

Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](#))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Auteur collectif - Revue
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1949-2003
Collation	167 vol.
Nombre de volumes	167
Cote	INDNAT
Sujet(s)	Industrie
Note	Numérisation effectuée grâce au prêt de la collection complète accordé par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (S.E.I.N.)
Notice complète	https://www.sudoc.fr/039224155
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT
LISTE DES VOLUMES	
	1949, n° 1 (janv.-mars)
	1949, n° 2 (avril-juin)
	1949, n° 3 (juil.-sept.)
	1949, n° 4 (oct.-déc.)
	1949, n° 4 bis
	1950, n° 1 (janv.-mars)
	1950, n° 2 (avril-juin)
	1950, n° 3 (juil.-sept.)
	1950, n° 4 bis
	1951, n° 1 (janv.-mars)
	1951, n° 2 (avril-juin)
	1951, n° 3 (juil.-sept.)
	1951, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° 1 (janv.-mars)
	1952, n° 2 (avril-juin)
	1952, n° 3 (juil.-sept.)
	1952, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° spécial
	1953, n° 1 (janv.-mars)
	1953, n° 2 (avril-juin)
	1953, n° 3 (juil.-sept.)
	1953, n° 4 (oct.-déc.)
	1953, n° spécial
	1954, n° 1 (janv.-mars)
	1954, n° 2 (avril-juin)
	1954, n° 3 (juil.-sept.)
	1954, n° 4 (oct.-déc.)
	1955, n° 1 (janv.-mars)

	1955, n° 2 (avril-juin)
	1955, n° 3 (juil.-sept.)
	1955, n° 4 (oct.-déc.)
	1956, n° 1 (janv.-mars)
	1956, n° 2 (avril-juin)
	1956, n° 3 (juil.-sept.)
	1956, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° 2 (avril-juin)
	1957, n° 3 (juil.-sept.)
	1957, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° spécial (1956-1957)
	1958, n° 1 (janv.-mars)
	1958, n° 2 (avril-juin)
	1958 n° 3 (juil.-sept.)
	1958, n° 4 (oct.-déc.)
	1959, n° 1 (janv.-mars)
	1959, n° 2 (avril-juin)
	1959 n° 3 (juil.-sept.)
	1959, n° 4 (oct.-déc.)
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	1960, n° 1 (janv.-mars)
	1960, n° 2 (avril-juin)
	1960, n° 3 (juil.-sept.)
	1960, n° 4 (oct.-déc.)
	1961, n° 1 (janv.-mars)
	1961, n° 2 (avril-juin)
	1961, n° 3 (juil.-sept.)
	1961, n° 4 (oct.-déc.)
	1962, n° 1 (janv.-mars)
	1962, n° 2 (avril-juin)
	1962, n° 3 (juil.-sept.)
	1962, n° 4 (oct.-déc.)
	1963, n° 1 (janv.-mars)
	1963, n° 2 (avril-juin)
	1963, n° 3 (juil.-sept.)
	1963, n° 4 (oct.-déc.)
	1964, n° 1 (janv.-mars)
	1964, n° 2 (avril-juin)
	1964, n° 3 (juil.-sept.)
	1964, n° 4 (oct.-déc.)
	1965, n° 1 (janv.-mars)
	1965, n° 2 (avril-juin)
	1965, n° 3 (juil.-sept.)
	1965, n° 4 (oct.-déc.)
	1966, n° 1 (janv.-mars)
	1966, n° 2 (avril-juin)
	1966, n° 3 (juil.-sept.)
	1966, n° 4 (oct.-déc.)
	1967, n° 1 (janv.-mars)
	1967, n° 2 (avril-juin)
	1967, n° 3 (juil.-sept.)

