïde « concentrateur » est placé au Sud du dispositif orienteur à une distance suffisante pour que son ombre au solstice d'hiver ne s'étende pas sur les premières terrasses d'orienteur. La nappe réfléchie parallèle issue des orienteurs doit le couvrir largement pour que les zones de pénombre périphériques soient éliminées.

Le « concentrateur » d'Odeillo (fig. 5) a 54 m de largeur et 40 m de hauteur; la distance focale du système est de 18 m. La surface réfléchissante qui ausculte une surface parabolique est composée de plus de 9 000 facettes de 45 cm de côté. Ces facettes élémentaires sont en verre trempé, initialement planes mais courbées dans leur position d'utilisation par contrainte mécanique de manière à réduire la dimension de l'image qu'elles donnent sur la surface focale (fig. 6). De très nombreux essais ont été effectués à Mont-Louis sur ces glaces courbes et une certaine qualité de trempé (verre durci) a été utilisée pour obtenir en même temps une haute résis-

Fonctionnement du 1000 kW (pour le site d'Odeillo)

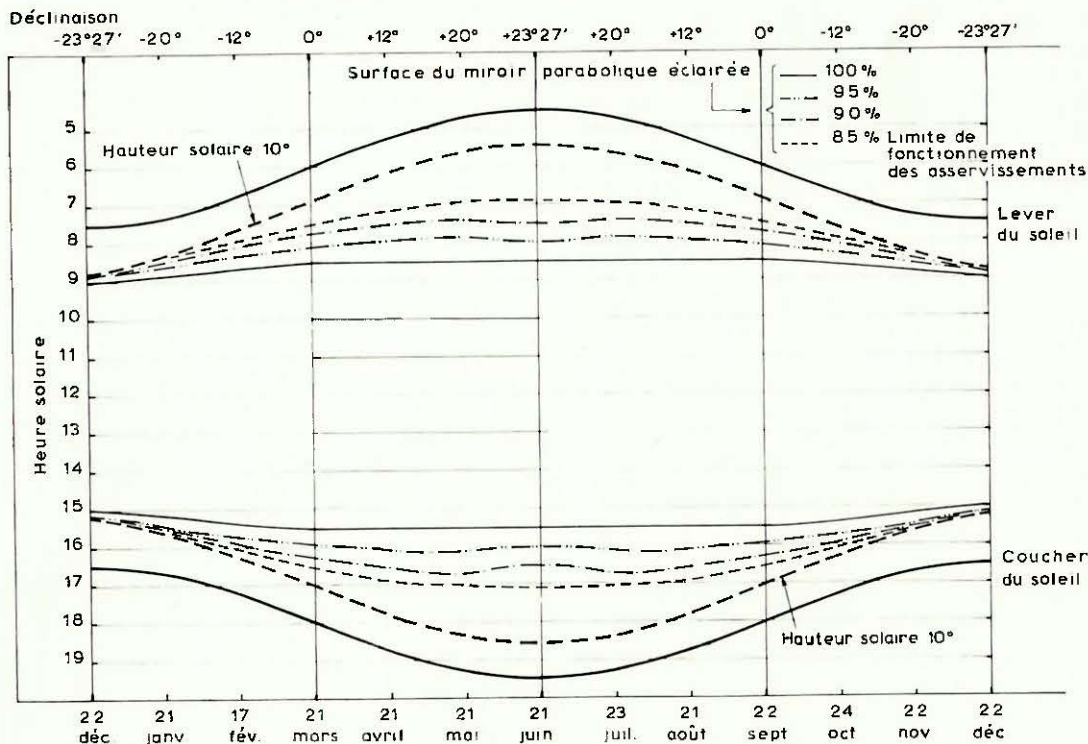


FIG. 4.

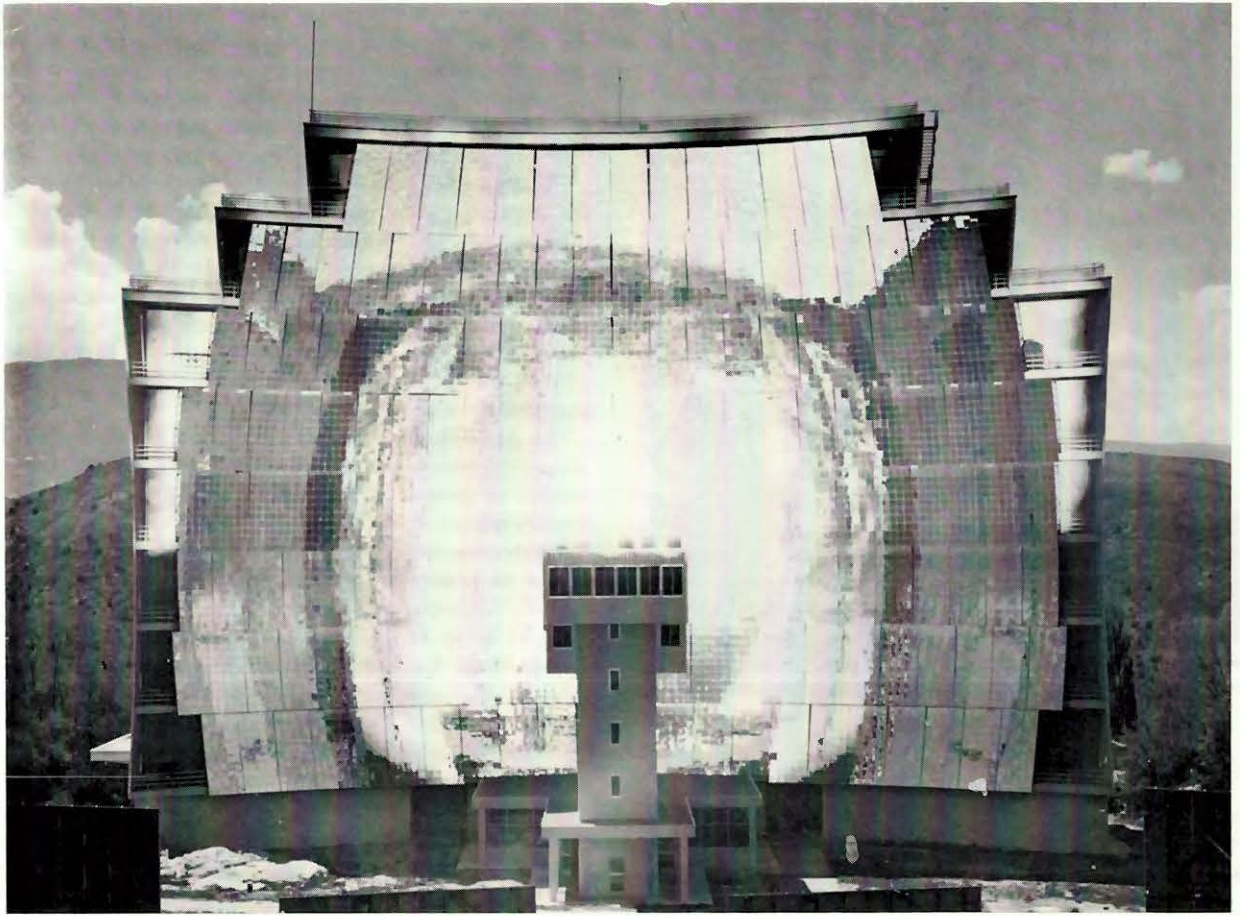


FIG. 5.

tance mécanique et un minimum d'aberrations optiques. Il faut bien remarquer que si l'image donnée par chaque glace au « foyer » est très imparfaite, cette mauvaise image est par contre parfaitement centrée sur l'axe du paraboloïde et sur l'image focale générale. Le gain de concentration obtenu par la courbure est très important : l'un de nous [3] a calculé et mesuré la surface de l'image donnée par une glace courbée dans les conditions moyennes d'Odeillo (glace de $45 \text{ cm} \times 45 \text{ cm}$ distance focale 18 m) ; il trouve que l'image au foyer donne une surface environ cinq fois plus faible que celle donnée par une glace plane de mêmes dimensions et placée dans les mêmes conditions.

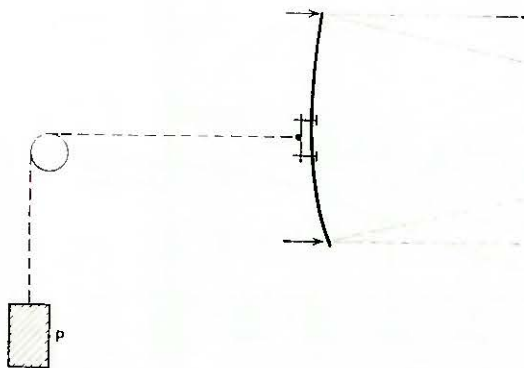


FIG. 6.

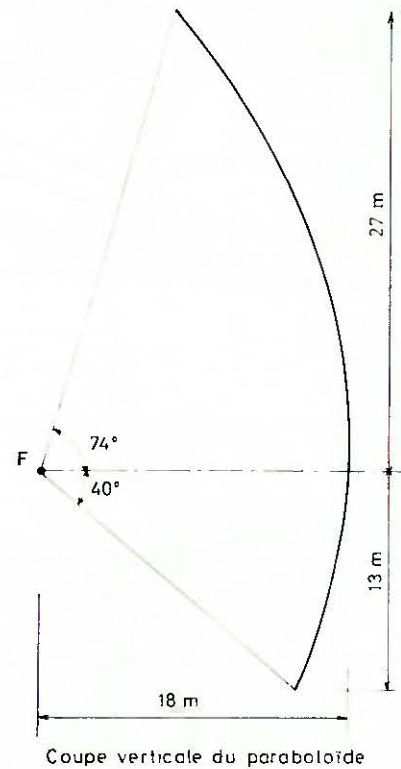


FIG. 7.

Le profil général du paraboloïde suivant une coupe verticale sur l'axe focal est représenté figure 7. L'appareil est tronqué à sa base de manière à rapprocher le foyer du sol (13 m).

Le réglage précis des glaces des orienteurs et de celles du paraboloïde a demandé un travail considérable et a duré deux ans; il a été entièrement assuré par le personnel spécialisé du laboratoire et en particulier par Mme Le Phat Vinh, MM. Lebrun, Lluch et Tricaud pour le réglage du paraboloïde [4].

ÉTUDE ÉNERGÉTIQUE DE LA TACHE FOCALE

Le Laboratoire de l'Énergie Solaire a mis au point divers dispositifs d'analyses radiométriques et calorimétriques permettant de tester les apports énergétiques du rayonnement convergent en divers points du volume focal; ces mesures ne sont pas terminées sur l'ensemble

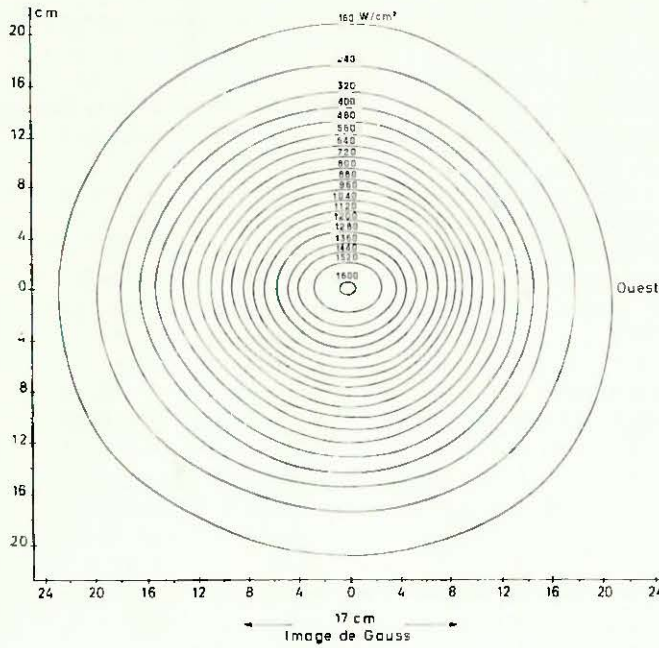


FIG. 8.

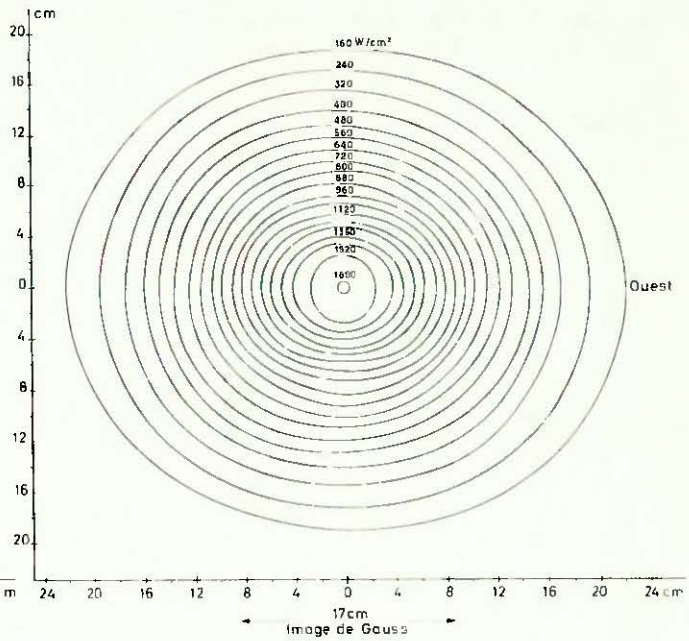


FIG. 9.

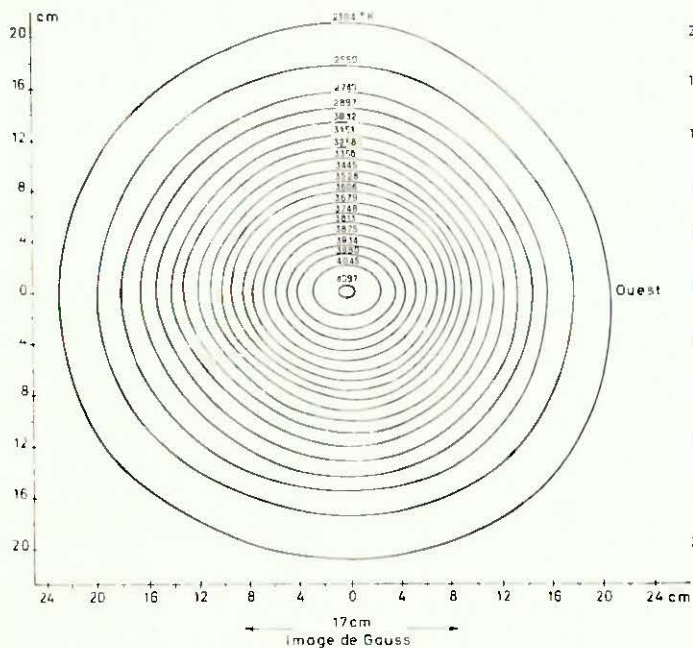


FIG. 10.

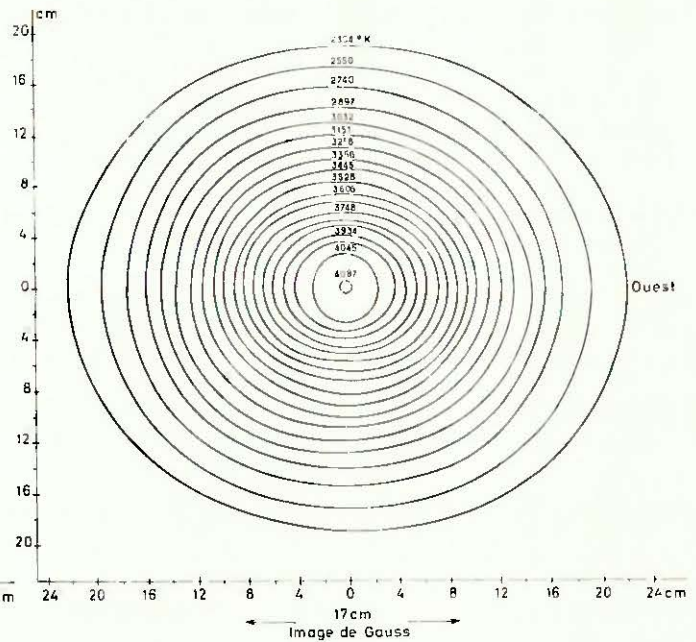


FIG. 11.

du volume focal mais nous avons déjà la répartition énergétique sur le plan vertical placé au foyer du système optique (plan focal) et celle que l'on obtient sur un plan incliné à 20° vers le haut par rapport à l'axe focal. On remarquera que la répartition énergétique sur le plan incliné (fig. 9) est pratiquement la même que celle qui est obtenue sur un plan vertical (fig. 8).

La traduction de la répartition énergétique en température de rayonnement de corps noir à l'équilibre, ce qui est évidemment théorique, donne les répartitions (fig. 10) plan vertical et (fig. 11) plan incliné à 20° .

On voit que le flux, comme les températures, sont dans les deux cas très hauts tout au moins dans la partie centrale de la tache. La figure 12, courbe O donne une coupe

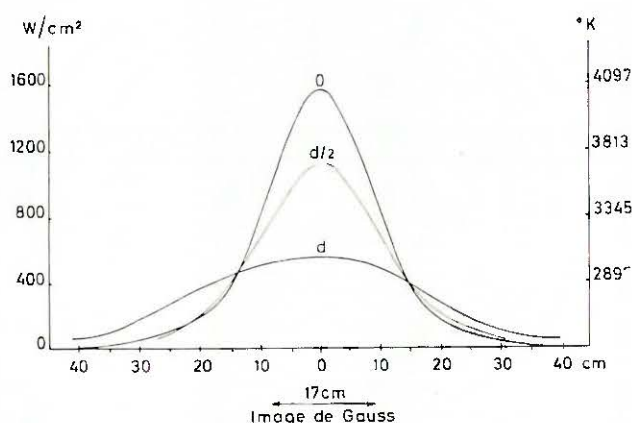


FIG. 12.

médiane, par le plan horizontal passant par l'axe focal, de la répartition énergétique de la figure 8. Si l'on recule le plan récepteur de $d/2$, d étant le diamètre de l'image de Gauss (17 cm), l'énergie décroît sensiblement : pour un recul de d (17 cm) elle est inférieure à la moitié de celle que l'on a au plan focal. Nous voyons d'après les caractéristiques précédentes que l'appareil d'Odeillo peut donner de hautes concentrations énergétiques sur des surfaces importantes verticales ou même notablement inclinées. Par ailleurs la « profondeur du champ » est élevée (plusieurs centimètres) ce qui permet d'effectuer dans des conditions reproductibles les traitements de diverses surfaces et en particulier de s'affranchir de phénomènes d'ablation ou de déformation de la surface réceptrice.

Parmi les applications de l'énergie solaire et en particulier du four solaire de 1 000 kW, on peut citer tout particulièrement le domaine des chocs thermiques. En effet, le flux de rayonnement qui converge au foyer peut être facilement occulté, très rapidement et il est possible de soumettre ainsi différents matériaux à des flux de rayonnement que l'on peut moduler à la demande soit en signaux rectangulaires, c'est-à-dire en tout ou rien, soit en signaux programmés de manière à réaliser sur des matériaux à tester des variations d'éclairement suivant des lois bien définies.

Le système d'écran destiné à occulter le rayonnement

convergent doit supporter sans dommage les 1 000 kW qu'il doit intercepter. Nous avons fait déjà un certain nombre d'expériences préliminaires sur cette question, et nous savons que cela est parfaitement réalisable en utilisant des surfaces réfléchissantes, par exemple en aluminium poli, réfrigérées par circulation d'eau. On peut placer une telle surface même à faible distance du foyer (quelques dizaines de centimètres) : si l'on s'écarte trop du foyer on obtient des écrans nécessairement beaucoup trop grands vu le très grand angle du cône de rayonnement incident. Ces surfaces supportent sans dommage les 1 000 kW qu'elles reçoivent. Suivant le but poursuivi on peut envisager différents systèmes d'écran : soit, lorsqu'on veut absolument avoir une tache parfaitement symétrique, un écran respectant la symétrie de révolution soit, si on est moins sévère, des écrans à déplacement linéaire, c'est-à-dire deux portes se déplaçant latéralement. Il y a d'ailleurs un autre moyen encore plus simple mais qui peut ne pas toujours être satisfaisant suivant le but poursuivi pour le choc thermique, c'est de faire passer très rapidement par déplacement rectiligne le matériau à tester au foyer.

Le four solaire constitue ainsi un instrument de travail extrêmement souple pour l'étude du comportement des matériaux soumis à des chocs thermiques programmés : essais de fatigue par exemple, c'est-à-dire chocs thermiques répétés, avec de grandes amplitudes de température. Cet appareil devrait donc permettre d'établir, pour différentes applications, en particulier industrielles, une sorte de label de qualité des matériaux qu'on voudrait tester. Le domaine du choc thermique est d'ailleurs très vaste, soit pour tester les matériaux destinés aux applications spatiales, soit pour la simulation par exemple, du choc thermique donné par l'explosion des engins nucléaires.

Dans ce domaine le four solaire de 1 000 kW constitue un instrument de travail unique au monde non seulement par la concentration qu'il donne mais par la puissance, par l'énergie qu'il permet d'utiliser et l'étendue de son domaine focal donnant la possibilité d'effectuer des tests sur les échantillons de grandes dimensions. Il ne pourra, semble-t-il, être concurrencé que par le laser au point de vue concentration.

* *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Applications thermiques de l'énergie solaire dans le domaine de la recherche et de l'industrie. *Colloque du C. N. R. S.*, n° 85, 23-28 juin 1958. Édition du C. N. R. S., Paris.
- [2] TROMBE (F.). — *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1964, 1, 5.
- [3] LE PHAT VINH (A.). — Thèse de doctorat. *J. Rech. C. N. R. S.*, 1961, n° 57, 265.
- [4] TROMBE (F.), LE PHAT VINH (A.). — *C. R. Acad. Sci.* (Paris), 1971, 272, 1104-1107.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 66120 - Odeillo - Font-Romeu

ET

CERAVER

Usine de Bazet — F 65000 - Tarbes

PREMIERS RÉSULTATS OBTENUS AVEC LE FOUR SOLAIRE DE 1 000 KW

Par

F. TROMBE, L. GION, C. ROYÈRE et J.-F. ROBERT

Le tableau I résulte des travaux [1] présentés précédemment. Il traduit les données qui ont été obtenues par radiométrie et calorimétrie au cours de l'exploration énergétique du foyer. La présentation des résultats sous cette forme permet d'explicitier ceux-ci sur deux points en particulier : le point de vue de l'utilisation du foyer dans ses dimensions d'une part et le point de vue économique d'autre part.

Nous avons porté en fonction du diamètre moyen de réception différentes caractéristiques de l'énergie reçue : fraction de la puissance totale, puissance reçue en kilowatts, densité de flux minimum en $W.cm^{-2}$ et $cal.cm^{-2}.sec^{-1}$ et densité de flux moyenne, et, correspondant à ces densités de flux, les températures de radiation en °C.

La densité de flux minimum correspond à la valeur

TABLEAU I

Diamètre moyen de réception (cm)	2	6	12	16,8 ⁽²⁾	20	30	40
Énergie reçue en p. 100 de l'énergie totale	0,50	4,50	15,5	27	35	58	75
Puissance reçue (kW) ⁽¹⁾	5	45	155	270	350	580	750
Densité de flux minimale {							
$W.cm^{-2}$	1 600	1 472	1 200	912	800	400	192
$cal.cm^{-2}.sec^{-1}$	383	352	287	218	191	96	46
Densité de flux moyenne {							
$W.cm^{-2}$	1 600	1 595	1 370	1 215	1 115	820	595
$cal.cm^{-2}.sec^{-1}$	383	381	328	294	266	196	142
Température de radiation (°C) {							
Minimale	3 825	3 740	3 540	3 285	3 170	2 625	2 140
Moyenne	3 825	3 805	3 665	3 585	3 465	3 185	2 950

⁽¹⁾ Pour une énergie incidente de $950 W.m^{-2} \pm 5$ p. 100.

⁽²⁾ Diamètre de l'image de Gauss.

donnée par la courbe d'isoluminance la plus proche du cercle considéré. Elle est mesurée. La densité de flux moyenne au contraire est calculée : elle est le quotient de la puissance reçue sur un cercle de diamètre donné par l'aire de ce cercle. C'est une donnée intéressante, car lorsque l'on utilise le rayonnement à l'aide d'une cavité dont les propriétés radiatives sont proches de celles du corps noir tout se passe comme si l'on avait une densité uniforme sur l'ouverture du fait du rôle intégrateur de la cavité.

Les températures de radiation minimale et moyenne indiquées sont également calculées à partir de ces densités de flux au moyen de la loi de Stefan-Boltzmann. Elles correspondent à des températures de corps noir.

Il apparaît clairement sur le tableau que plus la température demandée, c'est-à-dire plus la densité énergétique requise est élevée, plus la puissance reçue est faible.

Par exemple, si nous voulons travailler avec une densité énergétique de l'ordre de $1\,600\text{ W.cm}^{-2}$ nous devons recevoir l'énergie dans un cercle de 2 cm de diamètre et nous n'avons plus à ce moment-là que 5 kW ; au contraire si nous acceptons de travailler avec des densités plus faibles et des températures par conséquent plus faibles, nous pouvons recevoir l'énergie sur des diamètres beaucoup plus importants : pour 16,8 cm, diamètre de l'image de Gauss, l'énergie reçue est 270 kW avec une densité de flux minimum de 912 W.cm^{-2} et une densité de flux moyenne de $1\,215\text{ W.cm}^{-2}$ auxquelles il correspond une température minimum de radiation sur le cercle de 16,8 cm de diamètre de $3\,285^\circ\text{C}$ et une température moyenne de radiation de $3\,586^\circ\text{C}$.

Il apparaît déjà de fortes différences entre les densités de flux minimum et moyenne et par conséquent entre les températures de radiation minimum et moyenne : ceci devient très sensible pour les grandes ouvertures. On voit par exemple que pour 30 cm de diamètre, l'énergie reçue est de 580 kW, la température de radiation minimum étant sur le cercle de 30 cm de diamètre de $2\,625^\circ\text{C}$, alors que la température de radiation moyenne est de $3\,185^\circ\text{C}$.

Ce tableau est donc intéressant du point de vue de l'utilisateur : c'est à partir de ces différentes températures et densités de flux en fonction du diamètre de réception que l'ouverture des appareils d'utilisation va être choisie.

Il est également intéressant du point de vue économique parce qu'il fait ressortir les qualités exceptionnelles de l'appareil qui est un prototype : il donne des densités très élevées avec des puissances disponibles relativement faibles mais des températures relativement élevées de l'ordre de $2\,500^\circ\text{C}$ à $3\,000^\circ\text{C}$ avec des puissances considérables.

TRAITEMENTS EN CAVITÉ : FOUR CENTRIFUGE

La technique des traitements en cavité au four centrifuge a été développée et mise au point au four solaire de 50 kW de Montlouis [3] [4]. La transposition de cette

technique au four solaire de 1 000 kW d'Odeillo a nécessité un changement d'échelle important. Rappelons brièvement le principe et le fonctionnement de l'appareil.

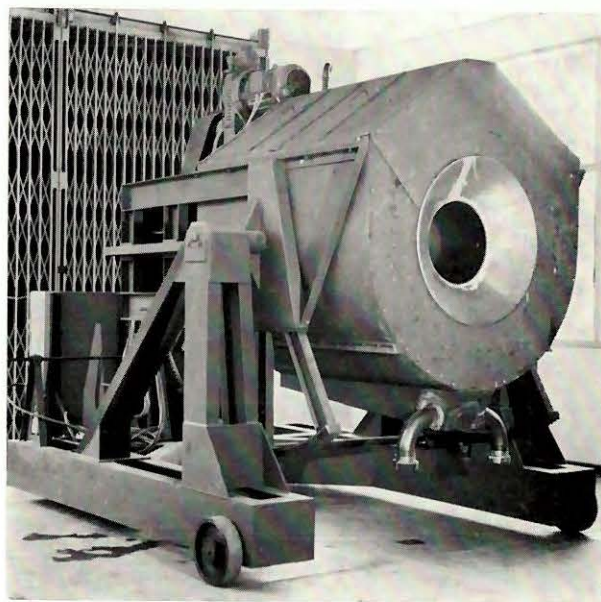


FIG. 1.

Le four centrifuge (fig. 1) comporte essentiellement une cuve cylindrique en aluminium, dont l'axe peut être incliné sur l'horizontale suivant les besoins de l'opération envisagée. Cette cuve possède sur sa partie avant un orifice permettant la réception du rayonnement concentré au foyer et elle est animée d'un mouvement de rotation à vitesse réglable autour de son axe. La force centrifuge engendrée par la rotation permet de maintenir le matériau à traiter à l'intérieur du four. Toute la surface extérieure de la cuve est réfrigérée par aspersion d'eau. On dispose actuellement de deux cuves respectivement de 500 litres et 1 300 litres.

Le diamètre de l'orifice d'admission du rayonnement peut être choisi en fonction du traitement à effectuer et du matériau à traiter. Nous pouvons actuellement adapter des faces avant de four avec des orifices de diamètre 200, 300 ou 400 mm. L'ensemble de l'appareil est monté sur roues et le déplacement est commandé par un moteur.

La caractéristique principale de cet appareil est son comportement vis-à-vis du rayonnement. En effet, après cavitation, le produit dans l'enceinte constitue pratiquement une cavité corps noir et par conséquent le facteur d'absorption du rayonnement est très bon. Ceci nous a conduits à introduire dans le tableau précédent en plus de la densité minimum sur le pourtour de l'orifice de captation, la valeur de la densité moyenne sur tout l'orifice ; la cavité constituée par le matériau traité joue le rôle de redistributeur de flux par multiples réflexions ; on obtient ainsi sur l'orifice de captation une densité uniforme moyenne supérieure à la densité minimum correspondant au diamètre de l'orifice.

Par conséquent, avec cet appareil, on peut obtenir des températures beaucoup plus élevées que celles qui

sont données par le four solaire sur le pourtour de l'image et ceci permet en particulier de pallier très bien le gradient de concentration que l'on observe sur la courbe de répartition de l'énergie dans le plan focal présenté par ailleurs : cette courbe en cloche met en évidence le gradient considérable de concentration du centre de la tache focale vers la périphérie.

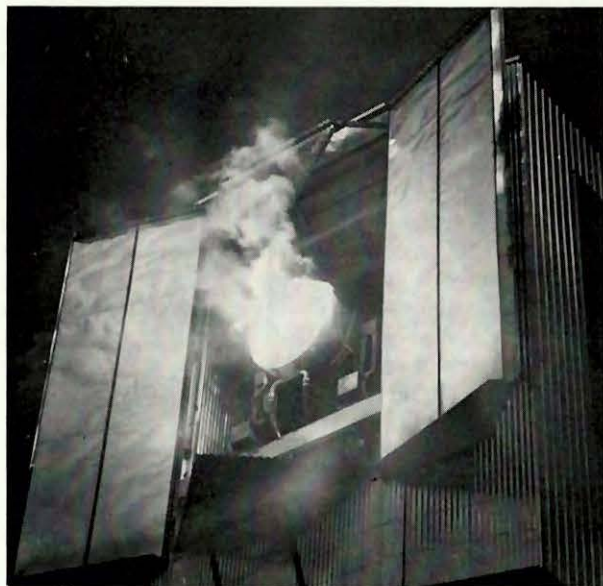


FIG. 2.

Ce four à cavité centrifuge que nous venons de décrire nous a permis d'établir sur de nombreux essais (fig. 2) les vitesses et les diamètres moyens de fusion correspondant à différents oxydes réfractaires. Par exemple la zircone non stabilisée dont le point de fusion est de 2 710° C fond sur 20 cm de diamètre dans le plan focal à raison de 150 à 250 kg/heure ; l'alumine (point de fusion 2 050°) fond sur 30 à 35 cm de diamètre avec une vitesse de l'ordre de 150 kg/heure. Il est nécessaire de préciser que les vitesses de fusion que nous venons d'indiquer correspondent au début des opérations de fusion en four centrifuge. Lorsque la fusion progresse, la cavité à l'intérieur du matériau réfractaire augmente de volume et la vitesse de fusion décroît sensiblement. Compte tenu d'autre part du fait que le four centrifuge correspond à une opération de fusion typiquement discontinue la vitesse de fusion établie sur plusieurs essais consécutifs est inférieure aux vitesses indiquées.

L'avantage le plus important du four centrifuge est de très bien capter le rayonnement au foyer. Mais cet appareil qui a des capacités relativement importantes (500 et 1 300 litres) met en jeu de grandes quantités de matière ; or pour certaines opérations à caractère industriel il peut être gênant d'immobiliser de telles quantités de produit d'autant que le four centrifuge conduit à une fusion en auto-creuset : il y a donc toujours une partie de matière non traitée entre la paroi métallique et le matériau fondu. C'est d'ailleurs la raison qui nous a conduits à mettre au point un four à

cavité fixe dans lequel la masse à traiter mise en jeu peut être très faible et fondue intégralement.

Cependant le four centrifuge présente certains autres avantages : dans le cas où l'on ne veut pas produire en continu mais rechercher l'effet de masse (obtention de gros monocristaux) le four centrifuge est alors un appareil de choix. De même lorsqu'on envisage les opérations métallurgiques : le four centrifuge de grande capacité est alors irremplaçable pour l'élaboration d'un creuset à partir d'un réfractaire choisi en premier lieu pour sa réactivité chimique par rapport à l'alliage à élaborer et non pour ses propriétés céramiques comme cela est fait dans les traitements classiques. L'élaboration d'un tel creuset ne demande que 2 à 3 heures ce qui laisse sur une journée d'ensoleillement suffisamment de temps pour l'obtention d'un lingot à l'échelle pilote, et même à l'échelle de la fabrication, d'un alliage réfractaire déterminé : ce genre d'opération est évidemment tributaire de la mise au point d'un système d'obtention de l'atmosphère contrôlée nécessaire dans ce cas. Plusieurs techniques sont envisagées pour résoudre ce problème dont la solution est d'une très grande importance pour les applications du four solaire.

APPAREILS DE TRAITEMENTS POUR LA FUSION EN TAS

Lors des premières demandes de traitement au four solaire de 1 000 kW émanant de l'industrie (la première date de mai 1969), le réglage du miroir parabolique n'était pas encore commencé et la tache solaire était encore beaucoup trop étalée pour pouvoir utiliser le four centrifuge décrit plus haut sans risquer de le détériorer. Par ailleurs, la société CERAVÉR⁽¹⁾ auteur de la première demande de collaboration avec le C. N. R. S., souhaitait obtenir, après fusion, un matériau fragilisé, un broyage étant nécessaire avant son utilisation comme chamotte pour la fabrication de pièces en céramique. La solution qui s'imposait alors était de couler le produit fondu dans l'eau.

Le four centrifuge n'étant pas encore utilisable, et n'étant d'ailleurs pas adapté pour la coulée, le laboratoire a mis au point divers dispositifs de fusion en tas. Ces appareils, dont l'utilisation était rendue possible par la configuration du miroir parabolique qui est plus ouvert au-dessus de l'axe focal qu'au-dessous, étaient constitués principalement d'un plan métallique (cuivre ou aluminium), réfrigéré par aspersion ou circulation d'eau (fig. 3), sur lequel était disposé un tas du matériau à traiter. Ce matériau, placé au foyer et soumis au rayonnement réfléchi par les 2/3 supérieurs du miroir parabolique, coulait après fusion, dans un bac de récupération rempli d'eau dans lequel il se fragilisait par trempe et achevait de se refroidir sous forme de granules de quelques millimètres à 1 cm de diamètre. Des dispositifs d'alimentation continue permettaient d'amener du matériau brut dans la zone à haute température au fur et à mesure de la fusion. Trois appareils successifs ont été utilisés, de dimensions de plus en plus réduites au

(1) A l'époque Compagnie Générale d'Électro-Céramique.

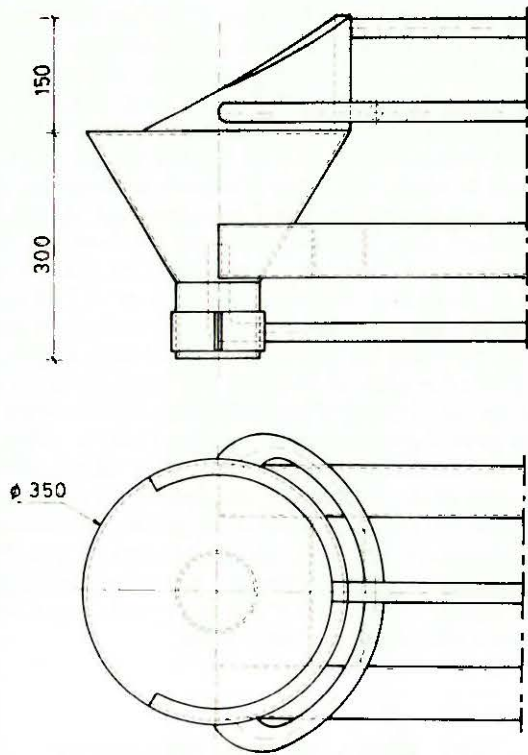


FIG. 3.

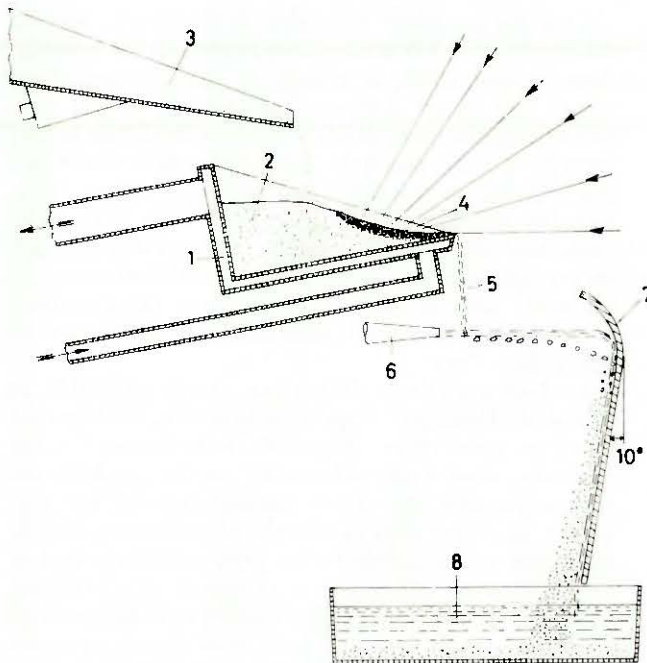


FIG. 4.

fur et à mesure que le diamètre de la tache focale diminuait en raison de la progression des réglages (fig. 3 et fig. 4).

En dehors du fait qu'ils ont permis d'effectuer des opérations de fusion avant que le miroir parabolique soit complètement réglé, ces dispositifs présentaient l'avantage de permettre d'effectuer les traitements

sans masse résiduelle, la quantité de matière non fondue pouvant être limitée à quelques dizaines de grammes. D'autre part, ils ont permis, en collaboration avec CERAVÉR qui avait posé le problème de la division poussée et sans contamination des produits à l'état fondu, de mettre au point un procédé de division et sphéroïdisation des matériaux (fig. 4) qui a fait l'objet d'un brevet ANVAR-C. G. E. C. et dont il sera question plus loin [2] [5].

Il faut remarquer que, sur le plan énergétique, le rendement était assez médiocre. En effet, seuls les deux tiers supérieurs du miroir parabolique étaient utilisables, et, plus probablement, seule la moitié supérieure était efficace; d'autre part, certains produits, telle l'alumine, présentent des pouvoirs de réflexion du rayonnement solaire considérables; enfin l'émission propre du produit fondu était également en grande partie rayonnée et perdue. Malgré leurs imperfections, ces appareils ont cependant permis de traiter, par points de 100 à 500 kg pour chaque composition, 7 à 8 tonnes de mélanges à base de bauxite à des vitesses de fusion pouvant atteindre, en produit fondu et coulé, 100 à 120 kg/heure, à des températures de 1 800° à 1 950° C. Par contre l'alumine (température de fusion : 2 050° C, mais très réfléchissante) ne fondait plus qu'à 30 ou 40 kg/heure et la zirconite à 4 p. 100 de chaux (température de fusion : 2 600° C environ) à 20 kg/heure. Quant à la zirconite pure (température de fusion : 2 715° C) elle fondait mais ne coulait pas.

TRAITEMENTS EN CAVITÉ FIXE

Aussi, lorsque le laboratoire a été saisi d'une demande de la Société Ugine-Kuhlmann pour effectuer des traitements de stabilisation de la zirconite à l'aide de différents oxydes (chaux, magnésie, oxyde d'yttrium) à différents taux, par fusion et coulée dans l'eau pour fragilisation, il était exclu d'utiliser les dispositifs de fusion en tas. Aux températures nécessaires à ces opérations, 2 600° à 2 800° C environ, les vitesses de fusion auraient été en effet beaucoup trop faibles pour permettre de traiter des quantités importantes à des prix compétitifs. De nouveaux dispositifs de fusion, à cavité fixe, ont été mis au point et testés avec les premiers mélanges zirconite-chaux fournis par Ugine-Kuhlmann.

Ces appareils, dont les diamètres d'ouverture peuvent être adaptés au traitement à effectuer, associent les avantages des plans horizontaux réfrigérés (possibilité de coulée du produit fondu dans l'eau ou dans des moules; possibilité d'utilisation du dispositif de division et sphéroïdisation; possibilité de fondre la quasi-totalité de la matière mise en jeu) à ceux du four centrifuge (bonne condition de captation du rayonnement solaire). Le fait, notamment, de pouvoir « éclairer » l'appareil avec la totalité du miroir parabolique, et de disposer, à l'avant, d'une cavité — de moins bonne qualité corps noir que celle du four centrifuge mais qui n'existait pas sur les plans horizontaux — permet de se rapprocher de la vitesse de fusion obtenue dans ce cas au four centrifuge. Elle est en effet de 100 kg/heure pour les mélanges à base de zirconite, soit 4 à 5 fois plus élevée qu'avec les dispositifs de fusion en tas, mais cependant deux fois moindre qu'au four centrifuge.

On peut envisager avec ce type d'appareils, de traiter des quantités de matériau allant de quelques kilogrammes à plusieurs tonnes, sans masse résiduelle infondue, et dans le second cas avec des vitesses de fusion globales qui peuvent approcher et même dépasser celles que l'on obtient au four centrifuge dont le fonctionnement est, pour l'instant, encore intermittent.

Par ailleurs, on peut adapter à ces dispositifs le procédé de division et sphéroïdisation qui avait été mis au point avec les plans horizontaux réfrigérés. Ce procédé, déjà décrit [2] et qui a fait l'objet d'un brevet ANVAR-C. G. E. C. [5] permet, par l'intervention de jets de fluide sous pression sur le filet de matière fondue et projection sur une plaque métallique réfrigérée, d'obtenir, quel que soit l'état physique du matériau de départ, une division et une sphéroïdisation du produit traité (fig. 4). Le fluide (eau ou gaz) provoque une première division du filet liquide et communique aux particules ainsi formées une énergie cinétique qui se transforme par choc sur une paroi verticale réfrigérée, sur laquelle a lieu une seconde division, en énergie de tension superficielle. Les particules, en général sphériques, ainsi formées sont recueillies dans un bac de décantation où elles achèvent de se refroidir. Le tableau II donne un aperçu des répartitions granulométriques obtenues pour certains matériaux.

TABLEAU II. — Répartition pondérale en p. 100 des grains en fonction de leur diamètre.

Diamètre des grains	Inférieur à 63 μ	63 μ à 80 μ	80 μ à 125 μ	125 μ à 200 μ	200 μ à 315 μ	315 μ à 500 μ
Zircone stabilisée à 4 p. 100 de chaux	10,2	8,3	18,5	18	19	26
Alumine	2,5	8,0	27,5	28,5	20	13,5
Sesquioxyde de chrome	17	13	18	21	17	14

Les essais se poursuivent surtout dans le but de déplacer le maximum de la courbe de répartition granulométrique vers les petits diamètres.

DÉBUT D'UTILISATION INDUSTRIELLE DU FOUR SOLAIRE DE 1 000 KW

Le début des essais industriels au four solaire a été entrepris à partir de 1970 sur l'initiative de M. Jacquier, Président de la Compagnie Générale d'Électro-Céramique (actuellement CERAVER), dans le cadre d'une collaboration C. N. R. S.-CERAVER.

Ces essais s'effectuant en même temps que la fin des réglages optiques du système orienteur et du système parabolique du four solaire de 1 000 kW, il avait été

choisi pour ces études initiales de traiter des produits de réfractarité moyenne. En l'espèce, les mélanges divers à base de bauxite pouvant servir de test pour les fabrications de produits alumineux de CERAVER et différents verres spéciaux.

Traitement de bauxites

Pour certaines compositions alumineuses il était apparu intéressant de combiner préalablement la partie alumine, sous forme d'alumine ou sous forme de bauxite, avec certains fondants, autrement dit de ne pas faire la composition céramique en mélangeant les éléments et en faisant une seule cuisson mais de faire deux cuissons préalables et une cuisson définitive sur la composition complète.

C'est une technique bien connue en céramique, mais quand on se trouve devant le problème pratique de faire cette combinaison préalable, par exemple bauxite et feldspath pour préciser les idées, avec les moyens dont dispose une usine, c'est-à-dire des fours tunnels, des fours fixes et des gazettes dans lesquels on met des produits, l'opération est longue et coûteuse et demande en particulier beaucoup de main-d'œuvre. On doit fritter préalablement des tonnes de mélange, les sortir des gazettes, les broyer, ce qui entraîne une pollution importante.

La substitution du four solaire aux fours classiques pour ces opérations systématiques de mise au point industrielle a été une réussite. Les mélanges choisis ont été fondus en continu par les méthodes décrites plus haut et, dans certains cas divisés, par le procédé C. N. R. S.-CERAVER. Plus de 10 tonnes de produits divers devant servir à l'élaboration de céramiques spéciales ont été produites à Odeillo. Par ailleurs divers échantillons d'alumine β ont été préparés.

Il semble que dans le cadre de la recherche pilote où les points expérimentaux représentés nécessitent une utilisation d'importantes quantités de matières (de quelques dizaines à plusieurs centaines de kilogrammes), la technologie four solaire puisse avantageusement se substituer aux technologies classiques.

Un autre aspect des techniques solaires mises au point dans cette première phase d'études est également à souligner. Les céramistes ont depuis longtemps demandé la mise au point de méthodes de division des produits réfractaires qui n'entraînent pas de pollution. Or ces produits sont souvent très durs et la dépense d'énergie pour leur broyage est importante. Par ailleurs la pollution par les matériaux — éléments du broyeur — reste toujours notable. La méthode mise au point à Odeillo apporte une solution à ce problème. La fusion continue est conjuguée avec un dispositif de division du produit lorsqu'il est à l'état liquide. L'expérience montre (voir tableau II) que cette division peut être poussée assez loin.

Le problème connu pour toutes les opérations au four solaire est un problème de prix de revient. Pour la bauxite par exemple, ce qui est économiquement valable pour des opérations pilotes servant à mettre au point des fabrications ne l'est plus pour la fabrication courante. Il faut traiter des produits plus chers.

Cette considération est d'ailleurs toute relative.

Comme on le verra dans l'étude de M. Psychès, le prix de l'heure d'utilisation d'un four solaire dépend entre autres du prix de revient de l'installation et du nombre d'heures d'utilisation annuelle. Ces deux facteurs peuvent être considérablement diminués par rapport au prix d'Odeillo pour des appareils spécialisés travaillant chaque année 3 000 heures (Chili) au lieu de 1 200 heures (Odeillo).

Fabrication de verres spéciaux

La fusion au four solaire sur plaque refroidie qui n'entraîne pas de pollution a été exploitée avec la collaboration de CERAVIER et des spécialistes de l'Usine de Saint-Yorre pour produire certains verres cristallisables de type vitrocérame (titanate de baryum-alumine-silice).

Des centaines de mélanges (chaque composition représentant de quelques kilogrammes à 20 kg) ont été fondus en continu puis solidifiés dans des moules de formes diverses, les éprouvettes étant adaptées aux essais prévus ultérieurement.

L'expérience a montré que l'on pouvait obtenir des compositions homogènes en respectant certaines conditions opératoires dans la fusion continue sur plaque réfrigérée ; en particulier la zone de réception des constituants du mélange doit être séparée du filet liquide qui s'écoule vers les moules par un bain fondu où disparaissent les particules solides génératrices d'hétérogénéité.

La conclusion de ces premiers essais d'utilisation industrielle est manifestement positive. Un grand four solaire, indépendamment des essais de choc thermique dont il a été question par ailleurs (voir note F. Trombe et

A. Le Phat Vinh), peut permettre d'effectuer des traitements de matériaux divers dans le cadre d'essais pilotes qui s'intercalent nécessairement entre les études fondamentales et les fabrications industrielles.

NOTE. — Depuis octobre 1971 (date de cette communication) les conditions de traitement au four solaire ont été considérablement améliorées. Les rendements de fusion continue en matériel réfrigéré, en particulier pour les ultra-réfractaires du type zircone, sont passés de quelques dizaines de kilogrammes/heure à plus de 100 kg/heure. Le clavier des possibilités opératoires dans la recherche industrielle du type pilote est actuellement beaucoup plus large qu'en 1971.

En ce qui concerne les fabrications (ultra-réfractaires, métallurgie) on ne peut faire à Odeillo que des mises au point, avec des perspectives d'exploitation ultérieures dans des conditions où les facteurs économiques deviennent favorables (prix de revient des fours spécialisés, temps de travail annuel).

*
* *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] TROMBE (F.), LE PHAT VINH (A.). — *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1971, 272 B, 1104-1107.
- [2] TROMBE (F.), GION (L.), ROYÈRE (C.), ROBERT (J.-F.). — *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1971, 272 G, 1971-1973.
- [3] TROMBE (F.), FOEX (M.). — *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1952, 235, 571-573.
- [4] TROMBE (F.), FOEX (M.). — *Bull. Soc. Chim. (France)*, 1954, 1315-1322.
- [5] Brevet Anvar-C. G. E. C., n° 2 098951.

ÉTUDE ÉCONOMIQUE SUR LES FOURS SOLAIRES

CONCLUSIONS PRÉSENTÉES

PAR LA COMMISSION C. N. R. S.-A. F. E. D. E. S.

Par

M. I. PEYCHÈS (*)

M. PEYCHÈS présente les conclusions auxquelles le Comité ad hoc, créé à la suggestion du C. N. R. S. et s'appuyant sur l'A. F. E. D. E. S., est arrivé sur les conditions économiques de fonctionnement des fours solaires et plus particulièrement du grand four d'Odeillo. Il fait au préalable quelques remarques :

La confusion s'est faite dans beaucoup d'esprits entre la vocation primitive du four d'Odeillo, organisme de recherche, avec ses périphériques, alourdi des sujétions propres à la formation et à la fonction universitaire, et la vocation de prototype à usage industriel laquelle est apparue peut-être aux yeux de certains comme un atténuateur, sinon un alibi, pour les dépenses engagées sur cette réalisation et jugées par certains considérables. La commission a tenté de mettre bon ordre dans cette confusion en discriminant le nécessaire et le suffisant pour chaque fonction.

D'autre part, réduire le problème au coût du kilowatt-heure est source d'une autre confusion : le prix acceptable par un industriel qui n'a besoin pour des opérations de routine que de 2 500° n'est pas le même que celui qu'est prêt à payer le même industriel pour un réacteur seul capable d'effectuer des réactions de pointe.

La confusion est née de l'association dans les esprits de deux idées-forces : 1 000 kW, 3 500° C qui doivent être, en fait, dissociées car elles ne sont pas obtenues simultanément. Enfin la rentabilité est liée à l'évolution du coût des énergies classiques. L'industrie chimique absorbe les 2/3 de l'énergie électrique. S'il est exact que le prix du kilowatt-heure électrique tombera aux U. S. A., en l'an 2000, aux environs de 0,1 cent, soit la moitié d'un centime français, il est certain que le problème se trouvera déplacé ; mais il restera encore une série de qualités qui sont propres à l'énergie solaire dont la moins contestée est son caractère non polluant. »

Après cette introduction, M. PEYCHÈS enchaîne sur le travail du Comité. Ce Comité, qu'il présidait, comprenait six personnalités qui par leurs fonctions ne devaient pas se sentir directement engagées dans le problème : trois universitaires et trois industriels : M. BERNARD, Chef du Service Central des Recherches du groupe Pechiney, Mme CADOU, Chef du Centre de Documentation Économique et des Sciences Humaines du C. N. R. S., le Pr. COLLONGUES de l'Université Paris VI, M. JACQUIER, Président Directeur Général de Ceraver, M. ROUARD, Professeur à l'Université de Provence, ancien président des Doyens de France, M. GIRARD, Délégué Général de l'A. F. E. D. E. S., Rapporteur du Comité. Ont également participé aux travaux en tant qu'invités : Mme ANTHONY du Centre de Recherche sur la Physique des Hautes Températures et M. MARTIN, Directeur Adjoint à l'Institut Économique et Juridique de l'Énergie.

On notera que pour maintenir une indépendance totale dans le jugement apporté sur l'exploitation économique des fours solaires en général, les spécialistes en la matière ou les personnalités directement intéressées au fonctionnement des organismes afférents ne sont intervenus qu'à titre consultatif ; le Comité a tenu cependant à remercier ici particulièrement le Pr. MOUREU, Président du Comité Directeur et du Comité d'accueil du Four Solaire, M. GALLAIS, qui représentait le C. N. R. S., et M. TROMBE dont les conseils et l'expérience ont été indispensables à l'exercice de la mission qui nous était impartie.

Le premier problème auquel s'est consacré le Comité a été de préciser la position des fours solaires de grande puissance par rapport aux autres techniques de production des hautes températures.

Ses conclusions ont été les suivantes : chaque procédé

(*) Membre de l'Institut, Président de la Commission, F 77-Montjay-La-Tour Villevaudé.

pour obtenir les hautes températures à ses avantages et ses servitudes, mais la plupart d'entre eux ne permettent pas simultanément d'obtenir un fonctionnement prolongé à une puissance élevée et sans pollution de la charge utile.

Le four solaire présente des caractéristiques particulières qui justifient pleinement son utilisation pour l'exécution de certaines opérations ; parmi ces caractéristiques, il faut signaler l'obtention de températures de l'ordre de 3 500°, en toutes atmosphères : oxydantes, réductrices, réactives ou inertes.

La production de flux énergétique par rayonnement est élevée et cela sur des surfaces importantes : de l'ordre de 300 calories $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ et sur des surfaces de plusieurs centaines de centimètres carrés. L'absence totale de pollution des corps chauffés est aussi une caractéristique du four solaire.

Le Comité tire de cet examen les conclusions suivantes : malgré l'apparition de certains procédés de production de hautes températures (plasmas, fours cathodiques, fours à image d'arc), les fours solaires de grande puissance conservent leur intérêt. Il convient donc d'exploiter efficacement la grande capacité de travail que présente le four solaire d'Odeillo et pour cela le Comité s'est posé les deux questions suivantes :

1° *Comment utiliser* au mieux le four d'Odeillo, autrement dit comment optimiser ses performances.

2° *Comment vendre* la technique mise au point par le C. N. R. S. à l'étranger.

Ces deux questions sont étroitement liées, car l'exploitation intensive du four solaire d'Odeillo par des industriels constituera l'argument le plus convaincant en faveur de la technique proposée en cession de licence.

Deux types d'applications industrielles sont envisagés :

1° *procéder à des opérations tests*, pour contrôler la validité à l'échelle industrielle de procédés étudiés en laboratoire ;

2° *effectuer des fabrications industrielles* en particulier de matériaux nouveaux produits en quantités limitées. Dans ces deux perspectives le Comité a spécialement retenu les applications suivantes, en souhaitant qu'une étude plus approfondie permette de dégager de nouvelles possibilités :

a) utiliser le four tel qu'il se présente actuellement. On peut réaliser la fusion et la purification des oxydes réfractaires ; la formation sans aucune pollution de solutions solides ; la synthèse de composés définis à partir d'oxydes purs ; la production de monocristaux ; les traitements par chocs thermiques programmés et l'étude des effets de ces phénomènes ; l'exploitation des grands flux énergétiques modulables et programmables à la demande que peuvent fournir si facilement les fours solaires ;

b) au cas où l'on pourrait assurer le confinement du foyer : la métallurgie des métaux réfractaires ; l'élaboration et la mise en forme des borures, carbures, siliciures, etc.

Il ne suffit pas de mettre à la disposition des industriels français ou étrangers une technique intéressante pour qu'ils viennent aussitôt l'utiliser. Appuyé sur les

premières réalisations industrielles rentables, un effort promotionnel sera indispensable, il portera :

a) sur l'intérêt que présente le rayonnement solaire en tant que source d'énergie ; il devra s'adresser sous cet angle au grand public afin de créer un *mouvement d'opinion*. Au moment où le monde se préoccupe de l'avenir de ses sources d'énergies, il est indispensable que chacun comprenne que le soleil dispense sur chaque kilomètre carré de la surface terrestre un million de kilowatts et qu'il est du plus grand intérêt de ne pas négliger cette *source non polluante* ; les chroniques scientifiques de la radiodiffusion constitueront une des voies d'accès à ce public et d'autres actions seront à étudier ;

b) sur les caractéristiques originales du four solaire, nous proposons des réunions d'information, des démonstrations à Odeillo, des articles dans la presse internationale de haut niveau scientifique et qui devraient contribuer à faire connaître les particularités de cette technique.

Le point suivant concerne la vente de la technique des fours solaires. Le Comité estime qu'il est possible de valoriser le « know how » qu'a permis d'acquérir la construction et l'exploitation du four d'Odeillo. Le souci de préciser les bases d'une action commerciale l'a conduit à examiner plus spécialement les points suivants :

Prix de revient du kilowattheure solaire. Cette valeur a paru utile à connaître pour situer la position économique de ce type de four par rapport aux autres techniques. Elle ne constitue cependant qu'un élément de seconde importance vis-à-vis des éléments techniques justifiant le choix du procédé de traitement, car l'utilisation du four solaire n'est en principe envisagée que pour des matériaux de pointe dont les procédés d'élaboration sont peu influencés par des considérations de coût. Le prix de revient du kilowattheure effectivement utilisé est influencé d'abord par l'idée que l'on se fait des investissements à consentir pour réaliser le four et ensuite en fonction de la puissance que l'on désire et surtout de la température qu'il convient d'atteindre. Le tableau I précise les répercussions de ces différents paramètres.