	1967, n° 4 (oct.-déc.)
	1968, n° 1
	1968, n° 2
	1968, n° 3
	1968, n° 4
	1969, n° 1 (janv.-mars)
	1969, n° 2
	1969, n° 3
	1969, n° 4
	1970, n° 1
	1970, n° 2
	1970, n° 3
	1970, n° 4
	1971, n° 1
	1971, n° 2
	1971, n° 4
	1972, n° 1
	1972, n° 2
	1972, n° 3
	1972, n° 4
	1973, n° 1
	1973, n° 2
	1973, n° 3
	1973, n° 4
	1974, n° 1
	1974, n° 2
	1974, n° 3
	1974, n° 4
	1975, n° 1
	1975, n° 2
	1975, n° 3
	1975, n° 4
	1976, n° 1
	1976, n° 2
	1976, n° 3
	1976, n° 4
	1977, n° 1
	1977, n° 2
	1977, n° 3
	1977, n° 4
	1978, n° 1
	1978, n° 2
	1978, n° 3
	1978, n° 4
	1979, n° 1
	1979, n° 2
	1979, n° 3
	1979, n° 4
	1980, n° 1
	1982, n° spécial

	1983, n° 1
	1983, n° 3-4
	1983, n° 3-4
	1984, n° 1 (1er semestre)
	1984, n° 2
	1985, n° 1
	1985, n° 2
	1986, n° 1
	1986, n° 2
	1987, n° 1
	1987, n° 2
	1988, n° 1
	1988, n° 2
	1989
	1990
	1991
	1992
	1993, n° 1 (1er semestre)
	1993, n° 2 (2eme semestre)
	1994, n° 1 (1er semestre)
	1994, n° 2 (2eme semestre)
	1995, n° 1 (1er semestre)
	1995, n° 2 (2eme semestre)
	1996, n° 1 (1er semestre)
	1997, n° 1 (1er semestre)
	1997, n°2 (2e semestre) + 1998, n°1 (1er semestre)
	1998, n° 4 (4e trimestre)
	1999, n° 2 (2e trimestre)
	1999, n° 3 (3e trimestre)
	1999, n° 4 (4e trimestre)
	2000, n° 1 (1er trimestre)
	2000, n° 2 (2e trimestre)
	2000, n° 3 (3e trimestre)
	2000, n° 4 (4e trimestre)
	2001, n° 1 (1er trimestre)
	2001, n° 2-3 (2e et 3e trimestres)
	2001, n°4 (4e trimestre) et 2002, n°1 (1er trimestre)
	2002, n° 2 (décembre)
	2003 (décembre)

NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ	
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Volume	1960, n° 1 (janv.-mars)
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1960

Collation	1 vol. (25 p.) : ill. ; 27 cm
Nombre de vues	44
Cote	INDNAT (50)
Sujet(s)	Industrie
Thématique(s)	Généralités scientifiques et vulgarisation
Typologie	Revue
Langue	Français
Date de mise en ligne	03/09/2025
Date de génération du PDF	08/09/2025
Recherche plein texte	Non disponible
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT.50

Note d'introduction à [l'Industrie nationale \(1947-2003\)](#)

[L'Industrie nationale](#) prend, de 1947 à 2003, la suite du [Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publié de 1802 à 1943 et que l'on trouve également numérisé sur le CNUM. Cette notice est destinée à donner un éclairage sur sa création et son évolution ; pour la présentation générale de la Société d'encouragement, on se reportera à la [notice publiée en 2012 : « Pour en savoir plus »](#)

[Une publication indispensable pour une société savante](#)

La Société, aux lendemains du conflit, fait paraître dans un premier temps, en 1948, des [Comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publication trimestrielle de petit format résumant ses activités durant l'année sociale 1947-1948. À partir du premier trimestre 1949, elle lance une publication plus complète sous le titre de [L'Industrie nationale. Mémoires et comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#).

Cette publication est différente de l'ancien [Bulletin](#) par son format, sa disposition et sa périodicité, trimestrielle là où ce dernier était publié en cahiers mensuels (sauf dans ses dernières années). Elle est surtout moins diversifiée, se limitant à des textes de conférences et à des rapports plus ou moins développés sur les remises de récompenses de la Société.