TABLEAU I

Ø utilisé	Puissance correspondante	Température de la cible à l'équilibre (CN) (type four-creuset)	Prix du kWh
Environ 10 cm	150 kW	3 600° C (T_f thorine)	8 F
30 cm	530 kW	3 465° C (T_f zircone)	3,60 F
45 cm	750 kW	2 950° C	1,65 F
60 cm	1 000 kW	2 000° C	1 F

Ces prix du kWh prennent en compte l'amortissement du coût réel des installations d'Odeillo, supposées réduites au four et à ses annexes directes, le chiffre de 10 MF retenu est donc approximatif.

Nous sommes convenus qu'il fallait faire l'étude d'un four solaire industriel qui n'aurait que la vocation de chauffer dans un but de production et non d'abriter comme c'est le cas ici, un véritable institut des hautes températures et de l'énergie solaire.

Les échanges de vues sur ces différents points ont montré l'intérêt d'entreprendre quelques études limitées d'ordre technique et économique destinées à fournir les premiers éléments de discussion avec les éventuels preneurs de ce type de four. Parmi les problèmes à examiner, on peut citer :

— *recherche des solutions techniques optimales* d'un point de vue économique permettant de réaliser des performances déterminées; l'influence des spécifications techniques sur le coût de construction, notamment allègement des structures en fonction de la décroissance de la température maximum exigée;

— *préparer l'effort promotionnel* aussi bien en faveur de la vente de cette technique que d'une bonne utilisation du four d'Odeillo, une explicitation plus complète et plus précise des propriétés originales des fours solaires, notamment des fours solaires de grandes puissances doit être la préoccupation constante de ceux qui s'intéressent à cette technique.

Les conclusions sont les suivantes : la commission approuve la décision prise par le C. N. R. S., après l'effort qui a été consenti par la Nation pour construire le four d'Odeillo, de faire de ce four un outil de travail non seulement pour les chercheurs nationaux ou internationaux mais pour les industriels intéressés par ses performances.

Elle estime en effet que le four solaire reste une technique valable et même sans concurrence pour l'exécution à l'échelle industrielle de certaines opérations, notamment pour la fusion et la purification de matériaux réfractaires ainsi que pour obtenir le stéréotypage de structures évolutives; plus généralement cette technique est irremplaçable, à ladite échelle, lorsque les conditions de haute pureté correspondent à une nécessité impérative quelle que soit la température de travail envisagée, c'est-à-dire même pour des températures inférieures à celles pouvant être atteintes avec le four solaire. La commission souhaite que soient ajoutés quelques équipements. Les conclusions favo-

rables auxquelles est arrivé le Comité le conduisent à recommander une politique de développement des applications industrielles de cette technique pour laquelle la France a acquis une avance unique au monde.

La Commission, d'autre part, s'est efforcée de déterminer les performances *utiles* pour une production industrielle. La fourchette 250-500 kW, avec une température située dans la fourchette 2 500°-3 000° C caractériserait un four amplement suffisant pour les productions de pointes envisagées pour les fours solaires. La réduction de l'angle d'ouverture de 140° actuellement à 90° ferait perdre peu sur ces performances et se traduirait par un abaissement très notable du prix de construction (pas ou peu de porte-à-faux des structures). Le prix de fonctionnement est enfin considérablement influencé par le nombre d'heures d'ensoleillement utilisables. La Commission a conclu à l'intérêt de construire un four probatoire à vocation strictement industrielle, simplifié, à partir duquel des propositions fermes de développement pourraient être présentées aux usagers français et aux licenciés étrangers.

À la suite de cet exposé divers points sont précisés par les discussions. M. GION remarque que la valeur ajoutée par les transformateurs de la matière première élaborée par le four solaire fait passer au second plan le prix du kilowattheure de traitement initial. *Péchiney* avait fait déjà remarquer que l'implantation du four en zone à fort ensoleillement (Chili) n'entraîne pas de difficultés nouvelles de transport, le prix de la matière élaborée justifiant des transits même lointains des matières premières (la bauxite d'Australie n'a que peu influencé le prix de l'aluminium).

M. COLLONGUES soulève la question des atmosphères pour la fusion de métaux réfractaires. Sous atmosphère inerte le problème est facile, sous ultra-vide (titane) l'affaire est plus compliquée. Les fenêtres de quartz à une distance suffisante du foyer, sont envisageables.

M. CABANNES tout en jugeant que l'outil remarquable construit par le C. N. R. S. incline à l'utiliser au maximum de ses performances, pense que les traitements à 2 000° de matériaux de masse, seraient cependant justifiés et M. Yves LETORT renchérit en faisant remarquer que même à 1 500° C le four solaire se justifierait dans les pays riches en soleil et moins en électricité (Égypte).

TABLE RONDE

SUR L'UTILISATION DES FOURS SOLAIRES ET DES FOURS A IMAGE EN RECHERCHE FONDAMENTALE ET EN RECHERCHE APPLIQUÉE ET PILOTE

avec la Participation de

Mmes ANTHONY et PEREZ y JORBA, et de MM. AMOUROUX, CABANNES, CARO,
COLLONGUES, FOEX, GION, LE PHAT VINH, LETORT, MEUNIER, MOUREU,
NÉROT, PIRIOU, PEYCHÈS, SERRE, TROMBE, URBAIN et VUILLARD

Cette Table Ronde, qui a comporté de nombreux échanges de vues, n'a pu, dans un temps limité aborder tous les problèmes relatifs aux utilisations et au développement des fours solaires et des fours à images. Elle a abouti néanmoins à quelques perspectives précises et à des conclusions générales.

I. — Perspectives sur le développement des fours solaires

A) **Les domaines de température.** — Il est souligné que les difficultés opératoires avec les techniques classiques, aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée, commencent à partir de 1 500° C, surtout pour les traitements de produits purs où l'on veut éviter toute contamination.

Les problèmes à résoudre entre 1 500° et 2 500° à 3 000° C sont bien plus nombreux que ceux qui se rapportent à l'intervalle 3 000°-3 500° C.

B) **Les domaines de puissance.** — Il n'est pas certain que l'appareil d'Odeillo forcément polyvalent en tant que prototype, corresponde à la meilleure puissance type. Des puissances unités moindres avec des coefficients d'utilisation plus élevés (appareil moins ouvert) et une diminution relativement faible de la performance en température suffiraient pour de nombreuses études et fabrications.

C) **Les réalisations ultérieures de grands fours solaires.** — Tenant compte de ce qui précède (A) et (B), il paraît indispensable d'étudier des prototypes spécialisés dans leurs applications et d'étudier leur prix de revient en fonction des performances demandées en température et en puissance.

D) **Les zones d'utilisation.** — Il est bien connu que de nombreux territoires sur la surface terrestre jouissent d'un ensoleillement exceptionnel et bien plus important que celui d'Odeillo qui est un des plus élevés néanmoins du territoire métropolitain. Les facteurs d'ensoleillement ne sont pas seuls à considérer, et une étude générale des possibilités d'utilisation de divers sites est à effectuer.

Par ailleurs, l'utilisation d'une énergie là où elle est vraiment disponible ou nécessaire, peut rester le facteur fondamental si les problèmes de transport pour les matières premières et les produits fabriqués sont résolus de manière économique.

II. — Quelques perspectives d'utilisation du four solaire du C. N. R. S.

A) **Extension des études de choc thermique.** — Au stade actuel, les études de choc thermique, bien qu'elles soient nombreuses et importantes, et représentent une grande partie de l'activité du Four Solaire du C. N. R. S., sont surtout limitées à des matériaux tout à fait spéciaux et en particulier stratégiques. Ces études devraient être étendues et précisées pour des matériaux industriels plus courants, réfractaires et ultra-réfractaires par exemple, afin de constituer pour ces matériaux des conditions de réception précises. Actuellement la plupart des tests choc thermique usuels sont extrêmement défectueux.

B) **Conditions de traitement.** — La plupart des essais actuellement effectués comportent l'utilisation de parois métalliques réfrigérées, soit pour la fusion continue, soit pour les fours centrifuges à accumulation.

Il a été souligné l'intérêt de la réalisation de fours à cavité réfractaire de grande dimension permettant de

dépasser la température de 1 800° C en milieu oxydant. Cette température est actuellement la limite qui ne peut être dépassée dans les fours céramiques industriels. La grande puissance du four d'Odeillo devrait permettre de réaliser des fours à cavité à montée lente de température, et pouvant largement dépasser 2 000° C. La seule limite est le temps d'intervention du rayonnement solaire.

C) **Les traitements de minerais.** — Une étude est à effectuer ou à poursuivre pour les traitements de minerais chers, en particulier les minerais de terres rares dont on peut extraire par volatilisation des produits de grande valeur.

III. — Conclusions générales

Les fours solaires et les fours à image sont, en recherche fondamentale, extrêmement précieux, et se développent.

Les fours solaires sont actuellement les seuls que l'on puisse extrapoler en puissance.

La compétition des grands fours solaires avec les

autres formes d'énergie produisant des hautes températures peut être précisée et délimitée à partir de travaux effectués avec le prototype d'Odeillo en raison de son caractère polyvalent; des études économiques approfondies devraient être effectuées parallèlement.

La véritable compétition est liée à la spécialisation et la simplification des fours solaires, particulièrement dans le domaine des températures demandées, à leur implantation dans les sites les plus ensoleillés et naturellement à l'étude de la situation économique dans chaque cas.

Dans les domaines des programmes, il est certain que les grands flux thermiques aisément modulables que donnent les appareils à concentration de rayonnement, leur assignent un rôle de premier plan et presque exclusif, dans l'étude générale des matériaux.

En recherche pilote, où le prix de revient de l'heure n'intervient que d'une manière secondaire, les grands fours solaires peuvent être aussi extrêmement utiles.

Les autres utilisations sont liées aux besoins en produits purs ou spéciaux, aux développements des techniques d'utilisation de concentration du rayonnement, et dans chaque cas, à la possibilité de compétition économique avec les autres formes d'énergie.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 66120 - Odeillo-Font-Romeu

TYPES DE RÉACTIONS SUR FRONT CHAUD ET MÉTHODES D'APPROCHE DES RÉACTIONS DE DÉPÔT DE PHASES CONDENSÉES

Par

M. DUCARROIR

INTRODUCTION

Dans une *première partie*, une présentation générale des réactions sur le front chaud focal est donnée. L'auteur examine particulièrement le cas du dépôt d'une phase condensée à partir d'une phase gazeuse. Cet aspect des réactions sur front chaud s'apparente aux réactions du type Van Arkel et reflète schématiquement une notable partie de l'activité du laboratoire de l'énergie solaire dans le domaine de la recherche fondamentale.

La *deuxième partie* est essentiellement consacrée à l'approche thermodynamique de ces réactions de dépôt. Après avoir discuté les différentes hypothèses nécessaires à tout calcul thermodynamique, après un rappel des conditions d'équilibre d'un système, on schématise les différentes méthodes. Les études qualitatives, les études quantitatives par calcul manuel et par calcul automatique sont abordées.

1. LES TYPES DE RÉACTION SUR FRONT CHAUD

D'une façon générale on peut appeler *front chaud* toute surface chaude fournissant l'énergie d'activation nécessaire à l'entretien d'une réaction endothermique. Le plus souvent cette surface participe à la réaction, il en résulte que dans la majorité des cas les réactions développées sur un front chaud correspondent à des systèmes hétérogènes, la réaction se produira alors au contact des phases. Le front chaud solaire n'est qu'un cas particulier de cette définition générale.

1.1 Définition et caractéristiques du front chaud solaire [1]

Le four solaire n'est qu'un cas particulier de la méthode générale de production de hautes températures par convergence du rayonnement issu d'une source chaude naturelle ou artificielle. La définition et les caractéristiques du front chaud solaire peuvent donc être transposées à tous les fours à image quelle que soit la nature du système optique et de la source lumineuse. Le front chaud solaire est la surface où l'énergie apportée par le rayonnement convergent provoque, sur les substances, des élévations de température très localisées, par choc photonique, dans des conditions d'extrême pureté.

Cette surface peut être orthogonale à l'axe focal théorique ; front chaud solaire et plan focal sont alors confondus. C'est l'orientation la plus fréquemment utilisée et qui correspond pour un miroir à développement symétrique à la réception maximale d'énergie. Mais dans certains cas, on pourra avoir intérêt à recevoir le rayonnement sur une surface non confondue avec le plan focal et inclinée sur l'axe.

Ces échauffements superficiels sont conditionnés par :

— la *limite d'emploi* des matériaux absorbant l'énergie solaire ;

— les *propriétés optiques* ; facteurs d'absorption et de réflexion pour les corps opaques ;

— les *facteurs thermiques* ; chaleur spécifique et principalement conductibilité thermique ;

— les *caractéristiques optiques* du système concentrateur ; pour obtenir une concentration importante d'énergie, l'ouverture relative D/f doit être élevée.

1.2 Classification des opérations sur front chaud

Par suite de la localisation d'énergie, la substance chauffée n'a de contact qu'avec elle-même ou son support (généralement froid) et l'atmosphère qui l'entoure. En prenant soin de ne pas interposer sur le trajet du rayonnement convergent des matériaux absorbant fortement l'énergie, on pourra alors réaliser un grand nombre de réactions avec des substances diverses indépendamment de leurs caractéristiques thermiques ou électriques.

Le tableau I réunit les schémas réactionnels dans lesquels il n'intervient aucune phase gazeuse parmi les réactants. La substance à traiter constitue le front

chaud ; placée au foyer, elle absorbe l'énergie et devient le siège soit d'une transformation physique soit d'une transformation chimique.

Le tableau II réunit les schémas réactionnels dans lesquels une phase gazeuse intervient parmi les réactants. Différents cas sont à considérer :

— lorsque les réactants font intervenir une phase gazeuse et une phase solide, cette dernière constitue le front chaud et subit une modification chimique par suite de son interaction avec la phase gazeuse ;

— lorsqu'une phase gazeuse intervient seule, le front chaud constitué par une phase condensée quelconque ne sert que d'échangeur thermique. Les gaz à son contact sont alors le siège d'une réaction. Dans le cas où le mélange gazeux, par suite de l'énergie thermique

TABLEAU I. — *Non-intervention de la phase gazeuse.*

Transformation dans l'état de la paroi chauffée	Schéma de la réaction ou nature de la transformation	Exemples
	fusion	
Modification physique	frittage	réfractaire, métaux
	volatilisation	
	1) solide AB → solide A + gaz B	$\text{Co}_3\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{CrN} \rightarrow \text{Cr} + \text{N}_2$
Modification chimique	2) solide A + solide B → solide AB	$\text{ZrO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{ZrO}_3\text{Ca}$ aluminates...
	3) solide AB → solide A + solide B	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$

TABLEAU II. — *Intervention de la phase gazeuse.*

Transformation dans l'état de la paroi chauffée	Schéma de la réaction ou nature de la transformation	Exemples
Pas de modification	gaz A + gaz B → gaz C	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$
	1) solide A + gaz B → gaz AB	combustion du carbone
Modification chimique	2) solide A + gaz B → solide AB	Fixation [oxydation, cémentation, azoturation], etc...
	3) solide AB + gaz C → solide A + gaz CB	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$
	4) solide AB + gaz CD → solide AD + gaz CB	$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{HF}$
Modification physique dépôt d'un solide par dissociation ou réaction du ou des mélanges de gaz	gaz AB → solide A + gaz B	$\text{Ti I}_3 \rightarrow \text{Ti} + \text{I}_2$ Van Arkel
	gaz AB + gaz C → solide A + gaz BC	$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{HCl}$

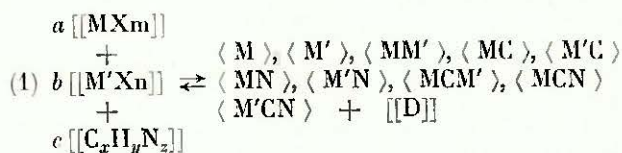
qu'il acquiert, peut libérer une phase solide, cette dernière se dépose sur le front chaud. On peut dire alors que le front chaud subit une modification physique. De telles réactions qui s'apparentent au procédé Van Arkel, sont maintenant généralisées et connues sous le nom de « Chemical Vapor Deposition » [2] [3] [4] [5].

Ainsi le dépôt et la croissance de métaux, de composés semi-métalliques ou inter-métalliques, peuvent être obtenus soit par décomposition thermique soit par réduction de composés volatils.

Toutes les transformations envisagées dans les tableaux précédents, à l'exception de la synthèse gazeuse, font apparaître au détriment des phases initiales une ou plusieurs phases solides ou liquides qui ne peuvent s'éliminer d'elles-mêmes. La formation de ces produits au voisinage de la surface de séparation est un obstacle à la progression de la réaction, celle-ci tendra à se stopper d'elle-même puisque l'interface réactionnel n'est plus accessible aux réactifs. C'est pourquoi il faudra envisager, soit l'élimination des produits, soit l'apport des réactifs, au fur et à mesure de l'apparition des uns et de la disparition des autres, tout en maintenant par un déplacement adéquat le front réactionnel dans le plan où l'énergie est concentrée.

2. MÉTHODES D'APPROCHE DES RÉACTIONS DE DÉPÔT

Ces réactions peuvent être représentées par la schématisation réactionnelle suivante :



M, M' : élément chimique quelconque. Si M et M' interviennent simultanément dans une réaction, M est différent de M' ;

C : élément carbone ;

H : élément hydrogène ;

N : élément azote ;

X : élément de la famille des halogènes ;

D : ensemble des produits gazeux formés au cours d'une réaction déterminée.

[[]] : gaz dans un mélange ;

< > : solide pur ;

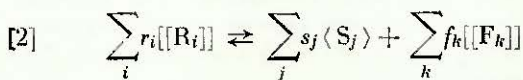
a, b, c > 0 : coefficients stœchiométriques qui affectent les différents réactifs dans une réaction donnée ;

x, y, z < : nombres d'atomes de C, H ou N intervenant dans la formule brute C_xH_yN_z. C_xH_yN_z définit un ou plusieurs composés ou un mélange de corps simples (CH₄, NH₃ ou N₂ + H₂). C'est un paramètre de composition (C/H ou N/H ou C/N).

Dans la schématisation précédente un halogénure est toujours à la base de la phase solide créée. Les halogénures ne sont pas cependant les seuls réactifs pouvant conduire à des réactions de dépôts. Nous avons exclu volontairement les carbonyles, les hydrures, les oxychlorures, les organométalliques possédant des liaisons M - C ou M - O, etc., car ces composés sont généra-

teurs de dépôts à basse température (< 1 000° C). De même la formation d'oxydes à partir d'halogénures a été volontairement écartée.

Tous ces mécanismes réactionnels de réduction ou de décomposition thermique peuvent être représentés par la réaction hétérogène générale suivante :



faisant toujours intervenir une phase gazeuse et une ou plusieurs phases condensées. De telles réactions peuvent être abordées :

- soit empiriquement,
- soit théoriquement par une approche thermodynamique.

2.1 Méthode empirique

Pour un système déterminé, la méthode empirique consiste à faire varier expérimentalement et successivement un à un les paramètres, établir des relations de causes à effets et vérifier *a posteriori* les lois déduites de ces relations par une théorie. C'est évidemment une solution qui dans son approche est simple et efficace, mais il ne faut pas oublier que pour un système chimique complexe cette méthode peut devenir inextricable car la recherche des paramètres indépendants n'est pas toujours évidente.

Cette méthode trouve bien souvent sa justification lorsque les données thermodynamiques des espèces entrant en jeu n'existent pas, lorsqu'il est difficile de les estimer ou bien lorsqu'il est impossible de supposer que dans la zone de réaction les conditions d'équilibre ne peuvent être satisfaites.

Cette méthode est souvent utilisée et certains résul-

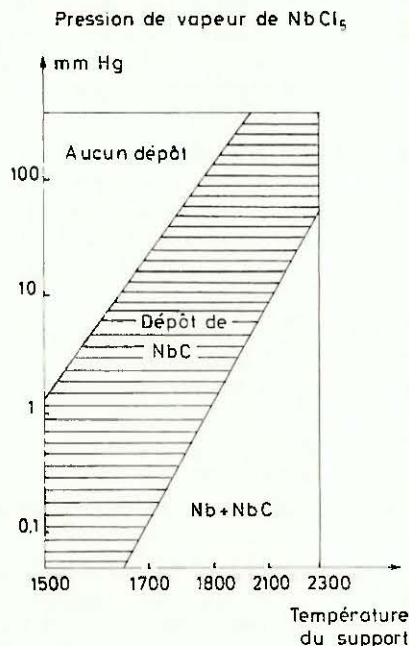


FIG. 1. — Conditions de formation du carbure de niobium par la réaction $2\text{NbCl}_5 + 2\text{C} \rightleftharpoons 2\text{NbC} + 5\text{Cl}_2$ d'après [6].

tats obtenus par cette voie ne manquent pas d'intérêt. À titre d'exemple, citons l'établissement d'un diagramme d'existence de différentes phases solides dans le système Nb - C - Cl (fig. 1).

Les auteurs ont déterminé, en fonction de la pression de l'halogénure et de la température de la surface de carbone sur laquelle réagit l'halogénure, trois domaines. On voit tout l'intérêt que présente un tel diagramme dans la détermination des conditions d'obtention d'un carbure pur.

2.2 Méthode théorique par approche thermodynamique

Les réactions de dépôts sont très complexes dans leurs mécanismes et il est souvent difficile de faire une analyse théorique rigoureuse. Cependant l'application des principes de base de la thermodynamique permet de réduire considérablement les tâtonnements et de diriger ultérieurement toute action expérimentale. L'intérêt de telles considérations est bien connu des métallurgistes et n'est plus à démontrer, il suffit de rappeler que tout un ensemble de méthodes industrielles est fondé sur les résultats d'une telle approche. Par exemple la fabrication de l'ammoniac par synthèse, du méthane, l'obtention de métaux à partir de minerais, la transformation de produits pétroliers...

2.2.1 Rôle de la thermodynamique. — A chaque type de réaction correspond un traitement particulier et il est impossible de faire de ces calculs une opération de routine. Cependant par l'application des principes élémentaires de thermodynamique on pourra :

- déterminer si la réaction globale est réalisable ;
- déterminer les effets de certains paramètres opératoires : température, pression, composition ;
- prédire la possibilité de réactions secondaires (désirables ou indésirables) et leur compétition (7) ;
- calculer le rendement maximum théorique, par conséquent remonter aux conditions optimales sans avoir à recourir à des expériences longues et coûteuses.

2.2.2 Hypothèses nécessaires. — Pour aborder une telle étude, il est nécessaire d'effectuer un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. En effet les systèmes réels n'opèrent que rarement sous les conditions d'équilibre par suite de raisons cinétiques ; on doit supposer :

- 1° que les inhibitions cinétiques n'empêchent en rien l'établissement de l'équilibre ;
- 2° que l'équilibre est atteint au voisinage du front chaud ;
- 3° que la phase gazeuse vérifie la loi des gaz parfaits ;
- 4° qu'il n'y a aucune interaction chimique entre les phases solides, c'est-à-dire que ces phases sont des phases pures.

— La *première hypothèse* est la plus discutable. Dans un système de dépôt, par suite de ces inhibitions le degré d'accomplissement est plus faible que celui prédit par les conditions d'équilibre thermodynamique. Mais on admet généralement que si la réaction a thermodynamiquement un degré d'accomplissement assez élevé, la

réaction réelle dans un système dynamique aura lieu conformément aux résultats théoriques [7].

— La *seconde hypothèse* est très raisonnable. Supposer en effet qu'il existe au voisinage du front chaud un petit volume gazeux en équilibre thermique et chimique est à rapprocher de ce que l'on appelle « la couche-limite », couche dans laquelle se produisent les phénomènes de nucléation. Certains auteurs arrivent à contrôler l'épaisseur de cette couche [8]. Ceci correspond donc à une réalité expérimentale.

D'autre part, pour obtenir des dépôts de bonne qualité, la réaction doit avoir lieu à l'interface gaz, substrat. Toute décomposition dans la phase vapeur entraîne la formation de micro-agglomérats qui perturbent la croissance régulière du dépôt. Les atomes ainsi libérés pouvant catalyser certaines réactions secondaires [5].

— La *troisième hypothèse* est toujours vérifiée. Dans un système de CVD les pressions utilisées sont toujours telles que l'écart entre gaz réel et gaz parfait est négligeable.

— La *quatrième hypothèse* peut être plus controversée. Deux phénomènes sont à considérer :

— L'interaction d'une phase déposée avec le substrat. Celle-ci peut être évitée ; il suffit pour cela qu'il y ait identité chimique entre le substrat et le dépôt.

— L'interaction mutuelle des phases solides co-dépôtées ; inévitable.

En ce qui concerne les réactions de dépôt, il semble que l'on puisse distinguer, à travers les différentes publications, deux grands courants dans l'approche thermodynamique du problème :

Les études qualitatives (étude de l'équilibre dans les conditions standard).

Les études quantitatives soit par :

- a) des *calculs manuels* de rendement théorique, pour une réaction globale simple ;
- b) des *calculs automatiques* avec détermination de la composition du système, pour des équilibres complexes.

Toutes ces études nécessitent la connaissance des valeurs des grandeurs thermodynamiques fondamentales (enthalpie standard de formation à 298° K ($\Delta H^\circ_{298^\circ \text{K}}$), entropie standard à 298° K ($S^\circ_{298^\circ \text{K}}$), chaleur spécifique en fonction de la température ($C_p = f(t)$), enthalpie de fusion, transition, vaporisation des divers constituants) et des principes de base.

2.2.3 Les études qualitatives. — Ce sont les études que l'on rencontre le plus souvent dans les publications générales sur les dépôts [9] [10] [11]. Elles reposent sur l'interprétation des diagrammes d'énergie libre standard en fonction de la température.

La variation d'enthalpie libre standard d'une réaction est liée aux variations d'enthalpie et d'entropie standard par la relation

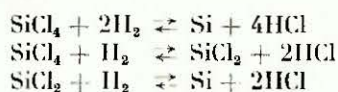
$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$$

Si pour chaque réaction on trace ΔG_T° en fonction de la température on obtient une visualisation directe :

- de la facilité avec laquelle les réactions peuvent s'effectuer les unes par rapport aux autres ;
- de l'aptitude d'une réaction au déroulement spon-

tané dans les conditions standard. En effet, la valeur de ΔG_r^0 indique le sens de la réaction : directe ($\Delta G_r^0 < 0$), inverse ($\Delta G_r^0 > 0$). C'est à partir du point $\Delta G_r^0 = 0$ que la réaction s'inverse. Ce point traduit par ailleurs l'équilibre entre les F_k produits linéaires gazeux, les S_j produits solides purs et les R_i réactifs gazeux, chacun des constituants gazeux étant sous une pression de 1 atm.

Un grand nombre d'auteurs s'arrêtent à la simple détermination de la température d'équilibre et d'un sens d'évolution dans les conditions standard ; toutefois certains vont plus loin dans l'exploitation de ces droites. Citons la description approximative de la réduction de SiCl_4 par l'hydrogène au moyen de deux réactions compétitives ou consécutives faisant intervenir la formation de SiCl_2 . La pente des droites



dans le diagramme $\Delta G_r^0 = f(T)$ laisse prévoir que la quantité de silicium déposée passe par un maximum (fig. 2) [12].

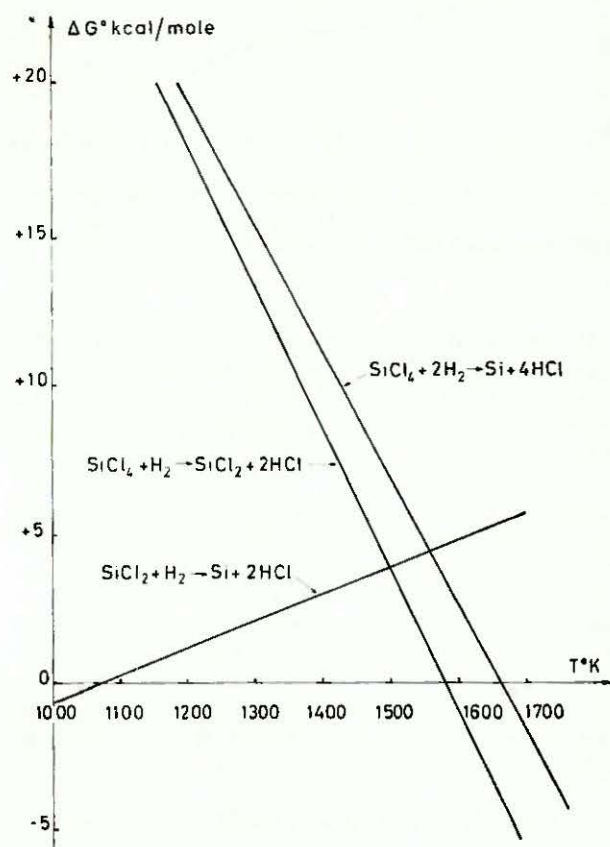


FIG. 2. — Réactions principales dans le système Si — H — Cl d'après [12].

On pourrait même déterminer graphiquement les pressions partielles des constituants gazeux à l'équilibre [13] [14] [15]. De tels diagrammes permettent également au moyen d'un diagramme additif de correction d'activité, de prédire graphiquement la spontanéité d'une réaction d'intérêt pratique qui se déroule dans des

conditions quelconques. La valeur de la constante d'équilibre peut être aussi déterminée graphiquement. Pour se rendre compte de toutes les possibilités qu'offrent ces diagrammes, il faut se reporter aux travaux de J. H. T. Ellingham, F. D. Richardson, M. Olette concernant la réduction d'oxydes et les problèmes de nitruration ou carburation de surface [16] [17] [18]. Mais toutes les applications traitées sont relatives à des réactions globales simples et stœchiométriques.

2.2.4 Les études quantitatives. — Dès que l'on envisage une détermination quantitative, il faut accorder un grand soin à la sélection des données thermodynamiques ; toutes les valeurs sélectionnées devront constituer un ensemble homogène. Dans bien des cas il est impossible de trouver dans la littérature les grandeurs thermodynamiques fondamentales de certaines espèces, on aura alors recours à des méthodes d'estimation. Ces méthodes sont nombreuses et il n'entre pas dans le cadre de cet exposé d'en faire l'inventaire. Nous signalerons cependant les méthodes basées sur la contribution incrémentale de certains groupes d'atomes ou de certaines liaisons fréquemment utilisées pour estimer les grandeurs thermodynamiques dans des séries de composés ternaires homologues [19] [20]. Une telle méthode permet par exemple de calculer les entropies des composés $\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$ dans le système Si — H — X (fig. 3) [12].

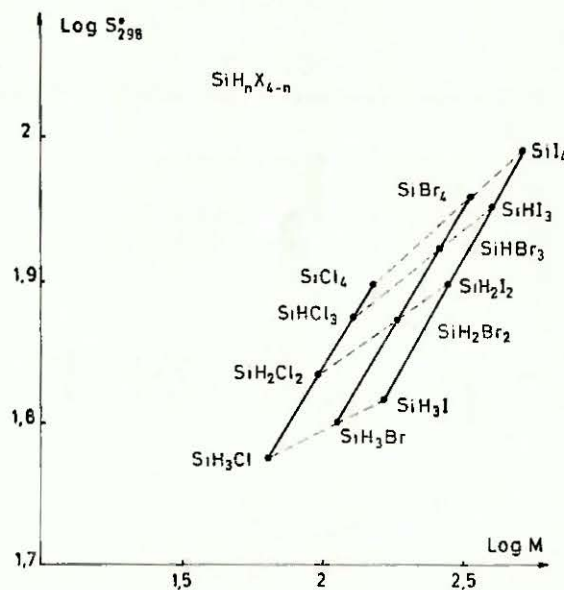


FIG. 3. — Entropie standard des composés $\text{Si}_n\text{HX}_{4-n}$ dans le système Si — H — X d'après [12].

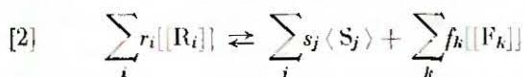
Lorsque des valeurs estimées peuvent être reliées graphiquement à des valeurs fiables à l'intérieur de différentes séquences du système périodique, la méthode d'estimation employée est valable.

L'approche thermodynamique quantitative peut se faire soit par calcul manuel soit par calcul automatique. Dans le premier cas on est limité à un nombre restreint de produits F_k sinon les calculs deviennent rapidement inextricables. Par contre le second cas s'applique à un

nombre quelconque de produits. Quelle que soit la méthode envisagée on cherche toujours à déterminer la composition du système chimique à l'équilibre en fonction de différents paramètres.

2.2.4.1 CALCULS MANUELS. — La composition à l'équilibre est déterminée à partir de la valeur de la constante d'équilibre. Il existe une relation entre cette constante, la pression totale et la fraction de constituant transformé.

Pour la réaction générale suivante qui schématise soit une réduction soit une dissociation.



On a :

$$[3] \quad K_p = \frac{\prod_k P_{V_k}^{f_k} \cdot \prod_j A_{S_j}^{s_j}}{\prod_i P_{R_i}^{r_i}} \prod_j A_{S_j}^{s_j} = 1$$

puisque les phases solides sont pures.

En introduisant la pression totale, on obtient :

$$[4] \quad K_p = \frac{\prod_k X_{V_k}^{f_k}}{\prod_i X_{R_i}^{r_i}} \mathcal{P}^{\Delta v}$$

avec :

$$\Delta v = \sum_k f_k - \sum_i r_i$$

P_n : pression partielle du constituant n .

\mathcal{P} : pression totale.

X_n : fraction molaire du constituant n .

En faisant intervenir le pourcentage de conversion x , on obtient :

$$[5] \quad K_p = \frac{\prod_k [f_k x]^{f_k}}{\prod_i [r_i(1-x)]^{r_i}} \left[\sum_k f_k x + \sum_i r_i(1-x) \right]^{-\Delta v} \mathcal{P}^{\Delta v}$$

puisque

$$X_{V_k} = \frac{f_k x}{\sum_k f_k x + \sum_i r_i(1-x)}$$

et

$$X_{R_i} = \frac{r_i(1-x)}{\sum_k f_k x + \sum_i r_i(1-x)}$$

K_p est déterminé pour une température donnée. Si l'on connaît \mathcal{P} , on peut résoudre par rapport à x et obtenir ainsi la composition à l'équilibre. Une telle résolution n'est cependant possible que pour des cas simples, c'est pourquoi il est plus astucieux de fixer *a priori* x et d'en déduire la pression \mathcal{P} correspondante. Certains auteurs utilisent cette méthode et établissent des diagrammes pression d'équilibre-pourcentage de conversion à température constante (exemple : fig. 4) [21].

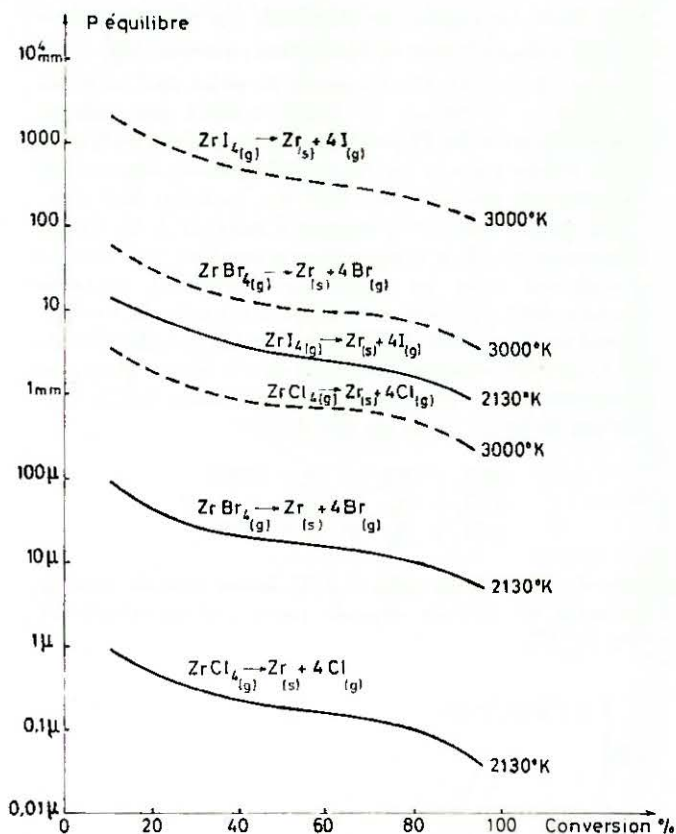


FIG. 4. — Pourcentage d'halogénure de zirconium converti en zirconium en fonction de la pression pour différentes isothermes d'après [21].

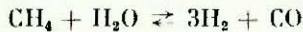
B. Armas utilise une méthode analogue et trace des courbes d'isoconversion dans un diagramme pression/température. On peut ainsi déterminer rapidement les conditions d'équilibre pour obtenir une conversion déterminée, et avoir une idée de la compétition existant entre différentes réactions [22]. Généralement dans les calculs manuels on considère que plusieurs réactions sont possibles mais chacune d'elles est prise isolément avec ses coefficients stœchiométriques et on ne rend pas compte des interactions pouvant exister entre plusieurs réactions simultanées. D'autre part, rares sont les auteurs, qui dans la recherche du rendement théorique maximal, prennent en considération l'influence de la composition initiale du système chimique. On peut juger de l'importance de ce paramètre de production dans l'étude de la réaction



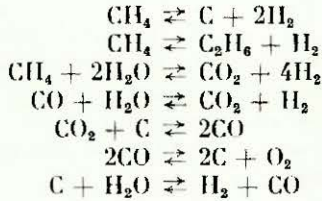
en fonction de P , T et $a = \frac{n_0 H_2}{n_0 WF_6}$ faite par le centre d'études de thermodynamique chimique minérale de Grenoble [23].

2.2.4.2 CALCULS AUTOMATIQUES. — Tous les textes relatifs aux calculs manuels d'équilibres chimiques vont rarement au-delà de systèmes simples de deux ou trois atomes différents, ou bien les réactions simultanées secondaires sont négligées.

Ainsi dans le procédé industriel de l'action de la vapeur d'eau sur le méthane, la réaction principale est :



mais on peut cependant avoir simultanément les réactions :



Chacune de ces réactions est réversible et le degré de conversion de chacune d'elles est une fonction des propriétés thermodynamiques des constituants réagissants.

La quantité de H₂ et CO dépendra non seulement de la réaction principale mais aussi des interactions des autres espèces dans les réactions secondaires [24].

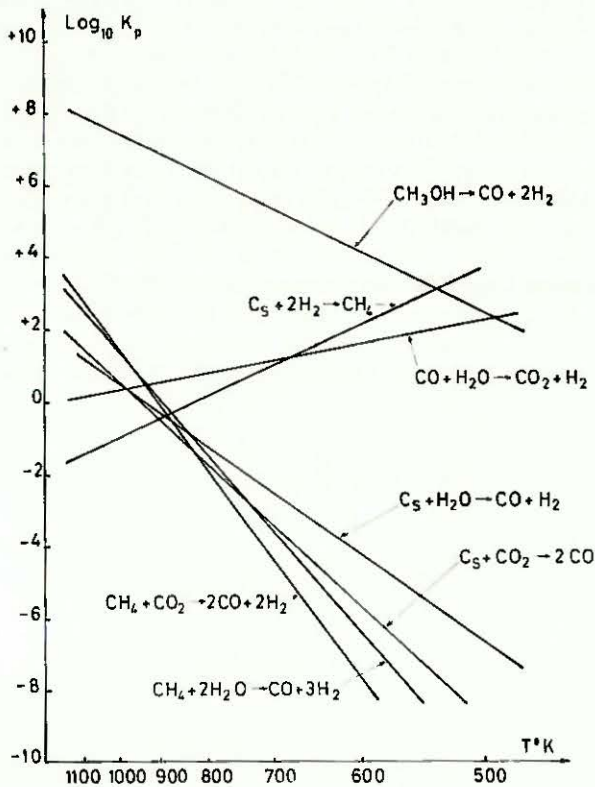


FIG. 5. — Variation de la constante d'équilibre avec la température de différentes réactions dans le système C — H — O d'après [24].

La figure 5 représente le logarithme de la constante d'équilibre en fonction de la température ; à 900° K un grand nombre de ces réactions ont la même constante, il n'y a donc aucune raison pour ne considérer qu'une seule réaction chimique (remarque : ce système peut se simplifier car toutes les réactions considérées ne sont pas indépendantes). Seules des méthodes de calcul automatique permettent de déterminer la composition

à l'équilibre d'un tel système, qui peut comprendre un nombre important d'espèces gazeuses et solides.

Depuis quelques années, de nombreuses publications paraissent sur ce sujet ; elles présentent des méthodes qui permettent de résoudre, par le calcul automatique, le problème de la détermination de la composition à l'équilibre thermodynamique d'un système chimique complexe.

Un ouvrage récent auquel nous emprunterons certains éléments fait le tour de la question [25].

Un grand nombre de ces méthodes initialement développées pour des mélanges de gaz parfait ne diffèrent seulement que par leur mode de traitement numérique. En réalité elles peuvent se classer en deux grands groupes.

— Le premier envisage la recherche d'un minimum d'une fonction (en l'occurrence la fonction énergie libre de Gibbs). Ce sont les méthodes d'optimisation.

— Le second se ramène à la résolution numérique d'un système d'équations non linéaires ; les méthodes qui utilisent les constantes d'équilibre c'est-à-dire la loi d'action de masse font partie de ce groupe et découlent directement de la minimisation de l'énergie libre.

Minimisation de l'énergie libre. — Dans un système constitué de *i* espèces dans lequel on a *n_i* molécules de l'espèce *i*, l'énergie libre du système à l'équilibre est minimale. Le problème est donc de trouver une série de valeurs de *n_i* qui minimise

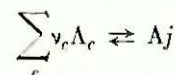
$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad \text{avec} \quad n_i \geq 0$$

car des nombres négatifs de moles sont physiquement inadmissibles, et telle que la loi de conservation de masse

$$\sum_i a_{ie} n_i = B_e \quad \text{soit vérifiée.}$$

Dans cette expression *a_{ie}* représente le nombre d'atomes de l'élément *e* dans l'espèce *i* et *B_e* le nombre total d'atomes *e*.

Application de la loi d'action de masse. — Cette méthode implique la séparation des espèces *i* en constituants principaux *c* et en constituants dérivés *j*. Si *M* constituants et *N* espèces atomiques sont présents dans le système, les bilans massiques des différents éléments se traduisent par un système de *N* équations. Le problème étant de déterminer le nombre *n_i* ≥ 0 de moles des *M* constituants, *M* - *N* équations seront nécessaires ; on les obtiendra en écrivant la loi d'action de masse pour *M* - *N* réactions d'équilibres indépendantes,



qui isolent dans chacune d'elles un constituant dérivé et un seul. D'où pour une telle réaction la relation $\Delta G_T^0 = RT \ln K_p$ se traduit par

$$P_j \prod_c (P_c)^{-\nu_c} = \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\mu_j^0 - \sum_c \mu_c^0 \nu_c \right) \right]$$

Ces grandes méthodes de computation peuvent s'appliquer à un système homogène ou à un système hétéro-

gène comprenant une phase gazeuse et des phases condensées. Ce dernier cas correspond à la plupart des problèmes pratiques rencontrés, et principalement aux réactions de dépôt dans lesquels l'objectif principal est la condensation de certaines espèces chimiques déterminées.

Cependant, l'introduction des phases condensées entraîne des modifications qu'il serait trop long de développer ici. Nous signalerons simplement que l'opération est plus facile avec les méthodes de minimisation qu'avec celles qui utilisent la loi d'action de masse. Ceci tient au fait que dans les méthodes de minimisation l'ossature mathématique de base est indépendante de la forme du potentiel chimique utilisé [25]. Le centre d'information de thermodynamique chimique minérale de Grenoble a néanmoins mis au point une méthode de traitement basée sur la loi d'action de masse pouvant s'appliquer à un système hétérogène constitué par une phase gazeuse idéale et une phase condensée pure [26]. Dans cette méthode le système chimique est mis sous forme d'un système d'équations linéaires exprimées en représentation vectorielle suivi d'une résolution par intégration numérique d'un système d'équations différentielles.

$$x = \| A \| y + U$$

x , nombre de moles d'un constituant principal;

$$\ln y = \| B \| \ln x + V$$

y , nombre de moles d'un constituant dérivé.

Dans une telle méthode, le constituant de la phase condensée doit être obligatoirement pris comme constituant principal, et le nombre de moles à l'équilibre de ce constituant est déduit d'un bilan massique après avoir déterminé totalement la composition de la phase gazeuse.

Dans les différentes publications de thermodynamique traitant de la séparation d'une phase solide à partir d'une phase gazeuse, la phase condensée est généralement liée à une grandeur intensive de la phase gazeuse dont la variation, diminution ou augmentation traduit soit le dépôt soit la dissolution de la phase condensée [27], [28].

Cette façon de considérer la phase condensée n'étant guère destinée à obtenir une représentation complète et quantitative de son évolution, il nous a paru intéressant de faire porter tous nos efforts sur la phase solide puisque son obtention est le principal but d'une opération de dépôt.

Ainsi l'étude thermodynamique par le calcul automatique des systèmes C — H — et C — H — N, en présence de carbone solide, nous a conduit à tracer des courbes de rendement nul en « graphite » dans les diagrammes P, T — p. 100, T, déterminant ainsi un domaine à l'intérieur duquel le dépôt a lieu.

De tels diagrammes permettent également de prédire les conditions théoriquement favorables à l'obtention d'une forme cristalline de haut degré de perfection, conséquence d'une faible sursaturation. En effet, tout point des courbes de rendement nul traduit le fait que l'on est à la limite d'un équilibre homogène hétérogène, c'est-à-dire que le rapport C/H dans le gaz de pyrolyse est, dans ces conditions, égal au rapport C/H dans le gaz d'équilibre à la limite substrat/phase gazeuse; on peut dire que le gaz de pyrolyse est saturé. Pour tout point du domaine intérieur il est « sursaturé » et il y a dépôt, pour tout point du domaine extérieur il est « sous-saturé » et il y a dissolution de carbone solide par réaction chimique [29].

On voit donc tout l'intérêt que présente l'établissement de tels domaines pour des systèmes plus complexes. Par exemple, les conditions d'obtention de carbure pur

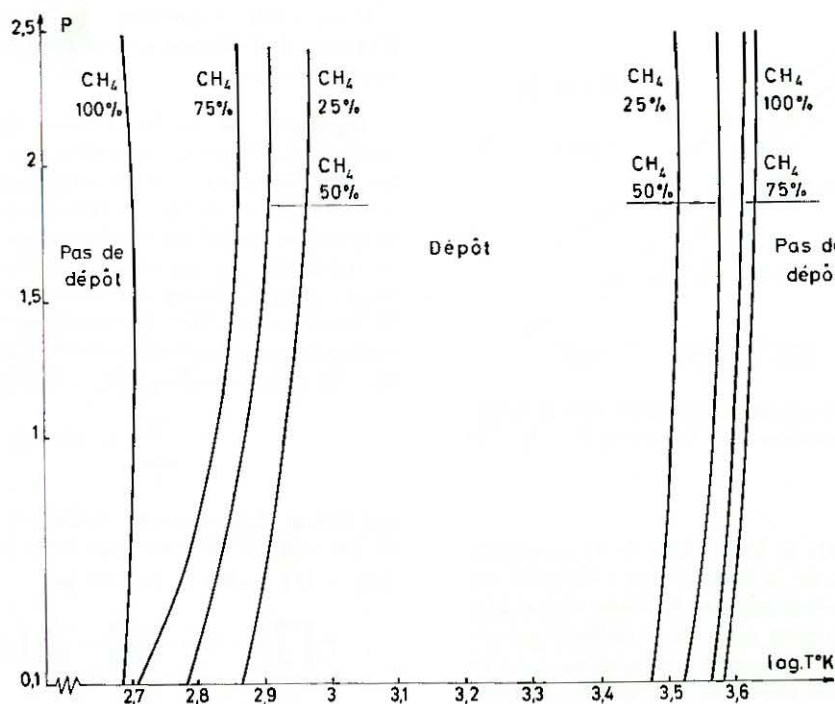


FIG. 6. — Domaine de dépôt de graphite dans le système C — H d'après [29].

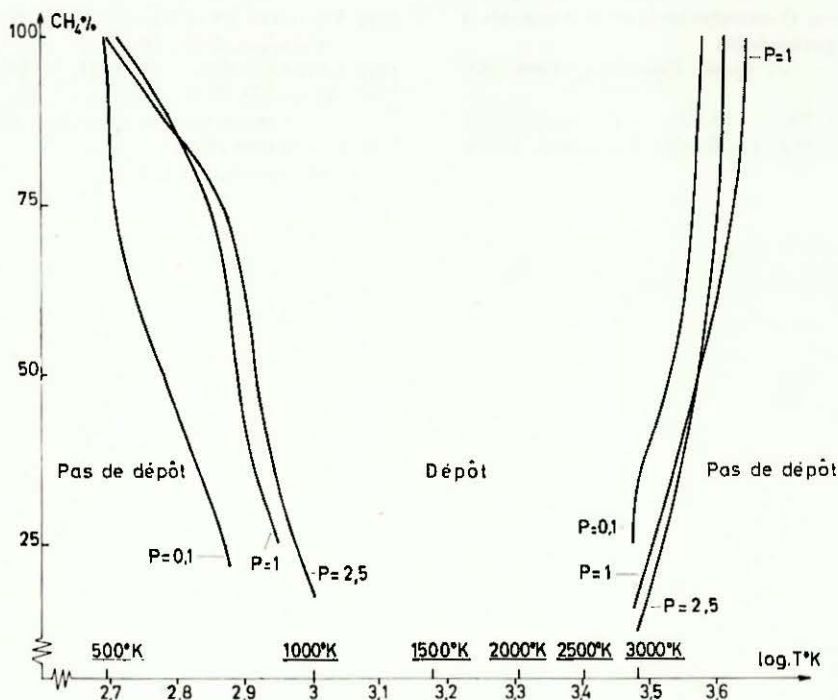


FIG. 7.

pourraient être déterminées. Ce problème est à l'étude et nous espérons pouvoir déterminer thermodynamiquement des domaines d'existence de différentes phases, analogues à ceux dont on a parlé dans le début de cet exposé et qui ont été déterminés empiriquement.

CONCLUSION

L'importance de l'approche thermodynamique des réactions de dépôt est indéniable. Cette approche est d'autant plus valable que le système est plus complexe et que les phases condensées sont plus nombreuses. Mais sur le plan théorique il existe un grand nombre d'autres facteurs d'une importance au moins égale et qu'il serait nécessaire d'examiner en détail pour réaliser une étude complète. Ainsi les considérations cinétiques, les aspects rhéologiques auront une grande importance dans les phénomènes de couche-limite. Dans bien des cas ils serviront à expliquer les différences constatées entre les résultats thermodynamiques et les résultats expérimentaux.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

[1] DUCARROIR (M.). — *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1968, 5, 89.
 [2] CAMPBELL (T. E.). — *Proceedings of the symposium on high temperature. A tool for the future*, Berkeley, 25, 26, 27 June 1956.

[3] CAMPBELL (T. E.), POWELL (C. F.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, 96, 318.
 [4] *Chemical Vapor deposition*. AD 281887 DMIC Report 170, 1962, June 4.
 [5] POWELL (C. F.), OXLEY (G. H.), BLOCHER (J. M.). — *Vapor Deposition*. John Wiley and Sons, Inc., 1966.
 [6] Voir réf. [4].
 [7] BURSON (J. H.), FLEMING (J. D.). — *Proc. of the Conf. on C. V. D. of refractory metals alloys and compounds*. Gatlinburg, Tennessee, 12-14 septembre 1967, p. 57.
 [8] LYDTIN (H.). — *Chemical vapor deposition second International conference*. Edited by J. M. Blocher and J. C. Withers. The Electrochemical Society, 1970, p. 74.
 [9] NICKL (J. J.), REICHEL (M.). — *J. Less-Common Metals*, 1971, 24, 63.
 [10] PESHEV (P.). — *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1967, 1, 289.
 [11] LOREL (R.). — *Entropie*, 1970, 36, 72.
 [12] STIRL (E.). — *Semicond. Silicon*. Int. Symp. pap. 1st, 1969, 56.
 [13] STEINMAIER (W.). — *Philips Res. Rep.*, 1963, 18, 75.
 [14] STIRL (E.), REUSCHEL (K.). — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1964, 332, 113.
 [15] STIRL (E.). — *Festkörperprobleme*. 6, 1-31 Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1967.
 [16] ELLINGHAM (J. H. T.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1944, 63, 125.
 [17] OLETTE (M.), ANCEY-MORET (M. F.). — *Revue Métallurgie*, 1963, 569.
 [18] RICHARDSON (F. D.), JEFFES (J. H. E.). — *J. Iron Steel Inst.*, 1953, 160, 33-261.
 [19] RUNT (L. P.), STIRL (E.). — *C. V. D. second Int. Conf.* The Electrochemical society, 1970, 24.
 [20] ALCOCK (C. B.), JEFFES (J. H. E.). — *Trans. Int. Mining Met.*, 1967, 76 C, 246.
 [21] VANLIEMPT (J. A. M.). — *Metallwirtschaft*, 1932, 11, 357 (cf. Iodide metals and metals iodides).
 [22] ARMAS (B.). — Communication personnelle.

- [23] Centre d'information thermodynamique de Grenoble :
Communication personnelle.
- [24] STONES (E. E.). — *J. chem. Education*, 1966, 43,
241.
- [25] VAN ZEGGEREN (F.), STOREY (S. H.). — *The computation
of chemical equilibria*. Cambridge University Press,
1970.
- [26] VALIGNAT (N.), DURAND (F.), BONNIER (E.). — *Génie
chimique*, 1966, 96, 345.
- [27] LEVER (R. F.). — *I. B. M. J.*, 1964, 460.
- [28] HURLE (D. T. J.), MULLIN (J. B.). — *Proc. of Int. Conf.
on Crystal Growth*. Pergamon Press publ., 1967, 241.
- [29] DUCARROIR (M.), VALIGNAT (N.). — *Rev. int. Htes Temp.
et Réfract.*, 1971, 8, 49.
-

E. R. A. « HAUTES TEMPÉRATURES ET DÉSORDRES STRUCTURAUX »

E. N. S. C. P., 11, Rue Pierre-et-Marie-Curie — F 75 - Paris 5^e

et

C. E. C. M., 15, Rue Georges-Urbain — F 94 - Vitry-sur-Seine

UTILISATION D'UNE MÉTHODE FRONT CHAUD POUR L'ÉLABORATION DE DÉPÔTS D'OXYDES A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR

Par

F. COLIN et R. COLLONGUES

De nombreux matériaux peuvent être déposés par réaction chimique en phase vapeur sur un substrat chauffé [1]. Le chauffage peut être réalisé par concentration d'un rayonnement à la surface du substrat selon la méthode du « front chaud ». Cette méthode qui permet d'obtenir une élévation de température du substrat très localisée a été développée en France principalement par M. Trombe et ses collaborateurs, en particulier M. Ducarroir [2] [3].

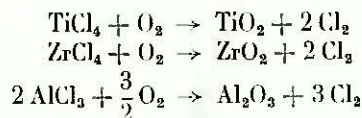
Cette méthode *front chaud* présente de nombreux avantages, le principal étant la possibilité de maintenir constante la température de la surface où se produit la réaction, ceci quelles que soient la conductivité thermique du substrat et du dépôt formé ainsi que l'épaisseur de ce dernier. Un déplacement du substrat ou du système générateur de rayonnement permet en effet de maintenir la surface où se produit la réaction dans la partie focalisée du rayonnement : l'épaisseur du dépôt peut alors devenir très importante.

Un autre avantage est la possibilité d'opérer dans l'atmosphère choisie : dans ce travail dont le but est l'élaboration de dépôts d'oxydes réfractaires, l'atmosphère est oxydante.

La nature de la source de chaleur et l'absence de creuset permettant d'éviter toute contamination du dépôt pendant sa formation ainsi que le fait de pouvoir observer le phénomène en cours à travers les parois du réacteur constituent également des avantages non négligeables.

Nous avons utilisé les possibilités de la méthode front chaud et préparé des dépôts d'oxyde de titane

TiO₂, d'oxyde de zirconium ZrO₂ et d'oxyde d'aluminium Al₂O₃ en utilisant les réactions en phase gazeuse



L'appareillage utilisé (fig. 1) est essentiellement constitué de deux miroirs ellipsoïdes E₁ et E₂ dont les axes optiques sont perpendiculaires et les foyers loin-

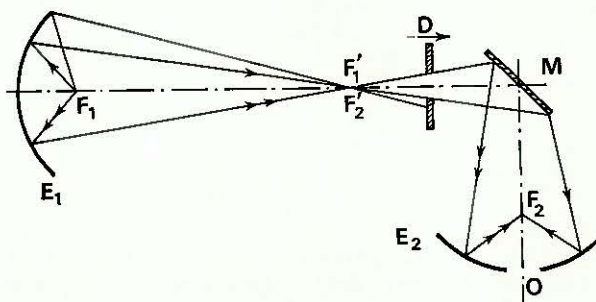


FIG. 1.

tains F'₁ et F'₂ confondus. Une lampe à arc court de xénon est placée au foyer proche F₁ de E₁ : le rayonnement émis par cette lampe est focalisé en F₂ après réflexion sur le miroir plan M, refroidi par circulation d'eau. Le foyer F₂ où se trouve le substrat réalise la surface front chaud : sa température est réglée, d'une part par interposition de diaphragmes dans le rayon-

nement incident, d'autre part par action sur l'alimentation de la lampe à arc.

Une étude préalable a montré que la disposition relative des miroirs ellipsoïdes E_1 et E_2 est préférable à toute autre en particulier celle où les foyers F_1 et F_2 sont situés sur une même droite horizontale et celle où le rayonnement incident est renvoyé vers le haut par le miroir plan M ; les produits gazeux de la réaction sont entraînés vers le haut du réacteur et les dépôts parasites opacifiants qu'ils forment sur les parois sont moins importants.

Dans le dispositif utilisé, le système optique reste fixe : le maintien dans le plan focal de la surface réactionnelle au cours de l'opération est obtenu par déplacement du substrat. Deux modes de déplacement de ce dernier sont possibles.

a) Un déplacement horizontal ou hélicoïdal permettant d'obtenir des dépôts de faible épaisseur sur des surfaces planes ou cylindriques de grandes dimensions (fig. 2 A et 3). La réaction se produit à l'intérieur d'un tube

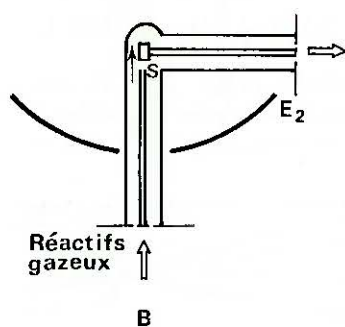
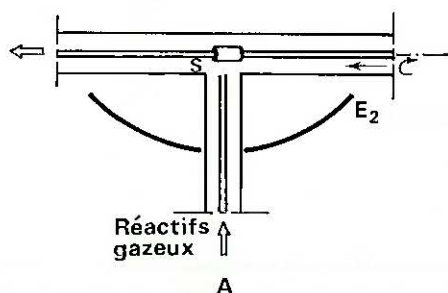


FIG. 2.

laboratoire en verre pyrex : la partie inférieure de ce dernier est introduite dans un orifice situé à la partie centrale de l'ellipsoïde E_2 . Des tubulures intérieures permettent l'arrivée des réactifs gazeux à proximité immédiate du front chaud.

b) Un autre mode de déplacement est possible. Il s'agit d'un déplacement vertical permettant la réalisation de dépôts épais par maintien de la surface dans le plan focal (fig. 2 B).