[Une publication qui reflète les ambitions comme les aléas de la Société d'encouragement](#)

À partir de sa création et jusqu'au début des années 1980, [L'Industrie nationale](#) ambitionne d'être une revue de référence abordant, dans une sélection des conférences qu'elle organise — entre 8 et 10 publiées annuellement —, des thèmes extrêmement divers, allant de la mécanique à la biologie et aux questions commerciales, en passant par la chimie, les différents domaines de la physique ou l'agriculture, mettant l'accent sur de grandes avancées ou de grandes réalisations. Elle bénéficie d'ailleurs entre 1954 et 1966 d'une subvention du CNRS qui témoigne de son importance.

À partir du début des années 1980, pour diverses raisons associées, problèmes financiers, perte de son rayonnement, fin des conférences, remise en question du modèle industriel sur lequel se fondait l'activité de la Société, [L'Industrie nationale](#) devient un organe de communication interne, rendant compte des réunions, publiant les rapports sur les récompenses ainsi que quelques articles à caractère rétrospectif ou historique.

La publication disparaît logiquement en 2003 pour être remplacée par un site Internet de même nom, complété par la suite par une lettre d'information.

Commission d'histoire de la Société d'Encouragement,

Juillet 2025.

Bibliographie

Daniel Blouin, Gérard Emptoz, [« 220 ans de la Société d'encouragement »](#), Histoire et Innovation, le carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement, en ligne le 25 octobre 2023.

Gérard EMPTOZ, [« Les parcours des présidents de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale des années 1920 à nos jours. Deuxième partie : de la Libération à nos jours »](#), Histoire et Innovation, carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, en ligne le 26 octobre 2024.

S.E.I.N.
Bibliothèque

L'INDUSTRIE NATIONALE

●
COMPTES RENDUS ET CONFÉRENCES
DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT
POUR L'INDUSTRIE NATIONALE
●

PUBLIÉS AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1960

N° 1

Revue trimestrielle

L'INDUSTRIE NATIONALE

COMPTES RENDUS ET CONFÉRENCES DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE

publiés sous la direction de **M. Georges CHAUDRON**, Membre de l'Institut, Président,
avec le concours du Secrétariat de la Société.

Les textes paraissant dans *L'Industrie Nationale* n'engagent pas la responsabilité de la Société d'Encouragement quant aux opinions exprimées par leurs auteurs.

N° 1 : JANVIER-MARS 1960

SOMMAIRE

PRÉPARATION DES PIGMENTS D'OXYDE DE TITANE,

par M. Ch. de ROHDEN 1

★

**LES PROPRIÉTÉS DES FERRITES ET LEURS REMARQUABLES APPLI-
CATIONS EN ÉLECTRONIQUE,**

par M. A. MICHEL 11

44, rue de Rennes, PARIS 6° (LIT 55-61)

Le n° 7,50 NF

C. C. P. Paris n° 618-48

L'INDUSTRIE NATIONALE



ANNÉE 1960

1

PRÉPARATION DES PIGMENTS D'OXYDE DE TITANE⁽¹⁾

par M. Ch. de ROHDEN,

*Ingénieur-Chimiste à la Société des Produits chimiques des Terres rares,
Ingénieur-Conseil des Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse.*

Introduction

Le Professeur Denivelle nous a exposé les origines et le développement de l'industrie des pigments de dioxyde de titane.

Je me propose de développer quelques aspects de leur préparation industrielle, telle qu'elle existe actuellement, ainsi que son

histoire, car, bien que cette industrie soit toute récente, datant de la première guerre mondiale, elle a déjà évolué et continue à le faire.

On peut, très grossièrement, diviser le passé en trois période.

I. — PENDANT LA PREMIÈRE DÉCADE

Le lithopone a servi de modèle à la préparation du blanc de titane.