La première étape de notre travail a consisté en la préparation de dépôts d'oxyde de titane TiO_2 [4]. Ces

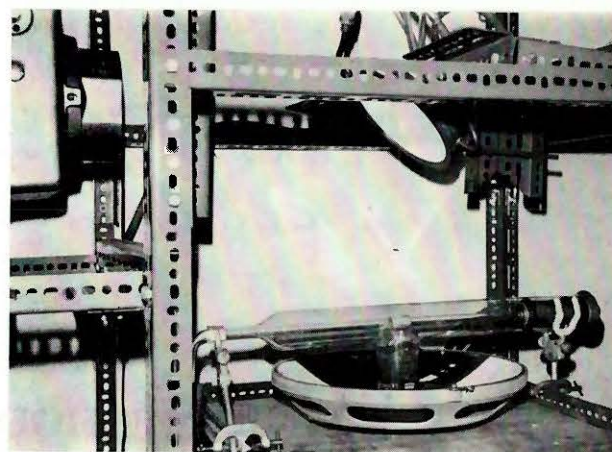


FIG. 3.

dépôts ont été réalisés à différentes températures comprises entre $850^\circ C$ et $1400^\circ C$. Leur aspect et leur nature dépendent essentiellement de la température du front chaud. On peut noter deux aspects extrêmes.

a) Si la température est comprise entre $850^\circ C$ et $900^\circ C$, le dépôt est constitué d'un agglomérat de petits cristaux présentant des faces planes de quelques millimètres carrés (fig. 4). Ce dépôt compact et peu fragile peut atteindre 2 à 3 cm de longueur et 1 cm d'épaisseur après un chauffage de 4 à 5 heures. L'analyse aux rayons X montre que ce dépôt est constitué de la forme rutille de TiO_2 .

FIG. 4. — Agglomérat de rutille obtenu à $900^\circ C$ ($G \times 3$).

b) Les dépôts effectués à une température d'environ $1300^\circ C$ sont formés d'épis d'aiguilles très fines et très fragiles (fig. 5). L'étude par diagramme de cristal tournant de l'une d'elle (2 mm de longueur) a montré qu'elle était constituée d'un monocristal de rutille dont la direction de croissance est parallèle à l'axe c . L'épaisseur du dépôt peut atteindre 4 cm après 5 heures de chauffage.

Les dépôts d'oxyde de zirconium ZrO_2 et d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ont été élaborés à des températures comprises entre 1000 et $1200^\circ C$. L'épaisseur du dépôt obtenu est moins importante que dans le cas de TiO_2 (2 à 3 mm après 2 heures de chauffage). Ces dépôts se



FIG. 5. — Aiguilles de rutile obtenues à 1300° C sur un substrat d'alumine ($G \times 3$).

présentent sous forme d'amas polyédriques compacts. L'analyse aux rayons X a montré qu'il s'agissait de la forme monoclinique de la zircon et de la forme α de l'alumine.

On peut dégager quelques remarques générales sur la formation de ces dépôts cristallins.

Tout d'abord, on constate qu'il est nécessaire que les réactifs gazeux, halogénure d'une part, oxygène de l'autre, arrivent à proximité immédiate du substrat — en général, alumine ou zircon stabilisée — ; la réaction de formation de l'oxyde se produit alors à la surface du substrat et il y a croissance. Dans les conditions de notre travail, cette distance optimale est de l'ordre du demi-centimètre. Si cette distance n'est pas respectée il y a réaction mais non croissance : l'oxyde formé se retrouve sous forme pulvérulente en divers points

du réacteur : le même phénomène se produit lorsque l'on réalise un chauffage sans substrat.

En second lieu, si le substrat est une plaquette percée de trous, il y a croissance accélérée à partir du bord de ces trous : ils constituent en effet des points de passage obligé pour les réactifs gazeux dont le mélange est alors le plus intime possible.

Bien que présentant des inconvénients :

— formation de dépôts opacifiants sur les parois du réacteur,

— connaissance peu précise de la température du front chaud en cours d'opération,

cette méthode se révèle un procédé intéressant, principalement à cause de la possibilité d'une croissance dans des directions déterminées ; elle n'a pu cependant conduire à l'obtention des monocristaux d'oxydes de grandes dimensions, ce qui était le but initial de notre travail.

Il semble cependant qu'elle puisse présenter un intérêt certain dans les domaines suivants :

- Revêtement de supports de grandes dimensions.
- Élaboration de dépôts d'oxydes mixtes.

*
* *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CARROLL, POWELL (F.), OXLEY (J. H.), BLOCHER JR. (J. M.). — Vapor Deposition John Wiley and Sons, Inc., 1966.
- [2] TROMBE (F.), FOËX (M.). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, 4070.
- [3] DUCARROIR (M.). — *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1968, 5.
- [4] COLIN (F.), THERY (J.), COLLONGUES (R.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1971, 273, 1031-1033.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 6610 - Odeillo - Font-Romeu

ÉTUDE SUR LES DÉPÔTS DE BORURES :

APPLICATION AUX DÉPÔTS DE BORURES, DE MOLYBDÈNE ET DE TUNGSTÈNE SUR " FRONT CHAUD " SOLAIRE

Par

B. ARMAS (*)

INTRODUCTION

Les borures ont été découverts au siècle dernier, ainsi qu'en témoignent notamment les travaux de H. Sainte-Claire-Deville et H. Moissan. Cependant, depuis 20 à 25 ans ils font à nouveau l'objet de nombreuses études, tant dans le domaine de la recherche fondamentale, que dans celui des applications industrielles [1] [9].

Leur élaboration par dépôt en phase gazeuse, procédé dû à Moers [10] et qui est assez proche du Van Arkel, occupe une place importante parmi les divers procédés de synthèse. Il consistait initialement à réduire par hydrogène un mélange d'halogénures (c'est-à-dire un halogénure métallique et un halogénure de bore), au contact d'un filament chauffé par effet Joule.

Cependant, cette méthode utilisant la réduction d'halogénures par l'hydrogène ne convient pas dans tous les cas, ainsi que le fait remarquer C. F. Powell [11] [12] au sujet des borures de Mo, W, Nb et Ta. D'après cet auteur, dans la réduction par l'hydrogène d'un halogénure métallique des métaux précédents, le métal se dépose le premier à température assez basse, alors que

le dépôt de bore par réduction d'un halogénure nécessite en général une température beaucoup plus élevée. De telle sorte que la réaction entre le bore et le métal ne se fait pas ou se fait mal et on obtient des mélanges hétérogènes et souvent pulvérulents.

Ainsi Powell recommande, dans le cas de ces métaux, d'utiliser la boruration de surface. Mais notons que ceci, présente l'inconvénient de donner des dépôts, de composition hétérogène [13] [14], et en outre, le borure obtenu ne peut être que celui du métal support.

Ce sont là, quelques-unes des raisons, qui nous ont conduit à examiner les conditions de formation de borures, par décomposition thermique de mélanges d'halogénures de bore et de métal, et en l'absence d'hydrogène.

— Un travail absolument empirique risquant d'être extrêmement long et hasardeux, une étude thermodynamique préalable s'imposait, pour définir les réactions les plus favorables, à l'obtention de dépôts de borures.

Nous ne développerons pas ici l'étude thermodynamique (1). Cependant nous exposerons les résultats obtenus.

(*) La réalisation et l'étude des diagrammes de diffraction de rayons X ont été effectuées en collaboration avec Ch. COMBES-CRUE, technicien C. N. R. S. au *Laboratoire de l'Énergie Solaire*, que nous tenons à remercier.

(1) L'étude thermodynamique fera prochainement l'objet d'une publication séparée.

résultats théoriques qui prévoient le dépôt d'éléments, et de borures, par décomposition thermique de mélanges d'halogénures. On s'est placé dans le cas de rendements supérieurs à 90 p. 100. La zone hachurée représente le domaine où le dépôt semble possible. La pression considérée est de 1.10^{-3} Atmosphère. Ainsi, nous constatons qu'à condition de travailler sous pression réduite, il semble très possible de déposer les borures de Mo, W, Nb et Ta.

II. — DÉPÔTS EN PHASE GAZEUSE DE BORURES DE MOLYBDÈNE ET DE TUNGSTÈNE SUR « FRONT CHAUD » SOLAIRE

La concentration du rayonnement solaire par un miroir parabolique, permet de chauffer, à des températures dépassant souvent 3 000° C, diverses substances et de réaliser différentes réactions chimiques. La surface focale est appelée « front chaud » comme cela a été déjà fait [16] [17].

Ainsi, un tel système de chauffage peut être utilisé, pour effectuer des réactions chimiques de dépôts en phase vapeur de borures.

Dans l'étude expérimentale, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux borures de Molybdène et de Tungstène.

Les considérations thermodynamiques précédentes nous ont montré, qu'il était possible d'effectuer la synthèse de certains de ces composés, moyennant un choix convenable, des halogénures à mettre en présence. Mais il faudra aussi mettre au point un appareillage permettant de travailler sous pression réduite.

1° Appareillage et mode opératoire

Nous décrirons d'abord le système de chauffage solaire (fig. 1) qui comprend un héliostat qui reçoit le rayonnement incident et le réfléchit parallèlement à l'axe d'un miroir parabolique de 2 m de diamètre et 0,85 m de distance focale. Ce dernier concentre la lumière

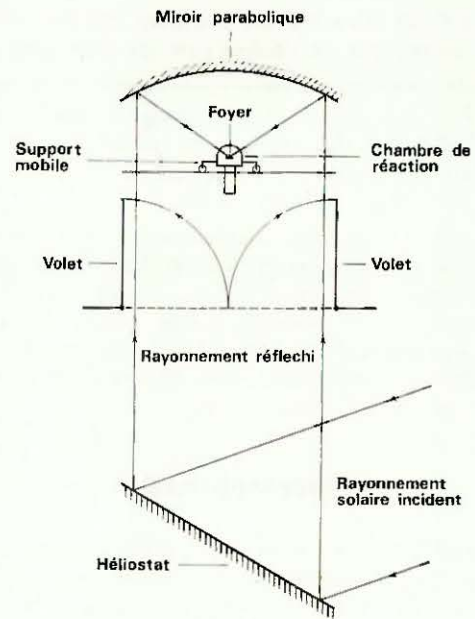


FIG. 1.

en son foyer sur une surface d'environ 1 cm², que nous appelons « front chaud ». L'énergie est au maximum de 2 kW. Un support mobile permet d'amener l'appareil, comprenant la chambre de réaction, exactement au foyer du miroir parabolique. Le flux lumineux est diaphragmé, grâce à deux volets mobiles servant d'écrans. A l'aide de ce dispositif on peut régler la température du substrat à la valeur désirée.

L'appareil de dépôt en phase vapeur, proprement dit, est schématisé figure 2. La partie principale est la chambre de réaction, comprenant une coupole en verre « pyrex », laissant passer le rayonnement solaire, et à l'intérieur de laquelle on peut effectuer le vide.

Le substrat, constitué par un disque de niobium de 0,3 à 1 mm d'épaisseur, est posé, soit sur un tube en alumine, soit sur une chemise métallique, refroidie par circulation d'eau. Cette chemise, ainsi que le tube, sont percés au centre, suivant leur axe, et un système de hublot et de prisme à réflexion totale permet, d'observer la face arrière de l'échantillon, et de mesurer sa tempé-

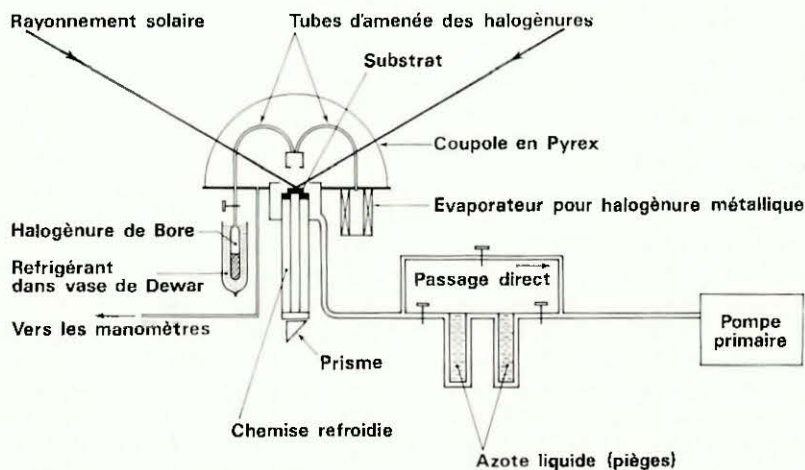


FIG. 2. — Schéma de principe.

rature à l'aide d'un Micro-Pyromètre Optique. L'halogénure métallique et l'halogénure de bore arrivent :

— Soit par, deux tubes concentriques à 6 cm en avant du front chaud, et se mélangent dans le trajet entre l'extrémité des tubes et le substrat.

— Soit par, deux tubes dans un mélangeur de gaz, avant d'atteindre le front chaud.

Une cavité annulaire, disposée autour du foyer, est reliée à un système de pièges à azote liquide (qui condensent les vapeurs provenant de la réaction), ainsi qu'à une pompe primaire à palettes, permettant d'effectuer le vide. La pression d'équilibre est mesurée à l'aide d'une jauge Pirani (fonctionnant entre 20 torr et 10^{-3} torr) et d'un manomètre à lame d'acier.

2° Étude expérimentale

Généralités. — On connaît depuis longtemps dans le système Molybdène-Bore les composés Mo_2B , Mo_3B_2 , $\alpha-MoB$, $\beta-MoB$, MoB_2 et Mo_2B_5 [18], MoB_4 a été décrit plus récemment [19] ainsi que MoB_{12} [20]. Quant au système Tungstène-Bore il est assez semblable à Mo-B et on connaît aussi W_2B , $\alpha-WB$, $\beta-WB$, WB_2 , W_2B_3 , WB_4 et WB_{12} [21] [19] [22].

Si nous examinons les diagrammes de phase (fig. 3a et 3b) Tungstène-Bore [23] et Molybdène-Bore [24], nous constatons que ce sont les composés $\alpha-MB$ et M_2B_5 qui pourront être obtenus le plus facilement sans la présence d'autres phases.

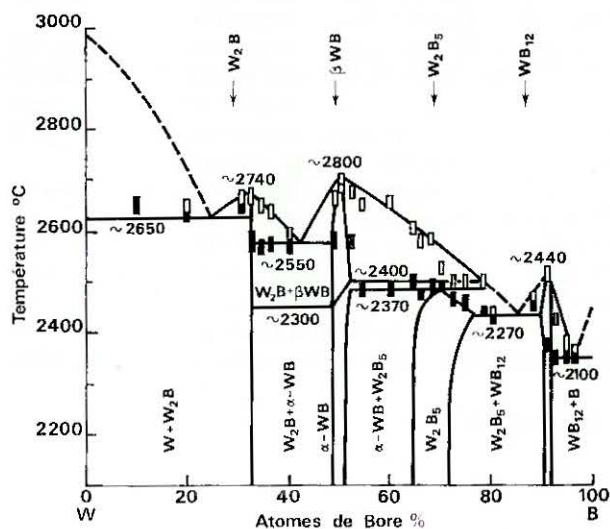


FIG. 3a. — Diagramme Tungstène-Bore.

D'autre part, dans le tableau II où nous avons indiqué, pour les divers borures de Mo et de W, les masses moléculaires, la composition théorique en p. 100 de bore, en atomes et en poids, il est intéressant d'observer les domaines de température où existent d'une façon homogène les diverses phases. On note un écart important à la stœchiométrie pour certains composés, tels que $\alpha-MB$ et M_2B_5 . Les valeurs du tableau II ont été tirées d'un ouvrage de G. V. Samsonov [25].

En général nous n'aurons pas des transformations

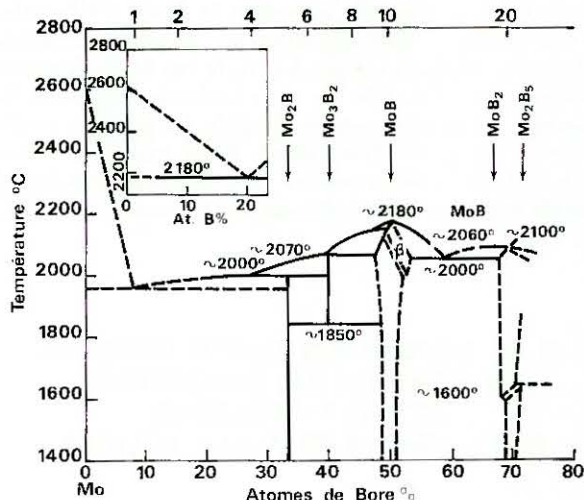


FIG. 3b. — Diagramme Molybdène-Bore.

crystallines, ou des décompositions des borures dans l'intervalle de température dans lequel nous nous proposons de travailler (1 000 à 1 700°). Exception faite de Mo_2B_5 qui se décompose à 1 600° C. Dans ce cas, nous travaillerons entre 1 000 et 1 500° C et la pression variera depuis $2 \cdot 10^{-1}$ jusqu'à 4 torr.

Différents mélanges d'halogénures ont été utilisés. Considérons (tableau III) les rapports théoriques suivants :

— rapport ρ_1 de poids de tribromure de bore au poids d'halogénure métallique nécessaire à la formation des composés de la forme M_2B , MB et M_2B_5 (M désigne le métal).

— rapport ρ_2 déterminé en tenant compte de la formation de BCl_3 , dont nous avons déjà parlé.

Au tableau III est donné également, à titre indicatif, le rapport du poids de bore au poids de métal nécessaire pour la formation de ces borures.

Nous étudierons successivement l'influence des divers paramètres.

a) Influence de la composition de la phase gazeuse. — En maintenant constants tous les autres paramètres, nous modifions la composition de la phase gazeuse, et nous examinons les dépôts réalisés pour chaque valeur de la composition.

La figure 4 représente un diagramme de diffraction de rayons X concernant divers borures de Tungstène obtenus à 1 600° C, sous une pression de $2 \cdot 10^{-1}$ torr, et un débit gazeux de 500 cm^3/h . On constate que lorsque la quantité de bore croît dans la phase vapeur on passe du mélange $W_2B + WB$ à WB , puis du mélange $WB + W_2B_5$ à W_2B_5 pur. C'est également ce qui a été constaté dans le cas des borures de Molybdène. Il faut noter que les rayons X ne nous donnent pas une grande précision. D'autre part, étant donné que les échantillons sont examinés directement en diffraction, sans broyage préalable du dépôt, on observe des inversions dans les intensités des raies. Cependant, une mesure préalable des quantités d'halogénures évaporés permet, en comparant les résultats, aux diagrammes de diffraction de rayons X, de déterminer la bonne compo-

TABLEAU II

Borures de Mo et W	Composition théorique			Domaine d'homogénéité		Domaine de stabilité (° C)
	Masse moléculaire	En % de bore		En % de bore		
		atomique	en poids	atomique	en poids	
Mo ₂ B	202,72	33,33	5,34	nul	nul	< 2 000
Mo ₂ B ₂	309,49	40,00	6,99	nul	nul	1 850-2 070
αMoB	106,77	50,00	10,13	48-51	9,7-10,0	< 2 000
βMoB				51-52	10,0-10,7	2 000-2 180
MoB ₂	117,59	66,67	18,40			1 600-2 100
Mo ₂ B ₅	256,00	71,43	21,99	70-71,4	19,5-20,8	< 1 600
MoB ₄	139,23	80,00	31,08			< 1 600
MoB ₁₂	225,17	92,30				
W ₂ B	378,54	33,33	2,86	très étroit	très étroit	< 2 770
αWB	194,62	50,00	5,56	48-51	5,2-5,8	< 2 400
βWB						2 400-2 800
WB ₂	205,47	66,67	10,50			
W ₂ B ₅	421,82	71,43	12,83	68-71,4	11,4-12,8	< 2 300
WB ₄	227,42	80,00	19,06			< 1 600
WB ₁₂	313,58	92,30				

TABLEAU III

Rapports théoriques	Borures formés					
	MoB ₂	MoB	Mo ₂ B ₅	W ₂ B	WB	W ₂ B ₅
Poids de Bore Poids de Métal	0,0564	0,113	0,282	0,0294	0,058	0,147
$P_1 = \frac{\text{Poids de BBr}_3}{\text{Poids de WCl}_6 \text{ ou MoCl}_5}$	0,467	0,934	2,29	0,321	0,643	1,58
$P_2 = \frac{\text{Poids de BBr}_3}{\text{Poids de WCl}_6 \text{ ou MoCl}_5 \text{ avec formation de BCl}_3}$	1,98	2,44	3,89	1,58	1,89	2,84

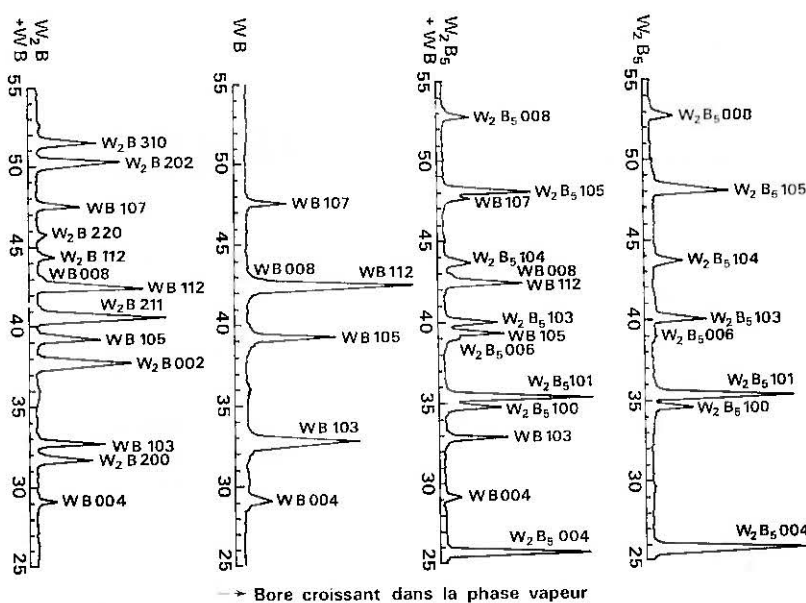


FIG. 4. — Diagrammes de diffraction de rayons X.

sition, du mélange gazeux à utiliser, de façon à obtenir un composé donné.

b) Influence de la température. — Il est intéressant d'étudier les dépôts réalisés en maintenant constants tous les paramètres et en faisant varier la température.

C'est ainsi qu'avec un rapport ρ_1 (voir tableau III), de l'halogénure de bore à l'halogénure de tungstène, voisin de 1,58 et sous une pression de $2 \cdot 10^{-1}$ torr, un débit gazeux de $500 \text{ cm}^3/\text{h}$. et une température de 1600°C nous espérons obtenir un dépôt de W_2B_5 . Et c'est précisément ce qui est observé par diffraction de rayons X avec quelques raies supplémentaires de très faible intensité de WB, qui disparaissent avec un rapport ρ_1 légèrement supérieur à 1,58 ou bien en élevant la température à 1650°C . Par contre, en abaissant la température du front chaud à 1250°C , les autres paramètres restant identiques, le spectre de diffraction de rayons X du nouveau dépôt correspond à $\text{W}_2\text{B} +$ (en général quelques raies de plus faible intensité de W métallique ou bien, $\alpha\text{-WB}$). Or, c'est précisément le rapport ρ_2 qui expliquerait ce résultat, rapport égal aussi à 1,58 lorsqu'on tient compte de la formation de BCl_3 . Par ailleurs, nous devons déposer WB à 1250°C et sous $2 \cdot 10^{-1}$ torr en prenant un rapport ρ_2 d'halogénures, voisin à 1,89 et c'est ce qui est vérifié expérimentalement.

En conclusion, à haute température, c'est le rapport ρ_1 qui semble convenir le mieux pour expliquer le type de réaction qui se produit. Tandis qu'à 1250°C c'est le rapport ρ_2 (formation de BCl_3) qui convient le mieux. Ceci est bien en accord avec l'étude thermodynamique. Un résultat analogue est observé dans la synthèse des borures de Molybdène.

c) Influence de la pression. — En diminuant la pression de travail, on abaisse la température de dissociation des halogénures. L'aspect des dépôts (poreux ou compacts) est également lié à la pression. A $2 \cdot 10^{-1}$ torr, les dépôts sont uniformes. En augmentant la pression de travail, tout en maintenant le taux de rendement à une valeur élevée, on constate qu'il y a une dissociation avant d'atteindre le front chaud. Ceci a pour conséquence la formation de dépôts poreux ou même dans certains cas la production de poudres.

d) Influence du débit gazeux des halogénures. — Les bonnes conditions de température, pression, composition de la phase gazeuse étant réalisées, ces conditions ne sont valables que pour un débit gazeux variant entre certaines limites. Nous avons constaté que lorsque le débit dépassait $600 \text{ cm}^3/\text{h}$., les dépôts devenaient rapidement granuleux en surface, et poreux en profondeur. Pour les faibles débits (inférieurs à $100 \text{ cm}^3/\text{h}$.) on constate une cristallisation plus grossière, ce qui a pour conséquence une augmentation des contraintes. Les dépôts les plus uniformes ont été réalisés pour des débits de 300 à $400 \text{ cm}^3/\text{h}$.

3° Les micrographies

Des coupes transversales d'échantillons polis ont été observées au microscope. La micrographie de la figure 5a,

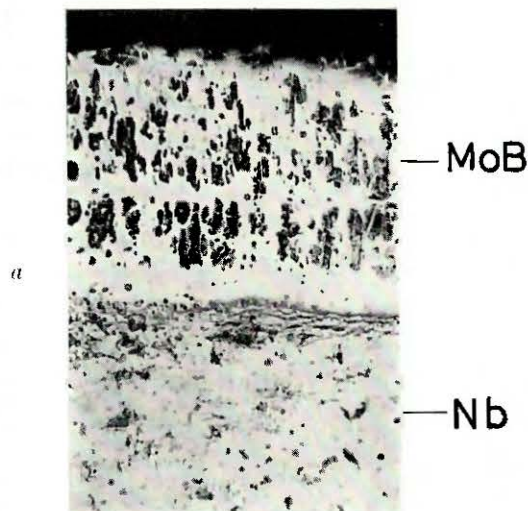


FIG. 5a. — Borure de Molybdène 1550°C (6×250).

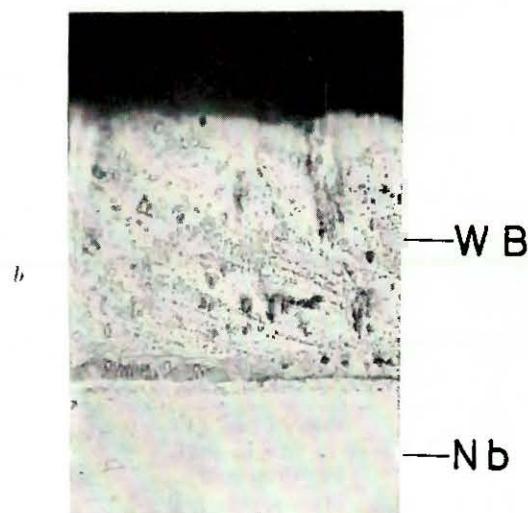


FIG. 5b. — Borure de Tungstène 1550°C (6×250).

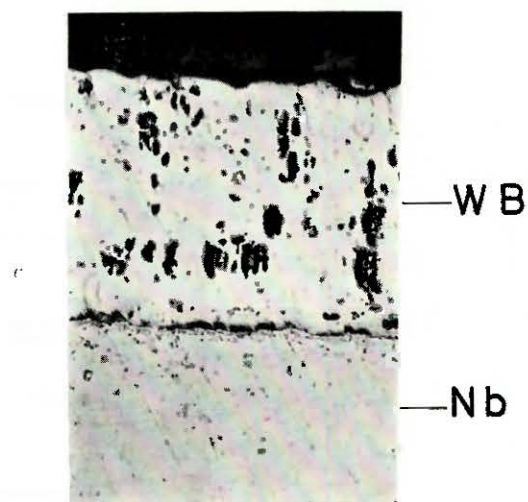


FIG. 5c. — Borure de Tungstène 1600°C (6×250).

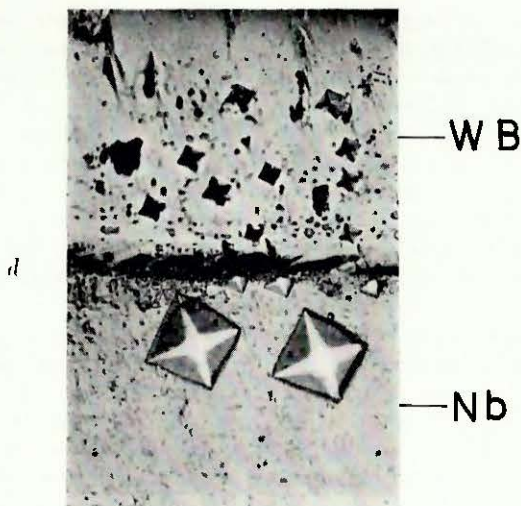


FIG. 5d. — Borure de Tungstène 1 600° C (6 × 250).

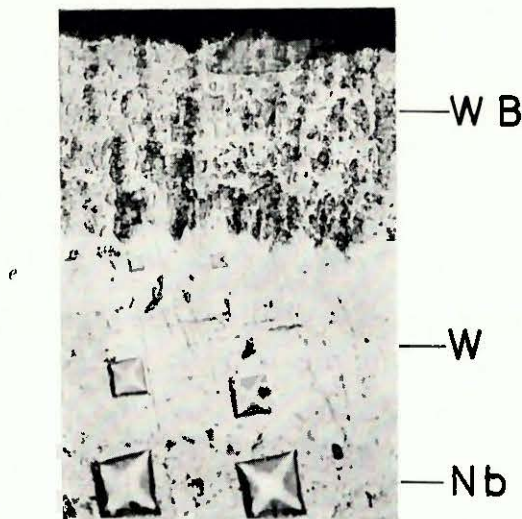


FIG. 5e. — Borure de Tungstène.
Substrat : W sur Nb. 1 550° C (6 × 250).

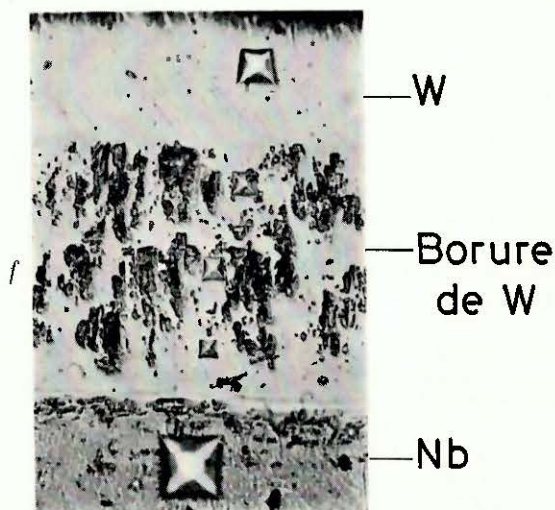


FIG. 5f. — Borure de Tungstène
entre Nb et W 1 550° C (6 × 250).

montre un dépôt de MoB sur du Nb chauffé à 1 550° C. Le borure est relativement spongieux bien qu'il adhère au substrat. La figure 5b est relative à WB obtenu dans les mêmes conditions que MoB ; il est plus compact que le borure de molybdène. En augmentant la température de 50° C (fig. 5c) nous notons peu de différence avec le borure précédent. Par contre, on constate parfois à la limite entre le substrat de Nb et le dépôt la formation d'une légère couche d'aspect différent. D'après les études à la microsonde électronique cette couche est constituée par un borure de Niobium. La figure 5d montre dans cette région des empreintes de microdureté qui sont très déformées, car il existe un « relief » qui se crée au polissage. Et qui est dû à la différence de dureté entre le borure et le métal support. La dureté du borure de Nb est assez voisine de celle du reste du dépôt. La microdureté Vickers du niobium qui était au départ d'environ 100 kg/mm² reste sensiblement la même ; bien que nous ayons noté dans certaines conditions expérimentales des microduretés légèrement supérieures allant jusqu'à 160 kg/mm². Notamment dans les cas de dégazage de l'enceinte insuffisant, avant d'effectuer le dépôt. D'une façon générale, les duretés des borures obtenus, varient beaucoup suivant leur nature et leur densité. On observe pour MoB des valeurs voisines de 2 200 kg/mm² et supérieures pour WB, pouvant atteindre 3 000 kg/mm².

De façon à montrer la souplesse de la méthode ont été déposés successivement, sur du Nb à 1 550° C, du W et puis du borure de tungstène (voir figure 5e). Il se produit une diffusion importante du bore dans le Tungstène. De même on peut déposer une couche de W sur un borure de ce même métal (voir figure 5f). Il serait peut-être ainsi possible de colmater des fissures et d'uniformiser la couche de borure avec un traitement thermique ultérieur.

C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier les dépôts de Tungstène et de Molybdène sur Niobium. La figure 6a montre un dépôt de Molybdène sur Niobium. Et la figure 6b celui de Tungstène sur Niobium également. La microdureté observée dans chaque cas (Molybdène

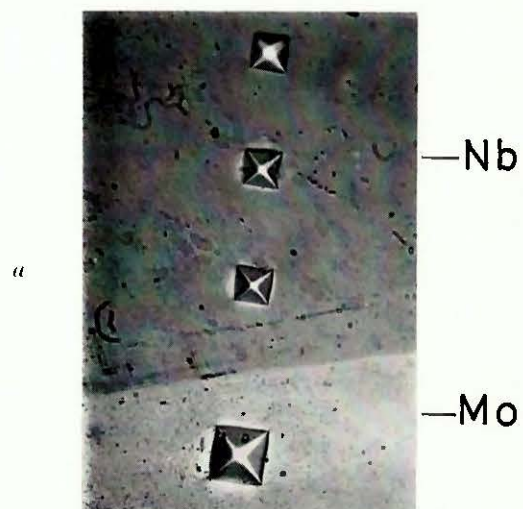


FIG. 6a. — Dépôt de Molybdène
sur Niobium 1 500° C (6 × 250).

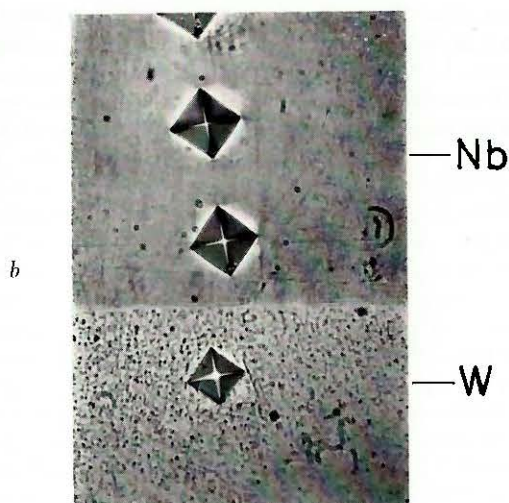


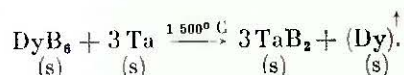
FIG. 6b. — Dépôt de Tungstène sur Niobium 1500° C (6 × 250).

180 à 220 kg/mm² et Tungstène 360 à 390 kg/mm²) est relativement plus faible que celle des dépôts de ces métaux obtenus en réduisant leurs halogénures par l'hydrogène. Par contre, il a été constaté un léger durcissement du Nb, dû probablement à une contamination par les gaz résiduels adsorbés à la surface du substrat. Tandis que dans le revêtement du Nb, par un borure, la microdureté du substrat n'évolue pas, probablement en raison du rôle de « getter » joué par le Bore. Ces observations nous ont conduit à prendre beaucoup de précautions dans la conception des appareillages et dans l'expérimentation.

REMARQUE. — Au cours d'un grand nombre d'essais, il a été constaté qu'il y avait à haute température une interaction importante, entre le borure déposé, et le métal de base, avec formation d'une couche intermédiaire de borure de Niobium.

Les réactions entre les borures et les métaux ont été étudiées depuis longtemps et parfois pour déterminer des grandeurs thermodynamiques. Leitnaker [26] détermine approximativement les chaleurs de formation de borures de Ta et de W en les faisant réagir avec le zirconium métallique.

D'autre part, nous avons étudié l'influence de Ta sur quelques hexaborures de terres rares au Four Solaire. C'est ainsi que DyB₆, obtenu par borothermie était mélangé à Ta et chauffé à 1500° C au moyen du rayonnement solaire, sous vide. Il se produisait la réaction suivante :



Il en résultait une métallisation rapide des coupoles en pyrex (voir figure 2) par le Dy libéré, ce qui arrêtait la réaction. Nous n'avons pas étudié un moyen de condenser au four solaire le métal de terres rares de façon à assurer une production. Par contre, il faut signaler que G. Male [27] élabore des métaux très purs de terres rares par déplacement du métal rare du carbure par le tantale.

Ainsi, l'utilisation de couches métalliques intermédiaires, telles que celle de la figure 5c, servent de « couches d'arrêt », ou de « barrière de diffusion » entre le borure et le Nb. On limite ainsi la diffusion du bore vers le substrat. Nous étudions actuellement ces problèmes en utilisant une microsonde électronique. Le travail en cours devrait permettre, moyennant une étude systématique de tous les paramètres, et aussi grâce à un meilleur contrôle des vitesses d'évaporation des halogénures (qui sont assez élevées actuellement), d'aboutir à des borures beaucoup plus compacts.

Par ailleurs, le front chaud est le siège de réactions de dissociation, donnant lieu à une atomisation partielle ou totale des gaz. Et nous connaissons mal les espèces chimiques, qui prennent naissance sur ce front chaud, leur répartition et leur évolution, dans le volume réactionnel. Nous envisageons, une méthode d'analyse, qui en précisant certains points devrait apporter une meilleure connaissance, des mécanismes réactionnels ou bien diffusionnels, et permettre, de mieux maîtriser les conditions de dépôt en phase gazeuse.

*
* *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BREWER (L.), SAWYER (D.), TEMPLETON (D.), DAUBEN (C.). — *T. Am. Ceram. Soc.*, 1952, 34, 173.
- [2] STEINITZ (R.), BINDER (J.). — *Powder. Met. Bull.*, 1953, 6, 126.
- [3] SCHWARZKOFF (P.), GLASER (F.). — *Iron Age*, 1954, 173, 138.
- [4] HODGE (W.), EVANS (R. M.), HASKINS (A. F.). — *J. Metals*, 1955, 7, 824.
- [5] BENESOVSKY (F.), KIEFFER (R.). — *Neue Hütte*, 1957, 2, 545.
- [6] HERZ (W. H.). — *Mater. Design. Eng.*, 1959, 49, 98.
- [7] STEINITZ (R.). — Borides, Fabrication, Applications, Properties, dans « Modern Materials » Vol. 2, Ed. H. H. Hausner, Acad. Press, New York, 1960, 191, 224.
- [8] THOMPSON (R.), WOOD (A. A. R.). — *Refractory Borides. Chemical Engineer*, 1963, 3, CE 51-56.
- [9] RANSLEY (C. E.). — *J. Metals*, 1962, 2, 129-135.
- [10] MOERS (K.). — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1931, 198, 243.
- [11] POWELL (C. F.). — *Vapor Deposition*, Chap. III, J. Wiley and Sons, New York, 1966.
- [12] CAMPBELL (I. E.), SHERWOOD (E. M.). — *High Temperature Materials and Technology*, J. Wiley and Sons, New York, 1967.
- [13] EPIK (A. P.). — *Poroshkovaya Met. Akad. Nauk Ukr. SS R*, 1963, 3, 21.
- [14] BOIRET (M.). — *Thèse*, 3^e cycle, Fac. Bordeaux, 1969.
- [15] MILLER (K. J.), GRIECO (M. J.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110, 1252.
- [16] TROMBE (F.), DUCARROIR (M.). — *C. R. Sci., Série C*, 1967, 264, 843.
- [17] ARMAS (B.), TROMBE (F.). — *C. R. Sci., Série C*, 1971, 272, 286.
- [18] STEINITZ (R.), BINDER (J.), MOSKOVITZ (D.). — *J. Metals*, 1952, 4, 983.
- [19] CHRÉTIEN (A.), HELGORSKY (J.). — *Comp. Rend.*, 1964, 252, Série C, 742.
- [20] RUDY (E.), BENESOVSKY (F.), TOTTH (I.). — *Z. Metallk.*, 1963, 54, 345.

- [21] KIESSLING (R.). — *Acta Chem. Scand.*, 1947, 1, 893, 1949, 3, 595, *J. Inst. Metals*, 1952, 81, 57.
- [22] ROMANS (P. A.), KRUG (M. P.). — *Acta Cryst.*, 1966, 20, 313.
- [23] PORTNOI (K. I.), ROMASOV (V. M.). — *Poroshkovaya Metallurgiya*, 1967, 53, 5, 75-80.
- [24] HANSEN (M.). — *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill book Company, 1958.
- [25] SAMSONOV (G. V.). — *High Temperature Materials*, n° 2, Plenum Press, New York, 1964.
- [26] LEITNAKER (J. M.), BOWMAN (M. G.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1962, 109, 5, 441.
- [27] MALE (G.), TROMBE (F.). — *C. R. Sci.*, 1971, 272, 1385.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 66120 — Odeillo - Font-Romeu

LA RÉDUCTION DES OXYDES PAR L'HYDROGÈNE A HAUTE TEMPÉRATURE : APPLICATION AU SESQUIOXYDE DE CHROME

Par

C. ROYÈRE

I. — ÉTUDE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Le chrome tient, de nos jours, dans la métallurgie, une place dont l'importance est incontestable [39]. L'intérêt s'est porté, en premier lieu, dès 1865, sur les ferrochromes. Actuellement, la situation de la fin du siècle dernier se trouve renversée : le chrome pur et ductile présente un très vif attrait et se trouve être l'enjeu de nombreux travaux de recherche. Ses utilisations vont des produits chimiques à la métallurgie.

Les seules méthodes industrielles usuelles, permettant l'obtention de chrome métal, appartiennent à deux groupes :

- d'une part, des procédés chimiques : réduction de l'oxyde Cr_2O_3 par aluminothermie ou silicothermie,
- d'autre part, des procédés électrolytiques.

Mais ces méthodes, quoique fort productives et rentables, conduisent à un chrome d'une mauvaise pureté : dans le premier cas, l'aluminium et la silice sont des impuretés notables, et dans le second cas, il s'agit de l'oxygène [39].

De nombreux travaux concernent la réduction des oxydes de chrome. Ces essais peuvent être classés suivant les réducteurs utilisés (excepté l'hydrogène dont il sera question plus loin).

Les réducteurs solides comportent : le carbone [3], [5], [31], [37], [39] ; les métaux alcalino-terreux ou alcalins [36].

Les principaux réducteurs gazeux comprennent : l'oxyde de carbone [25] ; le méthane [30] et les hydrocarbures plus lourds [35] ; l'ammoniac [36].

Mais tous ces réducteurs, bien que certains soient efficaces ont l'inconvénient majeur d'introduire des impuretés dans le métal obtenu : C, N, O.

Par exemple, la réduction par le carbone ne conduit qu'à du chrome à 97 % de pureté [3]. Néanmoins, le procédé dans ce cas peut être amélioré [39]. C'est d'ailleurs le seul parmi ceux cités qui ait une application industrielle.

Pour éviter l'inconvénient majeur des impuretés introduites par les réducteurs, l'hydrogène a été fréquemment sollicité. Les utilisations de l'hydrogène, dans ce cadre, mentionnées par les différents auteurs peuvent être classées en deux grandes catégories.

D'une part, l'hydrogène est employé :

— soit pour jouer le rôle d'*atmosphère protectrice* seulement, alors que la réduction est effectuée par un des agents réducteurs ci-dessus nommés [31], [34] ;

— soit comme *agent réducteur proprement dit*, mais dans un stade final de l'opération, après utilisation d'un autre agent réducteur [36], ou encore pour purifier du chrome métallique obtenu par une quelconque des méthodes citées [28], [32], [39]. Par exemple, dans [25], H_2 est utilisé pour purifier C : à 1 600° C, élimination de O, C, S, H, N et des métaux à bas point d'ébullition comme Pb. Analyse d'un échantillon purifié en %.

O	0,001 à 0,003	S	0,0002 à 0,004
C	0,002 à 0,005	N	0,001 à 0,008
H	0,0001 à 0,0003		

D'autre part, il existe de nombreux travaux où l'hydrogène est utilisé comme agent réducteur seul : ces travaux sont donc directement concernés par la présente étude.

Dans cette investigation bibliographique, parmi des documents relativement nombreux, plusieurs rubriques sont à distinguer qui permettent de classer les procédés et les méthodes.

Tout d'abord, il convient de faire un tour d'horizon des produits obtenus dans les différents travaux relatifs à la réduction des oxydes de chrome par l'hydrogène.

Les auteurs des essais les plus anciens déterminent assez mal la nature des produits résultant de la réduction ou s'en préoccupent assez peu. A ce sujet, Pascal [20] fait une mise au point concernant également la possibilité d'obtention de CrO au cours de la réduction de Cr_2O_3 par H_2 . L'auteur fait une revue critique des documents bibliographiques relatifs à la question et montre que la réduction à basse température est impossible et que seule la réduction à l'état de chrome métal est possible, et ce, aux hautes températures, sans donner d'oxyde chromeux ce qui est en accord avec l'affirmation de Berzelius et Moissan [42] relative à l'impossibilité de réduction de Cr_2O_3 au rouge vif et va à l'encontre de l'opinion de Moberg et Peligot [43] qui prétendent obtenir CrO par action de H_2 sur Cr_2O_3 au rouge. En conclusion, Pascal montre que l'hydrogène contenant de la vapeur d'eau même à l'état de très faibles traces ne peut pas réduire l'oxyde chromique même à l'état de CrO aux basses températures. C'est la même conclusion à laquelle aboutissent les auteurs des travaux [26] entre 900° et 1 300° C concernant la non-existence de CrO dans ce domaine de température et [12], [13], [14], [11], [15].

Tout au plus CrO peut-il exister au-dessus de 1 000° [10], mais encore seulement comme intermédiaire et phase instable.

S'il était besoin de se convaincre de la nécessité de l'utilisation des hautes températures pour réaliser la réduction envisagée, la note de Pascal [20] y suffirait. Tous les auteurs, à quelques rares exceptions près, ont opéré leurs essais aux hautes températures, du moins, lorsque cela leur était possible. Mais encore est-il nécessaire de distinguer, dans ces travaux, deux groupes, suivant que les réductions étaient effectuées à haute pression ou à pression normale.

Parmi les essais réalisés à haute pression, peuvent être cités ceux de Newbery et Pring [1]; ces auteurs opèrent à 100 atm et plus; après 5 heures de chauffage à plus de 2 000° C, sous une pression d'hydrogène de 100 atm, Cr_2O_3 est en majorité transformé en CrO et une faible partie en chrome métallique, affirment ces auteurs. Pour obtenir une petite sphérule de chrome pur, un chauffage sous 130 atm pendant 24 à 27 heures est nécessaire. Toujours selon ces auteurs le métal obtenu est pur, en effet: l'hydrure de chrome susceptible de se former est décomposé à haute température et le nitrure est décomposé sous la pression élevée d'hydrogène. De même, à la suite de Warren [44], Wartenberg Broy et Reinicke [15] utilisent des pressions de l'ordre de 5 atm et des températures pouvant atteindre 2 500° C.

Quand bien même ces procédés auraient des rendements intéressants (et de plus ce n'est pas le cas), ils seraient difficilement transposables en vue de la production de chrome massif.

L'intérêt se porte donc naturellement sur les procédés ayant recours à l'hydrogène à pression atmosphérique.

Dieckmann et Hanf [4] utilisent la réduction de

Cr_2O_3 par l'hydrogène dans une étude de CrO et montrent que CrO est facilement réductible à 1 000° par H_2 sous 1 atm et obtiennent du chrome métallique. Rohn [2] préconise l'utilisation d'une température de réduction de 1 500° à 1 600° C. Il obtient dans l'hydrogène pur un métal d'une grande pureté. L'hydrogène est recyclé à l'aide d'une pompe thermique après avoir subi une purification pour éliminer l'eau et l'oxygène. Mais le rendement n'est que de 14 à 28 % de la valeur théorique prévue par Maier [9]. Rich [8] réalise la réduction à 900° C. Grube et Flad [14] montrent que la réduction est très lente à 950° C. Pour le chrome, comme pour le molybdène, Lautie [36] utilise un réducteur dans un premier stade, puis l'hydrogène dans la phase finale de réduction. Enfin, Trombe et Foex [18] et [19] opèrent la réduction de Cr_2O_3 , au four solaire, par un courant d'hydrogène et obtiennent une fine pellicule de métal sur un support de poudre d'oxyde à la pression atmosphérique. Des mesures de résistance électrique [23], [24] effectuées sur des échantillons, montrent que le chrome obtenu est d'une grande pureté. En effet, le mode de chauffage par concentration de rayonnement à haute énergie n'apporte aucune impureté. De plus, l'échantillon produit se trouve dans une atmosphère d'hydrogène, et, de plus, est isolé de tout contact avec le creuset support par une couche de poudre d'oxyde.

La source d'hydrogène, utilisée par la majorité de ces auteurs, est constituée par les bouteilles du commerce. Lorsque l'hydrogène est seulement d'une pureté industrielle, un cycle de purification s'impose. Dans [7], Alexander utilise l'hydrure de calcium comme source d'hydrogène; mais dans ce cas on peut penser que la réduction est due au moins autant à la présence de calcium qu'à l'hydrogène libéré par la décomposition de l'hydrure.

Les études et données thermodynamiques concernant la réduction de Cr_2O_3 par H_2 sont nombreuses.

Von Wartenberg et Aoyama [11] étudient l'équilibre de réduction de Cr_2O_3 par H_2 . Ils soumettent du chrome métallique à des atmosphères conditionnées et mesurent les pressions partielles p_{O_2} , p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ entre 500° et 1 500°.

T° C	$\log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$
650	— 6
900	— 4
1 100	— 3
1 500	— 2,5

Comme $\log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ est une fonction parfaitement linéaire de l'inverse de la température absolue $1/T$, c'est là un moyen pour évaluer les valeurs maximales permises de $\log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ même aux hautes températures, pour lesquelles la réaction est possible.

De même que les auteurs précédents, Aoyama et Kanda [12] par les mêmes méthodes obtiennent des

données relatives à cet équilibre aux basses températures.

Granat [10] étudie l'équilibre de réduction pour 1 000°, 1 100°, 1 200°, 1 300°, 1 400° et 1 500° C, tandis que Grube et Flad [14] et [13] font cette étude à 900°.

Maier [9] fait une discussion thermodynamique du procédé de réduction à l'aide des données obtenues par [10], [11], [12], [14]. Il a calculé que, à 1 500° C, en utilisant un débit de 100 moles d'hydrogène par heure, il en résulterait au maximum 7 moles de chrome et 20 moles d'eau qu'il faut éliminer. Shinzo Okada, Suematsu Kokubo et Kichiro Matsuo [26] mesurent

le rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ entre 900° et 1 300°. Anderson [27] présente une étude physico-chimique générale du groupe des réactions (grillage et réduction) auquel appartient la réduction de Cr_2O_3 par H_2 considérée, étant une réaction d'une phase gazeuse sur une phase solide du type :



Pour l'auteur, les mécanismes primaires sont établis par mesures de conductivité électrique de la phase solide réagissante et comprennent trois étapes :

— Chimisorption.

— Migration des défauts de réseau à partir de la surface.

— Saturation du réseau cristallin par ces défauts.

Par conséquent, les conditions de surface jouent un rôle extrêmement important, à la fois pour la réduction et pour la recristallisation et le frittage.

Alan R. Powel [28] rappelle les méthodes utilisées pour l'obtention de métaux purs, Cr entre autres, et insiste sur le fait qu'il est très difficile d'éliminer les dernières traces d'oxydes et de nitrures. Il convient cependant de préciser que le chrome est un cas particulièrement intéressant parmi les métaux de transition, ainsi que les autres métaux de la famille VI A. En effet, contrairement aux métaux des familles IV A et V A qui donnent des solutions solides très stables avec l'oxygène, l'affinité du chrome pour l'oxygène est comparativement assez faible.

Quant aux hydrures qui sont très stables dans le cas des métaux IV A et V A, ils se décomposent à haute température [4].

Dans le cadre de la stabilité des nitrures, Pascal [45] mentionne que CrN reste inaltéré dans l'hydrogène, même à 560° C sous 13 atm. Cependant, Newbery et Pring [1] affirment que le nitrure est décomposé à haute température (2 000° C) et sous forte pression d'hydrogène (100 à 130 atm).

Outre la réaction de réduction de Cr_2O_3 pur par H_2 , celle de la réduction de Cr_2O_3 en présence d'autres métaux ou oxydes a été l'objet de nombreux travaux.

Meyer [16] constate que la réduction de Cr_2O_3 seul par H_2 ne commence qu'à 1 600° sous la pression normale. En revanche, il obtient un alliage fer-chrome à 19 % de chrome, en réduisant un mélange d'oxyde de chrome et de fer carbonyle à 1 350° C. Gruber et Rohn [17] n'obtiennent qu'un alliage à 17 % de chrome à 1 700°-1 750° C avec de l'hydrogène de pureté industrielle. Mais, en purifiant énergiquement cet hydrogène, ils obtiennent des teneurs en chrome allant jusqu'à

25 et 30 %. De plus, ils constatent que l'efficacité de la réduction est augmentée si l'hydrogène contient des hydrocarbures. Baukloh et Henke [5] montrent que la réduction par l'hydrogène est catalysée par le fer (de même que la réduction par le graphite à 1 000°) : l'étude est faite de 900° à 1 300° C. La réduction par H_2 pur est effectuée en 6 heures à 1 400° C, alors que le même résultat est obtenu à 1 200° C en mélangeant de la poudre de fer à l'oxyde de chrome.

Une étude thermodynamique du système Cr—Ni—O de Grube et Flad [13] permet de conclure que la réduction de Cr_2O_3 est plus aisée en présence de nickel.

Gel'd et Esin [29] rappellent que la réduction de Cr_2O_3 par H_2 suit la cinétique habituelle de telles réactions, par exemple celle de FeO. La réduction par H_2 est plus lente que par le graphite ; de même, elle est plus lente dans le cas des chromites naturels que de l'oxyde pur : ceci s'expliquerait d'ailleurs par des considérations de structure et de composition.

La réduction de mélanges des oxydes par l'hydrogène permet à Jolibois et Fleureau [21] d'obtenir des alliages pulvérulents de fer et de chrome très purs et que l'on peut fritter (ainsi d'ailleurs que des alliages de fer et de manganèse).

Trombe et Foëx obtiennent des ferrochromes d'une grande pureté en petites quantités au four solaire par réduction à l'aide de l'hydrogène de mélanges d'oxydes, ou de chromite de fer. Enfin, Manchinski, Lyuban et Semenov [41] font une revue des études concernant l'influence de l'addition de fer et d'autres oxydes sur la réduction de Cr_2O_3 par H_2 entre 1 100° et 1 400° C. Puis ils présentent des résultats concernant l'addition de divers oxydes. La réduction de chromite est plus rapide que celle d'un mélange dans les mêmes proportions. MnO n'améliore pas la réduction, alors que NiO la facilite. Ceci se comprend aisément, en effet : si l'oxyde MO additionné à Cr_2O_3 est plus facilement réductible que celui-ci et si, de plus, la réduction est effectuée à une température supérieure à la température de fusion du métal M, le chrome provenant de la réduction de Cr_2O_3 passe en solution dans M liquide et l'équilibre de réduction est constamment déplacé dans le sens de la formation de Cr. Au contraire, si l'oxyde MO est plus difficilement réductible (par exemple MnO dans (1)), ou si M est solide à la température où la réduction s'effectue, l'effet précédent disparaît. C'est le cas dans [29] où les chromites naturels utilisés contiennent SiO_2 , Al_2O_3 , MgO difficilement réductibles. De plus, l'homogénéité dans le mélange intervient au premier chef comme l'indique Anderson [27], si bien que la réduction d'un chromite de fer est plus aisée que celle d'un mélange d'oxydes dans les mêmes proportions.

En conclusion, les principes généraux qui s'imposent après la revue des différents travaux concernant la réduction de Cr_2O_3 par H_2 sont les suivants :

— les températures opératoires doivent être le plus élevées possible, compte tenu de la volatilité du chrome (cf. Eucken [22]) ;

— l'hydrogène utilisé doit être d'une grande pureté (absence de N_2 , O_2 et H_2O) ;

— l'eau produite par la réaction doit être éliminée

le plus énergiquement possible au fur et à mesure de sa formation :

— la pression opératoire peut être fixée à 1 atm : en effet, en augmentant la pression, on gagne peu sur $\log \frac{p_{n_2O}}{p_{n_2}}$. Seules les pressions de l'ordre de 100 à 200 atm permettraient de diminuer sensiblement ce facteur. En revanche, si l'hydrogène est utilisé mélangé à un autre gaz (gaz rare par exemple), le domaine de réduction se restreint ; en effet, on réduit ainsi la pression partielle de l'hydrogène et, par conséquent, on augmente $\log \frac{p_{n_2O}}{p_{n_2}}$;

— enfin, la préparation d'alliages binaires ou plurières de chrome et d'autres métaux est possible, à condition que leurs oxydes soient plus réductibles que Cr_2O_3 et que ces métaux soient fondus à la température opératoire.

II. — ÉTUDE A HAUTE TEMPÉRATURE AU FOUR SOLAIRE DE LA CINÉTIQUE DE RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE DU SESQUIOXYDE DE CHROME PUR OU DOPÉ

Nous venons de voir que les publications concernant les essais de réduction de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 par l'hydrogène sont nombreuses. Ces essais n'ont eu pour but que l'obtention de chrome pur ou la détermination de grandeurs thermodynamiques de la réaction. Le moyen de chauffage utilisé dans tous les cas précédents est le four électrique avec tube-laboratoire en oxyde réfractaire : dans [18] seulement le four solaire a été utilisé.

D'autre part, l'étude cinétique de la réaction n'a été l'objet que de quelques études limitées d'ailleurs

à un domaine de températures inférieures à 1500° C, en particulier [29], [41] et [46].

De façon générale, les fours à image, en dehors de quelques études de corrosion sont assez peu utilisés pour les déterminations de cinétiques de réaction : une revue des utilisations dans ce domaine est présentée par I. R. Ladd et H. W. Wilson [47].

L'appareillage à l'intérieur duquel s'effectue le traitement représenté figure 1 consiste en une enceinte transparente à atmosphère contrôlée constituée d'un ballon en pyrex assujéti sur une plaque support, l'étanchéité étant réalisée par un joint torique. A l'intérieur de cette enceinte, une platine réfrigérée supporte une capsule de platine ou de molybdène en forme de lentille de 1 mm de creux et 20 mm de diamètre contenant l'oxyde de chrome en poudre sur lequel est focalisé le rayonnement d'un four solaire de 2 kW à axe vertical. Après un vide préalable, un courant d'hydrogène purifié est entretenu dans l'appareil.

La puissance admise au foyer est réglable par des volets placés sur le parcours du rayonnement parallèle.

Le facteur d'émission de la substance chauffée et sa température de brillance apparente sont mesurés par pyrométrie optique monochromatique à 0,65 μ dans un domaine où l'on a préalablement sensiblement atténué le rayonnement solaire à l'aide de filtres de couleur placés sur le rayonnement issu du miroir orienteur.

La méthode utilisée permet à partir de la mesure du facteur de réflexion diffuse d'obtenir le facteur d'émission et de corriger la température de brillance apparente de l'erreur due au rayonnement réfléchi par la cible. L'ensemble de la méthode a été programmé sur cartes magnétiques et permet à l'aide d'un ordinateur de bureau une exploitation très rapide des mesures.

L'étude thermodynamique de l'équilibre

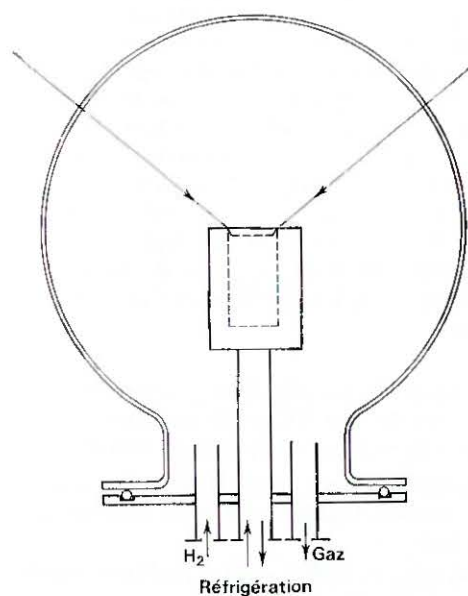
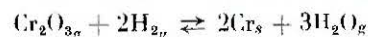


FIG. 1.

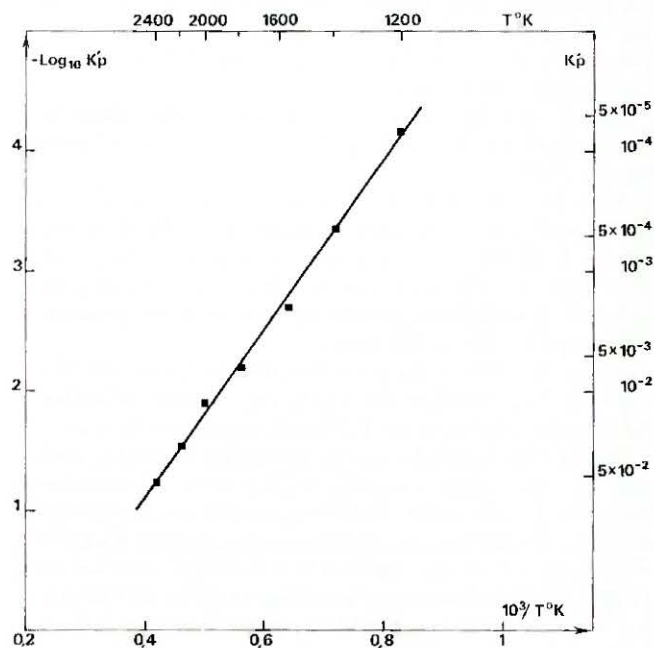


FIG. 2.

défini par la constante d'équilibre $Kp = \frac{p_{H_2O}^3}{p_{H_2}^3}$ nous a permis d'obtenir d'après les grandeurs thermodynamiques disponibles dans la littérature [48], [49], [50], [51], [57] les valeurs de $(-\log_{10} K'p)$ (en adoptant $K'p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$) en fonction de l'inverse de la température absolue. Ces valeurs sont reportées figure 2. On peut lire à partir de la droite représentative les valeurs de $K'p$ en fonction de la température absolue. Lorsque le point figuratif de la composition de la phase gazeuse se trouve dans le domaine au-dessus de la droite, l'équilibre se déplace complètement vers la droite.

Pour tous nos essais, la pression a été maintenue constante et égale à 650 mm Hg légèrement supérieure à l'ambiante; de même, le débit a été maintenu à 1 litre/minute, la réaction n'étant pas influencée par une variation de débit au-dessus de 1 litre/minute. En l'absence de réaction, lorsque le chauffage est appliqué à une capsule vide, le point de rosée de l'hydrogène purifié mesuré à l'entrée et à la sortie de l'enceinte est le même: -60°C , quelle que soit la température de la cible. Ce point de rosée correspond à

$$p_{H_2O}/p_{H_2} = 1,2 \times 10^{-4}.$$

Le point de rosée du gaz est mesuré à l'aide d'un appareil identique à celui utilisé par Strater et Mantell [46].

A titre de comparaison, nous avons reporté figure 3 des résultats obtenus par ces auteurs.

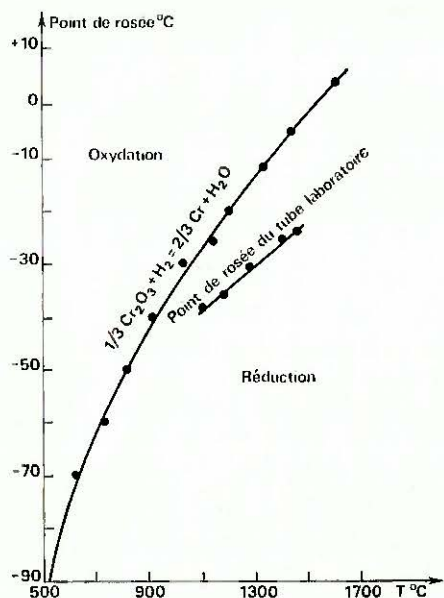


FIG. 3.

On peut donc voir sur la figure 3 la courbe représentative du point de rosée en fonction de la température à l'équilibre. Le segment de droite correspond au point de rosée du gaz dans le tube-laboratoire en l'absence de réaction. On peut constater que ce point de rosée croît avec la température: il y a donc pollution du gaz par le tube-laboratoire, contrairement à ce qui se passe

dans notre appareil où le point de rosée est indépendant de la température grâce au mode d'intervention du chauffage: la concentration de rayonnement avec laquelle les apports thermiques sont très localisés et qui permet ainsi d'éviter de mettre en contact l'hydrogène avec des parties chaudes autres que la zone focale où se trouve la substance à traiter. D'autre part, l'avantage d'un four à concentration de rayonnement dans le cas d'une étude de cinétique est de permettre l'obtention de la température opératoire et le retour à l'ambiante presque instantanément, ce qui a été pratique pour obtenir des points expérimentaux nombreux.

Dans la suite, nous appelons α le degré d'avancement

de la réaction défini par $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$, m étant la masse d'oxyde de chrome soumise à l'action de l'hydrogène à l'instant t et m_0 étant la masse initiale.

L'étude de la variation de α en fonction du temps à diverses températures de 1300°C à 1650°C a conduit aux résultats représentés sur la figure 4 et à une première constatation importante: α , tout au moins pour les faibles valeurs, est une fonction linéaire du temps à une température donnée.

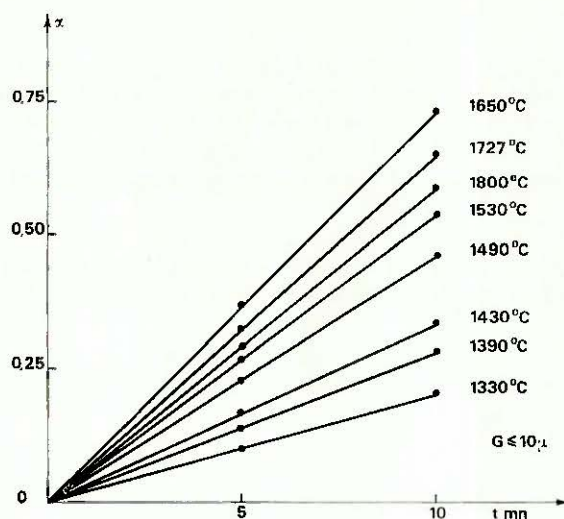


FIG. 4.

La vitesse de la réaction (ou le rendement) peut s'exprimer par $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$: du résultat ainsi obtenu, on en déduit que cette vitesse est constante pendant des durées pouvant atteindre 10 minutes au moins. Les valeurs de $\frac{d\alpha}{dt}$ ainsi obtenues à partir de la figure 4 ont permis de représenter figure 5 la variation de $\text{Log} \left(10^3 \frac{d\alpha}{dt}\right)$ en fonction de $1/T$.

On constate alors que $\frac{d\alpha}{dt}$ suit une loi d'Arrhénius $\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-\Delta H_a/RT)$ jusqu'à 1600°C .

La pente mesurée sur la partie linéaire correspondante de la courbe représentée figure 5 permet de calculer

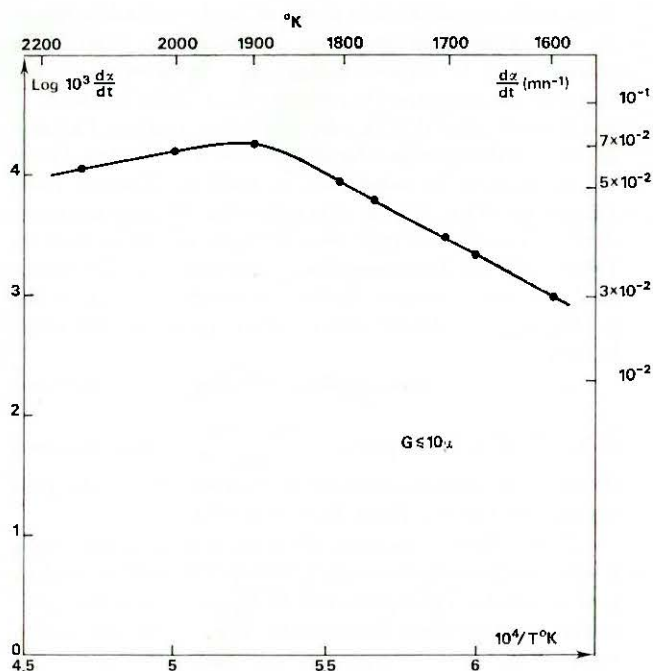


FIG. 5.

l'énergie d'activation : $\Delta H_a = 28\,800 \pm$ cal/mole. Les données antérieures mentionnées sont : 30 000 cal/mole [29] et 29 600 cal/mole [46]. On constate donc un bon accord des résultats présentés ici avec ceux-ci, malgré l'utilisation d'un domaine de température plus élevé dans ce travail.

A titre indicatif, nous avons reproduit figure 6 des résultats obtenus par d'autres auteurs [46]. On notera que cette étude est limitée à 1 500° C et que nos résultats

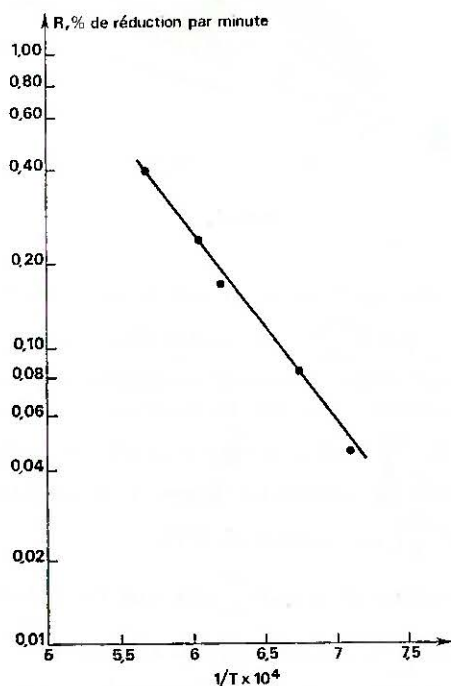


FIG. 6.

sont en bon accord dans ce domaine de température (énergie d'activation déjà mentionnée).

Pour des températures supérieures à 1 600° C, il apparaît sur la courbe représentative de nos résultats, figure 5, que $\frac{dz}{dt}$ ne suit plus une loi d'Arrhénius : la courbe présente un infléchissement, puis un maximum à 1 650° C. Il s'agit là d'un résultat nouveau. Il y a donc à partir de 1 600° C un ralentissement de la croissance de la vitesse de la réaction qui conduit à une stabilisation de cette vitesse à 1 650° C et à une décroissance au-dessus de 1 650° C. Pour tenter d'expliquer ce résultat, nous avons fait appel aux données concernant le diagramme de phase (Cr, Cr₂O₃) reproduit figure 7.

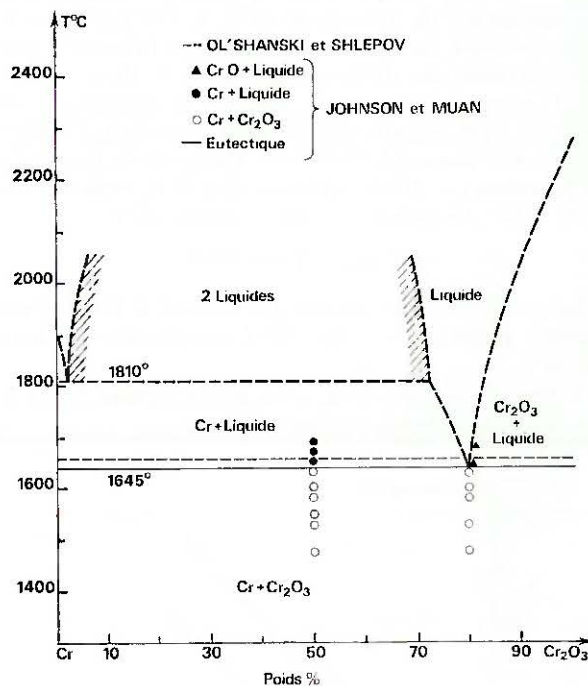


FIG. 7.

Il apparaît qu'il existe un eutectique à 20 % de chrome et 80 % d'oxyde de chrome fondant à 1 645° ou 1 660° C suivant les auteurs. La température du palier de vitesse que nous avons obtenue concorde bien avec la fusion de cet eutectique. On peut donc dire que, à cette température, il y a un changement important dans le mécanisme de réaction du fait de l'apparition d'une phase liquide, l'eutectique (Cr 20 %, Cr₂O₃ 80 %). Jusqu'à 1 650°, la vitesse de réaction n'est limitée que par un processus d'adsorption, puisque $\frac{dz}{dt}$ est proportionnel à $\exp(-1/T)$. Au contraire, au-dessus de 1 650° C, la réaction est limitée par un processus de diffusion : action de la phase gazeuse sur une phase liquide.

Lors d'essais en tube laboratoire effectués parallèlement à ceux réalisés au four solaire, on a pu constater maintes fois et avec précision le passage brutal à l'état liquide de l'ensemble de la masse du matériau traité pendant la réaction à 1 650° C et au-dessus.

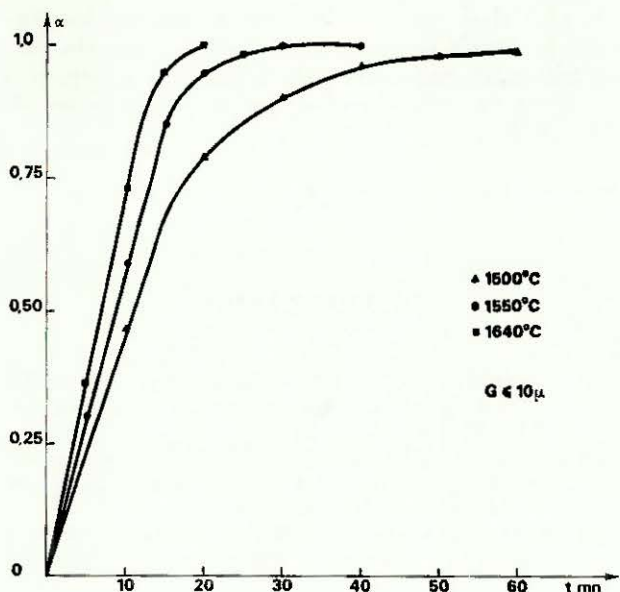


FIG. 8.

Ce résultat démontre que, du point de vue pratique et contrairement aux résultats antérieurs et aux prévisions déduites des valeurs de la constante d'équilibre, la température optimum pour l'obtention de chrome métallique pur par réduction de son sesquioxyde par l'hydrogène est légèrement inférieure à 1 650° C.

Nous avons d'ailleurs prolongé les temps de réaction à différentes températures pour obtenir pour α des valeurs aussi proches que possible de 1. Ces résultats sont représentés figure 8 pour trois températures différentes.

On observe que la valeur 1 est une limite et que la courbe représentative de α s'en approche asymptotiquement. Néanmoins, la valeur 1 est atteinte même pour des durées de réactions raisonnables à condition que la température soit assez élevée.

Les résultats que nous venons de présenter ont été obtenus à partir d'oxyde de chrome fondu et purifié au four solaire, puis broyé et calibré à une granulométrie G inférieure ou égale à 10 μ .

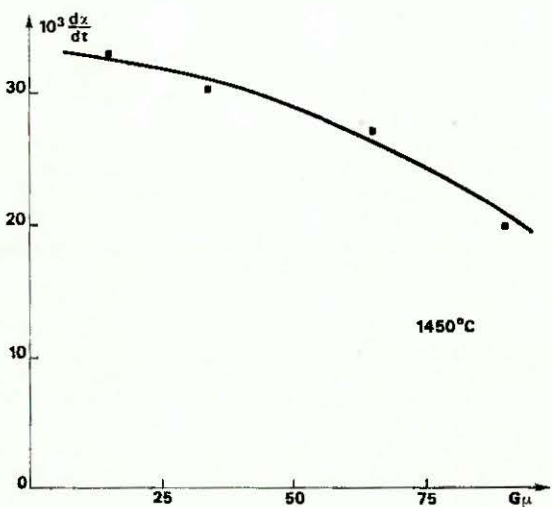


FIG. 9.

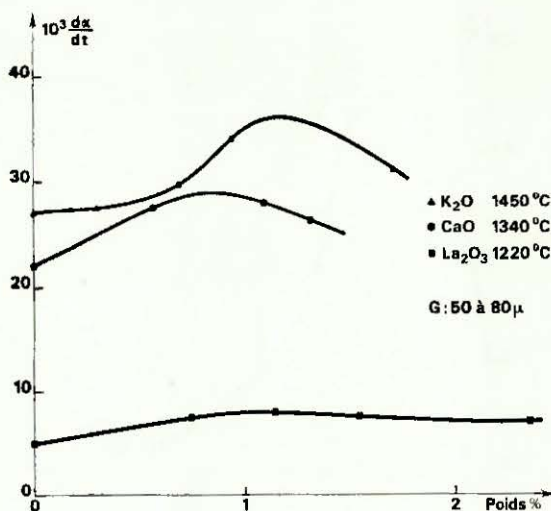


FIG. 10.

Nous avons enfin étudié l'influence de la présence de certains oxydes dans l'oxyde de chrome de départ sur la vitesse de réaction. On constate figure 10 que, pour de faibles pourcentages d'oxydes étrangers que l'on peut appeler agents dopants, la vitesse de réaction est augmentée sensiblement et qu'il existe une valeur optima de ce pourcentage pour laquelle l'augmentation de la vitesse de réaction passe par un maximum. Ceci est à rapprocher des travaux de Khalafalla et Weston [54] (fig. 11) sur la réduction de la wustite par CO et de Hauffe et Rhamel [55] (fig. 12) sur la réduction de NiO par H_2 et de façon générale d'autres travaux [56] et [57] sur les problèmes d'impuretés et de promoteurs.

Bien que nos produits traités aient une surface spécifique très faible des mesures ont permis de mettre

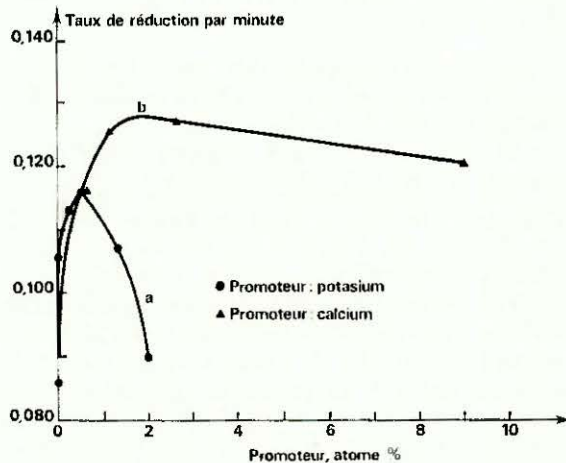


FIG. 11.

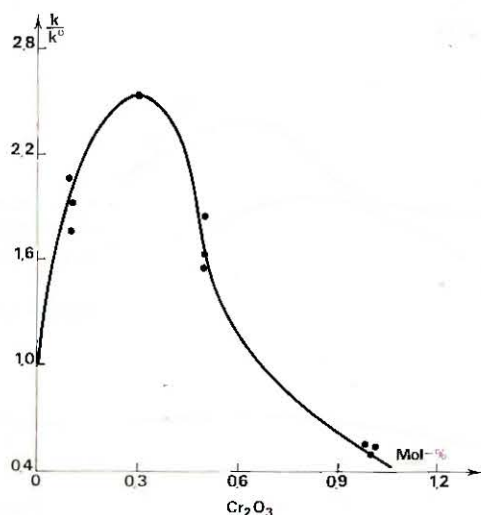


FIG. 12.

en évidence une augmentation relative de surface spécifique du même ordre de grandeur que celle de la vitesse de réaction suivant l'agent dopant utilisé.

CONCLUSIONS

Actuellement, ce travail demeure incomplet et nécessite des investigations complémentaires. En particulier, il serait intéressant d'étudier les points suivants :

- détermination de la vitesse de réaction à des températures supérieures à 1 800° C,
- élaboration d'une interprétation théorique de l'influence des agents dopants sur la vitesse de réaction,
- examen et déterminations des conditions de formation des oxydes de valence inférieure en particulier CrO,
- obtention et étude physique d'échantillons de chrome métallique très pur.

Un complément logique et fort intéressant de ce travail consisterait à étudier l'influence de la présence d'autres oxydes sur la réduction de l'oxyde de chrome par l'hydrogène :

- soit des oxydes réductibles dans les conditions expérimentales, ce qui conduit à la formation d'alliages métalliques à base de chrome,
- soit des oxydes non réductibles, afin d'aborder l'étude des alliages à phases dispersées à base de chrome.

Dans le cadre plus général de l'étude de l'action de l'hydrogène sur les oxydes à hautes températures (au-dessus de 2 000° C), cette étude ouvre des perspectives intéressantes. En effet, dans le cas des oxydes difficilement ou réputés non réductibles par l'hydrogène, la méthode d'obtention de hautes températures utilisée par concentration de rayonnement offre des avantages tels (non contamination de l'hydrogène par l'enceinte de réaction, températures élevées) que l'on se trouve dans des conditions de choix pour étudier l'action de l'hydrogène à hautes températures sur de tels oxydes.

On peut ainsi envisager l'examen de sous-oxydes difficiles à obtenir autrement, de composés non stœchiométriques, de phénomènes de transport par formation de composés volatiles, ainsi que des phénomènes de dismutation.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] NEWBERY, PRING. — The reduction of metallic oxides with hydrogen at high pressures. *Proc. Royal Soc. London*, 1916, A 92, 276.
- [2] ROHN. — Die Metallkunde reinen Chroms durch unmittelbare Reduktion des Oxydes mit Wasserstoff. *Z. Metallkunde*, 1924, 16, 275.
- [3] KROLL, SCHLECHTON. — Reactions of carbon and metal oxides in a vacuum. *J. Electrochem. Soc.*, 1948, 93, 247.
- [4] DIECKMANN, HANF. — Notiz über das Chromoxydul. *Z. Anorg. Chem.*, 1914, 86, 301.
- [5] BAUKLOH, HENKE. — Ueber die Reduktion von Chromoxyd mit Wasserstoff und festem Kohlenstoff. *Z. Anorg. Chem.*, 1937, 234, 307.
- [6] TROMBE (F.), FOËX (M.). — Essais de préparation de ferrochromes au four solaire. 78^e Congrès des Sociétés Savantes, Toulouse, 1953.
- [7] ALEXANDER (P. P.). — U. S. Patent n° 2 043 363, 1936.
- [8] RICH (M. N.). — U. S. Patent, n° 1 741 955, 1929.
- [9] MAIER (C. G.). — U. S. Bur. Min. Bull., 1942, 436, 109.
- [10] GRANAT (I. Y.). — Reduction of the chromium oxide. *Metallurg.*, 1936, 11, 35.
- [11] VON WARTENBERG (H.), AOYAMA (S.). — Das Reduktionsgleichgewicht von Cr₂O₃. *Z. Elektrochem.*, 1927, 33, 144.
- [12] AOYAMA (S.), KANDA (E.). — Oxidation reduction of metallic chromium. *J. Chem. Soc. Japan*, 1934, 55, 1174.
- [13] GRUBE, FLAD (M.). — Affinität und Wärmetönung der Mischkristallbindung im System Chrom-Nickel. *Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 277.
- [14] GRUBE, FLAD. — Das Reduktionsgleichgewicht des chromioxydes. *Z. Elektrochem.*, 1939, 45, 835.
- [15] VON WARTENBERG (H.), BROY (J.), REINICKE (R.). — Die Reduktion schwerer reduzierbarer Metalloxyde mit Wasserstoff. *Z. Elektrochem.*, 1923, 29, 284.
- [16] MEYER (H. H.). — Beitrag zur Reduktion des Chromoxydes und zur Darstellung kohlenstofffreier Chrom-Eisen-Legierungen. *Mitt. k.-Wilh. Inst. Eisenforsch.*, 1931, 13, 199.
- [17] GRUBER (H.), ROHN (W.). — *Reduction des oxydes*. Die Heraeus Vacuumsmelzwerke. Hanau am Main, 1933, 117. Ger n° 600 369, 29 septembre 1934.
- [18] TROMBE (F.), FOËX (M.). — Réduction de l'oxyde de chrome Cr₂O₃ par l'hydrogène au four solaire. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1950, 230, 2294.
- [19] TROMBE (F.), FOËX (M.). — Essai de métallurgie du chrome par H₂ au four solaire. *Rev. Metall.*, 1951, 48, 359.
- [20] PASCAL (P.). — Note sur la réductibilité de l'oxyde et de l'hydroxyde chromiques. *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 12, 627.
- [21] JOLIBOIS (P.), FLEUREAU (B.). — Sur l'obtention d'alliages pulvérulents de chrome et de manganèse. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1951, 232, 4272.
- [22] EUCKEN. — Données sur les tensions de vapeur du chrome. *Metallwirtschaft*, 1936, 15, 27.

- [23] POTTER (H. H.). — Electrical resistance and thermoelectric power of the transition metals. *Proc. Phys. Soc. Proc. Phys., London*, 1941, 53, 695.
- [24] ERFLING (H. D.). — Zur Anomalie des elektrischen Widerstands von Chrom. *Ann. Physik*, 1942, 41, 100.
- [25] KARSANOV. — *Metallic Chromium technology*. Razvitie Ferroplovnoi Prom. SSSR. Gos. Nauchn. Tekhn. Kom. Sov. Min. Ukr. SSR. Inst. Tekhn. Inform., 1961, 205-217.
- [26] SHINZO OKADA, SUEMATSU KIKUBO, KICHIRO MATSUO. — *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1943, 45, 324.
- [27] ANDERSON (J. S.). — The primary reactions in roasting and reduction processes. *Discussions Faraday Soc.*, 1948, n° 4, 163.
- [28] POWELL (ALAN R.). — Symposium on refining non ferrous Metals, 1949, 51-56; 1950, 66-72. *Johnson, Matthey and Co. Ltd.*, Wembley, Engl. Inst. Mining and Met. London.
- [29] GEL'D (P. V.), ESIN (O. A.). — Cinétique de la réduction de l'oxyde de chrome et du chromite de fer. *J. Applied Chem. USSR* (Engl. Transl.), 1950, 23, 1351 et 1371.
- [30] RACINE (J.). — Study of reducing properties of methane. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1945, 229, 823.
- [31] HELMUT SCHLECHT, MICHAEL JAHRSTORFER. — To IG Farbenind. AG, Ger. 725 828, Aug. 13 1942. Cl. 40a 4601. To Walther H. Duisberg, U. S. 2 242 759, May 20.
- [32] PORTER (H.), BRACE. — To Westinghouse Electric Corp., U. S. 2 432 856, Dec. 16 1947. Purifying metal.
- [33] WALTER (G.), CLARK. — To Clarkiron Inc., U. S. 2 444 618, Jan 24.
- [34] OSIAS KRUI. — *Austrian*, 1938, 153, 792. Cl. 40a U. S. 2 255 549, Sept 9.
- [35] GRIFFITH (R. H.), HILL (S. G.), PLANT (J. H. G.). — The reduction of chromium oxide. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1419.
- [36] LAUTIÉ (R.). — Obtention chimique de quelques métaux réfractaires. *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 961.
- [37] WAYNE (L.), WORRELL. — À thermodynamic analysis of the Cr—C—O, Mo—C—O and W—C—O systems. *Trans. AIME*, 1965, 223 (6), 1173.
- [38] CHAUDRON (G.). — Application des méthodes d'analyse par radioactivation. Symp. Zonenschmelzen Kolonnen kristallisieren Karlsruhe, Ger., 1963, 173-180.
- [39] SCHOFIELD (M.). — Developments leading to pure ductile chromium. *Met. Treat. Drop. Forging*, 1965, 32 (234), 99.
- [40] BACHMAN (R. Z.), BANKS (C. V.). — Non ferrous metallurgy Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. *Anal. Chem.*, 1965, 37 (5), 103 R, 117 R.
- [41] MANCHINSKI (V. G.), LYCBAN (A. P.), SEMENOV (A. M.). — Reduction of oxides in the presence of various oxides. *Nauchn. Teckhn. Inform., Byln. Leningr. Polytekhn. Inst.*, 1961, 10, 925.
- [42] FREMY. — *Encyclopédie chimique de Fremy*, 9^e cahier, 3, p. 196.
- [43] MÖBERG. — De oxydo chromoso. *Thèse de Doctorat*, Helsingfors, 1947.
MÖBERG. — *J. für praktische Chemie*, 1848, 43, 114; 1848, 44, 322.
PELIGOT. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1844, 19, 609 et 734.
- [44] WARREN. — *Chem. News*, 1894, 70, 102.
- [45] PASCAL. — *Nouveau traité de chimie minérale*. t. XIV, p. 340.
- [46] STRATER (K.), MANTELL (Ch. L.). — 1964, 230, 1144-1150.
- [47] LADD (E. R.), WILSON IR (H. W.). — *The review of scientific Instruments*, 1966, 37, n° 10.
- [48] SULLY (A. H.). — Chromium Butterworths, 1954.
- [49] MAURAS (H.). — *Tables pour le calcul direct des constantes d'équilibre des systèmes chimiques aux hautes températures*. Masson et Cie, édit., 1959.
- [50] ROSSINI (F. D.). — Selected values of chemical thermodynamic properties. *Tables NBS Circular*, 1961, 500.
- [51] JANAF. — *Thermochemical tables*, 1965.
- [52] GOURVITCH (L. V.). — *Propriétés thermodynamiques des corps simples*. Moscou, 1962.
- [53] OLSHANSKII (Y. I.). — *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 1954, 96, 1007-1009.
- [54] KHALAFALLA (S. E.), WESTON JR. (P. L.). — *Trans. Met. Soc. AIME*, 1967, 329, 1494/1499.
- [55] HAUFFE (K.). — *Reaktionen in und an festen Stoffen*, 2 Aufl., Berlin, 1966, p. 916.
- [56] VERHOVEN (W.), DELMON (B.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1966, 10, 3065-3075.
- [57] SUBBARAO (G. V.), NATARAJAN (M.), RAO (C. N. R.). — *J. Am. Cer. Soc.*, 1968, 179-180.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 66120 - Odeillo-Font-Romeu

LES DÉPÔTS DE TUNGSTÈNE MÉTALLIQUE

Par

J.-F. ROBERT

Les méthodes permettant de déposer le tungstène à partir d'une phase gazeuse ont pris, ces dernières années, le pas sur les méthodes classiques de la métallurgie des poudres, surtout lorsqu'il s'agit de la fabrication de pièces de forme : tubes, tuyères, émetteurs thermo-électroniques, etc. [1] [2]. Il est en effet possible d'obtenir des dépôts réguliers à la surface d'un substrat de configuration relativement complexe à condition que le mélange réactionnel soit convenablement réparti autour de lui et que sa température de surface soit aussi homogène que possible.

Ces méthodes présentent également d'autres avantages ; les dépôts ont une densité très proche de la densité théorique (19 à 19,2) et, par conséquent, une porosité très faible même pour des épaisseurs de quelques centaines de microns ; le tungstène est notablement plus pur que le tungstène obtenu par la métallurgie des poudres (des teneurs totales en impureté de l'ordre de 100 ppm [3] [4] sont courantes, et on cite même 20 ppm [2]) ; les cristallites déposées sont fortement orientées [2] [4], ce qui peut être intéressant pour les applications thermo-électroniques, mais les relations entre les paramètres de dépôt ou même la méthode choisie et l'orientation cristalline obtenue restent à définir plus précisément ; lors de l'utilisation à haute température, on note une certaine stabilité de la dimension des grains : dans le cas d'un tungstène obtenu par réduction par l'hydrogène de l'hexafluorure, cette stabilité a été attribuée à la présence, aux joints de grains, de bulles gazeuses contenant des produits fluorés (probablement HIF ou WF_6).

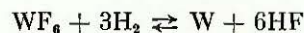
Ces avantages sont en partie contrebalancés dans les applications où entrent en jeu les propriétés mécaniques du tungstène, par une certaine fragilité, la ductilité et la charge à la rupture étant en général plus faibles que celles du tungstène obtenu par métallurgie des poudres, particulièrement à haute température.

Ce phénomène est dû, en grande partie, à la structure basaltique des dépôts [4].

Les essais effectués au laboratoire ne sont en fait que les essais préliminaires à un travail beaucoup plus approfondi qui doit permettre d'explorer la possibilité de réaliser des dépôts simultanés de tungstène et de métaux ou composés en ayant pour but principal l'amélioration des propriétés du tungstène obtenu.

Pour effectuer ces essais, parmi les méthodes permettant d'obtenir un dépôt de tungstène à partir des halogénures, la réduction par l'hydrogène de l'hexafluorure de tungstène WF_6 a été choisie, pour des raisons de facilité expérimentale. L'hexafluorure de tungstène est en effet gazeux à partir de 1905 C et son maniement est facilité par le fait qu'il est disponible en bouteilles qu'il suffit de maintenir à 350-400 C pour obtenir un débit gazeux régulier.

La réaction est la suivante :



D'après une étude thermodynamique effectuée par le Centre d'Information de Thermodynamique Chimique Minérale de Grenoble (tableaux I et II), le rendement théorique de la réaction précédente atteint 99 p. 100 à 6000 C et à la pression atmosphérique pour un rapport molaire $H_2/WF_6 = 3$. Dans les mêmes conditions de pression, mais pour un rapport molaire $H_2/WF_6 = 6$, le rendement théorique est de 100 p. 100 à partir de 4000 C.

Lors des essais de dépôt effectués par cette méthode, les critères fixés étaient un rendement maximum par rapport à l'hexafluorure de tungstène mis en jeu et une bonne qualité des dépôts au point de vue compacité et aspect de surface.

Le rendement expérimental, pour des dépôts réalisés dans des tubes chauffés par un four à résistance élec-

TABLEAU I. — Rendement théorique (en p. 100)

pour $\frac{[H_2]}{[WF_6]} = 3$.

T° K	P _{atm}	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³
400		58,56	71,16	87,55	95,51
600		94,77	98,25	99,43	99,82
800		98,83	99,62	99,88	99,96
1 000		99,51	99,84	99,95	99,98
1 200		99,72	99,91	99,97	99,99
1 400		99,80	99,93	99,98	99,99

TABLEAU II. — Rendement théorique (en p. 100)

pour $\frac{[H_2]}{[WF_6]} = 6$.

T° K	P _{atm}	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³
400		69,08	94,7	99,91	~ 100
600		99,997	~ 100	~ 100	~ 100
800		~ 100	~ 100	~ 100	~ 100
1 000		~ 100	~ 100	~ 100	~ 100
1 200		~ 100	~ 100	~ 100	~ 100
1 400		~ 100	~ 100	~ 100	~ 100

trique et à pression atmosphérique atteint 97 p. 100 à partir de 800° C pour $H_2/WF_6 = 3$ et à partir de 650° C pour $H_2/WF_6 = 6$.

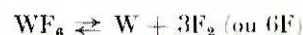
Deux facteurs interviennent, dans les conditions de

nos essais, sur la qualité du tungstène déposé : la température et la vitesse de dépôt.

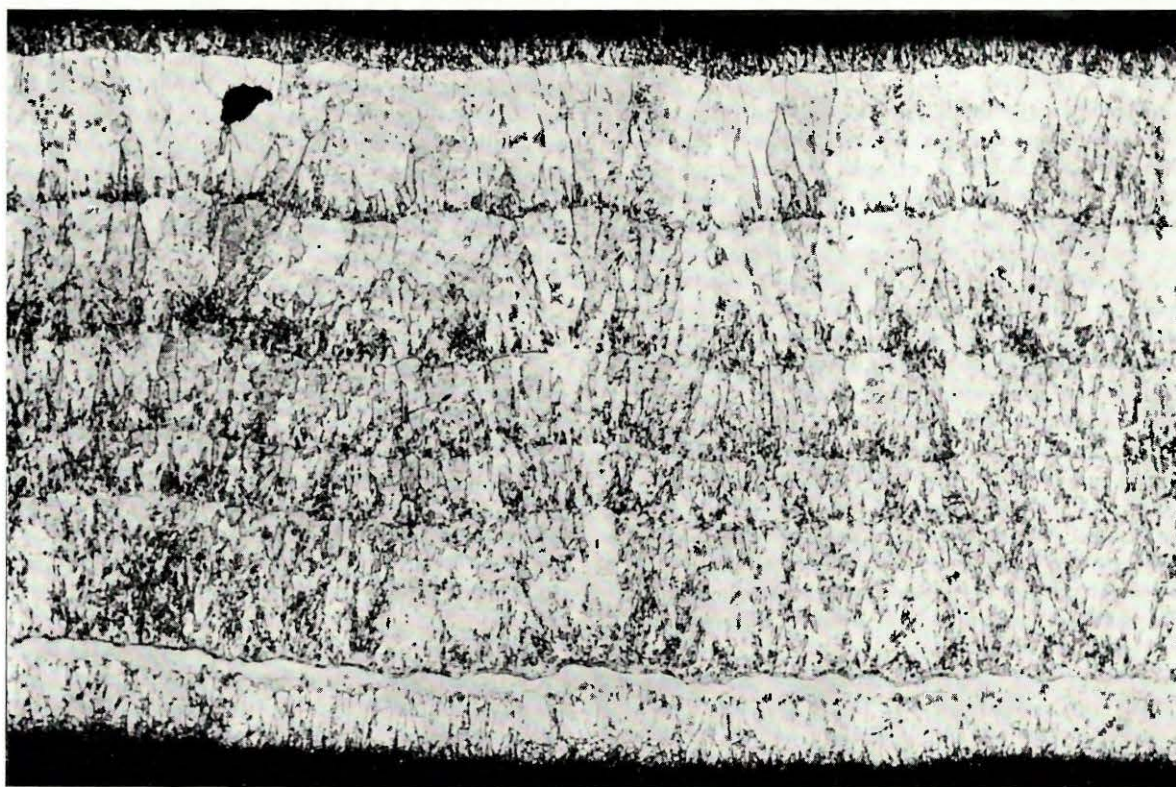
En ce qui concerne la température, on constate qu'en dessous de 1 000° C les dépôts sont basaltiques, compacts, et présentent une rugosité faible (fig. 1). Cet aspect de surface se détériore et devient nodulaire entre 1 000° et 1 200° C (fig. 2) pour devenir dendritique (fig. 3) au-delà de cette dernière température, et ce, dans un domaine de vitesses de dépôt compatible avec l'obtention de couches épaisses (100 à 500 μ /heure). La vitesse de dépôt, qui est fonction principalement du débit gazeux total au-dessus d'une certaine valeur de la température du substrat, influe de la même manière que la température. En dessous d'une valeur de 500 μ /H le dépôt est de bonne qualité ; au-delà de cette valeur, il devient nodulaire, puis dendritique. Il faut noter à ce sujet que certains auteurs utilisant des techniques différentes (dépôts sur la surface extérieure de substrats chauffés par induction haute fréquence) annoncent des vitesses de dépôt de 1 500 et même 2 200 microns/heure [2], apparemment sans détérioration des qualités du métal déposé.

Pour disposer d'un éventail de températures plus large d'obtention des dépôts de tungstène, des essais de décomposition thermique directe de l'hexafluorure de tungstène, sans intervention de l'hydrogène, doivent être tentés.

Une étude thermodynamique de la réaction



montre en effet que des taux de décomposition acceptables peuvent être atteints à des pressions de 10⁻³ à 10⁻⁴ torr et des températures de l'ordre de 3 000° C

FIG. 1. — Dépôt multicouches. Température 700°. Vitesse de dépôt 200 μ /H. 125 \times .

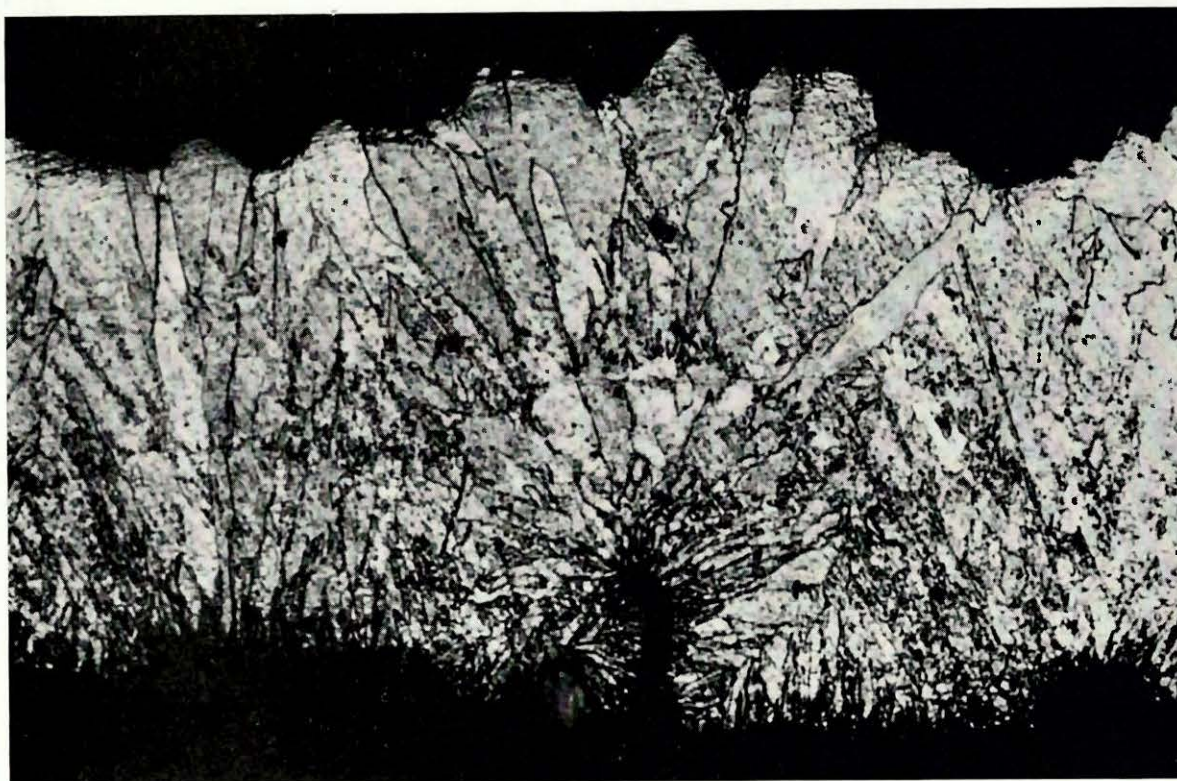


FIG. 2. — Croissance nodulaire. Température 1 050° C. Vitesse de dépôt 250 μ /H. 220 \times .

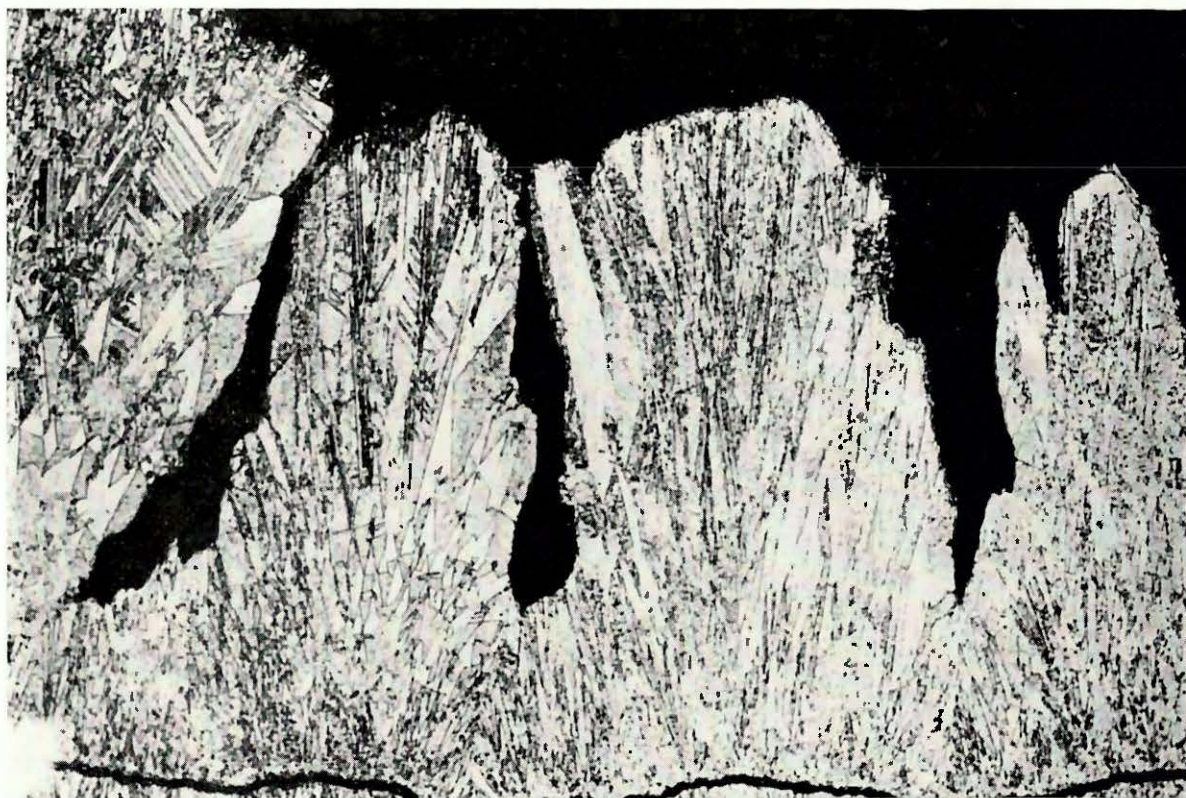


FIG. 3. — Croissance dendritique. Température 1 300° C. Vitesse de dépôt 250 μ /H. 125 \times .

(82 p. 100 à 10^{-2} atm et 3 000° K), températures facilement accessibles au four solaire.

Cet éventail plus large de température doit permettre de poursuivre le travail prévu, particulièrement dans la voie du dépôt simultané de tungstène et de composés tels que les carbures réfractaires. Certains auteurs ont en effet réalisé une carburation partielle du tungstène en effectuant la réduction par l'hydrogène de l'hexafluorure en présence d'un gaz carburant : butane, propane ou oxyde de carbone [1] [4]. Cette carburation partielle se traduit par une diminution notable des dimensions de grains, et donc une modification des propriétés mécaniques, et une augmentation très sensible de la microdureté (1 000 à 1 200 kg/mm² contre 500 à 600 kg/mm² pour le tungstène pur).

Or, il se trouve que l'énergie libre de formation du carbure de tungstène, qui est de - 7 kcal/mole environ à 800° C, est beaucoup plus faible, en valeur absolue, que l'énergie libre de formation de certains carbures réfractaires tels que, entre autres, TiC, TaC ou ZrC (températures de fusion respectives : 3 250°, 3 880° et 3 540° C ; énergies libres de formation à 800° C : - 41, - 34, et - 38 kcal/mole environ). En cas de dépôt simultané de tungstène et d'un métal tel que Ti, Ta ou Zr, en présence d'un gaz carburant, c'est le carbure réfractaire qui, théoriquement, se forme. Suivant les

proportions relatives des différents réactifs en présence, on pourrait obtenir, soit un dopage plus ou moins prononcé, soit des matériaux composites.

Le cas de ces carbures n'est qu'un exemple parmi d'autres. On peut penser également à des dépôts simultanés avec d'autres carbures, des borures ou des nitrures.

*
* *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HOERTEL (F. W.). — Effect of certain process variables on vapor deposited tungsten. *U. S. Bureau of Mines, Rept n° 6731*.
- [2] SCHROEF (A. M.), BORROMEI (C.). — Dépôt en phase vapeur de métaux réfractaires par décomposition thermique ou réduction d'un de leurs halogénures. *Mém. sci. rev. Métal. LXIII*, 1966, 863-870.
- [3] NIEBERLEIN (V. A.), KENWORTHY (H.). — High purity tungsten by fluoride reduction. *U. S. Bureau of Mines, Rept n° 5539*.
- [4] BERKELEY (J. F.), BRENNER (A.), RIED (W. E. Jr.). — Vapor deposited tungsten by hydrogen reduction of tungsten hexafluoride. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, *114*, 561-568.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 66120 — Odeillo - Font-Romeu

HIÉRARCHIE THERMOCHIMIQUE DANS LES CARBURES DES MÉTAUX DE TRANSITION. APPLICATION A LA PRÉPARATION DES MÉTAUX DES TERRES RARES

Par

G. MALE et F. TROMBE

I. — GÉNÉRALITÉS

Les méthodes classiques de préparation des métaux des terres rares comportent l'utilisation des halogénures ou des oxydes comme matière première.

Le succès des réactions de déplacement, comme la réduction des halogénures par le calcium ou le magnésium métalliques, est conditionné par la stabilité relative des produits formés et des réactifs. La grande stabilité des composés des éléments de terres rares étant bien connue, on conçoit aisément les difficultés liées à cette méthode de préparation. La principale conséquence est un rendement médiocre de l'élaboration métallurgique. De plus, l'obtention des métaux de pureté satisfaisante nécessite un nombre relativement élevé d'opérations délicates au niveau des réactifs et à celui du métal brut obtenu.

Une méthode plus simple mise au point par Spedding et coll. [1] exploite les grandes différences de volatilité qui existent entre les métaux des terres rares eux-mêmes ; elle consiste à réduire sous vide le sesquioxyde de l'élément à préparer par le lanthane métallique. On peut ainsi préparer les métaux les plus volatils (samarium, europium, ytterbium et thulium). Ceux-ci s'éliminent par vaporisation et sont recueillis sur un condenseur.

Néanmoins, cette méthode conduit généralement à des métaux pollués en oxygène en raison de la covaporisation du monoxyde et du métal. De plus, la tension de vapeur du lanthane limite l'application aux éléments déjà cités et il est préférable de lui substituer le tho-

rium [2] [3]. En effet, cet élément forme des oxydes très peu volatils et le métal lui-même présente une tension de vapeur plus faible que celle du lanthane. Néanmoins, ce procédé paraît difficilement applicable aux métaux les moins volatils du groupe (lanthane, cérium, yttrium, lutécium, etc.).

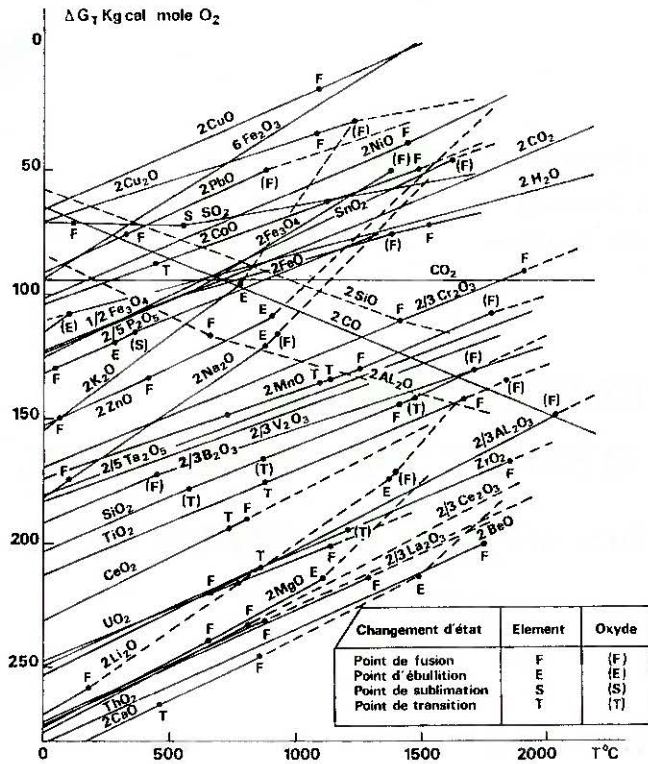
Dans ce qui suit, nous exposerons une méthode générale qui permet d'obtenir un métal de bonne pureté en quelques opérations relativement simples.

II. — STABILITÉ DES OXYDES ET DES CARBURES DE CERTAINS MÉTAUX DE TRANSITION

Un procédé d'élaboration plus général que ceux que nous avons mentionnés doit, d'une part, faire appel à un composé de départ moins stable que le composé formé au cours de la réaction et, d'autre part, à un agent de déplacement dont la volatilité soit négligeable.

C'est le cas pour l'association carbures de terres rares métaux réfractaires.

Sur les figures 1 et 2 qui donnent les énergies libres de formation des oxydes et des carbures, nous constatons une inversion dans la hiérarchie des réactions métal-métalloïde en ce qui concerne les terres rares et les métaux dits réfractaires. En effet, si les stabilités, bien connues, des oxydes de terres rares sont parmi

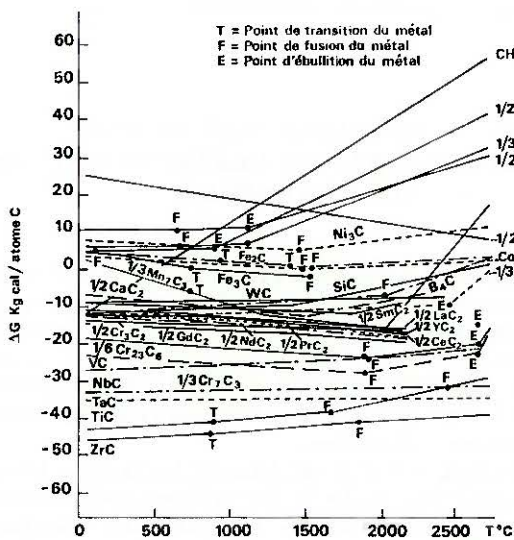


(D'après OLETTE et Mme M.F. ANCEY-MORET-1962)

FIG. 1.

les plus élevées, celles de leurs carbures occupent une place bien plus modeste dans l'échelle des valeurs thermo-chimiques. Dans ce domaine, les carbures des métaux réfractaires se placent en tête.

D'autre part, la figure 3 donne les tensions de vapeur des métaux qui nous intéressent en fonction de la température. On peut voir que les métaux réfractaires présentent une volatilité bien moins élevée que celle des métaux de la série des lanthanides.



(D'après K. GSCHNEIDNER Jr. et N. KIPPENHAN 1970)

FIG. 2.

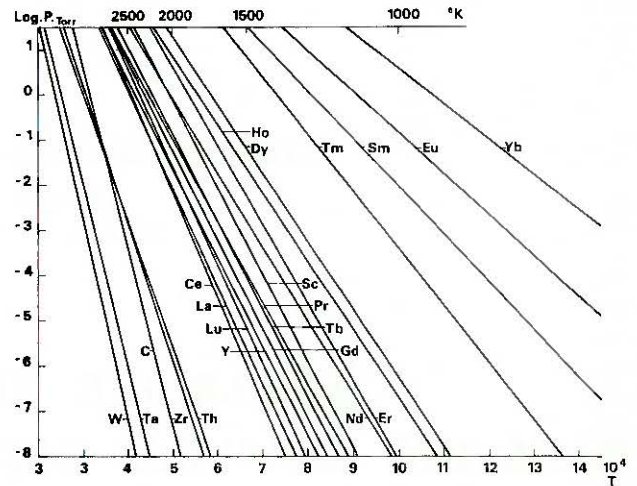


FIG. 3.

Ces propriétés réunies permettent de proposer une méthode de préparation des métaux des terres rares : déplacement du métal rare de son carbure par un métal réfractaire avec formation d'un carbure de grande stabilité. Le métal produit, éliminé de la réaction, peut être récupéré par condensation.

Ce type de réaction a été très peu étudié. Nous noterons, cependant, la tentative d'Habermann et coll. [4] qui ont fait réagir du lanthane métallique avec les carbures de dysprosium, thulium, holmium et erbium pour obtenir les métaux correspondants. Les résultats analytiques ne sont pas donnés.

D'autre part, L. Seiver [5] a observé, au cours de la vaporisation de SmC_2 , une réaction entre le molybdène de la cellule et le dicarbure, réaction dont l'effet se manifeste par une augmentation de la pression partielle de la vapeur de samarium.

Très récemment, Savitskii et coll. [6] en faisant réagir l'hexaborure d'euporium avec les métaux réfractaires aboutissent à la formation d'euporium métallique et de borures de métaux réfractaires, ce qui montre que le bore donne une réaction analogue à celle du carbone.