Le lithopone est un pigment obtenu par co-précipitation et co-calcination de 30 p. 100 de ZnS à fort indice de réfraction et 70 p. 100 de blanc fixe (Ba SO_4 précipité).

Les pigments de titane mis sur le marché

par les Américains et les Norvégiens pendant et après la première guerre mondiale consistaient en 30 p. 100 de TiO_2 , à fort indice de réfraction et 70 p. 100 de Ba SO_4 , et, comme pour le lithopone, co-précipités et co-calcinés. Cette solution semblait avantageuse, tant au point de vue technique qu'économique.

II. — PENDANT LA DÉCADE SUIVANTE

Et jusqu'au début de la deuxième guerre mondiale, est apparu sur le marché le pigment de TiO_2 pur, et on a assisté au déplacement graduel et rapide des produits composés au profit du TiO_2 pur, si bien que le marché était approvisionné de plus en plus par une seule qualité de produit, le TiO_2 pur anatase.

Aux U. S. A., cependant, se développait aussi un pigment formé de 25 p. 100 de TiO_2 et 75 p. 100 de CaSO_4 , variété anhydrite, qui remplaçait progressivement dans les pigments composés, le sulfate de baryum, principalement parce que plus léger.

(1) Conférence faite le 23 avril 1959 à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, à l'occasion de la remise de la Grande Médaille Michel Perret, sur rapport de M. Hackspill, Président du Comité des Arts chimiques de la Société d'Encouragement.

III, — PENDANT ET APRÈS LA DEUXIÈME GUERRE MONDIALE

Il s'est produit une nouvelle évolution.

D'une part, le TiO_2 rutile a été introduit, tout d'abord principalement aux U. S. A. et s'est développé rapidement partout, prenant une place de premier plan auprès de l'anatase.

D'autre part, la finition du produit s'est considérablement diversifiée pour l'adapter à des applications plus variées, et actuellement il existe toute une gamme de qualités spécialement étudiées, soit pour donner, dans les différents emplois, des résultats techniquement supérieurs, soit, tout simplement, pour faciliter à l'usager l'introduction du pigment dans le milieu désiré, en d'autres termes, pour faciliter sa dispersion.

Enfin, récemment, est apparu un TiO_2

préparé par un procédé fondamentalement différent : par oxydation gazeuse de vapeurs de TiCl_4 , qui présente certains avantages, mais, pour diverses raisons de nature économique, ne représente, à l'heure actuelle, qu'une faible proportion du TiO_2 produit, la plus grande partie, de loin, étant encore préparée par l'ancien procédé : l'hydrolyse de solutions sulfuriques de titane.

Je parlerai donc essentiellement de ce procédé, ou plutôt de certains aspects de cette fabrication, déjà souvent décrite dans ses grandes lignes, après une introduction sur les propriétés de l'oxyde de titane, permettant de comprendre pourquoi ce pigment a connu et connaît une si grande faveur et pourquoi la fabrication a peu à peu évolué.

Oxyde de Titane

L'Oxyde de Titane est trimorphe, il existe sous forme de :

— Rutile quadratique	$a = 4,59$ $c = 2,96$
— Anatase quadratique	$a = 3,79$ $c = 9,50$
— Brookite orthorhombique	$a = 9,166$ $b = 5,436$ $c = 5,135$

Les trois formes se rencontrent dans la nature et ont été reproduites dès 1865 par Hautefeuille. Seules les deux premières nous intéresseront et la figure 1 donne leur structure.

Bien entendu, leur diagramme de rayons X (Debye) permet leur identification immédiate, ainsi qu'on peut voir sur la figure 2.

Je reviendrai sur ce point.

Le Tableau I donne les indices de réfraction des trois variétés allotropiques du TiO_2 , de même que ceux des principaux autres pigments blancs connus et ceci nous donne la première indication de la faveur des pigments de TiO_2 : leur indice de réfraction est de beaucoup le plus élevé; or l'indice de réfraction

est la propriété qui confère au pigment son pouvoir opacifiant, d'autant meilleur que la différence est plus grande avec celui du milieu dans lequel il est incorporé. C'est pourquoi ce tableau indique aussi l'indice de l'huile de lin, véhicule typique des peintures.