Cette étude comporte deux parties bien distinctes : d'une part, la préparation des dicarbures des terres rares, et la réaction de déplacement proprement dite, d'autre part, que nous allons aborder successivement.

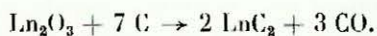
III. — PRÉPARATION DES DICARBURES DES TERRES RARES

Les éléments de la série des lanthanides donnent avec le carbone plusieurs composés, définis ou non. Le dicarbure, de formule générale LnC_2 , connu depuis longtemps est le carbure le plus stable ; par ailleurs, son élaboration est la plus aisée. Il cristallise dans le système tétragonal, type dicarbure de calcium et existe pour toute la série des lanthanides et également pour l'yttrium.

Parmi les méthodes d'élaboration, celle qui consiste à réduire le sesquioxyde par le carbone sous vide dyna-

mique pour éliminer l'oxyde de carbone, convenait parfaitement à notre étude.

Le dicarbure est, en effet, la phase ultime de la réduction et l'on peut écrire la réaction :



Les conditions de préparation de nombreux dicarbures sont données par Makarenko et coll. [7] [8].

Cette méthode peut s'appliquer à tous les éléments des terres rares sauf au samarium, à l'europlum et à l'ytterbium dont les carbures ne sont pas stables à la température où s'effectue la réaction précédente (fig. 5).

Nous avons essayé d'exploiter au maximum la possibilité d'utiliser pour le déplacement un composé non oxygéné en élaborant un carbure exempt le plus possible d'oxygène.

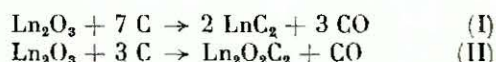
La présence de cette impureté est liée à divers phénomènes : existence d'oxycarbures stables, degré d'avancement de la réaction, pollution due à l'atmosphère résiduelle du four.

Les effets des deux derniers points peuvent être atténués en engageant un excès de carbone dans le mélange initial et en opérant sous bon vide.

En ce qui concerne les conditions d'existence des produits transitoires de la réduction nous savons qu'elles sont liées à la pression d'oxyde de carbone et à la quantité de carbone engagé. De plus, la stabilité des oxycarbures des lanthanides est généralement moindre que celle des carbures [9].

Peu d'études ont été faites concernant les valeurs thermodynamiques de ces composés. Butherus [10-11] a déterminé les enthalpies de formation de $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{C}_2$ pour le lanthane et le néodyme par la méthode statique de mesure de pressions. Cet oxycarbure, décrit également par Leprieux-Ringuet [9], est vraisemblablement l'un des plus stables parmi les composés du système $\text{Ln} - \text{C} - \text{O}$ susceptibles de se former au cours de la réduction.

Nous avons donc, pour préciser les idées, envisagé les deux réactions suivantes :



La figure 4 représente les énergies libres des réactions (I) et (II) en fonction de la température pour le lanthane et le néodyme à la pression atmosphérique et à une pression de 10^{-7} atmosphères. On en déduit que la réaction (I) sera favorisée si on opère la réduction à température élevée et à très faible pression. Ceci est évidemment valable pour les éléments de la série susceptibles de donner l'oxycarbure monoclinique $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{C}_2$, c'est-à-dire du lanthane au dysprosium.

Les valeurs thermodynamiques utilisées sont tirées de [12] [13] [14].

D'autre part, il est nécessaire de limiter la température de réaction pour ses valeurs supérieures en raison de la vaporisation et de la dissociation sous vide des carbures formés (fig. 5).

Nous avons porté sur la figure 6 les logarithmes des pressions de vapeur en équilibre avec les dicarbures et celles des métaux purs en fonction du numéro atomique. Il est intéressant de noter la similitude des variations qui peuvent permettre pratiquement d'esti-

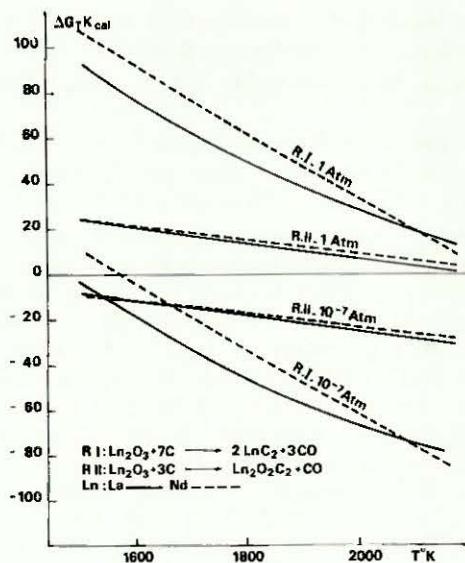


FIG. 4.

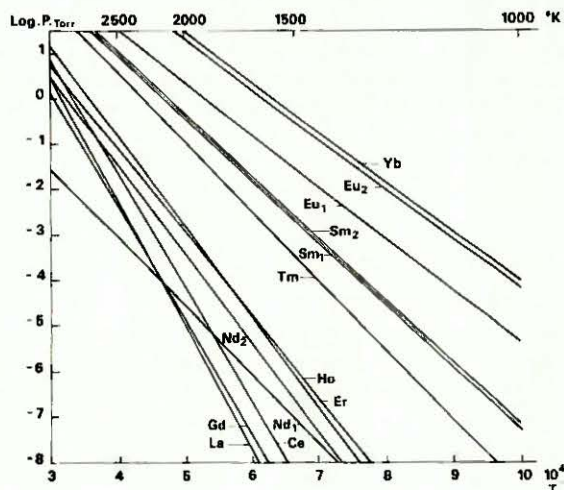


FIG. 5.

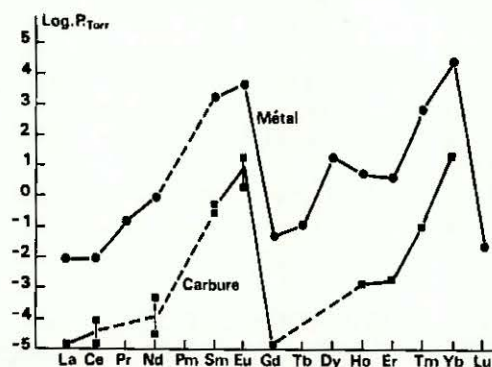


FIG. 6.

mer la volatilité d'un carbure dont on ne connaît pas les caractéristiques de vaporisation.

Pour préparer les dicarbures à faible teneur en oxy-

gène en fonction des considérations précédentes, nous avons adopté les conditions ci-dessous :

— Excès de 5 à 10 % de carbone dans le mélange initial.

— Température de réduction de 1 800° à 1 900° C.

— Arrêt du chauffage après que la pression dans l'enceinte est devenue inférieure à 10^{-5} torr.

Le sesquioxyde de pureté 99,9, fraîchement calciné est mélangé au graphite en poudre spectrographiquement pur et pastillé à la presse sous forme de disques de 12 mm de diamètre et de faible épaisseur (2 mm) pour faciliter le départ de l'oxyde de carbone. Ces pastilles sont chauffées à l'aide d'un four à résistance dans un creuset de graphite fermé par un couvercle percé en son centre d'un orifice de quelques millimètres de diamètre. La préparation de 4 ou 5 g de carbure nécessite deux heures environ de chauffage.

Nous avons préparé, dans ces conditions, les dicarbures de lanthane, de dysprosium, de gadolinium et d'yttrium.

Ces produits se présentent sous la forme de pastilles frittées de couleur jaune d'or. Leur cristallisation est bonne et la diffraction des rayons X (2) donne bien les interférences publiées par Gschneidner Jr. [15].

Nous avons constaté, comme Makarenko [7], une perte en dysprosium due à la vaporisation et décomposition partielle du dicarbure formé. Précisément dans ce cas, comme nous l'avons vu plus haut, la figure 6 nous permet d'estimer la pression partielle du dysprosium au-dessus de son dicarbure, soit près de 10^{-2} torr à 1 727° C, ce qui n'est pas négligeable. Dans nos conditions expérimentales, la perte en dysprosium ne dépasse pas 2 % de la quantité engagée.

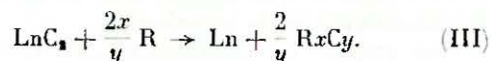
Un dosage d'oxygène (1), effectué sur des échantillons de carbure de dysprosium par fusion réductrice en bain de platine-étain, a donné une teneur moyenne de 1 600 ppm. Malheureusement, ces échantillons ont dû être exposés un court instant à l'air lors de l'introduction dans la cellule d'analyse. Étant donné l'hydrolyse rapide de ces composés, la teneur réelle est vraisemblablement inférieure à la valeur trouvée.

Nous n'avons jamais observé par la diffraction des rayons « X » (2) de phase oxycarbure même sur un mélange traité à 1 600° C, mais en arrêtant le chauffage lorsque la pression atteint 10^{-5} torr. Cependant, en arrêtant le chauffage en cours de réduction, donc sous pression d'oxyde de carbone, nous avons vérifié l'existence d'une phase oxygénée correspondant à l'oxycarbure monoclinique $\text{La}_2\text{O}_2\text{C}_2$ décrit par Makarenko et coll. [16].

Ceci montre bien l'influence de la pression résiduelle de CO sur la formation éventuelle des oxycarbures.

IV. — DÉPLACEMENT SOUS VIDE DES MÉTAUX DES TERRES RARES DE LEURS DICARBURES PAR LE TANTALE MÉTALLIQUE

La réaction de déplacement peut s'écrire :



Le choix de l'agent de déplacement est lié comme nous l'avons déjà vu aux propriétés groupées sur les diagrammes 2 et 3. Parmi les métaux réfractaires, le tantale et le niobium semblent réunir au mieux les deux conditions fondamentales : grande stabilité des carbures formés, tension de vapeur du métal négligeable devant celle de la terre rare. Pour nos essais, nous avons choisi le tantale un peu supérieur au niobium. Notons que le zirconium ou le hafnium, par exemple, conviendraient certainement pour préparer les métaux des terres rares de volatilité moyenne.

Ces réactifs étant ainsi définis, la réaction (III) thermodynamiquement possible dans le sens de la production du métal rare est de plus favorisée par l'élimination de celui-ci à l'état de vapeur.

Dans notre cas, l'opération pratique consiste à faire réagir dans un matériel de tantale le tantale métallique en poudre dans des proportions correspondant à la réaction :



Les réactants étant mélangés, puis pastillés en atmosphère rigoureusement sèche pour prévenir l'hydrolyse du dicarbure.

1) Préparation du dysprosium métallique

Nos essais de déplacement ont principalement porté sur les mélanges de carbure de dysprosium et de tantale métallique [17].

Le dicarbure de dysprosium a la composition moyenne suivante : Dy : 85,3 %; C total : 14,6 %; C libre : 2,5 %. La poudre de tantale utilisée contient : Ta : 99,7 %, C : 500 ppm, O₂ : 1 500 ppm, H₂ : 100 ppm, N₂ : 100 ppm.

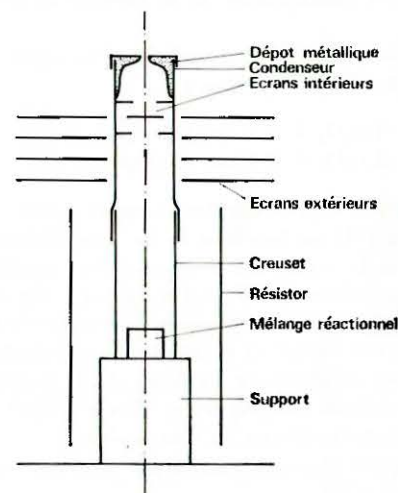


FIG. 7.

Le dicarbure finement broyé est mélangé à la poudre de tantale et le mélange pastillé, ces opérations s'effectuant en atmosphère d'argon sec. Le matériel expérimental représenté figure 7, entièrement en tantale comporte essentiellement un creuset surmonté d'un condensateur muni d'écrans intérieurs et extérieurs

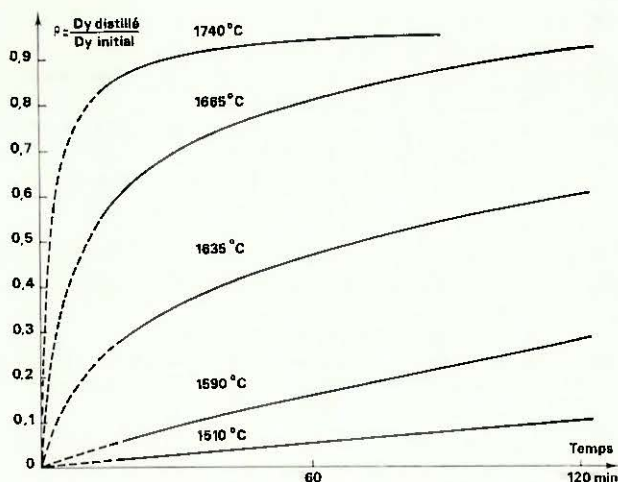


FIG. 8.

destinés à abaisser la température de la zone de dépôt. Le creuset est chauffé dans un four isotherme à résistance de tungstène.

De nombreux essais ont été effectués en faisant varier la température et la durée de chauffage sur des pastilles contenant environ 500 mg de métal.

La charge, dégagée à 1 300°C environ sous une pression de $5 \cdot 10^{-6}$ torr est portée ensuite à la température désirée.

La figure 8 concrétise les résultats obtenus en donnant la quantité de métal distillé par rapport à la quantité initiale en fonction de la durée de chauffage et ceci pour différentes températures.

La vitesse de distillation, sensible dès 1 400°C, reste assez faible jusqu'à 1 600°C, puis augmente très rapidement. A 1 750°C, la réaction est presque complète au bout d'une heure et le rendement en dysprosium proche de 95 %.

Le matériel décrit précédemment nous a permis de préparer une dizaine de grammes de métal, le rendement du déplacement étant de 0,91.

Le dosage des métalloïdes ⁽¹⁾, dans ce produit, a donné les résultats suivants :

O₂ : 250 ppm, N₂ : 15 ppm, H₂ < 2 ppm, C : 200 ppm.

D'autre part, le tantale n'a pu être décelé par la spectrométrie de fluorescence « X » pratiquée sur le dépôt métallique lui-même ⁽²⁾.

Ce faible titre d'oxygène sur le dysprosium brut est particulièrement intéressant. Une distillation ultérieure de ce métal déjà très pur permet d'abaisser le titre en oxygène à 80 ppm.

Nous avons constaté dans le cas du dysprosium une séparation de l'oxygène et du métal par condensation fractionnée. L'oxygène s'élimine du mélange

vraisemblablement sous la forme du monoxyde DyO qui se condense dans une zone plus chaude que celle du métal, ce qui impliquerait une volatilité moindre du monoxyde autour de 1 760°C.

Le dépôt annulaire rougeâtre qui en résulte s'oxyde rapidement à l'air en devenant violet, puis noir, coloration bien connue du sesquioxyde déficitaire en oxygène qui s'oxyde lui-même beaucoup plus lentement.

2) Préparation d'autres métaux des terres rares

A la suite de la préparation du dysprosium, nous avons appliqué cette méthode au gadolinium, à l'yttrium et au lanthane.

Si l'on excepte les métaux de grande volatilité (Yb, Eu, Sm, Tm), les quatre métaux cités précédemment couvrent l'éventail des tensions de vapeur des métaux des terres rares (fig. 3) dans l'ordre des volatilités décroissantes.

En utilisant un matériel expérimental de même type que celui déjà décrit, nous avons obtenu le gadolinium, l'yttrium et le lanthane métalliques, avec un rendement égal ou supérieur à 0,9, mais à des températures comprises entre 1 800°C et 1 900°C.

Le dosage des impuretés métalloïdiques ⁽¹⁾ n'a pu être effectué que sur l'yttrium brut. Le résultat en est le suivant :

O₂ : 820 ppm, N₂ : 31 ppm, H₂ : 8 ppm, C : 38 ppm.

Le lanthane et le gadolinium n'ont pu être préparés qu'en petite quantité en raison de leur condensation à l'état liquide dans le matériel utilisé. Une étude est en cours pour déposer plus massivement ces métaux à l'état solide.

Nous noterons que la grande surface de réaction, donc de vaporisation pour le métal, permet d'obtenir le lanthane et l'yttrium à des températures inférieures à 1 900°C, alors que la distillation pratique de ces métaux purs nécessite des températures supérieures à 2 000°C.

Les résidus concernant les quatre déplacements cités plus haut ont été examinés par diffraction des rayons « X » ⁽²⁾. On trouve toujours les interférences relatives aux deux carbures TaC et Ta₂C. Nous n'avons pas décelé de phases nouvelles type carbures mixtes, même dans les résidus provenant de réactions incomplètes. Nous observerons cependant que la très faible sensibilité de ce moyen d'investigation, dans ce cas comme dans celui des oxycarbures, ne permet pas de tirer des conclusions définitives.

* *

⁽¹⁾ Le dosage des métalloïdes dans les métaux et les carbures a été effectué par le laboratoire du Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

⁽²⁾ Les investigations par diffraction « X » et les analyses par fluorescence « X » ont été réalisées en collaboration avec M. Christian COMBESQUE, technicien au Laboratoire de l'Énergie Solaire que nous remercions vivement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DAANE (A. H.), DENNISON (D. H.), SPEDDING (F. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 2272-2273.
- [2] KOBISK (E. H.), GRISHAM (W. B.). — Seventh Rare Earth Research Conf. 1968 Coronado, California.
- [3] SCHIFFMACHER (G.), MALE (G.), TROMBE (F.). — Col. C. N. R. S. *Les éléments des terres rares*, Paris, 1969, 7, 89-99.
- [4] HABERMANN (G. E.), DAANE (A. H.), PALMER (P. E.). — *Trans. Met. Soc. AIME*, 1965, 233.
- [5] SEIVER (R. L.). — Tech. prog. Rep. C00716-044, 1969, 26-30.
- [6] BAKARINOVA (V. I.), SAVITSKII (E. M.), ARABEI (B. G.), SALIBEKOV (S. E.). — *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg Mater*, 1970, 6, 11, 2071-2072.
- [7] MAKARENKO (G. N.), KVAS (O. F.). — *Porosh. Met.*, 1967, 7, 8, 34-38.
- [8] KOSOLAPOVA (T. Y.), MAKARENKO (G. N.). — *Rev. de chim. de l'Ukraine*, 1964, 30, 8, 784, 787.
- [9] LIPRINT-RINGUIT (F.). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1967, 264, 9, Série G, 1597-1599.
- [10] BUTHERS (A. D.). — Tech. prog. Rep. C00716-023, 1967.
- [11] BUTHERS (A. D.), LEONARD (R. B.), BUEHL (C. L.), EICK (H. A.). — *Inorganic chemistry*, 1966, 5, 9, 1567-1571.
- [12] Janaf thermochemical tables.
- [13] HOLLEY JR. (Ch. E.), HUBER (E. J.), BAKER (F. B.). — *Progress Sci. Technol. Rare Earth*. Le Roy Eyring, ed. Pergamon Press, 1968, 3, 343-333.
- [14] FAIRCLOTH (R. L.), FLOWERS (R. H.), PUMMERY (F. C.). — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 2, 499-518.
- [15] GCHNIDNER JR. (K. A.). — Thèse, 1957.
- [16] MAKARENKO (G. N.), KRIPYAKOVICH (P. I.), KUZ'MA (Y. B.), KOSOLAPOVA (T. Y.). — *Zh. Prikl. Kim.*, 1966, 39, 11, 2995-2999.
- [17] MALE (G.), TROMBE (F.). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1971, 272, série G, 1385-1388.

E. R. A. « HAUTES TEMPÉRATURES ET DÉSORDRES STRUCTURAUX »
E. N. S. C. P.

11, Rue Pierre-et-Marie-Curie — F 75 - Paris-5^e

ET

C. E. C. M.

15, Rue Georges-Urbain — F 94 - Vitry-sur-Seine

APPLICATION DE LA FUSION DE ZONE VERTICALE A LA PURIFICATION D'OXYDE D'ALUMINIUM Al_2O_3

Par

G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES

INTRODUCTION

Au cours d'expériences de croissance cristalline effectuées dans notre Laboratoire, par fusion de zone verticale sur des échantillons d'alumine de pureté 99,6 % Al_2O_3 , une légère coloration brunâtre avait été observée à l'extrémité des monocristaux obtenus [1]. Quelques expériences préliminaires avaient permis de constater que cette coloration était due à une migration d'impuretés se produisant au cours de la croissance [2]. Il était dès lors tentant d'essayer d'appliquer à l'alumine une méthode de purification utilisée avec succès depuis de nombreuses années à l'élaboration de métaux ultra-purs : la purification par fusion de zone [3].

I. — CONDUITE DES EXPÉRIENCES DE FUSION DE ZONE

Les expériences sont effectuées par une méthode de zone flottante associée à un four à image. L'appareillage employé, décrit dans une publication antérieure [2] a déjà été utilisé avec succès pour l'élaboration de monocristaux [1, 2, 4] et bicristaux [5] d'oxydes réfractaires ainsi que pour la croissance de matériaux composites par solidification dirigée [6].

Le schéma de principe de la méthode est représenté figure 1.

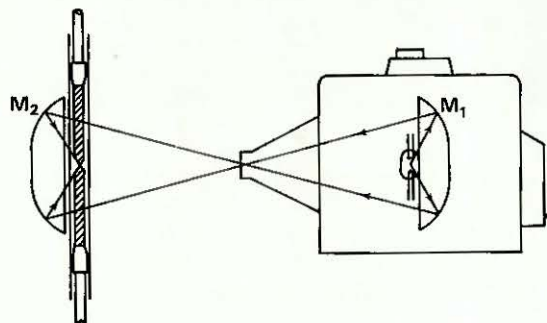


FIG. 1. — Zone flottante associée au four à image : schéma de principe.

On remarquera que la technique de la zone flottante associée au chauffage par concentration de rayonnement convient particulièrement à des expériences de fusion d'oxydes en raison d'une part des très hautes températures accessibles, d'autre part des possibilités de chauffage en atmosphère oxydante. De plus, la méthode ne nécessitant pas l'emploi d'un creuset ou d'une nacelle, évite toute contamination du matériau fondu.

Nos expériences ont été effectuées sur des barreaux d'alumine frittée (99,6 % Al_2O_3) contenant comme impuretés principales : 0,25 % de Na_2O , 0,04 % de Fe_2O_3 , 0,03 % de SiO_2 et des traces de TiO_2 .

Une zone fondue est établie entre un support monocristallin placé dans le mandrin inférieur de l'appareillage représenté figure 1 et un barreau polycristallin d'alumine.

Les deux barreaux sont animés d'une vitesse de rotation de l'ordre de 1 tour. s^{-1} ; ils tournent en sens inverse : on homogénéise de la sorte le liquide.

Cette zone est ensuite déplacée le long du barreau supérieur. Le déplacement de la zone est effectué à une vitesse de 20 mm. h^{-1} ; la zone d'une longueur de 6 mm, est déplacée sur 60 mm environ.

Lorsque la zone arrive en fin de barreau, on arrête simultanément la rotation et le chauffage.

Le barreau est ensuite découpé au ras du support d'alumine, et une nouvelle fusion de zone est entreprise. Plusieurs passages de zone successifs sont ainsi effectués sur un même échantillon.

Après un premier passage, le cristal d'alumine présente une coloration orangée qui s'assombrit dans la partie solidifiée la dernière.

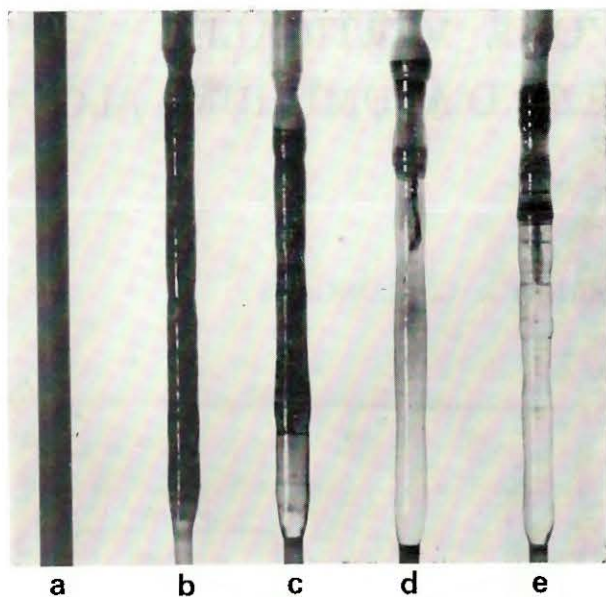


FIG. 2. — Aspects successifs d'un barreau d'alumine purifié par zone flottante.

- a) État initial ; b) après un passage de zone ; c) après deux passages de zone ; d) après trois passages de zone ; e) après quatre passages de zones.

Au contraire, la partie fondue la première présente une teinte beaucoup plus claire et les premiers millimètres sont même transparents.

Au fur et à mesure des passages de zone, la partie transparente devient plus limpide et s'étend sur une longueur de plus en plus importante. En queue de barreau, on constate par contre une forte coloration brun-noire (fig. 2).

II. — ANALYSE DE L'ALUMINE Al_2O_3 PAR UNE MÉTHODE D'ACTIVATION

Afin d'étudier ce phénomène, nous avons choisi une méthode d'analyse très sensible permettant de suivre la purification de nos échantillons vis-à-vis d'un grand nombre d'impuretés : l'analyse par activation qui était

déjà utilisée au Laboratoire de Vitry pour le dosage d'impuretés, à l'état de traces, dans les métaux [7] [8] [9] [10].

A. — Principe de la méthode

Le principe de l'analyse consiste à irradier un échantillon puis à identifier les isotopes radioactifs créés à partir des impuretés de celui-ci.

La réaction nucléaire la plus probable et en général la plus sélective est la capture d'un neutron thermique par un noyau atomique. Elle permet ainsi d'obtenir des isotopes radioactifs de tous les éléments.

La méthode utilisée consiste à comparer les activités d'un échantillon et d'un ou plusieurs étalons irradiés dans les mêmes conditions.

En général l'analyse comporte cinq étapes :

1° Préparation de l'échantillon et de l'étalon.

— Un échantillon ainsi qu'un ou plusieurs étalons de poids connu sont placés dans un tube d'irradiation.

2° Irradiation. — L'échantillon et les étalons sont irradiés simultanément, l'intensité du flux et la durée de l'irradiation étant choisies de façon à obtenir les réactions nucléaires les plus favorables à une mesure de l'activité des impuretés soupçonnées.

3° Décapage et pesée de l'échantillon. — Après irradiation, l'échantillon est décapé. Cette opération a pour but d'éliminer les contaminations introduites au cours des manipulations antérieures à l'irradiation.

4° Séparation chimique ou analyse non destructive.

— La plus simple des analyses par activation est l'analyse non destructive : après irradiation, le spectre des rayonnements émis par l'échantillon est examiné. Les pics caractéristiques sont comparés à ceux de l'étalon.

Toutefois, si l'irradiation crée plusieurs radio-isotopes présentant des caractéristiques nucléaires voisines, il faut séparer chimiquement ceux-ci après mise en solution et mesurer leur activité.

L'emploi de la « technique de l'entraîneur », consistant à ajouter à une solution une petite quantité inactive de l'élément recherché, permet de rendre négligeables les pertes par adsorption des radio-isotopes au cours des séparations chimiques.

5° Mesure des radioactivités. — L'activité de l'étalon est mesurée dans les mêmes conditions de géométrie que la fraction contenant l'impureté correspondante.

REMARQUE. — La méthode d'analyse par activation est extrêmement intéressante car elle présente trois grands avantages :

a) *Sélectivité.* Le radio-isotope d'un élément peut être identifié au moyen de plusieurs critères : les caractères analytiques de l'élément, la période de décroissance de la radio-activité et l'énergie de rayonnement émis par le radio-isotope.

b) *Sensibilité.* La grande sensibilité de cette méthode permet d'effectuer les analyses sur des échantillons de dimensions très réduites.

Des teneurs en impureté aussi faibles que 10^{-12} g peuvent être déterminées dans des échantillons dont le poids n'excède pas 0,5 g.

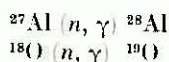
c) *Suppression des risques de pollution.* Toutes les impuretés introduites pendant l'analyse n'interviennent pas dans le dosage puisque les mesures ne portent que sur les impuretés présentes au moment de l'irradiation.

De plus, les impuretés de surface sont éliminées après irradiation par un décapage de l'échantillon.

B. — Application de la méthode d'analyse par activation à l'alumine

Nous avons appliqué cette méthode à des échantillons d'alumine prélevés en différents endroits des barreaux ayant subi la purification par fusion de zone [11].

1° *Irradiation des échantillons.* — L'irradiation de l'alumine par les neutrons thermiques donne les réactions nucléaires suivantes :



Les périodes de décroissance de la radio-activité des deux isotopes formés sont respectivement :

$$\begin{array}{l} T_{1/2} {}^{28}\text{Al} = 2,3 \text{ minutes} \\ T_{1/2} {}^{19}\text{O} = 27 \text{ secondes.} \end{array}$$

Les radio-activités dues à l'aluminium et à l'oxygène décroissent ainsi très rapidement et ne sont pas gênantes pour le dosage des impuretés des échantillons.

Conditions d'irradiation. L'irradiation est effectuée dans des conditions différentes selon la période de décroissance des éléments.

Dans le cas des isotopes de courte période (gallium, manganèse, europium...) une irradiation de 3 à 20 mn à la pile EL₂ (Saclay) dans un flux de 1.10^{13} n.cm⁻²s⁻¹ a été suffisante. Pour les autres isotopes (fer, chrome, hafnium...) une irradiation à la pile EL₃ dans un flux de 3.10^{12} n.cm⁻²s⁻¹ pendant 7 jours a été nécessaire.

REMARQUES. — Le fer qui est l'impureté dominante de nos échantillons s'active relativement peu. Le radio-isotope produit, ⁵⁹Fe, a une période de 45 jours ; il provient du ⁵⁸Fe qui a une abondance isotopique de 0,33 % et une section efficace de capture neutronique peu élevée. Aussi le fer ne masque-t-il pas l'activité des autres impuretés.

— Les impuretés telles que le scandium et les terres rares qui, par contre, ont de très fortes sections efficaces de capture neutronique ne sont présentes qu'à de très faibles teneurs dans les échantillons et de ce fait, ne gênent pas les dosages.

2° *Conduite de l'analyse.* — Compte-tenu de la faible radio-activité observée après irradiation des échantillons d'alumine, il était possible d'envisager le dosage d'un certain nombre d'éléments ayant de fortes sections efficaces de capture neutronique, sans séparation chimique préalable.

C'est ainsi qu'au cours d'une première série d'essais, les éléments suivants ont pu être dosés uniquement par

spectrométrie γ après irradiation et décapage : manganèse, gallium et sodium. La période de désintégration de ces éléments est suffisamment courte pour qu'une durée d'irradiation de 3 mn dans un flux de 1.10^{14} n.cm⁻²s⁻¹, au réacteur Osiris du C. E. A., Saclay, soit suffisante.

L'analyse non destructive s'est cependant avérée insuffisante, puisque en particulier la teneur en fer de nos échantillons ne pouvait être déterminée. Une mise en solution suivie d'une séparation des éléments était alors nécessaire. Pour cela nous avons adapté à l'alumine, le schéma mis au point pour l'aluminium par A. Lesbats [9].

Nous allons décrire successivement les différentes étapes de l'analyse de nos échantillons.

a) *Préparation de l'irradiation.* — Des échantillons de 0,5 g environ sont prélevés par découpage à l'aide d'une scie diamantée, en différents endroits des barreaux ayant subi un ou plusieurs passages de zone.

Avant irradiation la surface des échantillons est décapée dans un bain de composition :

- 700 ml d'acide orthophosphorique,
- 250 ml d'acide sulfurique,
- 50 ml d'acide nitrique.

Les échantillons sont ensuite lavés à l'eau distillée, séchés et enveloppés dans des feuilles d'aluminium très pur. Puis ils sont placés dans un tube d'irradiation en même temps que tous les étalons des éléments à doser.

Ces étalons sont préparés à partir des éléments eux-mêmes, soit sous forme massive, soit sous forme de solutions de concentration connue, déposées sur un support.

Pour chaque analyse, il est en effet nécessaire de placer à côté des échantillons d'alumine, des étalons car en raison des variations de flux inhérentes au fonctionnement de la pile, on constate d'une irradiation à une autre, pour un même temps d'exposition et une même valeur nominale du flux de neutrons, des différences entre les valeurs des radio-activités obtenues.

Le tableau I, indique les isotopes produits par irradiation, leurs périodes de décroissance radioactive et les énergies des rayonnements γ correspondants, dont la mesure nous permet d'effectuer les dosages.

b) *Séparation chimique des éléments.* — Après irradiation, un échantillon d'alumine est décapé par de la soude diluée puis lavé à l'eau distillée et séché.

L'échantillon est ensuite broyé dans un mortier d'agate, sous forme de poudre très fine ; celle-ci est pesée.

Cette poudre d'alumine est mise en solution dans le sulfate acide de potassium KHSO₄ par chauffage au rouge pendant 20 mn, dans un creuset de platine. Un second chauffage d'un quart d'heure est ensuite effectué afin de permettre une dissolution aussi complète que possible.

Après dilution dans l'eau chaude, il est possible de procéder à la séparation systématique des radio-isotopes créés par irradiation des impuretés.

Les principales étapes et les différentes séparations chimiques de l'analyse systématique sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU I. — *Caractéristiques nucléaires des différents éléments recherchés (les limites de détection indiquées sont celles obtenues par A. Lesbats [9]).*

Élément recherché	Isotope produit	σ (barns)	Abondance isotopique %	Période de décroissance	Rayonnement utilisé MeV	Sensibilité
Chrome . . .	⁵¹ Cr	15,9	4,31	27,8 j.	0,320	0,01
Cobalt . . .	⁶⁰ Co	37	100	5,26 a.	1,173	0,0001
Europium . . .	¹⁵² Eu	2 800	47,82	9,2 h.	0,422	0,001
Fer . . .	⁵⁹ Fe	1,2	0,33	45 j.	1,099	0,03
Gallium . . .	⁷² Ga	5	39,6	14 h.	0,834	0,0001
Hafnium . . .	¹⁸¹ Hf	12,6	35,24	45 j.	0,133	0,0001
Lanthane . . .	¹⁴⁰ La	9,55	99,911	40 h.	0,328	0,001
Manganèse . . .	⁵⁶ Mn	13,3	100	2,56 h.	0,847	0,0001
Scandium . . .	⁴⁶ Sc	23	100	84 j.	0,888	0,0001
Sodium . . .	²⁴ Na	0,53	100	15 h.	1,368	0,01
Zinc . . .	^{69m} Zn	1,09	18,57	14 h.	0,439	0,0001
Zirconium . . .	⁹⁶ Zr	0,075	17,40	65 j.	0,724	0,01

Séparation des radioisotopes des éléments dont les sulfures précipitent en milieu acide chlorhydrique 6N-4N. — La solution est refroidie puis on lui ajoute 3 mg de cuivre et 6 mg d'arsenic entraîneurs.

La solution est saturée par l'hydrogène sulfuré pendant 10 mn. La solution est à nouveau chauffée puis refroidie. On la sature une seconde fois pendant 10 mn. Le précipité est filtré sur un verre fritté. La solution recueillie est soumise à une deuxième précipitation après addition des mêmes entraîneurs. La radio-activité est contrôlée par spectrométrie γ et comparée à celle du premier précipité de sulfures afin de s'assurer que la précipitation a bien été totale.

Au cours de cette opération, un certain nombre d'éléments sont précipités : cuivre, antimoine, argent, arsenic et tungstène.

Dans nos analyses nous avons remarqué que trois éléments s'adsorbent sur le précipité dans les proportions suivantes :

- hafnium (7 à 10 p. 100),
- zinc (15 à 20 p. 100),
- zirconium (5 à 10 p. 100).

Une autre séparation chimique n'est pas nécessaire car les caractéristiques nucléaires de ces trois éléments sont telles qu'ils ne risquent pas de fausser l'analyse des autres impuretés dosées dans le précipité de sulfures.

L'activité de ces trois éléments est mesurée et est ajoutée à celle des fractions de ces mêmes éléments, isolées dans la suite de l'analyse.

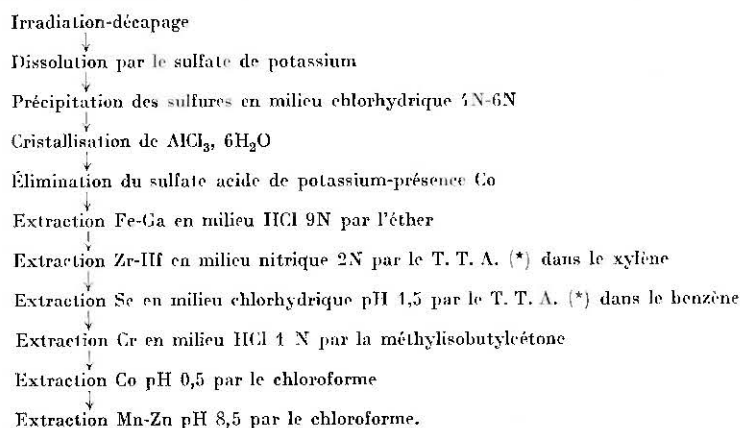
b) **Élimination de l'aluminium.** — La solution provenant de la précipitation des sulfures est concentrée à 30 ml; on lui ajoute 200 ml de HCl 12N. Puis on cristallise le trichlorure d'aluminium hexahydraté.

Dans le ballon contenant HCl (12N) on fait couler H₂SO₄ goutte à goutte. Le gaz chlorhydrique qui se dégage passe dans une ampoule contenant HCl (12N), puis dans la solution refroidie dans la glace fondante. Dès que s'amorce la cristallisation, on laisse pendant 30 mn la solution se saturer en gaz chlorhydrique.

Le trichlorure d'aluminium est filtré sur un verre fritté, refroidi, puis lavé par une solution saturée et refroidie de HCl (12N).

On constate une adsorption de chrome (10 à 20 p. 100

TABLEAU II. — *Schéma de l'analyse systématique de l'alumine.*



(*) Thénoyltrifluoroacétone.

de la teneur en chrome totale) et de scandium (10 à 15 p. 100) sur le trichlorure.

c) **Élimination du sulfate de potassium.** — Le filtrat est additionné de quelques milligrammes de fer entraîneur. On précipite les hydroxydes de fer, cobalt, chrome et zinc par l'ammoniaque 1N. Dans ces conditions, le sulfate de potassium reste en solution. On filtre et on recueille ainsi tous les hydroxydes. Le précipité est lavé avec une solution ammoniacquée (10 p. 100 Ni_4OH 1N) afin d'éliminer la totalité du sulfate acide de potassium.

Il est à noter qu'avec une concentration d'ammoniaque plus élevée (5N), le cobalt peut passer en solution.

d) **Séparation par extraction.** — **SÉPARATION DU FER ET DU GALLIUM.** — Le précipité obtenu précédemment est dissous dans HCl; puis on procède à l'extraction du fer et du gallium en concentrant jusqu'à 1 cm³ la solution obtenue et en ajoutant 6 ml d'acide chlorhydrique 12N et 2 ml d'eau oxygénée pour oxyder le fer.

Les chlorures sont extraits par deux fractions successives de 30 ml d'éther éthylique.

On laisse décanter les deux phases pendant 20 mn, puis on les sépare. Le fer et le gallium sont recueillis dans la partie étherée.

La phase étherée est évaporée presque à sec au bain-marie après addition de 10 à 20 ml d'eau. La radioactivité de cette solution est mesurée par spectrométrie γ . Il est nécessaire de faire ces traitements le jour même de l'arrêt de l'irradiation afin de mesurer la radio-activité du gallium dont la période est de 14 heures. Après décroissance de l'activité du gallium, on effectue le dosage du fer dont la période de désintégration radio-actives est de 45 jours.

EXTRACTION DU ZIRCONIUM ET DU HAFNIUM. — Après concentration, la solution est reprise par 10 ml d'acide nitrique 2N. On agite pendant 15 mn avec 10 ml de thényltrifluoroacétone (T. T. A.) en solution 0,5N dans le xylène.

Après séparation des phases, on reprend la solution aqueuse que l'on agite de nouveau durant 15 mn avec 10 ml de T. T. A. Les deux phases organiques sont jointes et la radio-activité des deux éléments est mesurée.

EXTRACTION DU SCANDIUM. — La phase aqueuse provenant de l'extraction du zirconium et du hafnium est concentrée; on chasse l'acide nitrique résiduel par l'acide chlorhydrique à chaud. On élimine la majeure partie de l'acide chlorhydrique par ébullition. Après reprise par 10 ml d'eau, on ajuste le pH à 1,5 par addition d'acétate de sodium. On procède à l'extraction du scandium par le T. T. A. en solution 0,5N dans le benzène. Deux extractions successives par 10 ml de cette solution sont nécessaires; on joint les phases organiques pour la mesure de la radio-activité du scandium.

EXTRACTION DU CHROME. — Dans un premier stade, le chrome est oxydé de Cr^{3+} en Cr^{6+} afin d'être extrait par la méthylisobutylcétone.

La phase aqueuse provenant de l'extraction du scandium est concentrée jusqu'à cristallisation des sels. On ajoute 50 μg de chrome entraîneur et 10 ml d'acide nitrique.

La solution est concentrée de nouveau et reprise par l'acide nitrique deux ou trois fois pour éliminer l'acide chlorhydrique. On oxyde le chrome par 10 ml d'acide chlorique, en chauffant jusqu'à dégagement de fumées blanches.

La solution est concentrée jusqu'à 1 cm³ environ et refroidie; puis on lui ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique 1N et on procède à l'extraction du Cr^{6+} par 10 ml de méthylisobutylcétone. Toutes ces opérations sont effectuées dans la glace et doivent être réalisées très rapidement car la valence VI du chrome est très instable.

Après séparation des phases, on ajoute 50 μg de chrome entraîneur et on procède à un nouveau cycle oxydation-extraction. Les deux phases organiques sont jointes et leur activité est mesurée.

EXTRACTION DU COBALT. — La solution aqueuse provenant de l'extraction du chrome est concentrée puis reprise par l'acide chlorhydrique environ 1N. On ajoute 25 μg de cobalt entraîneur. Après addition de 2 ml de diéthylthiocarbamate de sodium en solution à 2 p. 100 dans l'eau, le pH est ajusté à 0,5.

Le cobalt est extrait sous forme de diéthylthiocarbamate par deux fractions successives de 10 ml de chloroforme.

Les phases chloroformiques sont jointes et leur activité est mesurée.

Au cours de cette extraction il est possible de doser le nickel. Cet élément a un très faible rendement d'émission γ . Un dosage sensible n'est possible que par mesure de son rayonnement β , ce qui nécessite une séparation chimique supplémentaire. Lors d'essais préliminaires nous n'avons pas décelé de nickel, la limite de détection de cet élément étant de 0,1 ppm.

EXTRACTION DU MANGANÈSE ET DU ZINC. — La solution provenant de l'extraction précédente est additionnée de 25 μg de manganèse et de zinc entraîneurs ainsi que de 2 ml d'une solution aqueuse à 2 p. 100 de diéthylthiocarbamate de sodium. On ajuste le pH à 8,5.

Le manganèse et le zinc sont extraits par deux fractions de 10 ml de chloroforme.

REMARQUES

a) **Reproductibilité de la méthode d'analyse.** — Pour nous assurer de la reproductibilité des séparations chimiques utilisées, nous avons fait l'expérience suivante: après irradiation, un morceau d'alumine d'environ 0,5 g est dissous à chaud dans le sulfate acide de potassium. La solution obtenue est divisée en trois parties égales. Les séparations chimiques de l'analyse systématique sont effectuées en parallèle sur ces trois solutions. Cette expérience étant assez longue puisqu'elle nécessite trois séries de séparations successives, nous nous sommes limité à l'analyse de deux éléments: le fer et le chrome qui sont les impuretés principales de nos échantillons. Les résultats obtenus sont les suivants:

Éléments	Prise 1	Prise 2	Prise 3
Fer (p. p. m.)	335	337	314
Chrome (p. p. m.)	21,9	19,7	

Ces résultats montrent que l'écart maximal entre les teneurs déterminées est de 10 p. 100.

b) *Mesure de la radio-activité des échantillons.* — La radio-activité de tous les échantillons est déterminée par mesure de rayonnement γ émis. Les dosages sont effectués par comparaison de l'activité des échantillons avec celle d'étalons irradiés en même temps, et dont l'activité est mesurée dans les mêmes conditions de géométrie de comptage.

Pour ces mesures nous avons utilisé un ensemble de détection constitué par un spectromètre γ de 400 canaux muni d'un cristal puits d'iodure de sodium (activé au thallium) ⁽¹⁾. Ce dernier permet d'entourer complètement l'échantillon ce qui augmente l'efficacité de la détermination.

1. — Dans le cas d'une analyse non destructive, le dosage des impuretés est effectué par étude de la courbe de décroissance de l'activité des échantillons.

2. — Dans le cas d'une analyse après mise en solution des échantillons, les différents éléments sont isolés par séparation chimique et leur activité mesurée par spectrométrie γ . Les courbes de décroissance radio-actives ne sont plus indispensables à la mise en évidence d'un élément et à la détermination de son activité. Nous les traçons toutefois afin de vérifier, d'une part que nous sommes bien en présence de l'élément recherché et d'autre part que l'activité comptée n'est due qu'à ce seul élément.

Cas particulier du titane. — L'analyse par activation aux neutrons thermiques ne permet pas de doser tous les éléments avec une grande sensibilité.

En effet, les neutrons thermiques par réaction de type (n, γ) ne produisent pas toujours des radio-isotopes de période de désintégration suffisamment longue ou d'activité assez forte pour permettre le dosage sensible de tous les éléments.

Par contre, des neutrons de plus haute énergie, par des réactions (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$... permettent d'obtenir un certain nombre de radio-isotopes présentant des caractéristiques nucléaires plus favorables à une analyse sensible.

C'est en particulier le cas du titane, auquel nous nous sommes intéressés puisqu'il constituait l'une des principales impuretés de l'alumine étudiée.

a) *Réactions nucléaires.* — Par irradiation dans les neutrons thermiques, la seule réaction possible pour l'analyse du titane est :

$^{50}\text{Ti} (n, \gamma) ^{51}\text{Ti}$ avec une période de décroissance de 5,8 mn. Cette période est trop courte pour permettre une analyse sensible du titane en présence de l'isotope ^{28}Al (période de décroissance de 2,3 mn) formé à partir de l'alumine.

Les réactions nucléaires produites par les neutrons rapides conduisent, par contre, à un grand nombre de radio-isotopes. Ces réactions sont indiquées dans le tableau III.

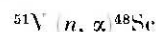
Ce dernier montre que le titane possède 5 isotopes stables qui engendrent par réaction (n, p) 5 isotopes radio-actifs.

De ces réactions, examinons celle qui est la plus favorable pour le dosage du titane.

$^{46}\text{Ti} (n, p) ^{46}\text{Sc}$: Cette réaction est en concurrence avec celle obtenue par les neutrons thermiques pour le scandium : $^{46}\text{Sc} (n, \gamma) ^{46}\text{Sc}$.

En effet, même si le flux de neutrons rapides ne contient qu'une faible proportion de neutrons thermiques une quantité non négligeable de ^{46}Sc peut se former en raison de la forte section efficace de capture neutronique du ^{46}Sc et ainsi fausser le dosage du titane.

$^{48}\text{Ti} (n, p) ^{48}\text{Sc}$: Cette réaction est aussi en concurrence avec :



Une détermination précise ne peut être faite que si l'on connaît exactement la teneur en vanadium de nos échantillons, ce qui n'est pas le cas.

$^{49}\text{Ti} (n, p) ^{49}\text{Sc}$: Le radio-isotope produit n'émet pas de rayonnement γ .

$^{50}\text{Ti} (n, p) ^{50}\text{Sc}$: La période de décroissance de 1,7 mn du ^{50}Sc est encore plus courte que celle du ^{51}Ti formé par irradiation par les neutrons thermiques. Cette

TABLEAU III. — *Caractéristiques nucléaires du titane.*

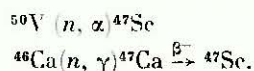
Isotope stable	Réaction nucléaire	Radioisotope produit	Période	Section efficace en barns	Énergie de rayonnement γ en MeV	Abondance isotopique %
^{46}Ti	(n, p)	^{46}Sc	84 j	4.10^{-3}	0,889 1,121	7,9
^{47}Ti	(n, p)	^{47}Sc	3,4 j	2.10^{-2}	0,159	7,3
^{48}Ti	(n, p)	^{48}Sc	44 h	$0.3.10^{-3}$	0,983 1,314 1,040	73,9
^{49}Ti	(n, p)	^{49}Sc	57 mn	1,1	pas de γ	5,5
^{50}Ti	(n, p)	^{50}Sc	1,7 mn		0,520 1,120 1,550	5,3
^{50}Ti	(n, γ)	^{51}Ti	5,8 mn	0,14	0,320	5,3

⁽¹⁾ Pour nos dernières analyses nous avons pu utiliser un détecteur à jonction du type Ge - Li récemment acquis par le groupe d'Analyse par activation du Laboratoire de Vitry. Le gain de résolution en énergie du rayonnement γ

ainsi obtenu par rapport au détecteur à scintillation (NaI) permet une analyse spectrométrique plus fine pouvant dans certains cas simplifier le schéma des séparations chimiques.

réaction est donc, elle aussi, difficilement exploitable pour le dosage.

$^{47}\text{Ti} (n, p)^{47}\text{Sc}$: La période de décroissance du ^{47}Sc est de 3,4 jours, ce qui est très favorable. Cependant deux interférences peuvent fausser le dosage :



Ces deux réactions ont cependant un effet négligeable car les abondances isotopiques et les sections efficaces du ^{46}Ca et du ^{50}V sont très faibles.

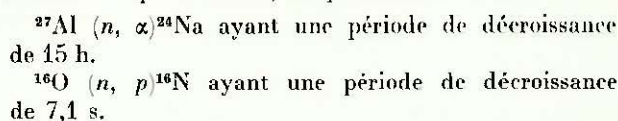
Nous avons utilisé cette dernière réaction pour le dosage du titane.

b) **Irradiation.** — Afin d'éviter les interférences produites par les neutrons thermiques, nous avons placé nos échantillons et deux étalons à l'intérieur d'un petit tube tapissé d'une feuille de cadmium de 1 à 2 mm d'épaisseur. Le cadmium, en effet, absorbe les neutrons thermiques et est traversé par les neutrons rapides.

Afin d'obtenir le maximum de sensibilité lors de nos analyses systématiques, nous irradiions pendant 4 jours

à la pile Osiris dans un flux riche en neutrons rapides (1.10^{14} n.cm⁻²s⁻¹).

REMARQUE. — L'irradiation de l'alumine par les neutrons rapides donne, en particulier, les réactions :



Il est nécessaire d'attendre trois jours avant de commencer les séparations chimiques, afin de laisser décroître l'activité du sodium.

c) **Séparation chimique.** — L'analyse est effectuée en suivant le schéma d'extraction du scandium décrit plus haut.

C. — Résultats

Le tableau IV résume les résultats des analyses que nous avons effectuées au Laboratoire de Vitry sur des barreaux d'alumine commerciale de pureté nominale

TABLEAU IV. — Résultats des analyses.

		Al ₂ O ₃ initial	Al ₂ O ₃ 1 ^{er} passage	Al ₂ O ₃ 2 ^e passage	Queue Tête 1 ^{er} passage	Queue Tête 2 ^e passage
Chrome	Tête Queue	8 8	6 6,3	3 4,7	1,05	1,57
Cobalt	T Q	0,07 0,07	0,025 0,23	0,006 0,3	9,2	50
Fer	T Q	200 200	35 580	2 640	16,6	320
Gallium	T Q	(*) (*)	7 87	6,5 107	12,4	16,5
Hafnium	T Q	0,5 0,5	0,02 1,7	0,017 2,6	85	153
Lanthane	T Q	non recherché non recherché	0,01 0,5	≤ 0,005 0,9	50	180
Manganèse	T Q	(*) (*)	0,6 5	0,5 26	8,3	52
Scandium	T Q	0,05 0,05	0,04 0,7	0,01 3,7	17,5	370
Zinc	T Q	0,5 0,5	≤ 0,05 1	0,05 4,8	20	96
Zirconium	T Q	/ /	0,6 12,6	0,4 33	21	83
Sodium	T Q	1 500 (*) 1 500 (*)	10 (a) 100 (a)	(a) (a)	/	/
Titane	T Q	7 7	/ /	2 20	/	10

(*) Dosage effectué par analyse non destructive ; la forte teneur en sodium du barreau initial a empêché le dosage du Mn et du Ga.

(a) Le dosage du Na à des teneurs inférieures à 10 p. p. m. n'a pas été effectué car la réaction $^{27}\text{Al} (n, \alpha)^{24}\text{Na}$ fausse le dosage des faibles teneurs en sodium si des précautions spéciales ne sont pas prises lors de l'irradiation.

TABLEAU V. — Concentrations en impuretés, exprimées en 10^{-6} g le long d'un barreau de 60 mm ayant subi deux passages de zone à 20 mm.h^{-1} .

Impuretés dosées	Position le long d'un barreau de 60 mm				
	Tête	+ 20 mm	+ 50 mm	+ 55 mm	Queue
Chrome	3	2	2,4	3,3	4,7
Cobalt.	0,006	0,014	0,1	0,3	0,3
Europtium.	0,005	0,27	—	—	1,7
Fer.	2	14,3	240	620	640
Gallium	6,5	16	—	—	107
Hafnium	0,017	0,02	1,25	2,8	2,6
Lanthane	0,005	0,1	—	—	0,9
Manganèse	0,5	1,3	—	—	26
Scandium.	0,01	0,03	1,2	3,1	3,7
Zinc	0,05	0,05	2	4,4	4,8
Zirconium.	0,4	0,32	16	25	33

99,6 p. 100, soumis à des passages de zone à une vitesse de 20 mm.h^{-1} .

Les analyses ont été faites sur des barreaux d'alumine de départ ainsi que sur des barreaux ayant subi 1 et 2 passages de zone. Seules les teneurs en impureté des têtes et queues de barreau ont été regroupées.

Le tableau V indique les résultats de l'analyse effectuée en différents endroits d'un barreau d'alumine ayant subi deux passages de zone et renseigne ainsi, sur l'évolution de la purification le long d'un même barreau [11].

Ces deux tableaux appellent les remarques suivantes :

1. — Parmi les principales impuretés indiquées par le fabricant pour l'alumine de départ utilisée (99,6 p. 100 Al_2O_3 , 0,25 p. 100 Na_2O , 0,04 p. 100 Fe_2O_3 , 0,03 p. 100 SiO_2 , traces de TiO_2); seul le silicium n'a pu être dosé en raison de caractéristiques nucléaires défavorables à sa détermination au cours d'une analyse systématique.

2. — Le sodium, principale impureté des barreaux d'alumine est essentiellement éliminé après le premier passage de zone. Les résultats des dosages effectués après ce premier passage révèlent que cette purification est due non à la fusion de zone mais à une volatilisation en raison de la forte tension de vapeur de Na_2O à $2\ 050^\circ \text{C}$.

3. — Le chrome ne migre pas après un passage de zone, et très peu après un second passage. Ceci explique la possibilité d'élaborer des monocristaux de rubis (solution solide de Cr_2O_3 dans l'alumine) par la méthode de la zone flottante. La légère variation de la concentration en chrome observée, d'un passage de zone à un autre est vraisemblablement due à une légère volatilisation de Cr_2O_3 lors de la fusion.

4. — Deux passages de zone sont déjà très efficaces pour la purification en la plupart des éléments. On notera en particulier, une excellente purification en fer, scandium, lanthane et hafnium. Ce résultat est particulièrement intéressant dans le cas du fer qui est une des principales impuretés de l'alumine étudiée. On notera par contre une purification beaucoup moins importante dans le cas du gallium. Ce phénomène est analogue à celui observé dans le cas de la purification de l'aluminium

pour laquelle il avait été montré qu'une bonne élimination du gallium pouvait être obtenue à condition d'effectuer les passages de zone à des vitesses très inférieures à 20 mm.h^{-1} , en raison de la faible vitesse de diffusion du gallium [12].

5. — Pour plusieurs éléments (Zr, Zn, La, Hf et Ga surtout) il n'y a pas une grande amélioration de la purification entre le premier et le second passage de zone.

6. — On notera que toutes les impuretés dont on a recherché la présence ont été déplacées en queue de barreau et sont donc toutes des impuretés « directes ».

* *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] REVCOLEVSCHI (A.), COLLONGUES (R.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, 266, 1767.
- [2] REVCOLEVSCHI (A.). — *Thèse*, Paris, 1969. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1970, 7, 73.
- [3] PFANN (W.). — « Zone melting ». *Wiley and Sons*, New York, 1966.
- [4] SAURAT (M.), REVCOLEVSCHI (A.). — *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1971, 8, 291.
- [5] DHALENNE (G.), REVCOLEVSCHI (A.), COLLONGUES (R.). — *Mat. Res. Bull.*, 1972, 7, 933.
- [6] DHALENNE (G.), REVCOLEVSCHI (A.), et COLLONGUES (R.). — *Mat. Res. Bull.*, 1972, 7, 1385.
- [7] ALBERT (P.), CARON (M.), CHAUDRON (G.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1951, 233, 1108.
- [8] ALBERT (P.). — « L'Analyse par Radioactivation » Albert de Visscher, Gauthier-Villars, édit. Paris, 1964.
- [9] LESBATS (A.). — *Thèse*, Paris, 1966. *Ann. Chim.*, 1968, 3, 293.
- [10] REVEL (G.). — *Industrie Chimique Belge (Science)*, 1968, 33, 145.
- [11] DHALENNE (G.), ROUCHAUD (J. C.), REVEL (G.), REVCOLEVSCHI (A.), COLLONGUES (R.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1971, 272, 538.
- [12] REVEL (G.). — *Thèse*, Paris, 1965. *Ann. des Mines* avril 1968, 53.

LES GLACES SPHÉRIQUES

MISES EN FORME PAR CONTRAINTE CHIMIQUE

Par

I. PEYCHÈS (*)

Dans les fours solaires, deux types de miroirs convergents sont utilisés : l'un est le *miroir unipiece* taillé (type projecteur DCA) et l'autre est le *miroir composite* (miroir à facettes ou miroir mosaïque).

Dans le premier cas, les limites dans les dimensions que l'on peut donner à de tels miroirs convergents sont très vite atteintes. D'importantes difficultés se sont présentées pour couler le miroir de 5 m du Mont-Palomar ou pour couler celui de 6 m que les Russes sont en train de tailler. Bien que le miroir de télescope n'ait rien à voir du point de vue précision avec celui qui sera suffisant pour la capture de l'énergie solaire, on conçoit aisément qu'on ne puisse mettre en forme, même approximative, des miroirs de verre (ou de métal) de très grandes dimensions.

Pour les grands miroirs, on est donc obligé d'utiliser des facettes, c'est-à-dire des éléments dont la dimension est de l'ordre de $1/2 \text{ m}^2$ par élément. L'idéal étant que chaque facette soit elle-même parabolique et que l'assemblage ait une disposition parabolique.

C'est ce qui a été recherché pour le four solaire de 1 000 kW, par M. Trombe, par déformation mécanique de chaque glace. Toutefois, la déformation par traction ou poussée mécanique de glaces dont l'épaisseur est de l'ordre de 4 à 6 mm exige des structures déformantes extrêmement rigides. Le verre lui-même doit donc pouvoir supporter ces contraintes, ainsi que les chocs thermiques provoqués par les alternances pluie-soleil. Cela nécessite que les verres soient semi-trempés (« verres durcis »).

Le verre dit « trempé » est obtenu par un refroidissement brusque par soufflage d'air ou immersion des surfaces d'une feuille chauffée au préalable vers 650°-700°. Le retrait qui en résulte fait glisser les couches superficielles sur les couches plus profondes restées visqueuses qui, lorsqu'elles prendront à leur tour leur retrait mettront les couches superficielles en compression, en conservant elles-mêmes une extension. La forme de la courbe de contraintes que présente transversalement la feuille est une parabole (fig. 1 a).

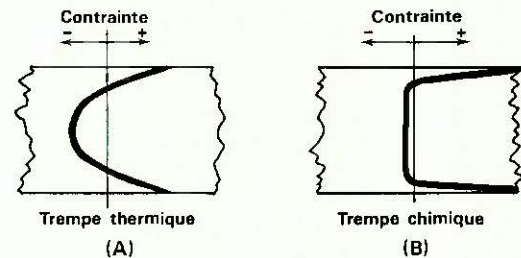


FIG. 1.

Dans la trempe, dite chimique, le procédé est totalement différent. Le verre contient un réseau formateur rigide Si — O et des ions beaucoup plus mobiles. Le sodium a un rayon de l'ordre de 0,98 Å. En le remplaçant artificiellement à moyenne température, c'est-à-dire tant que le verre est encore rigide, par des ions plus petits (Li^+) ou plus gros (K^+), on obtient un verre qui est chimiquement identique à un verre au lithium ou au potassium, mais dont les propriétés physiques sont totalement différentes. En effet, si la propagation d'une onde de refroidissement se fait par une transmission de vibrations (phonons) et relativement vite, le déplacement matériel d'ions est beaucoup plus lent et l'on peut, par conséquent, limiter la profondeur d'échange.

La courbe de contraintes obtenue après retour à la température ambiante est représentée figure 1 b.

La contrainte de compression superficielle est considérable (de 3 000 à 5 000 kg.cm^{-2}) dans l'échange chimique contre 600 kg.cm^{-2} pour le verre « trempé » ordinaire. L'épaisseur d'échange, par contre, est de l'ordre de 10 à 50 μ seulement. Or, les conditions d'équilibre des aires en extension et des aires en compression dans ce cas sont largement facilitées, puisque la zone en extension occupe la quasi-totalité de l'épaisseur de la feuille; l'équilibre est obtenu pratiquement avec une extension nulle, il n'y a donc plus le problème de propagation spontanée d'une éventuelle fracture

(*) Membre de l'Institut, F 77-Montjay-la-Tour, Villevaudé.

comme avec le verre trempé thermiquement (bris des pare-brise).

Application aux miroirs bombés

Un verre normal est plongé dans un bain de sel fondu à une température de 350° (nettement en dessous du point de relâchement des tensions du verre). Les cations de ce bain sont, soit plus gros, soit plus petits que les ions sodium qui se trouvent dans le verre. Il se produit un échange en surface. L'échange est très rapide lorsque les ions sont plus petits (proton, lithium), l'échange est plus lent avec des ions plus gros (potassium). C'est cependant ce dernier cas qui nous intéresse, car cet échange va produire des contraintes permettant d'obtenir la résistance superficielle accrue recherchée. Le seul inconvénient de ce type d'échange reste la lenteur du phénomène : il faut plusieurs jours pour obtenir une épaisseur d'échange de 100μ .

Il peut sembler, *a priori*, intéressant d'accélérer cet échange en se plaçant dans un champ électrique. La pénétration se fera d'un seul côté et la contrainte de compression produite va provoquer une courbure du système. Malheureusement, cette courbure étant incontrôlable, il y a presque toujours fracture et de toute façon le verre ne serait pas « durci ».

Pour obtenir, outre la courbure, le durcissement général souhaité, deux possibilités se présentent à nous.

La première consiste à effectuer un échange ionique symétrique, au potassium, puis à éliminer une partie de l'épaisseur de la zone d'échange sur un seul côté par une légère attaque fluorhydrique. Le miroir se courbe, se creuse, du côté de la zone attaquée. Le procédé est cependant très lent.

La deuxième possibilité consiste à plonger le verre à traiter dans un bain de lithium pour obtenir un échange rapide symétrique. En se plaçant au-dessus du point de relâchement des tensions, il va se produire un remplacement des ions sodium par des ions lithium sur les deux faces du verre. Cet échange obtenu à haute température (750°) n'induit aucune contrainte. L'opération étant effectuée, on refroidit au-dessous du point de relâchement des contraintes (au voisinage de 370°) et on établit le champ électrique, dans un bain, cette fois, de nitrate de potassium. Dans le sens du champ, le potassium remplace rapidement le lithium sur la première face, alors que sur l'autre, le lithium est remplacé par le sodium resté inattaqué à l'intérieur. Par conséquent, en mettant à profit la différence des rayons lithium-sodium-potassium, l'échange, côté entrée du champ, sodium par potassium ($0,98 \text{ \AA}$ et $1,33 \text{ \AA}$) va provoquer une contrainte plus importante que sur l'autre face où l'échange s'est fait simplement entre sodium et lithium.

La première méthode : attaque fluorhydrique subséquente à un échange symétrique sodium-potassium, a permis de réaliser les miroirs représentés sur la figure 2. Ils sont beaucoup plus minces que les glaces du four actuel parce qu'ils bénéficient de l'énorme avantage d'un verre super-trempé ($6\,000 \text{ kg.cm}^{-2}$ au lieu de 500). Ces verres sont extrêmement résistants, particulièrement aux chocs thermiques. Ils ont une forme

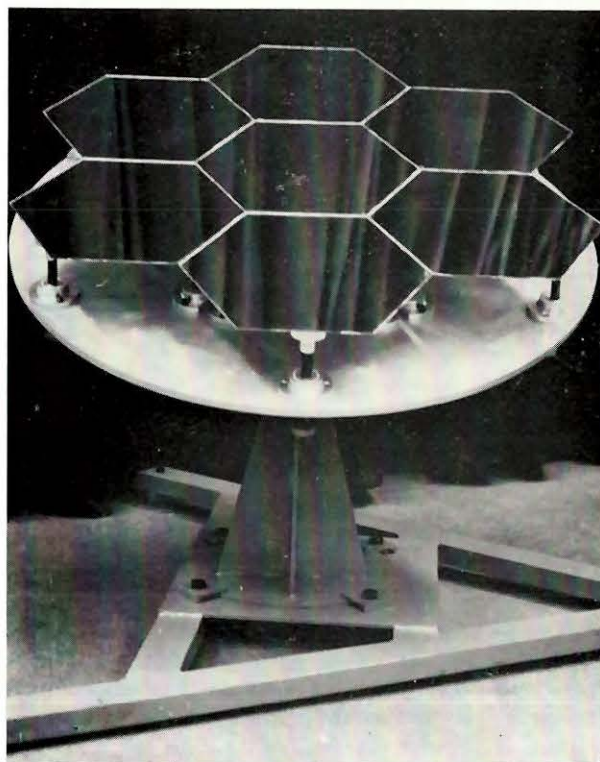


FIG. 2.

sphérique et le rayon de courbure peut varier dans de larges proportions suivant le temps d'attaque comme le montre la figure 3.

Le mode de fixation, chacun de ces miroirs, pris individuellement étant déjà une sphère, peut être réduit à peu de chose : par exemple, à une rotule collée à l'araldite, rotule permettant d'épouser une forme mécanique de soutien qui, elle, donnera la parabole.

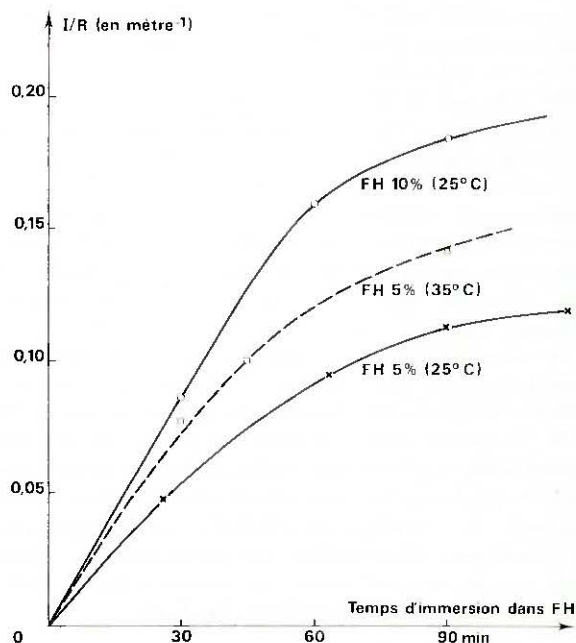


FIG. 3.

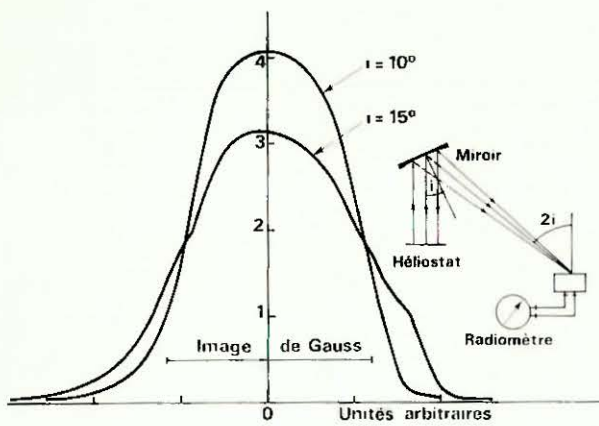


FIG. 4.

Étant donné la facilité d'obtention de rayons de courbure différents suivant la température et la durée d'attaque, nous pouvons songer à faire arriver le liquide plus chaud au centre du miroir, par conséquent l'attaque y est plus rapide et l'on tend vers une forme centrale plus creusée qui se rapproche de la parabole idéale. Nous avons constaté que l'image de Gauss que l'on obtient avec des surfaces sphériques est largement suffisante (fig. 4).

Définir l'économie attendue du procédé revient à comparer le prix du traitement de trempe chimique au prix des structures métalliques très rigides qu'entraînerait la déformation *mécanique* des glaces planes telle que celle réalisée à Montlouis et Odeillo.

Mais la facilité des réglages, la définition accrue du foyer doivent également entrer en ligne de compte pour apprécier l'intérêt de ces miroirs pour les fours solaires.

LABORATOIRE DES ULTRA-RÉFRACTAIRES DU C. N. R. S.

(Directeur M. FOËX)

F 66120 - Odeillo - Font-Romeu

UTILISATION DES FOURS SOLAIRES POUR L'ÉTUDE DES INTERACTIONS GAZ OXYDES LIQUIDES

Par

J.-P. COUTURES, R. BERJOAN et B. GRANIER

INTRODUCTION

Certains oxydes (purs ou complexes) absorbent à l'état liquide de l'oxygène qui est restitué en majeure partie lors de la solidification. Ce dégazage accompagnant la solidification peut suivant les conditions de refroidissement de la phase liquide présenter un caractère explosif avec projections de particules donnant lieu à un phénomène de rochage. L'étude du comportement de ces liquides peut donc être conduite à partir de résultats d'analyse thermique et de mesure du volume de gaz restitués à l'aide des techniques thermo-analytiques classiques, se heurtent aux problèmes de contamination inhérents à l'oxydation des supports métalliques employés. Par contre, l'utilisation des techniques expérimentales telles que l'analyse thermique en atmosphère contrôlée et la thermomanométrie adaptées à des dispositifs à concentration de rayonnement se révèle particulièrement intéressante, les mesures étant effectuées sur des produits fondus en auto-creuset (analyse thermique) ou sur support refroidi (thermomanométrie).

I. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les réactions entre un gaz et un liquide se traduisent par des absorptions ou des désorptions, il est donc possible de recueillir des informations sur ces systèmes soit en effectuant des mesures de température de solidification commençante, soit en opérant à volume cons-

tant et en réalisant des mesures de pression (thermomanométrie). Le contrôle de la composition de l'atmosphère de fusion (mélanges argon-oxygène) est effectué soit par chromatographie en phase gazeuse, soit par jauge électrochimique (pile $ZrO_2 - CaO$).

1) Analyse thermique en atmosphère contrôlée

La méthode d'analyse thermique utilisée mise au point par Foëx [1] ayant été décrite antérieurement de façon détaillée [2-3], nous n'exposerons ici que les conditions propres à cette étude. Afin d'opérer en atmosphère contrôlée, on a utilisé un tube de silice transparent au rayonnement solaire s'appuyant d'une part sur un four centrifuge réfrigéré, contenant le produit à examiner, et d'autre part sur le pyromètre. Les fours centrifuges employés ont une capacité de 10 cm³, les poids de produits utilisés variant de 40 à 60 g on obtient après solidification des creusets présentant les caractéristiques moyennes suivantes : poids 20-25 g, profondeur 20-25 mm, diamètre intérieur 8 mm. Les temps de fusion s'échelonnent entre 1 et 20 minutes selon les produits, les temps courts correspondant à des mélanges à volatilisation préférentielle (systèmes $Cr_2O_3 - Ln_2O_3$), le débit du gaz de balayage étant de 2 litres/minute. Le pyromètre est muni d'un filtre interférentiel rouge (0,65 μ), et on procède aux enregistrements après occultation du rayonnement solaire, ce pyromètre ne donnant pas de mesure absolue nécessite un étalonnage effectué au moyen de substances de comparaison.

2) Analyse thermomanométrique

Le dispositif représenté figure 1, réalisé au laboratoire [4] est adapté à un four solaire à axe vertical, la fusion des produits s'effectuant sur un plan horizontal.

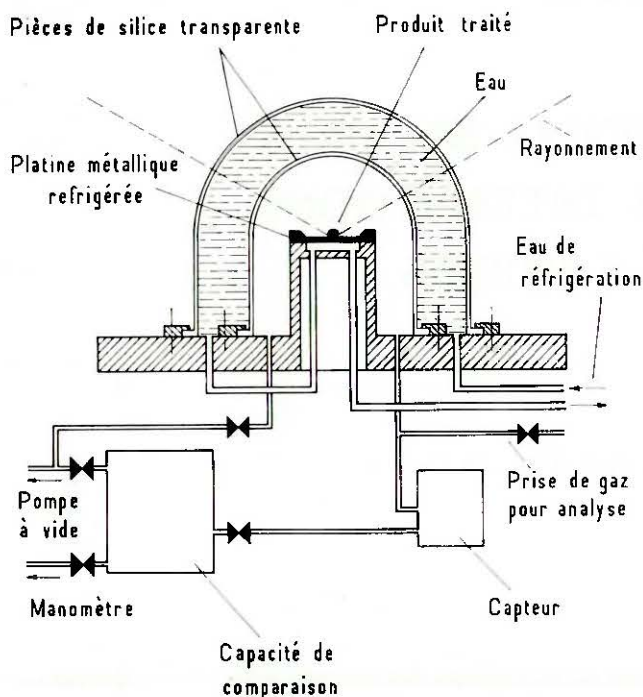


FIG. 1. — Schéma de principe de l'enceinte de mesure utilisée en thermomanométrie.

Le produit à étudier, préalablement fondu et pesé, est placé sur une petite platine en cuivre réfrigérée, légèrement surélevée par rapport à une plaque cylindrique à laquelle elle est fixée. Sur cette plaque, et entourant la platine, vient s'adapter une coupole de silice transparente, comportant une collerette rodée, une bride de serrage assurant l'étanchéité au vide et à la pression de l'enceinte. Cette coupole est coiffée d'une seconde coupole, plus grande, également en silice transparente de façon à pouvoir établir une circulation d'eau entre les deux parois, l'épaisseur de la veine liquide étant de 10 mm. Le volume intérieur de la capacité « laboratoire » généralement utilisée est de l'ordre de 100 cm³; néanmoins il est possible; d'utiliser les jeux de coupoles plus grands ou plus petits. Les réactions ayant lieu à volume constant, on enregistre la pression à l'intérieur de l'enceinte en fonction du temps au moyen d'un capteur de pression. Après fusion, on provoque la solidification en faisant monter l'ensemble du dispositif (fig. 2) dans le cône du rayonnement solaire, selon la vitesse de montée la vitesse de refroidissement du produit liquide est comprise entre 1° C et 250° C/seconde. Le capteur de pression est sensible à la fois aux effets de dégazage accompagnant le rochage et aux effets thermiques concomitants qui provoquent une augmentation momentanée de la pression. Étant donné la faible inertie thermique de l'enceinte réactionnelle, il est

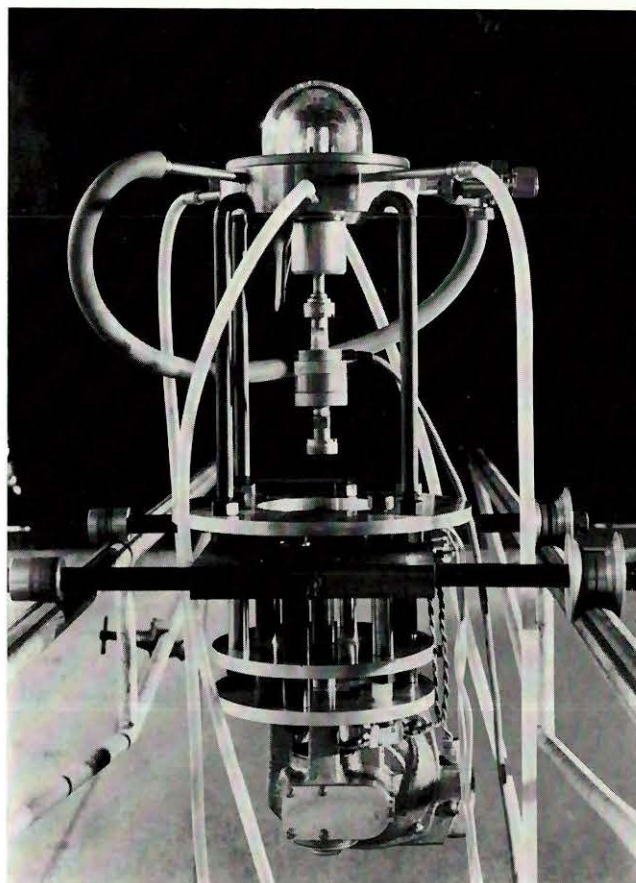


FIG. 2. — Vue de la capacité associée au capteur et du système de translation vertical de l'ensemble de mesure.

nécessaire d'utiliser un capteur à temps de réponse très court (0,01 sec) associé à une chaîne de mesure très performante [5].

On notera la similitude des courbes obtenues en analyse thermique et thermomanométrique dans le cas où le produit étudié réagit ou ne réagit pas avec l'atmosphère de fusion (oxygène), c'est-à-dire présente ou ne présente pas d'effets de dégazage. À ce titre sur la figure 3 se trouvent rassemblés de façon schématique les enregistrements expérimentaux que l'on a obtenus (I. Thermomanométrie, II. Analyse Thermique) en trait plein l'allure des enregistrements lorsqu'il y a dégazage, et en pointillés, ce que l'on observe dans le cas où il n'y a pas d'effets de dégazage.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les techniques sommairement décrites ont été utilisées dans l'étude des systèmes suivants : $AO_x - O_2$ (A élément de transition $x = 1,2$), $LnMO_3 - O_2$, $Ln_2O_3 - M_2O_3 - O_2$ (Ln élément des lanthanides, M = Al, Cr). Des informations obtenues on peut actuellement dégager un certain nombre de relations (par exemple $T_s = f(P_{O_2})$, $\frac{O}{M} = f(P_{O_2}, T, t)$, ainsi que des prévisions sur le comportement *a priori* des ternaires

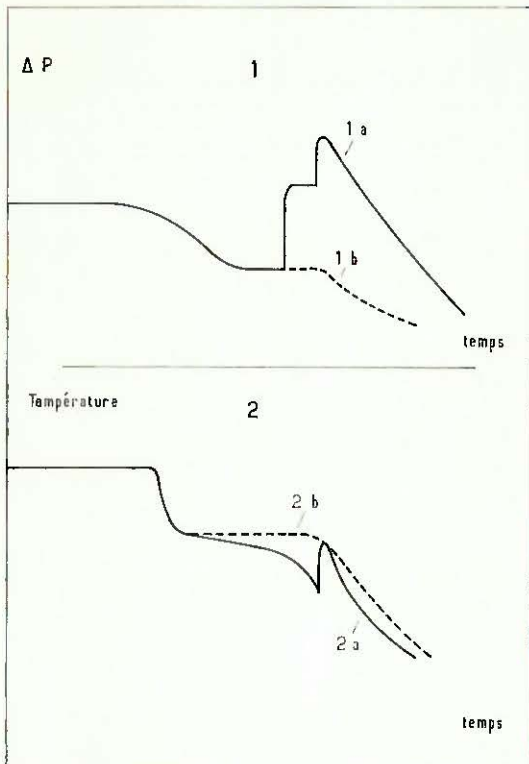


FIG. 3. — Enregistrements théoriques obtenus soit par analyse thermomanométrique (I), soit par analyse thermique (II) selon que l'oxyde cobalteux est fondu sous oxygène (a) ou sous argon (b).

$MO_x - M'O_y - O_2$, enfin on peut préciser les conditions du rochage.

On va illustrer à l'aide de quelques exemples les possibilités d'études offertes par les techniques précédemment citées.

1) Influence de l'atmosphère sur la réfractarité

En ce qui concerne les systèmes $AO_x - O_2$ on a choisi deux exemples afin de mettre en évidence l'action de l'atmosphère sur l'allure des courbes d'analyse thermique obtenues soit lors d'une dissolution de gaz en phase liquide accompagné généralement d'un phénomène de rochage à la solidification, soit dans le cas d'oxyde se dissociant à haute température. C'est ainsi que la figure 4 représente diverses courbes de refroidissement concernant l'oxyde cobalteux fondu sous un mélange argon-oxygène à 80 p. 100 (A), argon-oxygène à 40 p. 100 (B) et sous argon pur (C). La figure 5 représente divers thermogrammes relatifs à l'oxyde de titane TiO_2 fondu sous oxygène pur (A), sous un mélange argon-oxygène à 25 p. 100 (B) et sous argon pur (C). L'examen des courbes précédentes par exemple en ce qui concerne l'oxyde cobalteux, montre que seul le produit fondu sous argon, présentant globalement une composition très proche de la stœchiométrie, donne un palier de solidification net. Par contre pour l'oxyde fondu en atmosphère oxydante, on ne note plus de

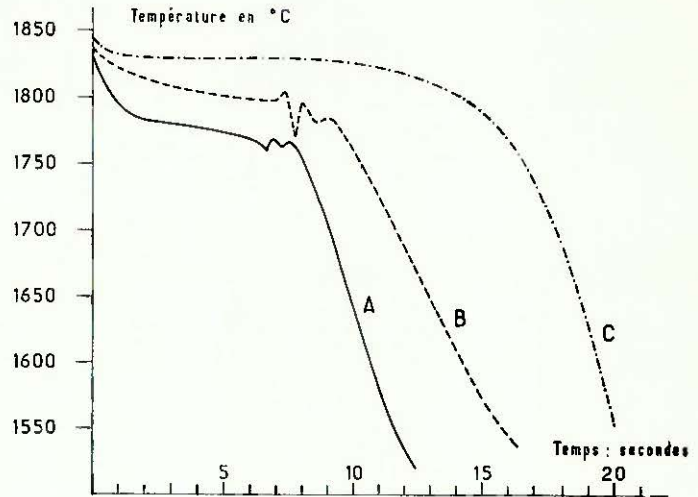


FIG. 4. — Courbes de solidification de l'oxyde de cobalt railé dans un mélange contenant A : 80 p. 100 O_2 - 20 p. 100 A. B : 40 p. 100 O_2 - 60 p. 100 A. C : 100 p. 100 A.

palier de solidification, cette dernière s'échelonnant sur un intervalle de température assez grand, en même temps que la composition évolue de façon importante. On remarquera par ailleurs des accidents thermiques se produisant en fin de solidification, ces perturbations correspondant à un important phénomène de rochage [6]. On peut donc à partir de l'observation des courbes d'analyse thermique définir des températures de solidification, correspondant à des produits stœchiométriques.

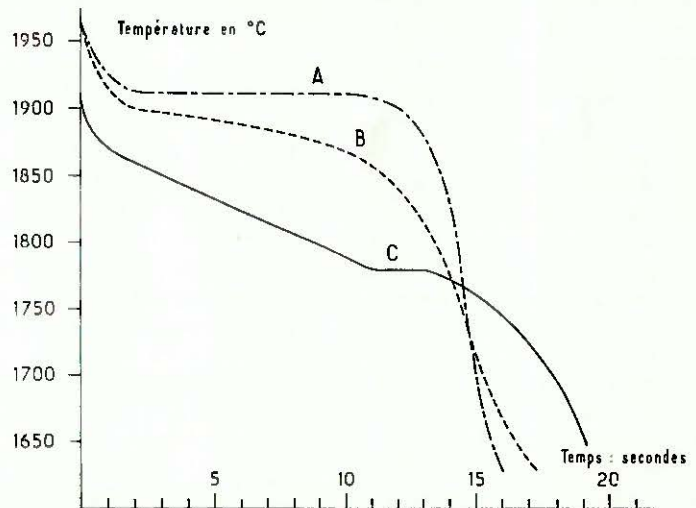


FIG. 5. — Courbes de solidification de l'oxyde de titane traité sous oxygène (A), dans un mélange à 25 p. 100 d'oxygène et 75 p. 100 d'argon, et sous argon pur (C).

Les grandeurs ainsi déterminées sont :

CoO	1 830° C	atm argon	$\left(\frac{O}{Co}\right)_s = 1,000$
TiO ₂	1 912° C	atm oxygène	$\left(\frac{O}{Ti}\right)_s = 1,999$
NiO	1 985° C	atm oxygène	$\left(\frac{O}{Ni}\right)_s = 0,961.$

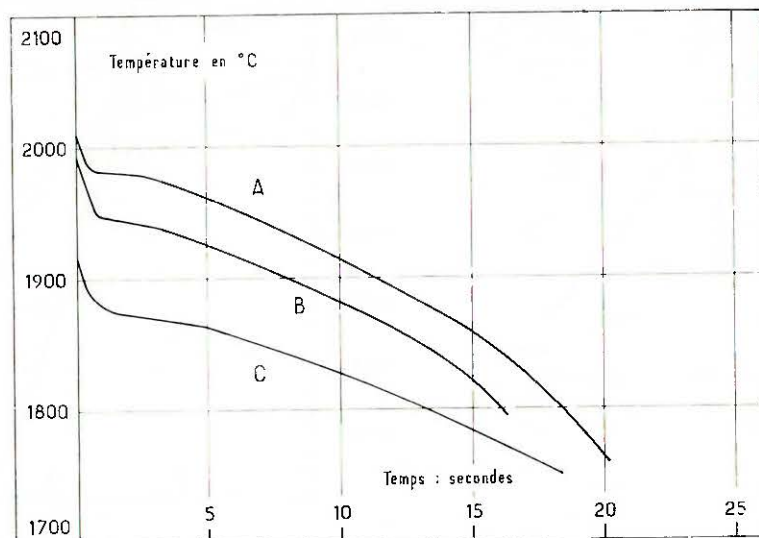


FIG. 6. — Courbes de solidification de l'oxyde de nickel fondu sous oxygène (A), dans un mélange à 50 p. 100 d'oxygène et 50 p. 100 d'argon (B) et sous argon pur (C).

Remarquons que la courbe d'analyse thermique (fig. 6) de l'oxyde NiO même fondu sous oxygène ne présente pas de palier de solidification, dans ces conditions la température annoncée n'est qu'une valeur par défaut de la température de solidification de NiO stœchiométrique.

En ce qui concerne les oxydes mixtes LnMO_3 , on constate un comportement différent vis-à-vis de l'oxygène des chromites et des aluminates de terre rare. En effet alors que la nature de l'atmosphère affecte fortement la température de solidification des chromites (abaissement de 120° C environ pour LaCrO_3 sous argon et sous oxygène) ainsi que l'allure de la courbe de refroidissement (fig. 7). On note par exemple la disparition du phénomène de surfusion. En ce qui concerne les aluminates le point de solidification n'est pas affecté par la composition de l'atmosphère de fusion et le phénomène de surfusion ne disparaît pas même sous oxygène, on en déduit donc que la dissolution d'oxygène est beaucoup plus importante dans les chromites que dans les aluminates liquides. L'action importante de l'oxygène sur les chromites de lanthanides est illustrée figure 8 où l'on a porté l'évolution du point de solidification des chromites, fondus sous argon (A) et sous oxygène (B) en fonction du numéro atomique de la terre rare.

Dans le même esprit l'étude de l'action de l'oxygène a été étendue à la réfractarité des mélanges à base d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ou d'alumine et d'oxyde de terre rare [7] [8]. A titre d'exemple nous avons représenté figure 9 les courbes liquides du système Cr_2O_3 - La_2O_3 obtenues sous argon (A), à l'air (B) et sous oxygène (C). On remarquera l'abaissement important de la réfractarité du niveau de l'« eutectique » LaCrO_3 - La_2O_3 fondu sous oxygène par rapport au mélange fondu sous argon (1600° C), le rochage étant très important pour ces compositions qui correspondent à une dissolution d'oxygène maximum [7].

Le système Al_2O_3 - La_2O_3 présente vis-à-vis de l'oxygène un comportement identique à celui du système

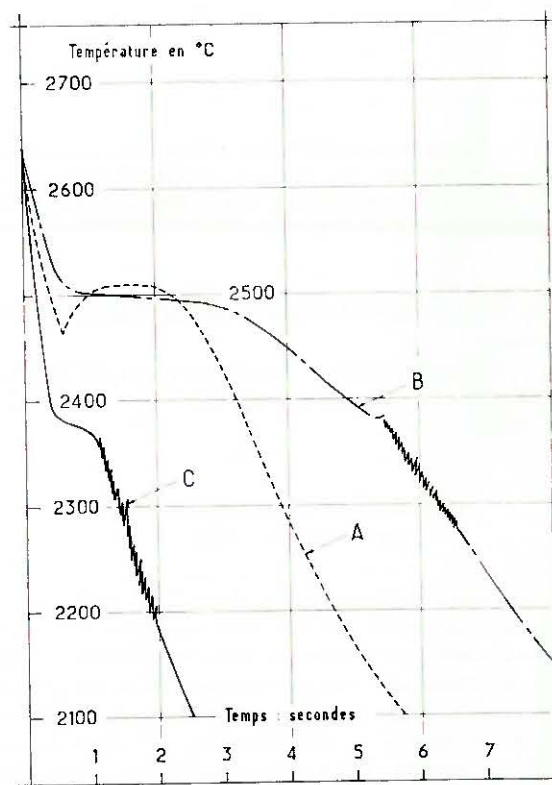


FIG. 7. — Courbes de solidification du chromite de lanthane traité dans l'argon (A), dans l'air (B) et dans l'oxygène (C).

Cr_2O_3 - La_2O_3 , néanmoins la dissolution d'oxygène est moins importante et l'effet de rochage moindre. Par exemple au niveau de l'eutectique composé défini-oxyde de lanthane, l'abaissement cryoscopique, dans le cas de Al_2O_3 n'est que de 60° C, alors que pour Cr_2O_3 il est de 160° C (abaissement cryoscopique, différence entre la température de solidification de l'eutectique fondu sous argon et sous oxygène).

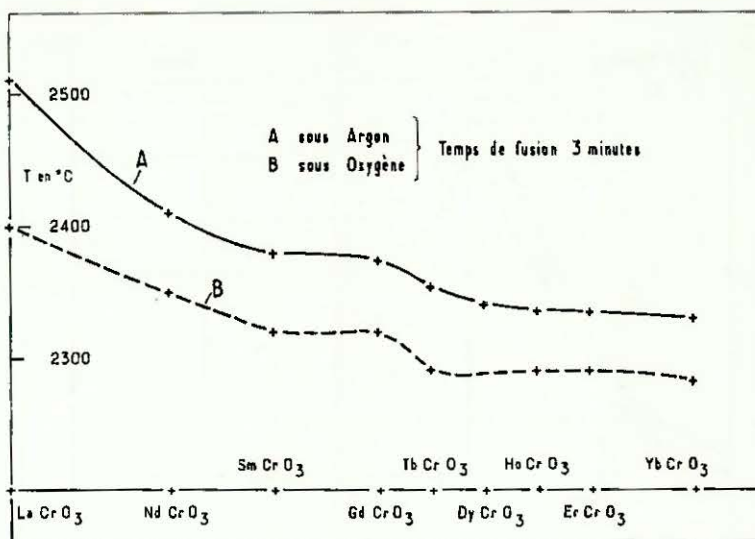


FIG. 8. — Évolution de la température de solidification des chromites de terre rare, en fonction de l'atmosphère de fusion : A : Argon. B : Oxygène.

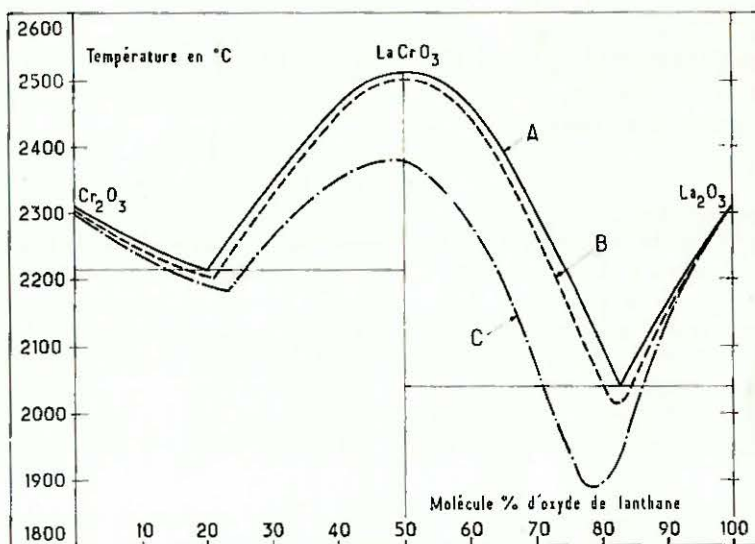


FIG. 9. — Diagramme de solidification du système $Cr_2O_3 - La_2O_3$ traité dans l'argon (A), dans l'air (B) et dans l'oxygène (C).

2) Influence de l'atmosphère sur la composition des bains d'oxyde fondu

La détermination de la composition des phases liquides étudiées, basée sur la mesure du volume d'oxygène dégazé lors de la solidification s'effectue donc de manière indirecte mais en tenant compte également de la composition du produit solide obtenu, cela suppose donc *a priori* qu'un phénomène de rochage accompagne la solidification. Il résulte également de ce qui précède que les échanges gaz-liquide se prolongeant au cours du refroidissement de la phase liquide provoquent selon le signe de l'enthalpie de dissolution un enrichissement (enthalpie exothermique) ou un appauvrissement (chaleur de dissolution endothermique) du liquide en oxygène par exemple. Il est donc nécessaire au préalable

d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur le volume d'oxygène dégazé lors du rochage.

a) Influence de la vitesse de refroidissement sur la quantité d'oxygène libérée lors du rochage. — Afin d'illustrer ce paramètre, on a représenté figure 10 pour une mole d'oxyde cobalteux l'évolution du nombre d'atomes d'oxygène dégazé lors du rochage (courbe A), ainsi que la composition moyenne du liquide avant le rochage (courbe B), déduite de ces mesures, en fonction de la vitesse de refroidissement, le calcul précédant tenant compte de la composition de l'oxyde solide obtenu. On notera à l'examen de cette courbe l'existence d'un dégazage maximum obtenu pour une vitesse de refroidissement de 85° C/sec et d'un dégazage constant pour des vitesses de refroidissement supérieures à

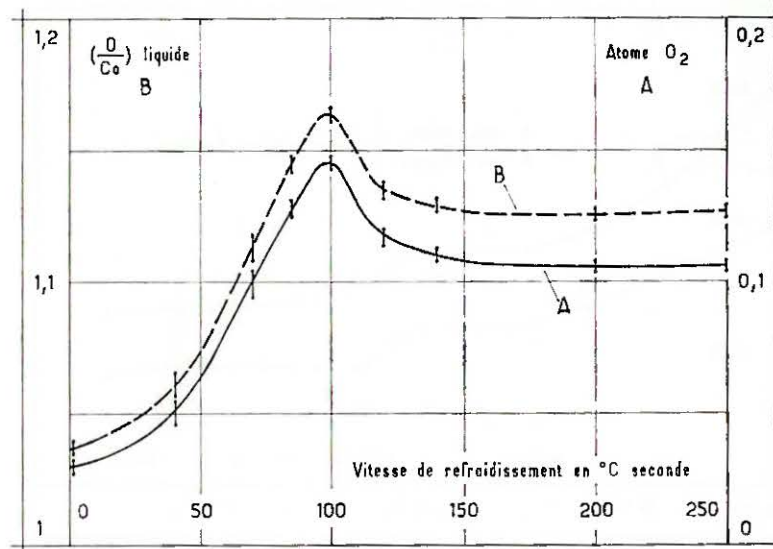


FIG. 10. — Évolution du nombre d'atomes d'oxygène dégagé à la solidification par mole d'oxyde cobaltéux fondu sous oxygène (A) et composition globale du produit avant le rochage (B) ou fonction de la vitesse de refroidissement.

150° C/sec. Il est probable que le rapport $\left(\frac{O}{Co}\right)_{liq} = 1,105$ mesuré pour de telles vitesses, reflète d'assez près la composition de la phase liquide à la température de l'expérience.

b) **Influence de la température.** — L'étude de l'influence de la température sur la composition de la phase liquide permet de déterminer le signe de l'enthalpie de dissolution, néanmoins afin de palier aux difficultés des mesures de température on a procédé à une occultation plus ou moins grande du rayonnement solaire incident au moyen de volets obturateurs faisant varier l'énergie au foyer. La figure 11 où l'on a porté l'évolution de la composition de la phase liquide (exprimée par le

rapport $\left(\frac{O}{Co}\right)_{liq}$) en fonction de la puissance au foyer, illustre cette influence. Il va s'en dire que les déterminations $\left(\frac{O}{Co}\right)_{liq}$ sont effectuées pour une vitesse de refroidissement de la phase liquide de 250° C/sec, en maintenant constant dans chaque essai les autres paramètres. La partie droite de la courbe où la composition du liquide diminue lorsque l'énergie au foyer croît (c'est-à-dire lorsque la température de saturation augmente, traduit l'exothermicité de la dissolution d'oxygène dans CoO liquide. On notera, bien que ces résultats ne soient pas absolus (écart aux conditions de l'équilibre thermodynamique), que les valeurs obtenues pour des énergies de 1,5 kW et 1,3 kW correspondant à des températures

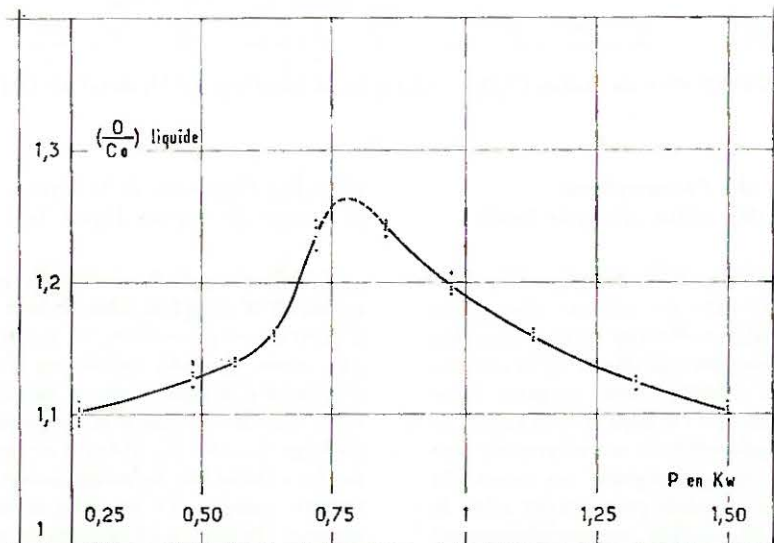


FIG. 11. — Évolution du rapport $\left(\frac{O}{Co}\right)_{liq}$ en fonction de la puissance au foyer.

moyennes de 2 000° à 1 965° C reflètent cependant d'assez près l'ordre de grandeur du phénomène observé.

c) **Influence du temps.** — Le montage d'analyse thermomanométrique est également bien adapté à l'obtention d'informations qualitatives sur les cinétiques apparentes de dissolution d'oxygène dans les liquides dont la solidification s'accompagne d'un dégazage. L'illustration en est donnée par les courbes de la figure 12 où l'on a porté pour deux énergies au foyer (A = 1,5 kW. B = 0,72 kW) l'évolution du rapport $\left(\frac{O}{Co}\right)_{liq}$ en fonction du temps de fusion. La rapidité de la dissolution d'oxygène dans l'oxyde cobalteux liquide permet de prévoir une énergie d'activation globale élevée, ce qui est confirmé par des résultats de thermogravimétrie [5].

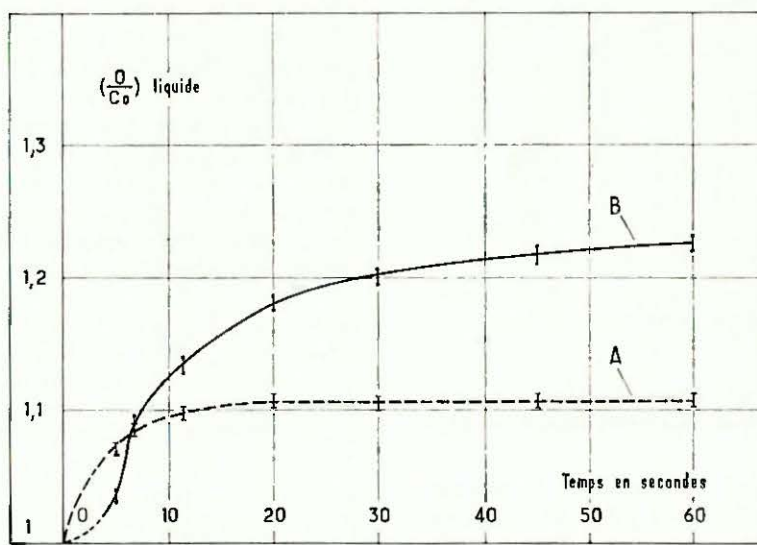


FIG. 12. — Évolution de la composition de l'oxyde cobalteux fondu sous oxygène en fonction du temps pour diverses valeurs de l'énergie admise au foyer.

A : énergie au foyer 1,5 kW ; B : énergie au foyer 0,72 kW.

Dans ce qui précède, le montage capteur a été utilisé pour l'étude des paramètres régissant la dissolution de l'oxygène dans un oxyde liquide, mais il peut également être utilisé pour la détermination du volume d'oxygène dégazé lors de la solidification de bains de composition quelconque, c'est ainsi que le tableau suivant montre

TABLEAU. — Nombre d'atomes-grammes d'oxygène libéré (ΔnO) par mole de chromite de lanthane pour des produits de diverses compositions fondus sous oxygène.

Composition du mélange		VnO
Moles % La_2O_3	Moles % Cr_2O_3	
78	22	0,575
80	20	0,596
82	18	0,614
84	16	0,662
86	14	0,540
90	10	0,321

le nombre d'atomes-grammes ΔnO d'oxygène dégazés par mole de chromite de lanthane.

On constate à l'examen de ce tableau que les plus grandes quantités d'oxygène sont libérées au moment de la solidification par les mélanges les plus riches en chromite de lanthane et par ceux dont la composition est la plus proche de l'eutectique $LaCrO_3 - La_2O_3$, ce qui est en bon accord avec l'analyse thermique.

III. — DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Sur le plan fondamental, il apparaît essentiel, d'une part de savoir sous quelle forme et selon quel processus se trouve dissous l'oxygène dans les liquides examinés,

et d'autre part quelles sont les propriétés thermodynamiques de ces mélanges.

Pour cela on peut utiliser les données expérimentales fournies par l'analyse thermique et la thermomanométrie malgré leurs limitations dues essentiellement à ce que les conditions opératoires ne sont pas des conditions d'équilibre thermodynamique (c'est plus particulièrement marqué pour la thermomanométrie). Notons qu'il faut considérer qu'actuellement il est techniquement impossible d'opérer dans des conditions d'équilibre à ces températures et sous oxygène pur. Néanmoins, les informations obtenues, complétées éventuellement par des résultats thermogravimétriques permettent d'acquérir une meilleure connaissance du comportement des systèmes MO — O₂ par exemple.

En ce qui concerne l'oxyde cobalteux par exemple, on a porté figure 13 l'allure du liquidus et du solidus (en trait plein) en y faisant également figurer pour deux isobares de pression partielle d'oxygène (tracé discontinu) l'évolution de la composition $\left(\frac{O}{Co}\right)$ en fonction de

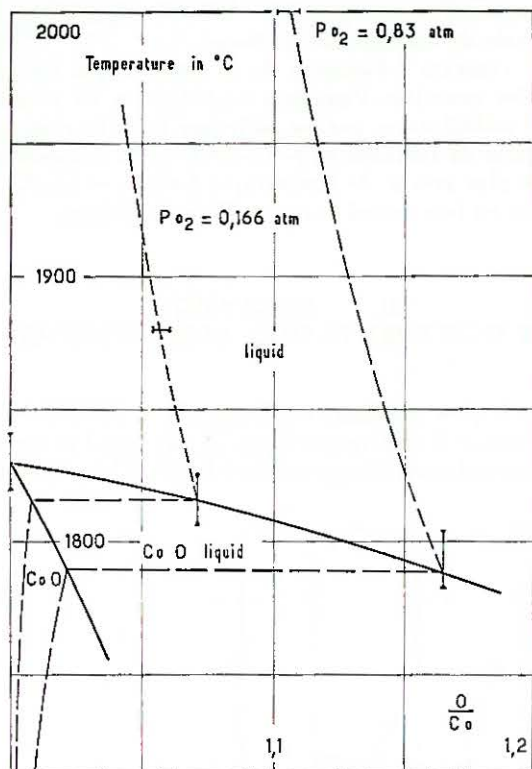


FIG. 13. — Diagramme température composition établi d'après nos résultats pour le système oxyde cobalteux oxygène.

la température. On remarquera que cette figure résume les caractéristiques principales du système $\text{CoO} - \text{O}_2$; en effet elle montre :

— l'action importante de l'oxygène dans le liquide qui se traduit par un abaissement du point de début de solidification (abaissement cryoscopique dont l'amplitude est conditionnée par la pression partielle d'oxygène),

— l'exothermicité de la dissolution d'oxygène dans le liquide; en effet lorsque la pression partielle d'oxygène est fixée, le rapport $\left(\frac{\text{O}}{\text{Co}}\right)$ dans le domaine liquide diminue lorsque la température croît,

— le rochage se trouve expliqué par l'importante variation de composition $\left(\frac{\text{O}}{\text{Co}}\right)_{\text{liq}} - \left(\frac{\text{O}}{\text{Co}}\right)_{\text{sol}}$ à la transition liquide solide.

L'influence en \sqrt{p} de la dissolution d'oxygène dans l'oxyde cobalteux liquide (résultats de thermomanométrie), montre que le stade intermédiaire de la réaction de dissolution passe par un mécanisme réactionnel faisant intervenir l'oxygène atomique. On peut en déduire que tout schéma conduisant à partir d'une molécule O_2 à deux atomes d'oxygène est possible, en particulier ce dernier peut se trouver dans la solution, soit à l'état d'oxygène dissous, soit engagé sous forme de CoO_2 , Co_2O_3 , Co_3O_4 . Cependant en raison des différences des énergies d'ionisation $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ et $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$, il est très improbable que l'ion Co^{4+} puisse exister dans le liquide. Toutefois les réactions étant équivalentes (réactions de formation de CoO_2 , Co_2O_3 et Co_3O_4) on ne considérera que la dissolution en atomes de la molécule d'oxygène dans les oxydes liquides.

En ce qui concerne l'aspect thermodynamique d'autres limitations interviennent, outre celles déjà mentionnées, le défaut d'informations structurales sur les liquides examinés par exemple rend tout calcul d'enthalpie de dissolution d'oxygène aléatoire. En effet en prenant comme état de référence l'oxygène dissous infiniment dilué d'une part et l'oxygène gazeux sous une pression d'une atmosphère d'autre part, on peut écrire à pression constante :

$$\frac{d \ln (O)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_T^0}{2R}$$

($[O]$ concentration de l'oxygène dissous exprimé par sa fraction molaire ΔH_T^0 enthalpie de dissolution) et

$(O) = \frac{n_0}{n_0 + x}$ (n_0 = nombre d'atomes d'oxygène dissous, x image du liquide faisant intervenir toutes les espèces présentes excepté O dissous) faisant ainsi apparaître que le calcul de la chaleur de dissolution ne peut se faire que sur la base de modèles.

En nous basant sur une description moléculaire de CoO liquide, l'enthalpie de dissolution calculée [6] est élevée ($-103,5$ kcal/mole O_2 — calculs effectués à partir de données thermogravimétriques), ce qui montre que la dissolution d'oxygène est d'ordre chimique. En conservant ce concept, il serait envisageable de déterminer à partir de nos mesures un ordre de grandeur de la chaleur de fusion CoO . Une telle tentative s'est avérée infructueuse, il faut en chercher la cause dans le fait qu'un modèle moléculaire ne traduit pas la complexité de ce problème thermodynamique. En effet, il fait intervenir une analyse rigoureuse des propriétés thermodynamiques et structurales, d'une part des composés non stœchiométriques solides et d'autre part des solutions oxydes liquides-oxygène. Un tel objectif ne peut être atteint que par l'emploi d'une description fondamentalement plus complexe, faisant appel aux particules élémentaires (atomiques ou ioniques) ainsi qu'aux défauts. Il est bien évident que ces problèmes ne peuvent être traités en l'absence de données structurales.

Par contre les résultats obtenus par thermomanométrie permettent de mieux appréhender le phénomène de rochage. Dans le processus expérimental considéré la solidification s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur, avec enrichissement progressif en oxygène de la phase liquide, cet enrichissement s'effectuant par diffusion préférentielle de l'oxygène de la phase solide vers la phase liquide. Au fur et à mesure que le refroidissement se poursuit, la quantité de liquide diminue et le rapport $\left(\frac{\text{O}}{\text{Co}}\right)_{\text{liq}}$ croît. A un moment donné, le liquide restant se solidifie, les oxydes supérieurs de cobalt n'étant pas stables à cette température créent en se décomposant une pression d'oxygène suffisante pour provoquer la rupture de la croûte superficielle déjà solidifiée, cette rupture s'accompagnant de projections. Les pics de dégazage et les pertes par projections diminuent d'intensité lorsque la vitesse de refroidissement décroît, pour des vitesses suffisamment lentes et où les poids de produit utilisés, on ne devrait plus avoir de dégazage, la solidification s'effectuant d'une façon continue et progressive. Il est également intéressant d'estimer la pres-

sion d'oxygène à l'intérieur d'une pastille au moment du rochage. Cette estimation peut être obtenue de deux manières différentes : la première est basée sur les données concernant la solubilité de l'oxygène dans le solide et le liquide, la seconde utilise les résultats obtenus grâce au montage capteur, associé à un thermocouple.

La première méthode particulièrement intéressante et déjà exposée [5] permet moyennant quelques hypothèses d'obtenir une relation reliant la pression d'oxygène au moment du rochage à la fraction de produit déjà solidifiée. Quant à la seconde elle suppose que l'éjection d'oxygène lors du rochage est accompagnée d'un phénomène de détente adiabatique.

Des calculs précédents décrits en détail dans [5], il résulte que la pression d'oxygène, à l'intérieur d'une pastille, au moment du rochage est vraisemblablement aux environs de 200 atmosphères. Cette valeur élevée s'explique par l'intervalle de temps très court de la décomposition explosive des oxydes de cobalt présents dans le liquide. Les valeurs exactes ne sont certainement pas atteintes, les deux traitements étant basés sur des estimations ; néanmoins l'ordre de grandeur obtenu devrait permettre, lorsque les propriétés mécaniques de CoO solide seront connues, de vérifier leur validité.

CONCLUSION

Les méthodes expérimentales précédemment décrites associant divers montages à des dispositifs à concentration de rayonnement se montrent particulièrement adaptées à l'étude des interactions oxygène-oxydes liquides purs ou complexes.

Elles ont permis en opérant *in situ* de mettre en évidence de nombreux cas de dissolution et d'obtenir des résultats importants tels que des relations reliant soit la réfractairité d'un produit au potentiel d'oxygène dans l'atmosphère de fusion, soit la composition d'un bain en fonction des conditions de traitement, soit des informations sur le mécanisme de la solidification lorsque celle-ci est accompagnée d'un phénomène de rochage. Elles sont par ailleurs perfectibles dans le sens d'une meilleure approche de l'équilibre thermodynamique, ce qui peut être obtenu notamment en effectuant des analyses thermiques au moyen de pyromètres pouvant

opérer en présence de rayonnement solaire [3] (pyrométrie UV ou IR).

Cette étude fait également ressortir l'influence très importante de la nature de l'atmosphère sur le comportement de certains oxydes ou couples d'oxydes. Dans ces conditions il convient de s'entourer de précautions lors des déterminations de températures de solidification ou de fusion de ces oxydes en s'attachant à choisir la nature de l'atmosphère gazeuse permettant d'obtenir pour le produit étudié une composition aussi voisine que possible de sa stœchiométrie. Par extension on doit tenir compte de cette influence lors de la détermination des diagrammes de phase à haute température.

*
*
*

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FOEX (M.). — Mesure des points de solidification des oxydes réfractaires. *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1966, 3, 309.
- [2] COUTURES (J. P.), FOEX (M.). — Influence de la pression d'oxygène sur la température de solidification de certains oxydes des éléments de transition. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, 267, 1577.
- [3] BENEZECH (G.), BERJOAN (R.), COUTURES (J. P.), GRANIER (B.), MIZUNO (M.), FOEX (M.). — Dispositif d'analyse thermique pour l'étude des transformations cristallines et des changements de phase à haute température. *Coll. Int. C. N. R. S.*, n° 205, Odeillo, 27-30 septembre 1971.
- [4] FOEX (M.), COUTURES (J. P.). — Étude du comportement de l'oxyde de cobalt lors de sa fusion en atmosphère oxydante. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, 256, 796.
- [5] COUTURES (J. P.). — Contribution à l'étude des interactions entre l'oxygène et les oxydes fondus de certains éléments de transition. *Thèse*, Bordeaux, 1971.
- [6] COUTURES (J. P.), FOEX (M.). — On the solidification temperature and the non stoichiometry of cobaltous oxide in an oxidizing atmosphere. *Sth Materials Research Symposium. Sol State Chemistry. National Bureau of Standards*. Gaithersburg Md, U. S. A.
- [7] BERJOAN (R.), COUTURES (J. P.), FOEX (M.). — Influence de la pression d'oxygène sur le comportement du système $Cr_2O_3 - La_2O_3$. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1970, 270, 1654.
- [8] MIZUNO (M.), BERJOAN (R.), COUTURES (J. P.). — Contribution à l'étude du système $Al_2O_3 - La_2O_3$ en atmosphère contrôlée (*à paraître*).

CENTRE DE RECHERCHES SUR LA PHYSIQUE DES HAUTES TEMPÉRATURES, C. N. R. S.
F 45045 Cedex - Orléans

MISE AU POINT SUR LES FACTEURS D'ÉMISSION

Par

B. PIRIOU

INTRODUCTION

La concentration de rayonnement constitue un excellent moyen pour atteindre des températures élevées et réaliser des fusions où les risques de pollution sont très réduits. Cette technique qui a été mise à profit à l'échelle du laboratoire avec les fours à image et les fours solaires, s'étend maintenant au domaine semi-industriel avec des installations plus importantes comme c'est le cas avec le four solaire de 1 000 kW d'Odeillo. Dans l'utilisation de ces techniques, les apports et les pertes d'énergie se font essentiellement par rayonnement. Il est donc bon de connaître les propriétés réfléchives et émissives des composés traités et aussi des matériaux constituant l'installation.

Intéressons-nous d'abord au captage de l'énergie. Le soleil rayonne approximativement comme un corps noir à 5 800 K. Après diffusion et absorption par l'atmosphère et absorption par les glaces des réflecteurs de l'installation, le rayonnement n'est plus réparti que dans une bande spectrale qui s'étend de 0,3 à 3 μ . C'est dans ce domaine qu'il faudra connaître, pour les produits traités, le facteur spectral d'absorption.

Maintenant, prêtons notre attention à la déperdition. Le rayonnement émis sera situé plus loin dans l'infrarouge. Sa distribution spectrale sera donnée par la relation de Planck pondérée par le facteur spectral d'émission. Pour les températures de 800 à 3 000 K, ce rayonnement sera toujours inclus entre 0,5 et 15 μ et même pratiquement entre 0,5 et 10 μ [1]. La connaissance des facteurs spectraux d'émission dans ce domaine sera donc suffisante pour déterminer les facteurs totaux qui conditionnent les bilans énergétiques.

Les mesures par pyrométrie optique demandent la connaissance du facteur spectral d'émission le plus

souvent dans le rouge à $\lambda = 0,65 \mu$. Notons que, lors d'un chauffage en cavité, les conditions de corps noir sont bien réalisées et aucune correction n'est nécessaire, si ce n'est l'élimination du rayonnement de chauffage réfléchi [2].

En définitive, la résolution des problèmes rencontrés dans le domaine des hautes températures, et plus particulièrement avec l'utilisation de l'énergie solaire, nécessite une information étendue sur les facteurs d'émission et plus particulièrement les facteurs spectraux d'émission de 0,3 à 15 μ .