Ceci, pourvu que la dimension des particules, autre facteur fondamental, soit appropriée.

La figure 3 donne, d'après W. Hughes (1), par le calcul, l'opacité de l'anatase dans l'air, en fonction de la grosseur des particules.

On voit aussitôt l'importance capitale de ce facteur. Pour obtenir le maximum d'opacité, il faut calibrer les grains et il faut les calibrer avec soin.

Le maximum dépend de l'indice du milieu environnant; pour une peinture à l'huile de lin, il sera, pour l'anatase, pour un diamètre de $0,55 \mu$ et pour le rutile $0,44 \mu$.

Si on fait le calcul, on voit que la meilleure dimension correspond à quelques millions de grains par microgramme.

Il s'agit donc de produire, par milliers de tonnes, un pigment calibré répondant à cette exigence. Il n'est pas question d'obtenir ce résultat par broyage, ce serait beaucoup trop cher

(1) Journal of the Oil & Colour Chemist's Assoc. 35-389-539 (Nov. 1952).

- Titane
- Oxygène

U.A. Unité Angström

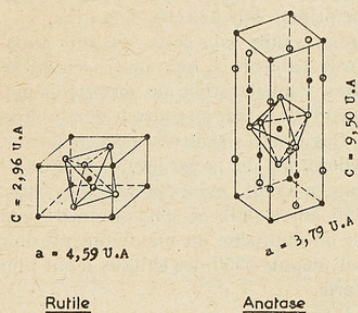


Fig. 1.
Cellules cristallines du TiO_2

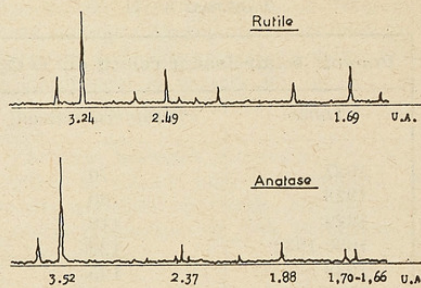


Fig. 2.
Diagrammes X de TiO_2

Équidistance des plans réticulaires.

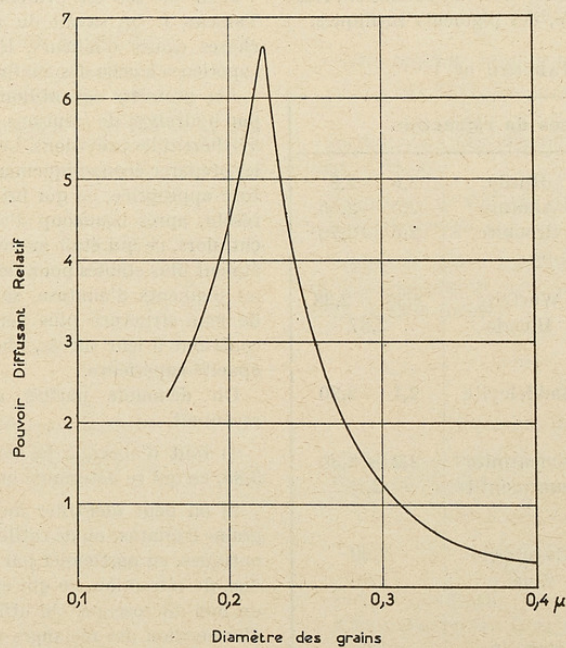


Fig. 3.
Pouvoir diffusant relatif de l'anatase dans l'air
en fonction du diamètre des grains.
Pour un poids constant et $\lambda = 589 \text{ m}\mu$.

et on introduirait toutes sortes d'impuretés.