I. RAPPEL DES GRANDEURS ET DES LOIS DU RAYONNEMENT

Afin de préciser la terminologie où règnent souvent des confusions par l'adoption des termes anglo-saxons, nous rappellerons les définitions des principales grandeurs relatives aux échanges d'énergie par rayonnement, ainsi que les lois qui les régissent. Nous ne considérerons que les unités énergétiques de ces grandeurs ; les unités photométriques qui sont définies à partir de notions plus conventionnelles étant plutôt réservées aux problèmes d'éclairage.

Par contre, conformément à l'usage dans ce domaine, sur les figures nous caractériserons le rayonnement par sa longueur d'onde λ (exprimée en général en micron, μ), bien que, dans le texte, nous utiliserons indifféremment la longueur d'onde ou la fréquence ($\nu = c/\lambda$, c : vitesse de la lumière). Nous engloberons sous le vocable fréquence, la pulsation ω qui lui est proportionnelle ($\omega = 2\pi\nu$).

1.1. Grandeurs caractérisant les sources [3]

Une source sera caractérisée par sa *luminance* (anciennement *brillance*) qui est le flux émis dans l'unité d'angle solide dans une direction donnée, par unité de surface apparente (cf. fig. 1) :

$$L(\theta, \varphi) = \frac{d^2\Phi}{d\Omega d\sigma} \quad (\text{W.cm}^{-2}). \quad (1-1)$$

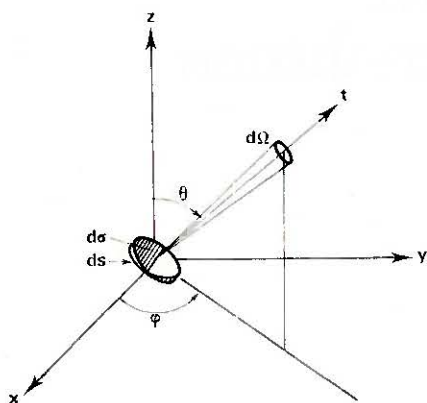


FIG. 1. — Coordonnées angulaires dans une direction Ot.

Lorsque la luminance est indépendante de la direction considérée, on dit que la source suit la *loi de Lambert*. Dans le cas des bilans, on préfère caractériser une source par sa *radiance* R. C'est la puissance rayonnée par l'unité de surface dans le demi-espace. Si la loi de Lambert est suivie, on a : $R = \pi L$.

Le rayonnement thermique n'a pas une distribution spectrale uniforme, il y a lieu de distinguer la grandeur *monochromatique* (ou *spectrale*) A_λ de la grandeur *totale* A_t . Dans le cas de la luminance et de la radiance, on a :

$$A_t = \int_0^\infty A_\lambda d\lambda. \quad (1-2)$$

1.2. Rayonnement du corps noir [4]

On appelle *corps noir* (ou *radiateur intégral*) un corps qui absorbe totalement toutes les radiations qu'il reçoit quelle qu'en soit la longueur d'onde. Il est bien réalisé par la petite ouverture que l'on peut pratiquer dans une enceinte fermée isotherme. Le noir de fumée constitue avec une bonne approximation un corps noir.

Première loi de Kirchhoff. — Dans une enceinte fermée isotherme, la luminance spectrale n'est fonction que de la température et de la longueur d'onde considérée. On la désigne par $L_{\lambda T}^0$, c'est la luminance spectrale du corps noir à la température T pour la longueur d'onde λ .

Relation de Planck. — En supposant que, dans une enceinte isotherme, les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière ne peuvent se faire que de

façon discrète (par quanta d'énergie égaux à $h\nu$), on montre que :

$$L_{\lambda T}^0 = C_1 [e^{C_2/\lambda T} - 1]^{-1} \lambda^{-5} \quad (1-3)$$

(où $C_1 = 11,9 \cdot 10^{-16} \text{ W.cm}^2$, $C_2 = 1,438 \text{ cm.K}$).

Sans insister sur la répartition spectrale de l'énergie que précise cette relation, signalons toutefois que la longueur d'onde λ_{max} qui correspond au maximum varie comme l'inverse de la température absolue, soit :

$$\lambda_{\text{max}} = 2.897/T \quad (\lambda \text{ en } \mu) \quad (1-4)$$

C'est-à-dire que ce maximum situé dans le domaine visible pour le rayonnement solaire ($\lambda_{\text{max}} \sim 0,5 \mu$ pour $T = 5\,800 \text{ K}$) se déplace vers l'infrarouge lointain lorsque l'on considère des sources de température plus basses ($\lambda_{\text{max}} \sim 9,7 \mu$ à 300 K). Dans certains domaines de température et de longueur d'onde, la relation de Planck prend des formes approchées.

Formule de Wien :

$$L_{\lambda T}^0 \sim C_1 \lambda^{-5} e^{-C_2/\lambda T} \quad (1-5)$$

Formule de Rayleigh-Jeans :

$$L_{\lambda T}^0 \sim (C_1/C_2) \lambda^{-4} T \quad (1-6)$$

Ces relations sont valables à 1 % quand $\lambda \cdot T < 3\,000 \mu \cdot \text{K}$ pour la formule de Wien, et, pour la formule de Rayleigh-Jeans lorsque $\lambda \cdot T > 800\,000 \mu \cdot \text{K}$ (domaine hertzien).

L'intégration sur tout le spectre de la distribution spectrale conduit à la luminance totale du corps noir. Elle s'exprime par la *loi de Stefan-Boltzmann* :

$$L_{\lambda T}^0 = (\sigma/\pi) T^4 \quad (1-7)$$

où la constante de Stefan vaut :

$$\sigma = 5,672 \cdot 10^{-12} \text{ W.cm}^2 (\text{K})^{-4}$$

Nous ne détaillerons pas ici les applications pratiques de ces lois, ces questions sont exposées dans des ouvrages spécialisés [3] [5].

II. THÉORIE DE L'ÉMISSION DES MATÉRIAUX

L'émission thermique est considérée comme un phénomène de surface. En fait, le rayonnement est généré dans le volume sous-jacent jusqu'à une profondeur avoisinant la longueur de pénétration. Pour de nombreux composés sous forme fondue, vitreuse ou cristallisée, dans le domaine des fréquences qui nous concernent ($0,3$ à 15μ), les longueurs de pénétration peuvent dépasser les dimensions des masses traitées. Les propriétés émissives de ces composés « transparents » (en général transparents dans le visible et le proche I. R. et opaques après 4 à 6μ) ne sont plus intrinsèques au matériau, mais dépendent de sa géométrie et de ses dimensions. L'étude théorique de Gardon [6] précise ces phénomènes sur lesquels nous n'insisterons pas, bien qu'ils jouent un rôle primordial dans les échanges de chaleur et la mesure des températures dans l'industrie

verrière [7] [8]. Par contre, les longueurs de pénétration restent inférieures au micron dans les métaux et inférieures au millimètre dans les composés sous forme pulvérulente ou frittée, tel qu'on les rencontre industriellement, c'est-à-dire bien inférieures aux épaisseurs sous lesquelles se présentent les matériaux. En première approximation, exception faite des corps transparents, nous considérerons donc l'émission thermique comme un phénomène de surface.

II.1. Propriétés optiques des surfaces

II.1.1. Constantes optiques. — La propagation d'un rayonnement électromagnétique dans un milieu est caractérisée par son indice de réfraction complexe $N = n - ik$. L'indice de réfraction n définit la vitesse de phase de l'onde : $v_\varphi = c/n$ ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s), quant à la partie imaginaire, l'indice d'extinction, elle représente l'amortissement de l'onde, c'est-à-dire son absorption par le milieu. En effet, si K est le coefficient d'absorption, on a :

$$K = 4\pi k/\lambda \quad (II-1)$$

(K s'exprime en général en cm^{-1}).

La variation des indices n et k avec la fréquence est fixée par les relations de dispersion et ce sont ces deux indices qui conditionnent toutes les propriétés optiques et en particulier, les facteurs d'émissions.

Notons que si l'on utilise la constante diélectrique complexe : $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, le milieu sera alors caractérisé par le couple (ϵ', ϵ'') constitué des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique. Étant donné que : $\epsilon = N^2$, il est aisé de passer du couple (n, k) au couple (ϵ', ϵ'') et *vice versa*, par les relations :

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (II-2 a)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (II-2 b)$$

II.1.2. Facteurs d'absorption. — Dès que les épaisseurs des matériaux deviennent grandes devant la profondeur de pénétration, la transmission est négligeable, le facteur spectral d'absorption α_λ est égal à :

$$\alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda \quad (II-3)$$

où ρ_λ est le facteur spectral de réflexion.

Pour un corps noir $\alpha_\lambda = 1$, les corps dont le facteur d'absorption spectral est indépendant de la longueur d'onde, sont dits *corps gris*. Dans ce cas seulement, le facteur total $\alpha_t = \alpha_\lambda$. Certains métaux et alliages et des composés à conductivité électrique métallique se comportent approximativement comme tels.

II.1.3. Facteurs d'émission. — On appelle *facteur d'émission* d'une surface le rapport entre sa luminance et celle du corps noir à la même température. Ce facteur sera dit *spectral* (ϵ_λ) ou *total* (ϵ) suivant qu'il se rapporte aux luminances spectrale ou totale. Comme les luminances, ces facteurs dépendent de la direction, ce que précise l'indicatrice d'émission. Si l'émission ne suit pas la loi de Lambert, le facteur spectral d'émission normale ϵ_λ se distinguera du facteur spectral d'émission hémisphérique ϵ_λ^* , ce dernier étant défini à partir des radiances :

$$\begin{aligned} \epsilon_\lambda^* &= R_{\lambda T}/R_{\lambda T}^0 \\ &= (1/\pi L_{\lambda T}^0) \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} L_{\lambda T}(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \quad (II-3) \end{aligned}$$

II.1.4. Facteurs de réflexion. — Lorsqu'une surface réfléchit comme un miroir, on définit un facteur (spectral ou total) de réflexion *spéculaire*. L'indicatrice de réflexion précise sa variation avec l'angle d'incidence, qui est égal à l'angle de réflexion. Pour les surfaces réelles, à cette réflexion spéculaire, se superpose, en général, une réflexion diffuse qui dépend de la direction incidente (θ_i, φ_i) et de la direction réfléchie (θ_r, φ_r) . La détermination des indicatrices de réflexion $\rho_\lambda = f(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r)$ devient alors très complexe [9]. Il est fréquent que la diffusion reste constante quel que soit l'angle de réflexion (surface parfaitement diffusante), le facteur de réflexion n'est plus fonction que de l'angle d'incidence $\rho_\lambda(\theta_i, \varphi_i)$. Dans ce cas, on définira le *facteur de réflexion diffuse* [2] par :

$$\rho_\lambda^* = (1/\pi) \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \rho_\lambda(\theta_i, \varphi_i) \cdot \sin \theta_i \cdot \cos \theta_i \cdot d\theta_i \cdot d\varphi_i \quad (II-4)$$

II.1.5. Facteurs totaux. — Les facteurs considérés dans les paragraphes précédents peuvent être spectraux ou totaux. Si un facteur spectral est caractéristique d'un matériau (d'état de surface et de température donnée), il n'en est pas de même du facteur total qui lui dépend aussi de la répartition spectrale du rayonnement, incident ou émis suivant le cas. Ainsi, par exemple, le facteur total d'émission normale est donné par :

$$\epsilon_{rT} = \left[\int_0^\infty L_{\lambda T}^0 \cdot \epsilon_{\lambda T} d\lambda \right] / \left[\int_0^\infty L_{\lambda T}^0 d\lambda \right] \quad (II-5)$$

Le facteur total d'absorption qui dépend du rayonnement incident a peu d'intérêt, par contre le facteur total d'émission, qui est parfaitement défini à une température T donnée, joue un rôle primordial dans les échanges énergétiques.

II.1.6. Deuxième loi de Kirchhoff. — Pour un corps isotherme, le facteur spectral d'émission est égal à son facteur spectral d'absorption, soit : $\epsilon_\lambda = \alpha_\lambda$.

Il faut bien se garder d'écrire une relation similaire pour les facteurs totaux, excepté toutefois le cas bien particulier où le facteur total d'absorption serait relatif à un rayonnement ayant aussi la distribution spectrale définie par $L_{\lambda T}^0$.

La loi de Kirchhoff est établie pour un corps dans une cavité isotherme avec laquelle il est en équilibre thermique. Lorsqu'un corps radie librement dans un environnement dont la température lui est inférieure, il semble que la validité de cette loi soit mise en doute, car bien qu'il puisse s'établir un régime stationnaire, l'équilibre thermique n'est pas atteint. Cette question a été discutée par Weinstein [10] qui conclut que cette loi reste valable pourvu que le matériau soit en équilibre thermique avec lui-même. Par contre, en présence de gradients thermiques importants au voisinage des surfaces, tels que l'on peut en rencontrer dans les céramiques, c'est même le concept de température qui est mis en cause puisqu'il implique l'hypothèse de l'équilibre thermique [11]. La notion d'équilibre thermodyna-

mique local permet néanmoins d'étudier l'émission hors d'équilibre. On considère les échanges mutuels entre éléments de volume dont la température dépend de la profondeur, l'émission de chacun étant contrôlée par son absorption. En fait, ce problème transposé à une plus grande échelle, est celui signalé au début de ce chapitre de l'émission des corps semi-transparents non isothermes, pour qui la longueur de pénétration s'étend à travers tout le volume.

Quoi qu'il en soit, ce n'est pas la loi de Kirchhoff qu'il faut incriminer, mais son application : on doit s'assurer avant tout que le corps est isotherme.

A titre d'illustration, nous présentons sur la figure 2 le facteur spectral d'émission d'une plaquette monocristalline de magnésie à 1.100 K. Nous y distinguons 3 régions :

— 1^{re} région :

$$\tau_\lambda \simeq 1 - 2\rho_\lambda \text{ (transmission externe), } \alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda = 0.$$

— 2^e région :

$$\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda - \tau_\lambda$$

— 3^e région :

$$\tau_\lambda = 0, \varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda.$$

II.2. Relations de dispersion

Sur la base de simples modèles microscopiques en considérant la polarisation des atomes, des ions et des électrons libres sous l'influence du champ électrique d'un rayonnement électro-magnétique, on peut exprimer la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour différents types de milieu : ce sont les relations de dispersion de la théorie classique.

Le traitement par les théories quantiques conduit à des relations souvent similaires bien que d'apparence plus complexe. Comme les indices de réfraction et d'extinction peuvent s'exprimer à partir de la constante diélectrique (par les relations inverses de (II-2)), nous pouvons connaître la variation avec la fréquence de ces indices, à partir des relations de dispersion. En fait, l'ensemble des formules n'est pas simple et l'on a recours aux ordinateurs sauf dans certains domaines de fréquences où des approximations conduisent à des formules simplifiées.

II.2.1. Dispersion des métaux [12] [13]. — La théorie classique a été initialement développée par Drude (1890). La constante diélectrique complexe est égale à :

$$\varepsilon(\omega) = [(n(\omega) - ik(\omega))]^2 = 1 - \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega^2 - i\omega_{cj}\omega} + \sum_k \frac{\Delta\varepsilon_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\gamma_k \omega} \quad (\text{II-6})$$

où l'on considère que le métal contient des électrons libres d'espèce j et des électrons liés d'espèce k . Le terme des électrons liés représente la contribution des transitions interbandes (effet photo-électrique interne) où $\Delta\varepsilon_k$, ω_k et γ_k sont respectivement la force, la fréquence propre et la fréquence d'amortissement des oscillateurs harmoniques associés. La fréquence plasma ω_p (située

dans l'ultraviolet ou le début du visible) représente la concentration des électrons libres dont ω_c est la fréquence de collision. En ne retenant de l'expression (II-6) qu'un seul type d'électron, on est conduit à la théorie simplifiée de Drude (T. S. D.) et la constante diélectrique se réduit à :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega_c \omega}. \quad (\text{II-7})$$

L'égalisation des parties réelles et imaginaires des expressions (II-6) ou (II-7) conduit aux fonctions $n(\omega)$ et $k(\omega)$ à partir desquelles on peut déterminer le facteur de réflexion en incidence normale par la relation de Fresnel :

$$\rho_\omega = [(n(\omega) - 1)^2 + k^2(\omega)] / [(n(\omega) + 1)^2 + k^2(\omega)] \quad (\text{II-8})$$

L'absorption étant toujours très intense, le facteur d'émission normale à la fréquence ω est :

$$\varepsilon_\omega = 1 - \rho_\omega. \quad (\text{II-9})$$

Ces relations permettent donc, en principe, de calculer le facteur spectral d'émission des métaux.

De nombreux auteurs se sont efforcés de confronter cette théorie à l'expérience [14] [15] et d'ajuster les paramètres qui interviennent dans ces relations [16] [17]. Une mise au point bibliographique récente [18] précise le comportement des différents métaux. Sans insister davantage, retenons que seulement les métaux très conducteurs (Cu, Ag, Au, Al...) satisfont à la T. S. D.

En exemple, nous donnons sur la figure 3 les constantes optiques de l'argent d'après [19]. Aux longueurs d'onde supérieures à $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$, les indices s'accroissent rapidement, avec $n < k$, et n tend vers k aux très grandes longueurs d'onde. Il en résulte que le facteur de réflexion ρ_λ est très élevé, il croît avec la longueur d'onde, alors que le facteur d'émission $\varepsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda$ est faible et décroît.

Ces théories ne tiennent pas compte explicitement de la température, toutefois nous verrons (§ IV.2.1.) que, à partir de la T. S. D., on explique qualitativement son influence sur le facteur spectral d'émission des métaux.

Notons que les formules approchées de Hagens-Rubens, de Foote et de Davison-Weeks qui relient les facteurs d'émission à la conductibilité électrique, n'ont plus guère qu'un intérêt historique. Les données actuelles montrent qu'elles ne peuvent s'appliquer que dans des cas particuliers : domaine hertzien, certains métaux liquides à hautes températures...

II.2.2. Dispersion des diélectriques [20]. — La plupart des matériaux réfractaires aux hautes températures et en particulier les oxydes, sont des diélectriques. Dans ces matériaux généralement utilisés sous forme frittée, les constantes optiques tout autant que la structure polycristalline, fixent le facteur d'émission dans le proche infrarouge. Le couplage des vibrations polaires des atomes avec le champ électromagnétique d'un rayonnement permet d'établir la relation de dispersion suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_k \frac{\Delta\varepsilon_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\gamma_k \omega} \quad (\text{II-10})$$

ϵ_∞ est la contribution des transitions ultraviolettes.

Les fréquences propres ω_k correspondent à des longueurs d'onde situées dans l'infrarouge, le plus souvent entre 20 et 100 μ . La dispersion se manifeste par des bandes de réflexion, dont les largeurs sont déterminées par les forces d'oscillateur $\Delta\epsilon_k$ qui représentent le degré d'ionicté des liaisons. Ces bandes de réflexion sont connues sous le nom de *bandes des rayons restants* (reststrahlen band). Il est remarquable de constater que cette théorie simple permet par les expressions (II-10), (II-2) et (II-8) de calculer à quelques % près le facteur de réflexion expérimental sur l'ensemble d'un spectre [21].

L'absorption très intense dans ces bandes s'étale loin des fréquences propres et se manifeste dès quelques microns sous des épaisseurs centimétriques. C'est cette absorption qui conditionne les facteurs d'émission des frittés dans ce domaine. Étant situées plus loin dans l'infrarouge, les bandes de réflexion influent peu directement les échanges d'énergie par rayonnement à haute température. Par contre, dans les échanges à basse température, ou à la température ambiante ($\lambda_{max} \approx 8 \mu$), comme dans le cas de l'effet de serre négatif [22] [23], ces bandes jouent un rôle prépondérant dans le choix des matériaux.

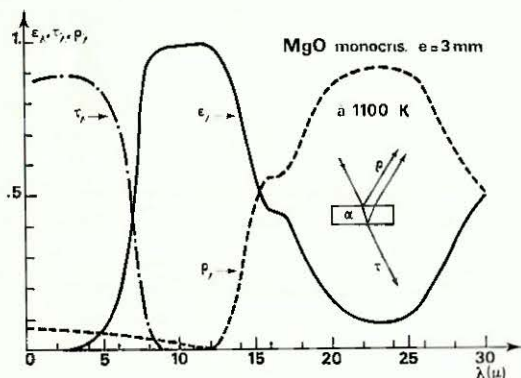


FIG. 2. — Facteurs spectraux de transmission, de réflexion et d'émission de la magnésie à 1100 K.

Le cas de la magnésie, présenté sur la figure 2, illustre la dispersion dans les diélectriques. Le facteur de réflexion s'interprète avec un oscillateur principal

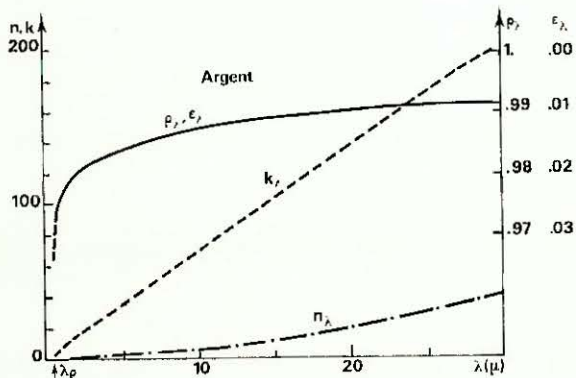


FIG. 3. — Influence de la longueur d'onde sur les constantes optiques de l'argent.

intense ($\Delta\epsilon = 6,84$) à 26,4 μ . Le maximum de réflexion est situé entre 20 et 25 μ , alors que l'absorption qui débute vers 4 μ devient totale avant 10 μ sous 3 mm d'épaisseur.

La température diminue les maxima des bandes de réflexion, abaisse légèrement les fréquences propres et déplace vers le visible le front d'absorption [21].

La dispersion dans les semi-conducteurs s'interprète aussi très bien dans le cadre de la théorie classique. A la contribution des vibrations de réseau (II-10) s'ajoute celle des électrons libres (II-7). Les liaisons dans ces composés ont un caractère peu ionique, le terme de réseau alors faible est perturbé par le terme électronique : les bandes de réflexion s'élargissent vers les hautes fréquences dès que les concentrations électroniques dépassent 10^{26} cm^{-3} .

II.3. Émission d'un dioptre plan

Nous envisagerons le cas idéal d'une surface plane séparant l'air d'un milieu homogène, pour montrer comment les indices de réfraction et d'extinction conditionnent le facteur d'émission. Le milieu peut être un métal ou un diélectrique à condition toutefois que ce dernier soit sous une épaisseur suffisante pour être opaque afin que : $\epsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda$.

II.3.1. Relations de Fresnel [25]. — Pour des rayonnements polarisés perpendiculairement et parallèlement au plan d'incidence, les relations de Fresnel précisent les facteurs de réflexion :

$$\rho_{\perp}(\omega, i) = [\sin^2(i - i') / \sin^2(i + i')] \quad \text{(II-11a)}$$

$$\rho_{\parallel}(\omega, i) = [\text{tg}^2(i - i') / \text{tg}^2(i + i')] \quad \text{(II-11b)}$$

L'angle de réfraction i' est relié à l'angle d'incidence i (fig. 4 a) par :

$$\sin i = N \sin i' \quad \text{(II-12)}$$

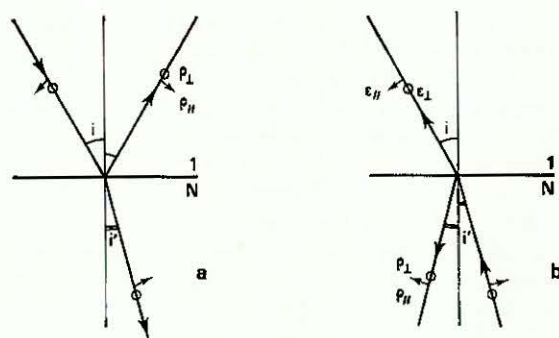


FIG. 4. — Réflexion et réfraction d'une onde plane.

N , l'indice complexe dépend de la fréquence par les relations de dispersion.

Dans un diélectrique, hors des bandes fondamentales de réflexion, k petit devant n , peut être négligé, et (II-12) se réduit à :

$$\sin i = n \sin i' \quad \text{(II-13)}$$

Par contre, k est supérieur à n dans les bandes de réflexion des diélectriques et dans les métaux (région visible et infrarouge), la relation (II-12) reste alors complexe.

Dans le cas de l'incidence normale :

$$\rho_\omega = \rho_\perp(\omega) = \rho_{//}(\omega) = (N(\omega) - 1)^2 / (N(\omega) + 1)^2 \quad \text{(II-14)}$$

ce qui, en développant, conduit à l'expression (II-8). Le facteur spectral d'émission normale ϵ_ω est alors :

$$\epsilon_\omega = 1 - \rho_\omega = 4n / [(n + 1)^2 + k^2] \quad \text{(II-15)}$$

Sous une incidence oblique ($i \neq 0$), l'égalisation des parties réelles et imaginaires de (II-11) et (II-12) conduit à des expressions plus compliquées [9] [25] qui permettent de calculer $\rho_\perp(n, k, i)$ et $\rho_{//}(n, k, i)$. En fait, on utilise les relations inverses sous forme d'abaque pour déterminer n et k , à une fréquence donnée, à partir des mesures de ρ_\perp et de $\rho_{//}$ (méthode d'Avery [25]).

II.3.2. Polarisation du rayonnement émis. — Considérons un rayonnement thermique monochromatique généré dans le milieu et atteignant la surface du dioptre sous l'incidence i' (fig. 4 b). Ce rayonnement n'est pas polarisé puisque le milieu est supposé isotrope. De la composante perpendiculaire au plan d'incidence, la fraction $\epsilon_\perp(\omega, i) = 1 - \rho_\perp(\omega, i)$ émergera dans le milieu extérieur sous l'incidence i et de même pour la composante parallèle. Étant donné la symétrie en i et i' dans les expressions (II-11), les facteurs de réflexion milieu-air et air-milieu sont égaux, le rayonnement émis sera polarisé et les facteurs d'émission relatifs aux deux composantes sont :

$$\epsilon_\perp(\omega, i) = 1 - \rho_\perp(\omega, i) \quad \text{(II-16a)}$$

$$\epsilon_{//}(\omega, i) = 1 - \rho_{//}(\omega, i). \quad \text{(II-16b)}$$

Nous avons calculé par (II-16), (II-12) et (II-11) les indicatrices d'émission $\epsilon(i) / \epsilon(i = 0) = f(i)$, pour un diélectrique (le corindon à 6μ , $n = 1,57$, $k = 0,001$) et pour un métal (le nickel à 2μ , $n = 3,75$, $k = 8,78$) [16]. La figure 5 présente ces indicatrices en coordonnées polaires. La polarisation faible tant que l'on s'écarte peu de l'incidence normale ($i < 15^\circ$) peut devenir très importante en incidence oblique avec les métaux. Elle est maximale à l'incidence émergente pseudo-brewstérienne, c'est-à-dire vers 50 à 60° pour les diélectriques et au voisinage de l'incidence rasante ($i \sim 85$ à 90°) pour les métaux.

Ces phénomènes peuvent conduire à des mesures pyrométriques erronées si l'optique du pyromètre contient des éléments polarisants.

II.3.3. Écart à la loi de Lambert. — L'émission d'un dioptre plan diélectrique ou métallique s'écarte notablement de la loi de Lambert. Le facteur spectral d'émission hémisphérique ϵ_ω^* obtenu par intégration sur i du facteur moyen $\epsilon(\omega, i) = \frac{1}{2} [\epsilon_{//}(\omega, i) + \epsilon_\perp(\omega, i)]$ est toujours supérieur au facteur spectral d'émission normale ϵ_ω pour un métal, alors que c'est l'inverse pour un diélectrique. La figure 6 précise dans les deux cas le rapport $\epsilon_\omega^* / \epsilon_\omega$ en fonction de ϵ_ω [9].

II.4. Émission des surfaces réelles

Les conditions idéales du dioptre plan envisagé précédemment sont rarement réalisées et les *facteurs apparents d'émission* diffèrent notablement de ceux que l'on peut calculer avec les constantes optiques. Ces écarts sont dus principalement aux défauts de planéité des surfaces, à l'oxydation, à la nitruration ou toute autre couche superficielle sur les métaux, ainsi qu'à l'état hétérogène dans le cas des frittés de céramique. Nous illustrerons ces phénomènes par quelques exemples.

II.4.1. Surfaces métalliques réelles. — *Défauts géométriques.* — L'état du polissage intervient sur le facteur d'émission. Une surface rugueuse est constituée de cavités plus ou moins ouvertes, chacune ayant un facteur apparent d'émission, intermédiaire entre celui du métal et celui d'un corps noir.

Lorsque la rugosité d'une surface est importante, l'indicatrice d'émission tend à se rapprocher de la loi de Lambert et une théorie simple supposant cette loi suivie [26] permet de relier le facteur apparent d'émission normale ϵ' au facteur réel ϵ :

$$\epsilon' = \epsilon / [F(1 - \epsilon) + \epsilon] \quad \text{(II-17)}$$

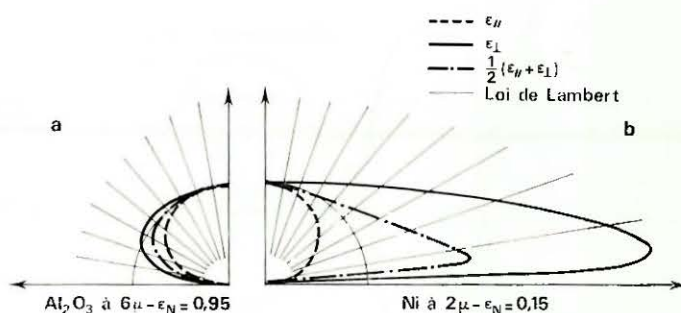


FIG. 5. — Indicatrices d'émission d'un diélectrique et d'un métal.

où le coefficient de rugosité F dépend du rapport de la surface réelle sur la surface apparente. Cette relation a été vérifiée sur des fils de nickel [27] ainsi que sur des

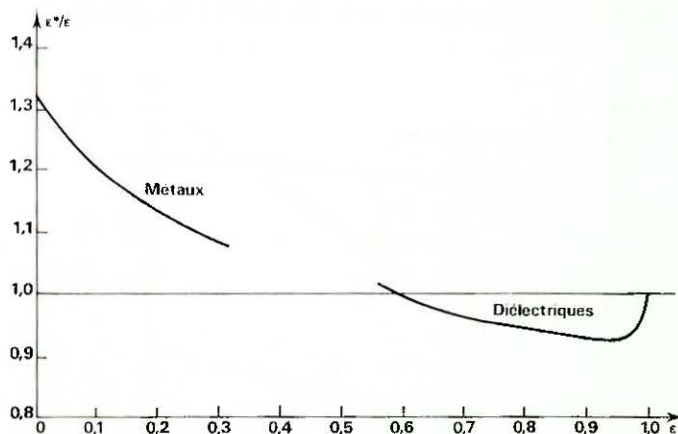


FIG. 6. — Rapport ϵ^* / ϵ en fonction du facteur d'émission normale.

plaques d'acier et de laiton [28]. Dans ce dernier cas, les auteurs ont déterminé exactement la rugosité de leur surface et le coefficient F, en creusant des sillons de forme connue (en V et en U). Comme le présente la figure 7, les valeurs du facteur apparent d'émission, calculées par (II-17), se recoupent bien expérimentalement (courbe relative à l'échantillon 1) et elles permettent de calculer le facteur réel d'émission (Ché. 5) en bon accord avec l'expérience (Ché. 6). La détermination du coefficient F qui ne peut être prévue que si l'on connaît le microprofil de la surface, constitue un handicap pour cette théorie.

En faisant appel à une description statistique de la surface, J. O. Porteus [29] précise le rapport entre le facteur de réflexion spéculaire ρ et le facteur de réflexion global ($\rho + \rho^*$) :

$$\rho / (\rho + \rho^*) = 1 - 16\pi^2\sigma^2/\lambda^2 + \dots \quad (II-18)$$

où σ est la dénivellation quadratique moyenne de la surface. Cette théorie, valable tant que σ reste faible devant la longueur d'onde a été confirmée sur des dépôts électrolytiques de nickel [30].

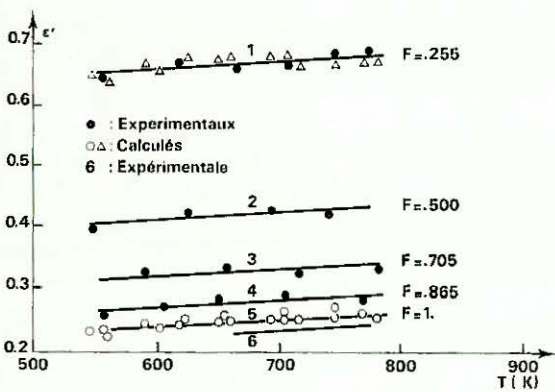


FIG. 7. — Facteur apparent d'émission d'une surface rainurée.

La recristallisation qui s'opère lors d'un maintien prolongé à haute température sur une surface métallique polie accroît légèrement le facteur d'émission [31].

Revêtements, oxydation. — Les métaux d'usage courant sont recouverts d'une pellicule d'oxyde qui accroît fortement leur facteur d'émission dans l'infrarouge. En dehors de conditions bien définies, telles qu'on peut en réaliser en laboratoire, le facteur d'émission apparent d'un métal dépendra bien souvent plus de son état d'oxydation que de sa nature. Ainsi, d'après la figure 8 due à [32] pour le nickel, entre une surface fraîchement polie et une surface bien oxydée, le facteur spectral d'émission à $0,66 \mu$ varie entre 0,32 et 0,80. De tels écarts sont hélas très fréquents et le choix d'un facteur d'émission dans la littérature est aléatoire, car on n'a pas la certitude d'avoir le même état de surface que sur le métal où la détermination du facteur d'émission a été faite. Pour pallier à ces difficultés, les facteurs d'émission sont déterminés sur des métaux et des alliages ayant subi un traitement de surface standard (polissage mécanique ou électrochimique suivi d'un

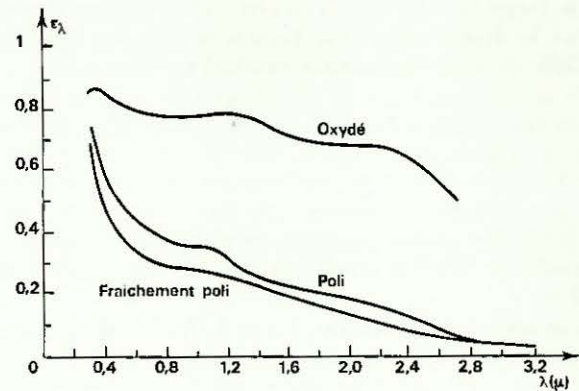


FIG. 8. — Facteurs spectraux d'émission de surfaces de nickel.

cycle thermique, revêtement céramique...) proche de celui des conditions d'utilisation. Entre autres, signalons une étude sur l'acier 18-8 et l'Inconel [33] où l'on a mis en évidence des écarts de facteur d'émission qui dépendent de la composition des mélanges d'oxydes (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO) liée à des polissages préliminaires.

L'oxydation, lorsqu'elle conduit à des propriétés sélectives de la surface, trouve des applications importantes. Ainsi dans le maintien de la température des véhicules spatiaux on recherche d'une part des collecteurs d'énergie, c'est-à-dire des surfaces ayant un facteur d'absorption solaire (facteur d'émission totale à $6\,000^\circ K$) élevé et un facteur d'émission infrarouge faible, et, d'autre part, des radiateurs dont les propriétés sont inverses. L'aluminium oxydé anodiquement, dont le facteur spectral d'émission d'après [34] est reporté

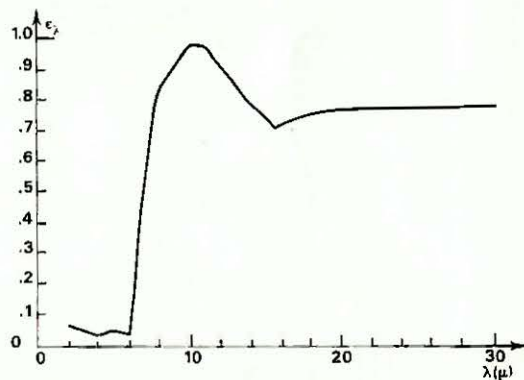


FIG. 9. — Facteur d'émission d'aluminium recouvert d'une pellicule d'alumine de 86μ .

sur la figure 9 constitue un excellent radiateur puisqu'il absorbe moins de 10 % de l'énergie solaire et possède un facteur d'émission total de 90 % entre 100° et $200^\circ C$.

II.4.2. Émission des céramiques. — Parmi les matériaux réfractaires aux hautes températures, nous nous attacherons plus particulièrement aux *oxydes*, en raison de leur grande utilisation. Ils peuvent se classer en *oxydes noirs* (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co) et en *oxydes blancs* (Si, Be, Mg, Si, Zr, Th). Dans leur emploi

sous forme frittée, leur structure polycristalline détermine la faible valeur du facteur d'émission dans le visible et dans l'infrarouge proche ($\lambda < 3$ à 4μ).

Nous n'aborderons pas quantitativement ce problème avec les théories développées sur la réflexion diffuse par de nombreux auteurs (G. Mie [35], P. Kubleka [36], N. Mélamed [37], R. E. Bellman [38]...). Elles mettent en jeu certains paramètres et plus particulièrement la forme des grains, qu'il est bien difficile de chiffrer. Signalons seulement que la porosité favorise la réflexion diffuse.

Considérons néanmoins l'aspect qualitatif de ces phénomènes. Un rayonnement pénétrant dans une structure polycristalline après avoir subi aux joints de grains des réflexions et des réfractions multiples (de l'ordre du millier) émergera vers l'extérieur sous une direction quelconque : le fritté réfléchit d'une façon diffuse. Aux fréquences pour lesquelles les cristaux sont transparents (visible et proche I. R. pour les diélectriques dont font partie les oxydes) le rayonnement est restitué presque intégralement, le facteur de réflexion diffuse est proche de l'unité. Aux fréquences plus faibles, dès que le milieu absorbe, il diminue. En corrélant sur plusieurs oxydes les facteurs spectraux de réflexion diffuse au coefficient d'absorption K (fig. 10), F. Caban-

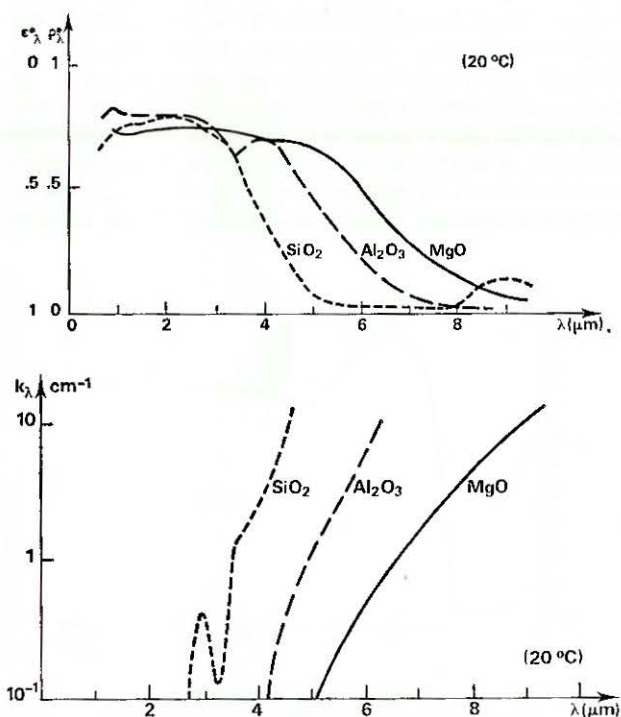


FIG. 10. — Corrélation entre les facteurs de réflexion diffuse et les coefficients d'absorption de quelques oxydes.

nes [39] a montré que la chute de ces facteurs se produit lorsque K s'accroît de 0,1 à 10, c'est-à-dire lorsque le rayonnement aura parcouru dans le fritté, avant d'en ressortir, un trajet de l'ordre du centimètre. Pour beaucoup d'oxydes blancs (MgO , BeO , Al_2O_3), la diffusion est parfaite, l'application de la 2^e loi de Kirchhoff donne alors le facteur d'émission hémisphérique à partir du facteur de réflexion diffuse

($\epsilon^* = 1 - \rho^*$) et les facteurs spectraux d'émission des frittés auront toujours des variations avec la fréquence, du type des courbes de la figure 10.

Tous les paramètres qui agissent sur le coefficient d'absorption modifieront le facteur d'émission. Les impuretés, telles les oxydes de fer ou de chrome, dans les oxydes blancs accroissent notablement le facteur spectral d'émission dans le visible et le proche I. R. comme en témoigne la figure 11 d'après [40]. Étant

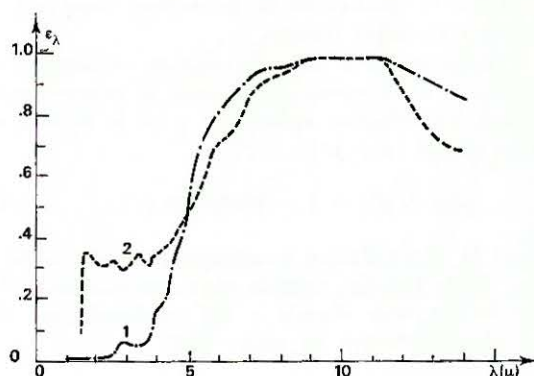


FIG. 11. — Facteurs spectraux d'émission d'alumines : 1 alumine pure, 2 alumine à 10 % de FeO.

donné les réflexions multiples, l'absorption par les espèces absorbées joue un rôle non négligeable [38], ainsi dans la magnésite l'action combinée de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau atmosphérique est responsable de bandes vers 3 et 6 μ (fig. 12). Suivant qu'il s'agit d'espèces physi- ou chimi-sorbées, ces

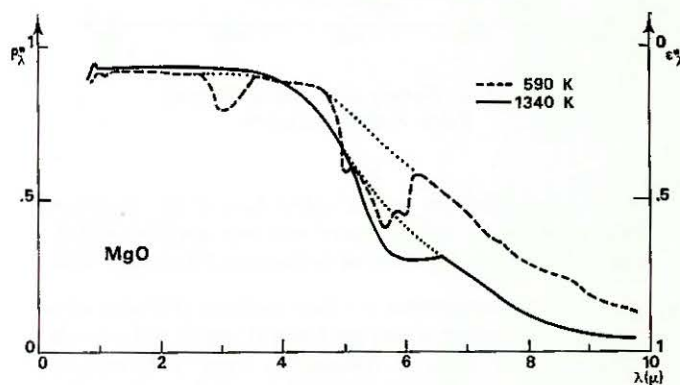


FIG. 12. — Influence de la température sur le facteur d'émission diffuse de la magnésite.

bandes correspondantes s'éliminent ou s'atténuent avec la température, et souvent de façon réversible. La qualité réductrice ou oxydante de l'atmosphère, en favorisant certaines espèces (et aussi des réactions chimiques), est un facteur important dans le cas de silico-argileux [40]. Il en résulte que les propriétés émissives d'un four à gaz sont influencées par sa conduite. Tous ces phénomènes sont d'autant plus accentués que les matériaux présentent une granulométrie plus fine et une porosité plus ouverte.

La température, en élargissant les bandes fondamentales d'absorption, déplace vers les courtes longueurs d'onde le front d'absorption (de l'ordre de 1μ pour une élévation de température de 800°C) ce qui se traduit par le même déplacement sur les courbes des facteurs spectraux d'émission (fig. 12). Comme nous le verrons, paragraphe IV.2.2., ce déplacement n'a que peu d'incidence sur le facteur d'émission total.

III. MÉTHODE DE MESURES DES FACTEURS D'ÉMISSION

Nous n'exposerons que très brièvement les méthodes de mesure des facteurs d'émission, cette question étant traitée avec détail par ailleurs [1] [31] et nous n'en retiendrons que certains aspects pour les notions qu'elles dégagent, telles que la température de brillance ou les qualités de corps noir d'une cavité.

III.1. Facteurs spectraux d'émission

Les méthodes directes, par la mesure de la température de brillance, sont bien adaptées pour les métaux dont le facteur d'émission est faible, par contre pour les matériaux frittés, les méthodes indirectes sont préférables.

III.1.1. Méthodes directes. — Rappelons que la température de luminance S_λ d'une source pour la longueur d'onde λ est la température du corps noir qui a la même luminance spectrale. C'est la température que mesure un pyromètre optique monochromatique, lorsque l'on vise une surface. La température de luminance est généralement inférieure à la température vraie T , puisque $\varepsilon_\lambda \leq 1$. Dans les conditions d'application de la loi de Wien (I-5), il est facile de montrer que :

$$\frac{1}{S_\lambda} - \frac{1}{T} = (\lambda/C_2) \operatorname{colog} \varepsilon_\lambda. \quad (\text{III-1})$$

Cette relation est très importante, car elle permet de faire la correction à la température mesurée par pyrométrie optique sur une surface rayonnant librement, à condition toutefois de connaître son facteur spectral d'émission.

Les méthodes directes consistent à mesurer la température de brillance et la température vraie de la surface et de calculer ε_λ par la relation ci-dessus (III-1). La température vraie est mesurée en pratiquant dans le matériau une cavité constituant un corps noir à même température que la surface. Cela est très bien réalisé avec les métaux dans la méthode due à A. G. Worthing [41] et abondamment développée depuis (cf. par exemple [42]). Dans un tube métallique, à parois minces, chauffé par effet Joule, on perce un petit trou. Deux visées pyrométriques, l'une sur la surface, l'autre dans le trou, fournissent T et S_λ . Pour faire les corrections de température par (III-1), il suffit de connaître le facteur spectral d'émission à la longueur d'onde du pyromètre, qui peut lui-même servir pour mesurer T et S_λ . Par contre, si l'on veut déterminer l'évolution de ce

facteur dans tout le spectre, l'usage d'un spectromètre devient nécessaire.

Pour les composés réfractaires de conductibilité thermique plus faible, des gradients thermiques s'instaurent au voisinage de la surface et il est difficile de réaliser une cavité isotherme. Toutefois, dans la méthode du « cylindre rotatif » [43] [44], ces gradients sont réduits.

L'emploi d'une cavité isotherme en tant que corps noir de référence demande des corrections d'ouverture. Avec des géométries simples, en supposant des réflexions multiples diffuses, le terme correctif s'exprime simplement [5] [45]; si l'on tient compte aussi des réflexions spéculaires [46] [47], les expressions se compliquent. Le cas des cavités non isothermes a été traité [48] [49] [50] en supposant les surfaces grises (ε_λ constant).

III.1.2. Méthodes indirectes. — Pour un matériau non transparent, en appliquant la relation de Kirchhoff, nous obtenons le facteur spectral d'émission à partir des mesures de facteur de réflexion, par :

$$\varepsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda \quad (\text{III-2})$$

Cette méthode, qui s'applique lorsque la réflexion est soit spéculaire, soit parfaitement diffuse, ou soit une superposition des deux, a été mise en œuvre initialement par R. Alègre [50] en utilisant un flux incident modulé. Depuis elle a été développée dans l'infrarouge ($0,5$ à 15μ) sur les oxydes blancs de la température ambiante à $1\,300 \text{ K}$ par F. Cabannes [39] [52] [53]. Dans cette méthode, où l'optique reste fixe, la seule rotation de l'échantillon permet de mesurer le facteur de réflexion spéculaire ρ_λ , le facteur de réflexion diffuse ρ_λ^* et de savoir si la loi de Lambert est suivie. Avec un système de sphère intégrante, d'autres auteurs [54] [55] déterminent le facteur de réflexion hémisphérique sans pouvoir s'assurer que la diffusion est parfaite.

Contrairement aux méthodes directes dans lesquelles la détermination précise de la température de surface est indispensable, les méthodes indirectes sont particulièrement bien adaptées aux céramiques dans lesquelles règnent des gradients thermiques au voisinage des surfaces.

Signalons une méthode pyrométrique infrarouge que nous avons utilisée [56] et qui permet de déterminer les températures de surface de fritté et même de monocristaux. Dans le voisinage du minimum de réflexion des bandes fondamentales de réflexion, le facteur d'émission est très proche de l'unité; ainsi une mesure de luminance dans cette région spectrale conduit à la température vraie. Le minimum de réflexion étant situé dans l'infrarouge (de 8 à 20μ suivant le composé, 12μ pour la magnésite d'après la figure 2), la mesure nécessite l'emploi d'un spectromètre, préalablement étalonné.

III.2. Facteurs totaux d'émission

Les méthodes directes utilisées pour les facteurs spectraux d'émission sont valables pour les facteurs totaux si l'on utilise un pyromètre à radiation totale, mais on leur préfère des méthodes de bilan thermique qui sont plus simples et tout aussi précises. Ces méthodes

s'appliquent particulièrement bien aux métaux. Le facteur total d'émission ϵ_t peut se calculer à partir de ϵ_λ connu dans tout le spectre.

III.2.1. **Méthodes stationnaires** [57]. — La puissance P fournie pour maintenir un échantillon sous vide à la température T est dissipée par rayonnement, soit d'après la loi de Stéfán :

$$P = \epsilon_t \cdot \sigma \cdot T^4. \quad (III-2)$$

La puissance généralement apportée par effet Joule est facile à évaluer, quant à la température elle se mesure par l'une des méthodes vues précédemment où elle se déduit de la résistivité. Ces méthodes s'appliquent particulièrement bien aux métaux.

III.2.2. **Méthodes dynamiques** [58]. — On mesure les vitesses d'échauffement ou de refroidissement d'échantillons soumis à des échanges d'énergie par rayonnement. Le calcul du facteur total d'émission demande la connaissance de la chaleur spécifique et de la conductibilité thermique.

III.2.3. **Calcul du facteur total d'émission.** — Comme nous l'avons vu (§ II.4.5.), les facteurs totaux peuvent se déduire des facteurs spectraux et particulièrement ϵ_t qui est la moyenne sur tout le spectre de ϵ_λ , pondérée par la distribution du corps noir à la température considérée T (relation (II-5)).

IV. RÉSULTATS

Nous ne dresserons pas ici un catalogue des facteurs d'émission, étant donné l'abondance des mesures et leur grande dispersion dues aux états de surface. Des « Handbook » spécialisés [34] [59] présentent ces résultats en spécifiant les conditions des mesures. Parmi ces nombreuses données, le choix d'un facteur d'émission est toujours délicat et pour le guider, précisons que :

- les mesures ne seront intrinsèques à un métal donné que si elles sont effectuées sur une surface parfaitement polie et sous vide (inférieur à 10^{-6} torr). Même en atmosphère inerte, si la purification est insuffisante, la contamination par oxydation ou nitruration de la surface fausse les résultats ;

- sur les matériaux de basse conductibilité thermique, lorsque l'on utilise des méthodes d'émissivité directe, les corrections de gradients thermiques ne sont pas toujours très sûres.

Malgré ces difficultés, nous donnerons toutefois quelques résultats récents concernant des métaux réfractaires et nous préciserons l'influence de la température sur différents types de composés.

IV.1. Métaux réfractaires

D'après les données de différents auteurs, nous avons rassemblé sur la figure 13 les variations avec la tempé-

rature des facteurs spectraux d'émission normale à $\lambda = 0,65 \mu$ et de facteurs totaux d'émission hémisphérique pour les métaux suivants : titane [59], zirconium [42], vanadium [60], tantale [61], tungstène [62] et iridium [63]. Comme pour les autres métaux dans le visible, les facteurs spectraux diminuent pratiquement linéairement avec la température. Les facteurs totaux leur sont inférieurs et sont croissants avec la température, puisque les facteurs spectraux diminuent notablement lorsque la longueur d'onde s'accroît dans l'infrarouge.

IV.2. Influence de la température

IV.2.1. **Point X des métaux.** — Pour tous les métaux de transition, le coefficient de température $a_\lambda = \frac{d\epsilon_\lambda}{dT}$ du facteur spectral d'émission est négatif dans le visible et positif dans l'infrarouge lointain. La variation du

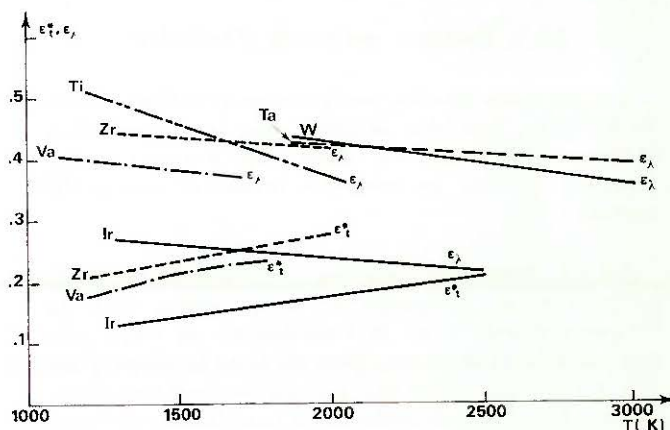


FIG. 13. — Facteurs d'émission de quelques métaux réfractaires.

facteur spectral se représente bien par une fonction linéaire de la température (cf. fig. 13) :

$$\epsilon_{\lambda,T} = \epsilon_{\lambda,0} + a_\lambda T.$$

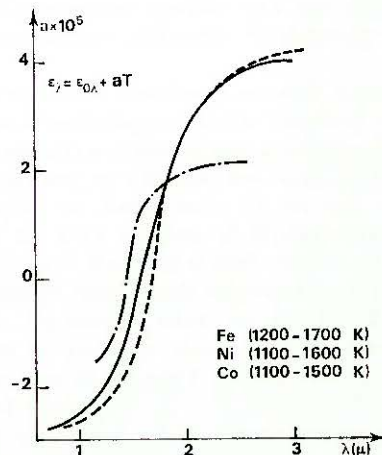


FIG. 14. — Coefficients de température des facteurs spectraux d'émission du fer, du nickel et du cobalt.

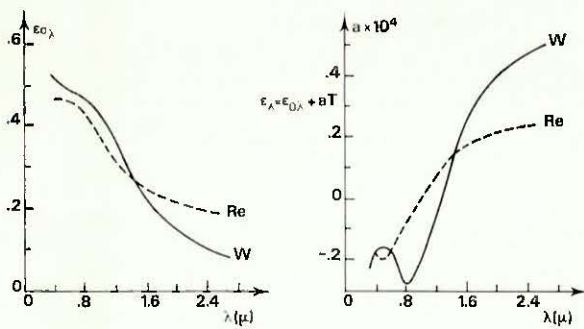


FIG. 15. — Coefficients des facteurs spectraux d'émission du rhénium et du tungstène.

Les coefficients $\epsilon_{\lambda,0}$ et a_{λ} dépendent de la longueur d'onde. Nous avons reporté sur les figures 14 et 15 cette dépendance pour le Fe, le Ni, le Co, ainsi que pour le Re et le W d'après [11].

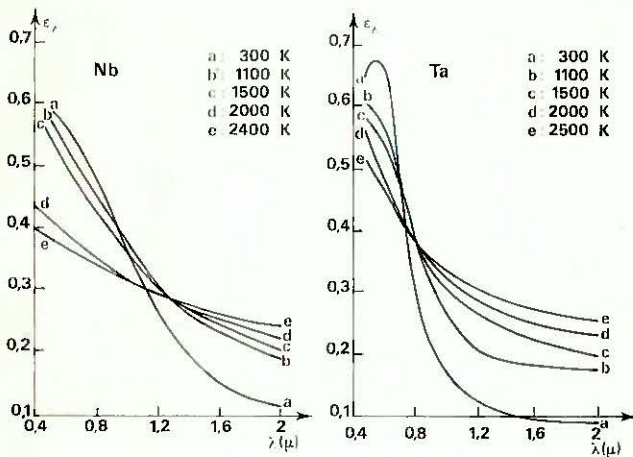


FIG. 16. — Points X du niobium et du tantale.

A une certaine longueur d'onde, le coefficient a_{λ} s'annule et toutes les courbes isothermes représentatives du facteur spectral d'émission en fonction de la longueur d'onde passent par un même point : le point x. Les figures 16 et 17 présentent ce point pour quelques

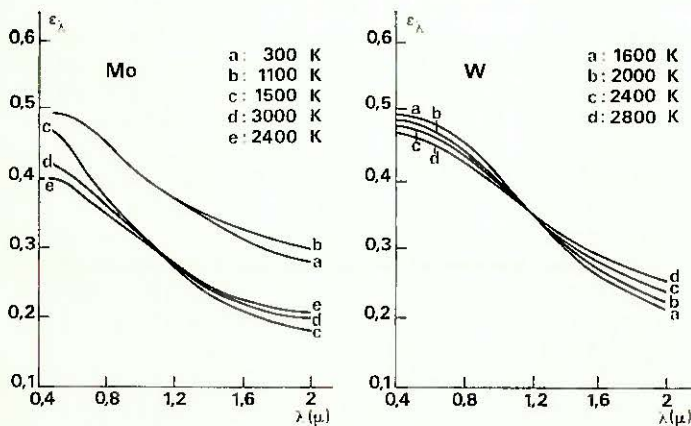


FIG. 17. — Points X du molybdène et du tungstène.

métaux parmi ceux dont Barnes [64] a fait une étude systématique. Le tungstène par suite de ses applications pyrométriques a fait l'objet d'études très précises [62] [65] qui montrent l'existence d'un point à 1,2 μ et non d'un domaine d'intersection. Les justifications théoriques de ce point par le chevauchement des effets dispersifs des électrons liés et des électrons libres [66] [67] sont peu satisfaisantes.

Dans ces métaux, le recouvrement des bandes de conduction conduit à plusieurs types d'électrons libres. Dans la variation de ϵ_{λ} avec la fréquence, comme on peut le calculer par la relation (II-6), le passage à une fréquence plasma se manifeste par une diminution, d'autant plus rapide que la fréquence de collision est plus faible. Or, comme l'ont montré les études optiques sur les métaux [17], la température modifie peu les fréquences plasma, mais affecte beaucoup les fréquences de collisions. Il nous semble donc que le pivotement des isothermes s'effectue autour d'une fréquence plasma située dans le proche I. R., lorsque la fréquence de collision correspondant à ce type d'électrons libres augmente avec la température.

IV.2.2. Facteurs totaux d'émission. — Les facteurs totaux peuvent se calculer à partir des facteurs spectraux par la formule (II-5), c'est-à-dire en faisant une moyenne pondérée par la distribution spectrale du corps noir (courbe de Planck). Or, la longueur d'onde de son maximum diminue de façon inversement proportionnelle à la température ($\lambda_{max} = 2897/T$) et c'est ce glissement vers le visible de la distribution spectrale qui impose la variation avec la température des facteurs totaux bien que les facteurs spectraux soient aussi affectés par la température.

Ainsi, dans le cas de la silice frittée pure [38], nous voyons sur la figure 18 a que, à 480 K, les facteurs spectraux élevés dans la bande 4-8 μ ont une partici-

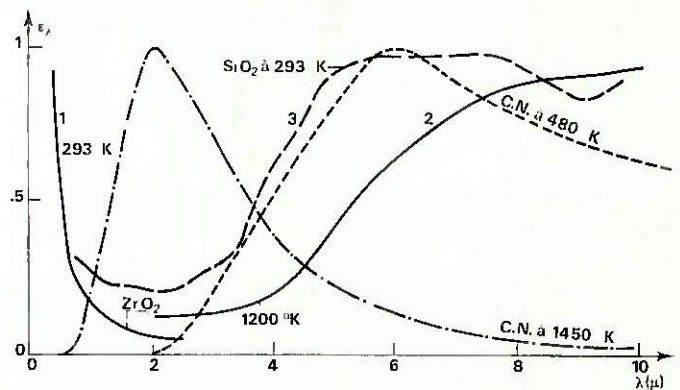


FIG. 18 a. — Facteurs spectraux d'émission normale de la silice et de la zirconie (1 d'après [42], 2 d'après [31] et 3 d'après [38]).

pation prépondérante, alors que, à 1450 K, ce sont les faibles valeurs de la région 2-4 μ qui jouent un rôle important, ce qui rend compte de la décroissance monotone de ce que nous avons calculé par (II-5) et présenté sur la figure 18 b. Par un raisonnement analogue, la remontée de ϵ_{λ} de la zirconie aux températures supé-

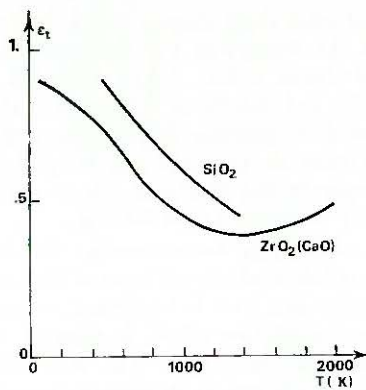


FIG. 18 b. — Facteurs totaux d'émission de la silice et de la zirconie (SiO_2 calculé par la relation (II-5), ZrO_2 d'après [31]).

rieures à 1 400 K s'explique par l'accroissement du facteur spectral aux courtes longueurs d'onde [31] [42].

La valeur et l'évolution avec la température des facteurs totaux d'émission des métaux, figure 13, s'expliquent de même par le déplacement de la courbe de Planck.

Le facteur d'absorption de l'énergie solaire qui est égal au facteur total d'émission à 5 800 K (§ II.1.6.), à l'absorption atmosphérique près, est de l'ordre des facteurs spectraux dans le visible puisque $\lambda_{\text{max}} \simeq 0,5 \mu$.

Comme sur les métaux, les données sur les céramiques sont aussi discordantes et en particulier, la comparaison de ϵ_t calculé avec celle obtenue par une mesure directe, est souvent décevante car ces résultats se réfèrent rarement à des échantillons de même qualité (pureté, granulométrie, état du frittage...).

IV.2.3. Changement de phase. — Tout changement de phase s'accompagne de variation des propriétés physiques et, en particulier des propriétés optiques. Les transitions entre deux phases cristallines seront ainsi perceptibles sur les facteurs d'émission, mais il ne s'agit pas là d'une méthode sensible pour suivre

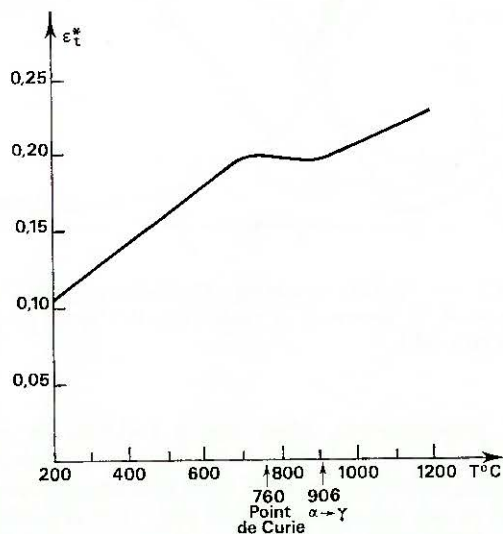


FIG. 19. — Facteur total d'émission hémisphérique du fer.

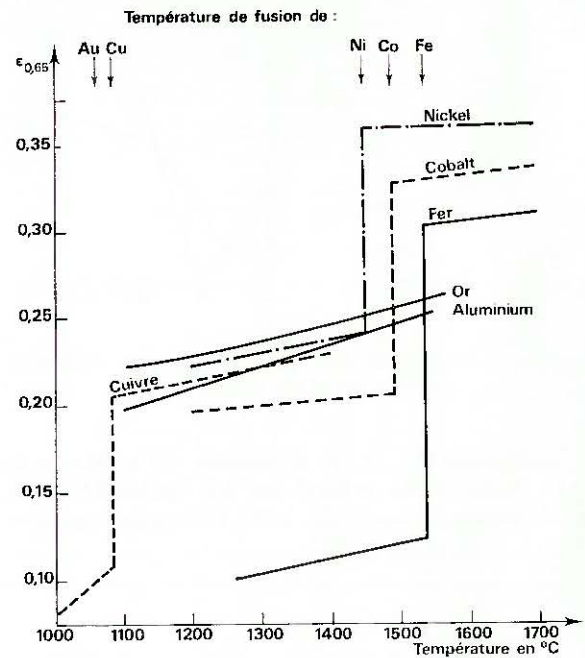


FIG. 20. — Accroissement du facteur spectral d'émission de métaux lors de la fusion.

ces transitions. Ainsi, dans le fer, la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ à 906° C et le passage au point de Curie à 760° C se manifestent par des changements de pente de la courbe $\epsilon_t = f(T)$, comme le montre la figure 19 d'après [68].

Le passage à l'état liquide des métaux s'accompagne d'une brusque augmentation des facteurs spectraux d'émission dans le visible que l'on doit attribuer surtout à l'accroissement des fréquences de collision. La figure 20 due à [69] illustre quantitativement ce phénomène pour quelques métaux.

La littérature donne peu de renseignements sur l'émission des oxydes fondus, toutefois un accroissement similaire est constaté au point de fusion de l'alumine [70].

CONCLUSION

Les mesures exactes de température par pyrométrie optique sont délicates. Si l'on est sûr de faire la visée dans une cavité isotherme constituant un bon corps noir, on élimine toute correction, mais c'est rarement le cas. Sinon, on a recours au facteur spectral d'émission pour effectuer la correction et le choix de celui-ci dans la littérature est délicat. En outre, pour que cette correction soit valable, il faut s'assurer que la surface rayonne librement, comme ce n'est pas toujours le cas avec des écrans thermiques qui assurent le calorifugeage. Pour s'affranchir de l'évolution de ϵ_λ durant un maintien à température élevée, des auteurs [71] déterminent ce facteur par une méthode indirecte en simultanéité avec d'autres mesures.

Si les données des facteurs spectraux et totaux ne sont pas toujours cohérentes, les interprétations théoriques du rôle des paramètres qui les affectent, guident le choix parmi ces données.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CABANNES (F.). — Techniques de production des hautes températures et mesures à hautes températures. Masson et Cie, édit. (à paraître).
- [2] FOEX (M.). — *Rev. Htes Temp. et Réfract.*, 1966, 3, 309.
- [3] RIBAUD (G.), BRUN (E.). — Transmission de la chaleur. R. J. Senac, Paris, 1948, t. I.
- [4] RIBAUD (G.). — Traité de pyrométrie optique. Ed. *Revue d'Optique*, Paris, 1931.
- [5] GOUFFE (A.). — Transmission de la chaleur par rayonnement. Coll. A. N. R. T., Eyrolles-Gauthier-Villars, Paris, 1968.
- [6] GARDON (R.). — *J. Am. Cer. Soc.*, 1956, 39, 278.
- [7] MACMAHON (M. O.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1950, 40, 376.
- [8] BEATTIE (J. R.), COEN (E.). — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1960, 11, 151.
- [9] DUNKLE. — *Fundamental Research in Heat Transfert*. J. A. Clark Pergamon Press, édit., 1963, p. 8.
- [10] WEINSTEIN (M. A.). — *Am. J. Phys.*, 1960, 28, 123.
- [11] THORN (R. J.), WINSLOW (G. M.). — Temperature, its measurements and control. F. G. Brickwedde, Reinhold Publish. Co., édit., New York, 1962, 3, part I, 421.
- [12] MOTT (N. F.), JONES (M.). — Properties of metals and alloys. Clarendon Press, London, 1936.
- [13] ROBERT (S.). — *Phys. Rev.*, 1955, 100 (6), 1667.
- [14] SCHULZ (L. G.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, 44, 540.
- [15] BEATTIE (J. R.), CONN (G. K. T.). — *Phil. Mag.*, 1955, 66, 989.
- [16] LENHAM (A. P.), TREHERNE (D. M.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1966, 56, 1076.
- [17] LENHAM (A. P.), TREHERNE (D. M.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1967, 57, 476.
- [18] CABANNES (F.). — *J. de Phys.*, 1967, 28, 235.
- [19] BENNETT (M. E.), BENNETT (J. M.). — Optical prop. and electr. struct. of metals and alloys. F. Abeles North Holland Publ. Co., édit., Amsterdam, 1966, p. 175.
- [20] MOSS (I. S.). — Optical properties of semi-conductors compounds. Butterworth, London, 1959.
- [21] PIRIOU (B.). — *Rev. Htes Temp. et Réfract.*, 1966, 3, 101.
- [22] TROMBE (F.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1963, 256, 735.
- [23] TROMBE (F.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1963, 256, 2013.
- [24] BRECHAT (G.), KASLER (A.). — *Optique*. Masson et Cie, édit., Paris, 1959.
- [25] AVERY (D. C.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, B 65, 425.
- [26] PAULMIER (D.), GOSSE (J.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1963, 256, 381.
- [27] PAULMIER (D.). — Étude comparée de l'influence de l'état de surface d'un métal sur le rayonnement et l'accommodation thermique. Publie. Sci. Techn. Minist. de l'Air, Paris, 1965, 413.
- [28] AGABABOV (S. G.). — *Teplofiz. Vysok. Temp.*, 1970, 8, 770.
- [29] PORTEUS (J. O.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1963, 53, 1394.
- [30] LESTRADE (J. C.). — *Corrosion et anticorrosion*, 1965, 13, 13.
- [31] ALVARES (N. J.). — Symp. on thermal rad. of solid, San Francisco, 1964.
- [32] GOLDSMITH (A.), WATERMAN (T. E.), HIRSCHBORN (H. J.). — Handbook of thermophysical properties of solid materials. Mac Millan Co., New York, 1961.
- [33] RICHMOND (J. C.), STEWART (J. E.). — *J. Am. Cer. Soc.*, 1959, 42, 633.
- [34] BRANNON (R. R.), GOLDSTEIN (R. J.). — *J. of Heat Transf.*, 1970, 257.
- [35] MIE (G.). — *Ann. Physik*, 1908, 25, 377.
- [36] KUBELKA (P.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, 448.
- [37] MELAMED (N.). — *J. Appl. Phys.*, 1963, 34, 560.
- [38] BELLMAN (R. E.), KALABA (R. E.), PRESTRUD (M. C.). — Invariant imbedding and radiative transfert in slabs of finite thickness. Elsevier, New York, 1963.
- [39] CABANNES (F.). — *Rev. Htes Temp. Réfract.*, 1966, 3, 101.
- [40] ROBIJN (P.), ANGENOT (P.). — *Verres et Réfr.*, 1963, 1, 3.
- [41] WORTHING (A. G.). — *Phys. Rev.*, 1917, 10, 377.
- [42] PELETSKY (V. E.), DRUZHININ (V. P.). — *Teplofiz. Vysok. Temp.*, 1970, 18, 774.
- [43] CLARK (H.), MOORE (D. G.). — *J. of Res. of the Nat. Bur. Stand.*, 1966, 70 A, 393.
- [44] ODY SACADURA (J. F.). — *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 1971, 8, 101.
- [45] TRENONFELS (E. W.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1963, 53, 1162.
- [46] SPARROW (E. M.), LIN (S. L.). — *Int. J. Heat. Mass. Transf.*, 1965, 8, 769.
- [47] QUIN (T. S.). — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1967, 18, 1105.
- [48] DE VOS (J. C.). — *Physica*, 1954, 20, 669.
- [49] SPARROW (E. M.). — *Appl. Opt.*, 1964, 4, 41.
- [50] FAUCHER (M.). — *Thèse*, Paris, 1971.
- [51] ALEGRE (R.). — *Thèse*, Paris, 1954.
- [52] CABANNES (F.), CABANNES (Ch.). — *Ann. Phys.*, 1964, 9, 133.
- [53] CABANNES (F.), CABANNES (Ch.). — *Ann. Phys.*, 1965, 10, 707.
- [54] LASZLO (T. S.), GANNON (R. E.), SHEEHAN (P. J.). — *Solar Energy*, 1964, 8, 105.
- [55] WHITE (J. U.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1964, 54, 1332.
- [56] PIRIOU (B.), CABANNES (F.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1965, 260, 841.
- [57] WORTHING, HALLIDAY. — *Heat*. J. Wiley and Sons Inc., New York, 1948.
- [58] BUTLER (C. P.), JENKINS (R. J.), PARKER (W. J.). — *Solar Energy*, 1964, 8, 2.
- [59] WOOD (W. D.), DEEM (H. D.), LUKS (C. F.). — Thermal radiative properties. Plenum Press, New York, 1964, vol. 3.
- [60] VORONIN (L. K.), MERKULEV (A. N.), NIEMARK (V. E.). — *Teplofiz. Vysok. Temp.*, 1970, 8, 780.
- [61] MAZAEV (A. A.). — *High Temp.*, 1970, 8, 207.
- [62] DE VOOS (J. C.). — *Physica*, 1954, 20, 690.
- [63] TRUKHANOVA (L. N.), FILIPPOV (L. P.). — *Teplofiz. Vysok. Temp.*, 1970, 8, 919.
- [64] BARNES (B. T.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1966, 56, 1546.
- [65] DMITRIEV (V. D.), KHOLOPOV (G. K.). — *J. Appl. Spect.*, 1965, 2, 315.
- [66] PRICE (D. J.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1947, 59, 131.
- [67] WEALE (R.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A 62, 661.
- [68] HOPEURT (A.), GERVAIS (M. P.). — Contrôle des diagrammes de phase et propriétés physiques des alliages à haute température. Contrat D.G.R.S.T., n° 680 129 1002 127 501 (1969).
- [69] LANGE (VON K. V.), SCHENCK (H.). — *Arch. für Eisenhüt.*, 1968, 39, 611.
- [70] GRYVNAK (D. A.), BURCH (D. E.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1965, 55, 625.
- [71] TRAVERSE (J. P.), FOEX (M.). — *Rev. Génér. de l'Électr.*, 1970, 79 (10), 819.

LABORATOIRE CENTRAL DE L'ARMEMENT
F 94 - Arcueil

CARACTÉRISTIQUES ET OBJECTIFS DES FOURS SOLAIRES DU LABORATOIRE CENTRAL DE L'ARMEMENT

Par

R.-M. MEUNIER

INTRODUCTION

Le *Laboratoire Central de l'Armement* possède un Centre d'Essais aux flux thermiques élevés à Odeillo, à quelques centaines de mètres des installations du C. N. R. S. (fig. 1). Les moyens d'expérimentations comprennent essentiellement deux fours solaires, avec des caractéristiques bien particulières, permettant de réaliser dans de bonnes conditions des chocs thermiques.

L'examen de quelques problèmes illustrera les applications envisagées et fera apparaître les spécifications générales qui ont servi de base à la conception et la construction des fours.

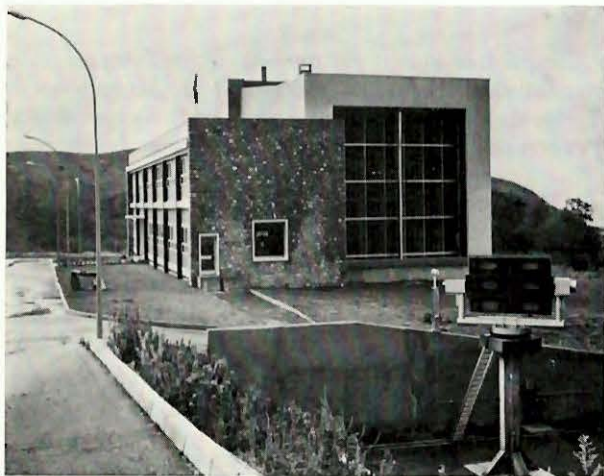


FIG. 1.

1. — CHOCS THERMIQUES

Un choc thermique se produit lorsque la paroi d'un matériau est chauffée assez brutalement. Il peut en résulter une série de phénomènes qui, suivant les cas, se développent de façons très diverses :

a) Échauffement de la paroi et dégradation éventuelle des couches superficielles exposées (dégagements gazeux, combustion, craquelures, etc.);

b) Transmission en profondeur de la chaleur avec développement de contraintes thermiques qui provoquent presque toujours une « fatigue » du matériau et quelquefois sa destruction.

Les chocs thermiques peuvent intervenir dans un certain nombre de domaines.

L'aéronautique, la conception et la fabrication de missiles, la réalisation de programmes spatiaux ont fait apparaître des besoins en matériaux nouveaux, qui doivent remplir leur rôle dans des conditions plus pénibles. La chaleur constitue l'un des obstacles à vaincre : des températures plus élevées dans un moteur signifient un rendement meilleur ; les avions à grande vitesse exigent des matériaux légers qui gardent leur caractéristique sous l'échauffement de l'air ; la protection thermique par matériaux isolants ou ablatifs est un problème permanent dans les missiles et les capsules spatiales.

A titre d'illustration, on peut citer deux exemples : l'un concerne les matériaux composites à fibres de Bore dans une matrice d'alliage léger ; l'autre touche l'isolement thermique de matériaux de structure.

L'analyse prospective des besoins en matériaux dans

l'industrie aéro-spatiale, dans le but de diminuer le poids de la structure par rapport au poids total, conduit à donner une grande importance [1] à des alliages légers renforcés par fibres de bore. Pour certains [2], la résistance spécifique est excellente jusqu'à 250° C et convenable jusqu'à 500° C; la tenue à l'impact reste modeste; mais on constate une fatigue aux chocs thermiques répétés: la résistance subit une baisse de 20 à 40 p. 100 après 100 cycles entre 20° C et 500° C. On conçoit d'ailleurs que la résistance aux chocs thermiques répétés soit faible pour ce type de matériaux où deux compositions microscopiquement distinctes jouent avec leurs caractéristiques propres; ce qui provoque des décohésions aux interfaces.

La conception de véhicules aéro-spatiaux pose le problème de l'isolement thermique de structures métalliques des flux élevés et des températures extrêmes par les vitesses hypersoniques. La zircone stabilisée, qui présente un point de fusion voisin de 2 900° C, limite très bien la transmission calorifique, mais n'a qu'une résistance moyenne aux chocs thermiques. Cette propriété amène à rechercher systématiquement la meilleure façon de déposer la zircone sur des éléments de structure, comme l'Hastelloy [3] et à tester la solution par une série de chocs thermiques et de mesures (températures de surfaces de 20° C à 1 000° C en 20 secondes environ) de propriétés calorifiques.

Ces deux exemples fournissent deux thèmes d'études, parmi tant d'autres, qu'il serait intéressant de reprendre avec des fours solaires comme moyen d'application de l'énergie sur la paroi chaude.

Le four solaire est aussi un bon moyen pour mesurer les caractéristiques thermiques d'un matériau en appliquant des impulsions d'éclairement contrôlées sur une face: la détermination de l'évolution de la température à un endroit bien donné, la connaissance des énergies mises en jeu permettent de déduire [4]: la conductivité, la diffusivité.

Ces deux paramètres servent dans les calculs de structures chaudes.

L'expérience montre qu'un matériau qui peut se dégrader sous une exposition à un flux thermique, subit des modifications données pour des irradiations bien précises. Le four solaire, conçu pour fournir des éclaircissements bien contrôlés, fournit donc un moyen de caractérisation de certains produits. Des essais effectués sur des échantillons de Klegecell [5]: (matériau sandwich comprenant 2 plaques de stratifiés entre lesquelles se trouve une couche de mousse de chlorure de vinyl) montrent que certains phénomènes apparaissent pour des conditions bien définies et reproductibles; par exemple:

a) une *inflammabilité totale* (hormis celle momentanée des produits gazeux de décomposition) de la couche de stratifié pour des éclaircissements inférieurs à $4 \text{ cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

b) des *seuils d'énergie d'inflammation*, indépendants de l'épaisseur du stratifié mais existants pour une valeur particulière de l'éclairement.

— Pour l'inflammation des gaz de décomposition: 10 cal cm^{-2} pour un éclaircissement de $2 \text{ cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

— Pour l'inflammation superficielle du stratifié: 20 cal cm^{-2} pour un éclaircissement de $20 \text{ cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

— Pour l'inflammation avec persistance après arrêt du flux incident: 70 cal cm^{-2} pour un éclaircissement de $30 \text{ cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

En plus des travaux prévus sur les matériaux utilisés dans l'industrie aérospatiale, on envisage essentiellement de conduire des expérimentations simulant les effets thermiques des explosions nucléaires. Il s'agit au fond de chocs thermiques particuliers qui mettent en jeu des puissances importantes, mais des énergies moyennes compte tenu de la courte durée du phénomène.

Le tiers environ de l'énorme énergie libérée par une explosion nucléaire dans l'atmosphère est rayonnée par la « boule de feu », qui est à l'origine de l'effet thermique. Dans de nombreux cas, le rayon de la zone dangereuse correspondante est supérieur à la distance à laquelle se manifestent les effets destructeurs de l'onde de choc et du rayonnement initial. Les problèmes de protection sont les suivants:

a) définir des matériaux capables de résister aux énergies thermiques importantes développées à faible distance du point d'explosion;

b) sélectionner les matériaux capables de protéger au mieux les personnes contre les brûlures de la peau pour un rayon plus grand.

Les études, citées ci-dessus, nécessitent l'utilisation de moyens de simulation, permettant de reproduire, sur une surface limitée, les niveaux d'éclaircissements convenables et leur évolution dans le temps de façon à reproduire les impulsions réelles.

Le four solaire, spécialisé dans ce type d'applications, présente un grand intérêt pour l'étude de chocs thermiques intenses ainsi que le mettra en évidence la description de chacune des deux installations: l'une (« le petit four ») correspondant à une puissance de 0,4 kW environ, l'autre (« le four » solaire principal) à une puissance maximale de 42 kW.

Pour les applications envisagées, les niveaux d'éclairement, la décohésion de la tache et son homogénéité sont plus importants.

2. — DESCRIPTION DES FOURS SOLAIRES

Chaque four solaire est un four solaire composé comprenant un héliostat, un concentrateur, des moyens de réglage du flux lumineux, des dispositifs d'exposition et d'expérimentation au voisinage de la zone focale.

2.1. — Les héliostats (figure 2)

Chaque héliostat est constitué par un ensemble de miroirs plans élémentaires, qui sont répartis par l'intermédiaire de châssis sur une charpente support, portée par un bâti métallique suivant un montage du type « planche à dessin » qui permet des mouvements en site et en gisement.

Chaque miroir élémentaire, de dimensions $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$, est argenté face arrière et répond à des spécifications optiques précises:

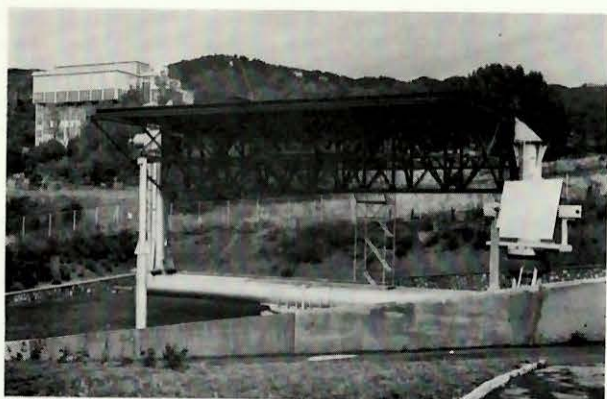


FIG. 2.

— les écarts de parallélisme entre les deux faces doivent être inférieurs à 0,05 mm (condition de parallélisme).

— l'écart angulaire entre deux rayons réfléchis doit être inférieur à 2,5' quels que soient les points d'incidence de ces rayons (condition de planéité).

Tout miroir est monté sur un châssis particulier qui

remplit deux fonctions volontairement séparées : support mécanique, moyen de réglage optique individuel.

Le tableau ci-dessous donne quelques caractéristiques des deux héliostats :

	Petit four	Four principal
Nombre de miroirs	12	638
Dimensions du châssis (hauteur × largeur)	1,80 × 2,40 m	13,20 × 17,50 m

Les systèmes d'asservissements permettent d'assurer les suivis du soleil en jouant indépendamment sur les commandes en site et en gisement. La chaîne de réglage comprend en particulier :

a) l'élaboration d'une référence de position prédéterminée par le mouvement calculé du soleil (mise en service automatique à n'importe quel moment, poursuite du soleil en cas de disparition temporaire de celui-ci, etc.);

b) la correction des écarts angulaires entre la direction imposée au rayonnement réfléchi et la direction réelle par collimateur à quatre cellules et quatre miroirs travaillant dans un champ de $\pm 4^\circ$.

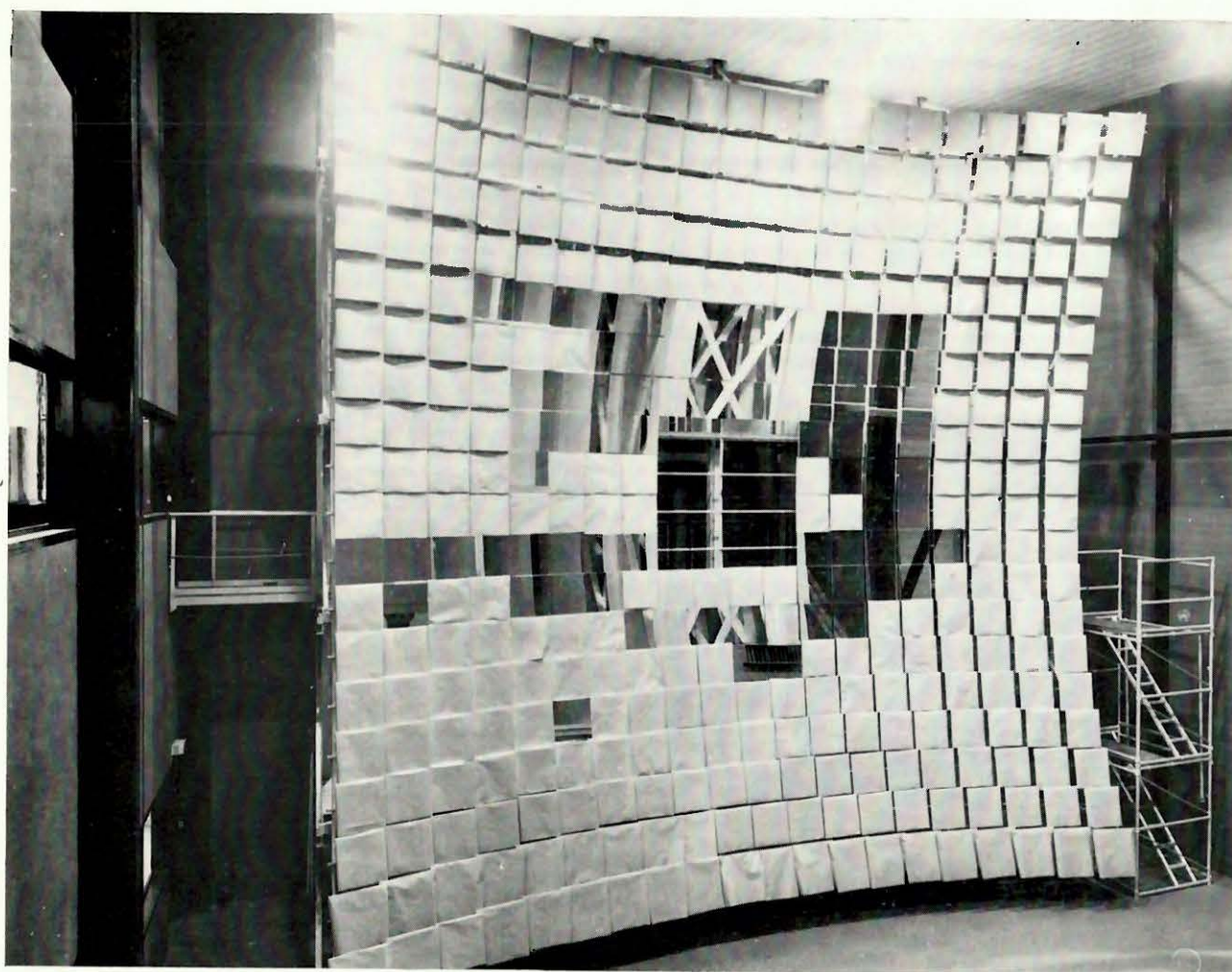


FIG. 3.

2.2. — Les concentrateurs

Le concentrateur du petit four est réalisé par un miroir parabolique, de distance focale de 2,93 m et de diamètre 1 m; cette très belle pièce optique, de très bonne qualité, provient d'un télescope et donne une image du soleil de diamètre 27,5 mm, présentant un éclairement assez uniforme dans un cercle de diamètre 20 mm.

Le concentrateur du four principal (fig. 3) est une surface réfléchissante sphérique de 10,75 m de rayon, interceptant une nappe lumineuse de 10 cm × 10 cm, composée de 384 miroirs sphériques élémentaires de forme carrée. Chacun d'entre eux de section carrée 50 cm × 50 cm possède un rayon de courbure de 21,50 m, est métallisé face avant de façon à réduire les pertes par transmission du verre; son montage s'effectue, sur la charpente indépendante du bâtiment, par un châssis intermédiaire sur lequel sont prévues indépendamment la tenue mécanique et les possibilités de réglage. Le concentrateur est placé dans un hall et est abrité ainsi des intempéries.

Les spécifications techniques prévoient une bonne qualité optique pour chaque miroir: l'écart tolérable entre la réflexion réelle en un point quelconque et celle que provoquerait une surface sphérique parfaite ne doit pas dépasser 2 minutes. L'image totale du soleil, fournie par le concentrateur, présente un diamètre de 10 cm environ et est constituée par la superposition des images moyennes données par chaque miroir élémentaire.

2.3. — Moyens de réglage du flux lumineux

Pour le petit four (fig. 4), le réglage du flux lumineux se fait à deux niveaux: le réglage de la puissance est réalisé par un diaphragme circulaire limitant la surface utile du concentrateur; la durée d'exposition est donnée par une série d'obturateurs commandée par une horloge. L'ensemble ne fournit que des impulsions rectangulaires.

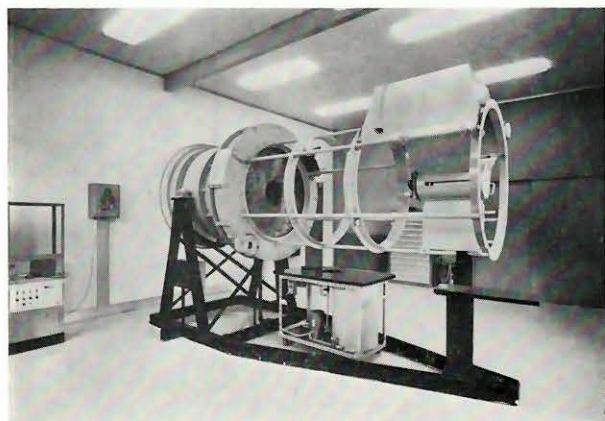


FIG. 4.

Pour le grand four, le réglage est effectué par l'atténuateur. L'atténuateur (fig. 5) est un grand store vénitien à lames verticales de 10 m de côté, disposé sur le rayonnement parallèle entre l'héliostat et le concentra-

teur. En position fermée, il intercepte complètement le rayonnement; plus ou moins ouvert, il en laisse passer une fraction parfaitement définie par les conditions géométriques. La réalisation d'une loi d'éclairement dans le plan focal se réduit alors à une commande programmée de l'ouverture du store vénitien.

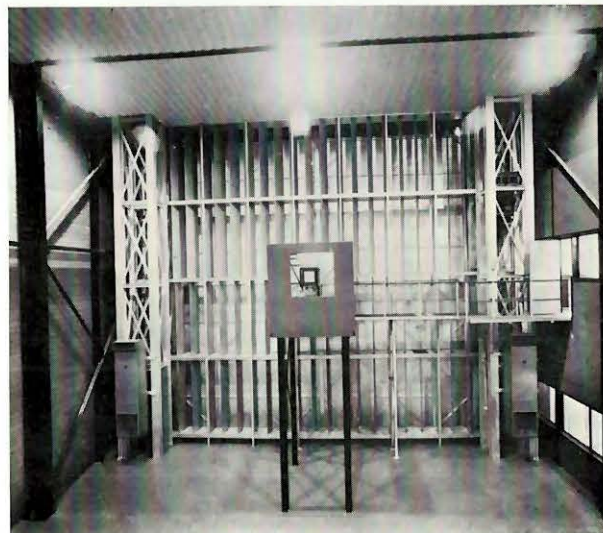


FIG. 5.

En pratique, l'atténuateur est constitué d'un châssis métallique supportant 4 séries comprenant chacune 20 volets à axes verticaux. Pour obtenir une réponse rapide (passage possible de la fermeture à l'ouverture en 0,1 s), l'inertie a été particulièrement étudiée et limitée. Le volet retenu utilise une technique de l'aéronautique: il est constitué par une couche extérieure en alliage léger, un renforcement par éléments en polyester et un axe en acier.

La commande de l'atténuateur est obtenue à partir d'un système d'asservissement de la position des volets à des courbes préétablies.

On peut ainsi réaliser toute forme d'impulsions dans le plan focal: variations linéaires, sinusoïdales, rectangulaires, etc. pour chaque forme, il suffit de prendre une courbe de référence convenable. L'ensemble n'est limité que par son inertie, interdisant les temps de montée inférieurs à 88 ms. Pour des impulsions rectangulaires à temps de montée plus rapide (environ 0,01 s), on utilise un fonctionnement combiné de l'atténuateur et d'un obturateur rapide à rideau placé 20 cm en avant du plan focal: les volets s'ouvrent jusqu'à une position correspondant à l'éclairement maximal désiré; puis, sans délais, l'obturateur rapide se déclenche et se ferme après un délai programmé; dès sa fermeture, l'atténuateur reprend sa position pour protéger le rideau contre une exposition trop intense.

2.4. — Dispositif d'exposition

Au foyer du petit four, on peut placer un « chargeur » porte-échantillon standardisé, qui comprend un diaphragme limitant la zone utile de la tache focale et les

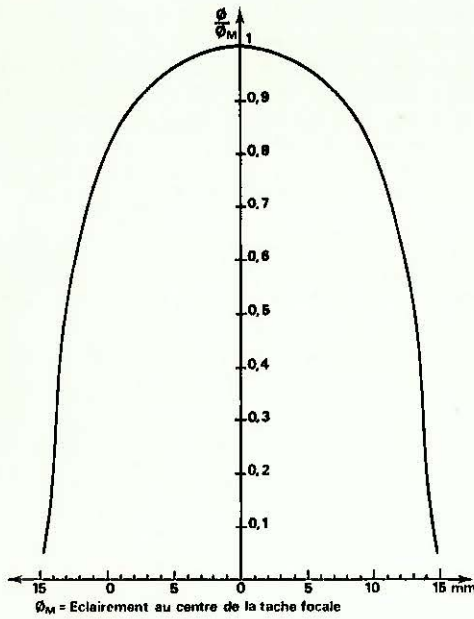


FIG. 6.

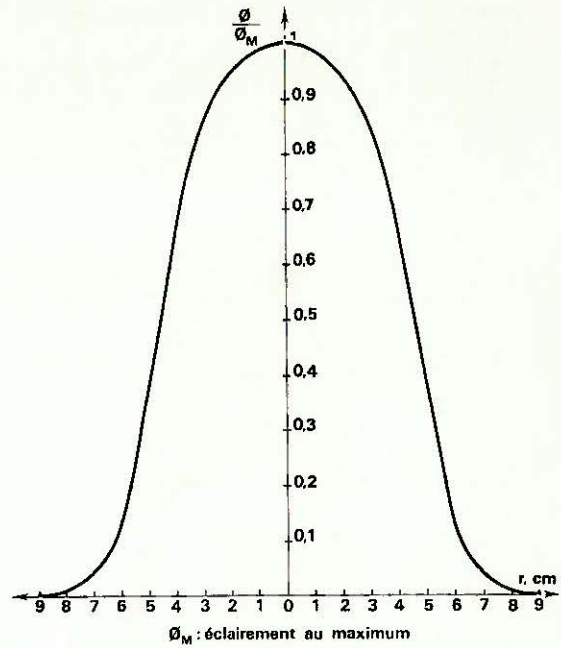


FIG. 7.

dispositifs de mesures (thermocouples, radiomètres, etc.).

Le volume focal du four principal est très important. La partie, où le flux est le plus concentré, est insérée dans une cage porte-échantillon mobile, interchangeable, qui joue le rôle de « chargeur ». L'ensemble est placé au centre d'une chambre d'essais, local de surface au sol 2 m x 3 m et de hauteur 2 m : les dimensions permettent aux expérimentateurs de préparer avec soin les essais ; ce local comporte des dispositifs de ventilation pour l'évacuation des gaz et fumées, il possède les arrivées des fluides (air, eau) servant à la ventilation ou au refroidissement.

Les éclairements reçus dans le plan focal pour un ensoleillement de 1 kW/m² sont donnés par le tableau ci-joint :

	Petit four	Four principal
Éclairement au centre de la tache à pleine ouverture	22 cal cm ⁻² s ⁻¹	146 cal cm ⁻² s ⁻¹ (*)
Exemple d'éclairement moyen à pleine ouverture	20 cal cm ⁻² s ⁻¹ (sur Ø = 2 cm)	123 cal cm ⁻² s ⁻¹ (Ø = 8 cm)
Répartition dans le plan focal	figure 6	figure 7

(*) Mesures effectuées récemment.

CONCLUSIONS

Les fours solaires du L. C. A. ont été étudiés pour réaliser des chocs thermiques contrôlés. Plus que la puissance, on a recherché une bonne homogénéité d'éclairement dans le plan focal et des moyens performants pour effectuer des impulsions thermiques bien définies.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SOUFFRANT, BRÉGUET. — « Perspectives des aciers spéciaux et superalliages dans l'industrie aérospatiale pour la prochaine décennie ». *Journée d'études sur les aciers et alliages spéciaux au service de l'aviation* du 3 juin 1971 (Le Bourget).
 [2] ANTONY (K. C.), CHANG (W. A.). — « Mechanical pro-

- perties of Al.B Composites ». *Transactions of the ASTM*, 1968, 61.
- [3] BUCKLEY (J. D.). — NASA Langley Research Center. « Thermal Conductivity and thermal shock qualities of Zirconia Coatings on thin gage Ni — Mo — C. Metal ». *Ceramic Bulletin*, 1970, 49, n° 6.
- [4] *Note technique* du Service d'Études Théoriques du Laboratoire Central de l'Armement. Étude 36-10, n° 164/ET du 26 mai 1971, rapport L. C. A.
- [5] Laboratoire Central de l'Armement : *Procès-Verbaux d'Essais* n° 14 CP/ML. Étude du comportement au flux thermique des matériaux Spair ; fascicule 1, du 16-6-1966, n° 14 CP/ML. Étude des matériaux Spair. Détermination des produits de combustion et de leur degré de toxicité, fascicule 2, du 30-9-1966.

LABORATOIRE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE DU C. N. R. S.

(Directeur F. TROMBE)

F 66120 - Odeillo - Font-Romeu

ET

O. N. E. R. A.

F 92320 - Châtillon-sous-Bagneux

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UNE CHAUDIÈRE SOLAIRE POUR LE CHAUFFAGE RATIONNEL D'UN FLUIDE A HAUTE TEMPÉRATURE

Par

E. LE GRIVES, F. TROMBE,
A. LE PHAT VINH, F. CHARRON et B. DELFOLIE

Un miroir parabolôide, type de concentrateur le plus utilisé pour obtenir de fortes concentrations d'énergie solaire, fournit une répartition non uniforme de celle-ci dans son plan focal; celle-ci a été étudiée sur le plan tant théorique qu'expérimental par de nombreux auteurs. Nous retrouvons sur la figure 1 deux courbes de répartition typiques: en trait plein de répartition théorique, en pointillé la répartition expérimentale. Au centre de la tache focale la densité de flux est très élevée mais ne représente qu'un faible pourcentage de la puissance totale du concentrateur; par contre, au fur et à mesure que nous nous éloignons de l'axe focal, la densité décroît d'abord lentement puis plus rapidement, mais la puissance totale augmente assez vite, la surface éclairée croissant avec le carré de la distance à l'axe. Ainsi pour le 1 000 kW d'Odeillo nous passons de plus de $1\,400\text{ W.cm}^{-2}$ et seulement 5 p. 100 de la puissance à 3 cm de l'axe à environ 900 W.cm^{-2} et 30 p. 100 de puissance à 9 cm (image de Gauss) pour 400 W.cm^{-2} et 60 p. 100 de la puissance à 15 cm. Les températures d'équilibre du corps noir étant respectivement $3\,800^\circ\text{ K}$, $3\,600^\circ\text{ K}$ et $3\,200^\circ\text{ K}$.

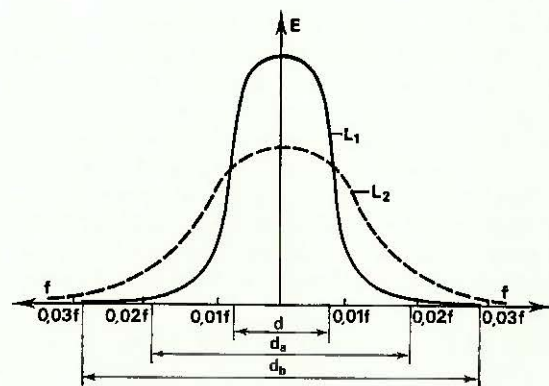


FIG. 1. — Aspect typique de la répartition des densités de flux suivant un diamètre du plan focal d'un parabolôide de révolution.

Il est tout à fait possible de concevoir un récepteur d'énergie avec un orifice d'entrée assez grand pour capter la majeure partie de l'énergie au foyer d'un miroir.

Avec un tel récepteur, en forme de cavité aussi proche que possible du corps noir, la température atteinte par la paroi sera au maximum la température correspondant à la densité de flux moyenne, par exemple $3\,200^{\circ}\text{K}$ pour une ouverture de 30 cm si nous reprenons l'exemple cité plus haut.

L'idée originale de F. Trombe est justement de fractionner la cavité réceptrice, c'est-à-dire réaliser plusieurs cavités concentriques; une cavité centrale de petite ouverture qui capte peu d'énergie à très forte concentration est entourée d'une ou plusieurs autres, d'ouvertures croissantes, qui captent de plus en plus d'énergie, énergie de moins en moins concentrée.

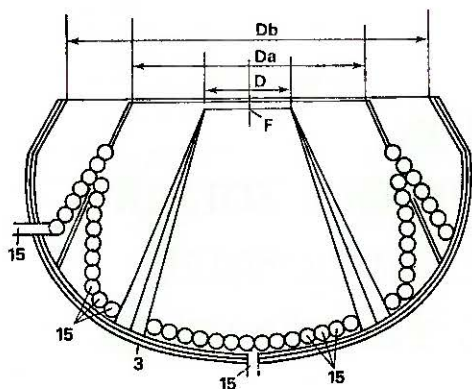


FIG. 2. — Schéma de cavités adaptées aux conditions de la figure 1.

La figure 2 représente un dispositif à trois cavités concentriques. Le fond des cavités est constitué par un tube [15] enroulé en spirale dans lequel peut circuler un fluide; les parois, séparant les cavités formées d'écrans réflecteurs, réfléchissent vers le fond certains rayons incidents, ainsi qu'une bonne partie du rayonnement réémis et assurent un isolement entre cavités. La paroi extérieure [3] est également formée d'écrans réflecteurs.

Une telle disposition permet la récupération optimale de toute l'énergie concentrée dans la tache focale du miroir conformément aux principes que nous venons d'exposer. En effet, à condition que les écrans soient effectivement isolants, chacune des cavités peut tendre vers la température moyenne correspondant à la densité de flux moyenne sur sa section d'entrée. Soit pour reprendre notre exemple $3\,200^{\circ}\text{K}$, $3\,600^{\circ}\text{K}$, $3\,800^{\circ}\text{K}$, en progressant de l'extérieur vers l'intérieur, ce qui représente un gain théorique de 600°K par rapport au récepteur monocavité.

Pour utiliser au mieux l'énergie disponible au foyer du miroir il est intéressant de faire circuler le fluide à travers la paroi tubulaire de la cavité, à partir de la périphérie vers le centre. En opérant ainsi, le fluide absorbe d'abord, quand il est à basse température, la grande quantité d'énergie faiblement concentrée de la zone périphérique et ensuite, prend une température de plus en plus élevée pour atteindre la température maximale à la sortie, au centre de la cavité centrale qui capte l'énergie à plus haute densité.

Autrement dit, le fluide atteint sa température maxi-

male au cœur de l'appareil ce qui est très favorable pour obtenir le rendement de conversion maximum (les pertes du centre sont « récupérées » par la périphérie), certainement moins au point de vue température si l'isolement intercavités n'est pas excellent.

Le fait de disposer le serpentin en fond de cavité et éventuellement sur certaines parois présente en outre le gros avantage d'allonger celui-ci, donc de permettre un meilleur transfert de l'énergie au fluide.

On peut même envisager avec certains fluides leur vaporisation. La vaporisation des fluides demande en général beaucoup d'énergie à basse température, qualité d'énergie que nous trouvons justement aux limites de la tache focale et au niveau de la paroi extérieure (fig. 2 [3]).

Une étude expérimentale a été réalisée en collaboration avec E. Le Grives et F. Charron de l'O. N. E. R. A. dans le but de confirmer expérimentalement les idées que nous venons d'exposer. Ceci devait aboutir à un petit propulseur spatial utilisant l'énergie solaire pour valoriser un fluide embarqué à l'état liquide. Les conditions de travail étaient très intéressantes du fait de l'absence de convection dans le vide, éliminant ainsi une des causes de perturbation des équilibres de notre système.

Cette expérimentation, très intéressante quant aux résultats obtenus, n'a malheureusement pas pu être poursuivie plus à fond.

Les premiers et seuls essais ont été effectués avec un système de capteur (fig. 3) n'approchant que d'assez loin le modèle proposé, ce surtout à cause de problèmes technologiques (en particulier tubes métalliques dispo-

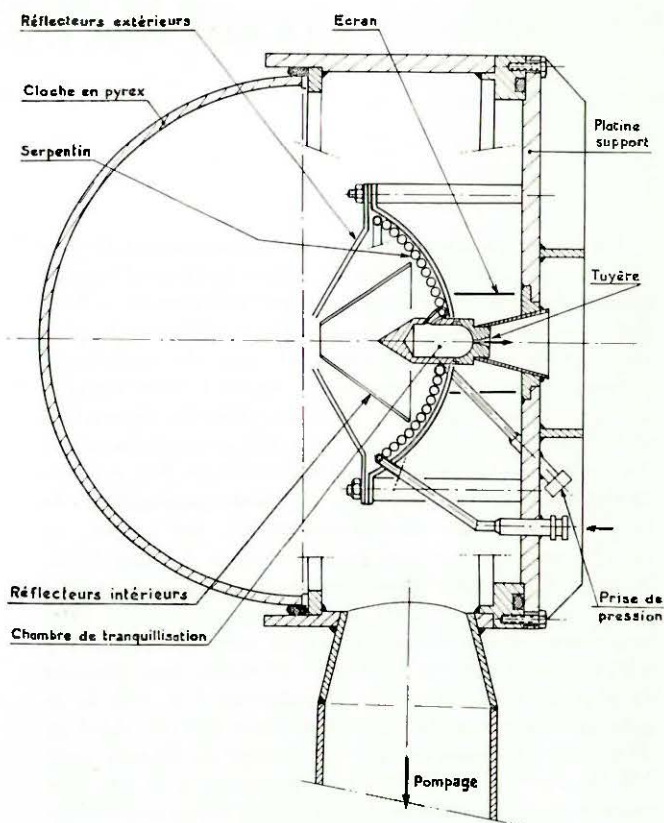


FIG. 3. — Vue en coupe des appareils essayés.

nibles dans l'industrie, difficultés à mettre en œuvre les réfractaires, etc.).

Un appareil, entièrement en platine (bon réflecteur, assez commode à travailler, excellente tenue à haute température vis-à-vis des gaz atmosphériques) a été essayé avec l'azote puis l'argon comme fluide caloporteur. La figure 4 montre un résumé des résultats obtenus, très encourageants pour un premier test.

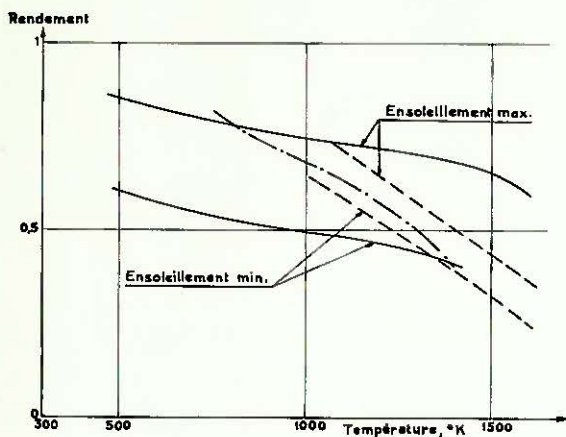


FIG. 4. — Rendement de chauffe en fonction de la température récepteur en platine.

— Azote — — — Argon
— . — Azote (au four à image d'arc).

Nous avons atteint vers 1500° K un rendement d'environ 65 p. 100 avec l'azote contre seulement 45 p. 100 avec l'argon. Chose curieuse, bien que rapportées à l'énergie incidente mesurée au pyrhéliomètre, les rendements sont meilleurs en hiver qu'en été, ce qui semblerait indiquer une influence du diamètre apparent du soleil (qui est environ 3,5 p. 100 plus grand en hiver qu'en été, la terre se trouvant alors au plus près du soleil).

Après avoir surmonté de grosses difficultés de réalisation, nous avons pu essayer un second appareil comportant toujours des écrans de platine, mais cette fois un serpentín en tantale. Les propriétés chimiques du

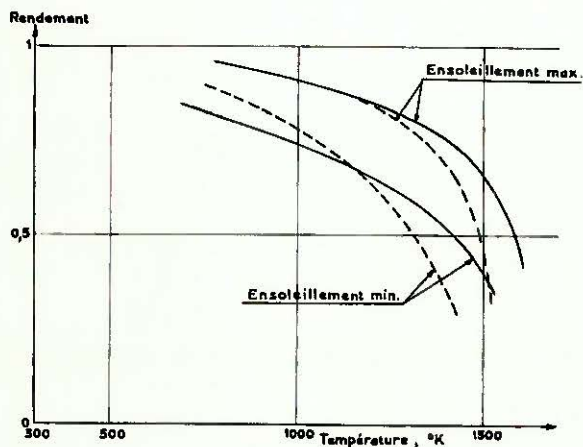


FIG. 5. — Rendement de chauffe en fonction de la température récepteur en tantale.

— Hélium — — — Argon.

tantale à haute température limitent sérieusement le choix des fluides non réactifs, nous avons travaillé avec l'argon (de manière à permettre une comparaison avec le premier appareil en platine) et l'hélium.

Les rendements à 1500° K diffèrent assez peu (fig. 5). Par contre à 1000° K nous avons obtenu environ 90 p. 100 (pour l'argon et l'hélium) avec le récepteur tantale contre 75 p. 100 (pour l'azote) et 80 p. 100 (pour l'argon) avec le récepteur platine.

Les deux appareils avaient même géométrie générale, mais pour des raisons d'approvisionnement les tubes formant serpentín n'avaient pas les mêmes dimensions : 1,5 × 1,9 mm pour le platine contre 2,67 × 3,17 mm pour le tantale. Ceci affecte les conditions de transfert entre paroi et fluide, le calcul en est délicat et incertain vu la complexité de la géométrie, seule une autre expérimentation pourrait déterminer l'influence de cette modification sur les variations constatées dans les rendements.

En conclusion, ce système de cavités concentriques donne de bons rendements de conversion avec un appareil à deux cavités seulement. La poursuite de l'expérimentation avec étude systématique de tous les facteurs d'influence permettrait certainement d'apporter des solutions originales et intéressantes au problème de la conversion d'énergie solaire par chauffage d'un fluide à haute température.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SURUGUE (J.), LE GRIVES (E.). — Le propulseur héliothermique. Performances théoriques et projet de réalisation ONERA. XIV^e Congrès Int. d'Aéronautique, Paris, 1963. Vol. 1. Gauthier-Villars, édit., Paris, 1965.
- [2] LE GRIVES (E.), SOVRANO (R.). — Caractéristiques et possibilités d'application du four à image d'arc. *La Recherche Aérospatiale*, 1967, n° 118.
- [3] TROMBE (F.), LE GRIVES (E.). — Perfectionnements apportés aux installations pour la captation de l'énergie transmise par rayonnement. Brevet français n° P. V. 17 317, C. N. R. S. (ONERA), 17 mai 1965.
- [4] PERRIN DE BRICHAMBAUT (Ch.). — Rayonnement solaire et échanges radiatifs naturels. Monographies de météorologie. Gauthier-Villars, édit., Paris, 1963.
- [5] TROMBE (F.), LE GRIVES (E.). — Limitations des collecteurs solaires pour convertisseurs d'énergie. *Agardograph*, 1967, n° 81, 279-312.
- [6] LE PHAT VINH (A.). — Contribution à l'étude de la répartition de l'énergie solaire concentrée au foyer d'un miroir parabolique. Colloque C. N. R. S., Montlouis, juin 1958. Ed. C. N. R. S., Paris, 1961, 145-156.
- [7] TROMBE (F.). — Chauffage et opération à haute température sans contamination. *Chimie pure et appliquée*. Vol. 5. Butterworths, édit., Londres, 1962, Vol. 5, 591-639.
- [8] SCHRENK (G. L.). — Solar collection limitations for dynamic converters. *Agardograph*, 1967, n° 81, 25-46.
- [9] KUTATELADZE (S. S.). — Fundamentals of heat transfer. E. Arnolds, édit., Londres, 1962, 178.
- [10] TROTEL (J.). — La conversion thermoionique de l'énergie solaire. XV^e Congrès Int. d'Aéronautique, Varsovie, 1964. Gauthier-Villars, édit., Paris, 1967.

NOTES ET INFORMATIONS

Mémoires acceptés par la Rédaction

A. OUENSANGA et M. DODÉ. — Étude à 1555° C de la solubilité de l'oxygène dans le carbure de zirconium en présence de carbone libre et dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

G. GIROUD, G. VITTER et C. DEPORTES. — Purification et croissance des cristaux de zircon stabilisée par fusion de zone horizontale en autocreuset.

A. CATHERINOT et A. SY. — Fonctions thermodynamiques d'un plasma d'hélium.

I. AMATO et D. MARTORANA. — Alumina-aluminium phosphate composite insulated foamed in situ.

M. DJEMAL et M. DODÉ. — Sur la réduction de la thorine par le carbone.

C. BONET, G. VALLBONA, M. FOËX, M. DAGUENET et P. DUMARGUE. — Étude du traitement thermique de réfractaires dans un lit fluidisé par un écoulement de plasma.

G. BIENVENU, C. GENTAZ et A. BOUSSIBA. — Étude thermodynamique et cinétique de la réduction du chlo-

rure de sodium par le carbure de calcium en milieu homogène de sels fondus.

Première partie : Thermodynamique du système :
 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{CaC}_2 - \text{CaO}$

Deuxième partie : Cinétique de réduction du chlorure de sodium.

J.-C. VALOGNES, J. BOUKHIBA, T. BIAZ et P. MERGAULT. — Étude thermodynamique du plasma anodique produit par effet d'anode pendant l'électrolyse de mélanges LiCl-KCl fondus.

H. PASTOR et R. MEYER. — Étude de l'influence d'additions de siliciures de quelques métaux de transition des groupes 4 à 6 sur le frittage et la résistance à l'oxydation à haute température des diborures de titane et de zirconium.

M. BARBE, J.-J. RAMEAU et M.-J. BARBIER. — Corrosion électrochimique du cuivre, de l'aluminium et de l'alliage Al-Cu (82,7 % at. Al) dans l'eutectique LiCl-KCl-NaCl fondu à 450° C.

La Table annuelle du tome 10 (1973) de la *Revue internationale des Hautes Températures et Réfractaires* sera publiée dans le n° 4, Janvier-Mars 1974.

CONGRÈS, RÉUNIONS, EXPOSITIONS ET SALONS

6th Symposium on Special Ceramics

STOKE-ON-TRENT (GREAT-BRITAIN),
9-11TH JULY 1974

This Symposium will be held at the British Ceramic Research Association.

The Symposium will be open to members of the B. Ceram. R. A., to members of the staff of other Research Associations, the Department of Trade and Industry, Ministry of Defence, and other Government Research Establishments, Universities and Polytechnics. Special invitations will be extended to others, from the U. K. and from abroad, in particular to those who wish to contribute to the Symposium.

It is anticipated that the Symposium will, broadly, follow the lines of those held in previous years, and will deal with new materials, techniques and applications. While it is again hoped to give special emphasis to non-oxide materials, it is intended that suitable papers on oxides should be included, in particular when dealing with new applications.

The topics proposed for inclusion are: the preparation, structure and properties of non-metallic compounds, including inorganic polymers, fibres and coatings; high-temperature techniques, including plasma sources and pyrolysis; the measurement of thermal, electrical, mechanical and other properties required in technical applications; and developments in engineering ceramics, with particular reference to high-temperature engines, such as gas-turbines.

The Symposium will take the form of four half-day sessions, followed by a tour of the B. Ceram. R. A. laboratories.

Contributions to this Symposium are invited; intending authors are asked to submit a short summary of their contributions (say 200 words) as soon as possible, and, in any event, *not later than March 1st 1974.*

Further particulars can be obtained from the organizer of the symposium: Mr. P. POPPER, Head of Special Ceramic Division, The British Ceramic Research Association, Queens Road, Penkhull, Stoke-on-Trent, ST4 7LQ (Great-Britain).

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© 1973, Masson et C^{ie}, Paris

Le Directeur de la Publication : J. TALAMON

DÉPÔT LÉGAL : 1973, 4^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1741, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAIL, N° 6702. — 1-1974.