On y arrive pourtant à peu près, à condition de ne pas être trop difficile, comme on

TABLEAU n° II

Pouvoir éclaircissant relatif du TiO_2	
Année	Pouvoir éclaircissant
1927	70
1928	80
1929	110
1930-1932	120
1933	125
1934	130
1935-1950	140

peut le constater sur les photos de pigment prises au microscope électronique.

En fait les grains sont, soit des monocristaux, soit des agglomérats de peu de cristaux, et on les obtient au moment même de leur formation, c'est-à-dire par le contrôle de la précipitation hydrolytique, d'où l'importance primordiale de cette opération.

Les progrès faits dans cette voie sont apparents sur le Tableau II, qui montre, en unités arbitraires, l'amélioration des propriétés pigmentaires de l'anatase au cours de nombreuses années. Ces progrès sont essentiellement dus à l'amélioration de la structure, l'indice de réfraction n'ayant évidemment pas varié.

On voit aussi qu'ils se sont graduellement ralentis; on approche du maximum possible et en fait, depuis 1950, les chiffres n'ont plus guère varié.

RUTILE

J'ai déjà fait allusion à l'introduction, relativement récente, des pigments rutiliques.

TABLEAU n° I

Indices de réfraction		
TiO_2	Rutile	2,6 — 2,9
	Anatase	2,5 — 2,55
	Brookite	2,6 — 2,75
ZnS	—	—
	Wurtzite	2,35 — 2,38
	Blende	2,37
ZrO_2	—	—
	Baddeleyite	2,1 — 2,20
	—	—
Sb_2O_3	—	—
	Valentinite	2,2 — 2,30
	Senarmontite	2,1
SnO_2	—	—
	Cassitérite	2,00
	Zincite	2,00
$BaSO_4$	—	—
	Barytine	1,64
	—	—
	Huile de lin	1,48

Leur intérêt est évident à la lecture du Tableau I. On savait du début que, toutes choses égales d'ailleurs, leur opacité serait supérieure à celle des anatases.

Les premiers échantillons furent préparés par hydrolyse de solutions chlorhydriques et vérifièrent les prévisions. Le problème était de les préparer économiquement avec une structure appropriée, ce qui fut aussi finalement résolu, après beaucoup d'efforts. On s'aperçut alors, ce qui était moins prévisible, qu'ils étaient plus stables pour certains emplois que les pigments d'anatase, sans doute à cause de leur structure plus compacte, ce qui a contribué à leur succès, plus encore que leur opacité supérieure.

On demande parfois comment on les reconnaît.

1) tout d'abord à la densité, 4,20 contre 3,85, ce qui se détermine au pycnomètre.

2) on peut identifier individuellement les grains d'anatase ou de rutile par des méthodes optiques, en particulier par la mesure de l'indice de réfraction, ce qui est très facile avec un bon microscope. On utilise comme milieu d'immersion des mélanges de Soufre et Sélénium, étudiés par Merwin.

3) enfin en cas d'expertise, le diagramme de rayons X donne une réponse absolument sûre, comme on voit sur la figure 2.

Examinons maintenant l'aspect industriel de leur préparation

Sources de Titane

Le titane est très abondant dans la nature, il occupe la 9^e place dans l'ordre d'abondance des éléments dans la lithosphère, c'est-à-dire qu'il se place avant le Zinc, le Cuivre, le Soufre ou le Phosphore; il a été découvert à la fin du XVIII^e siècle, et, chose curieuse, bien avant l'eau oxygénée, son réactif habituel.

Les minéraux les plus abondants sont le rutile (TiO_2), les fers titanés ou Ilménites, la Pérowskite (Ca TiO_3) et le Sphène (CaO ,

SiO_2 , TiO_2). Les résidus de traitement de Bauxite sont aussi une source de titane qui a été envisagée. Pratiquement, les deux premiers ont seuls une importance industrielle, le Rutile pour la préparation du TiCl_4 , les Ilménites pour celle du TiO_2 par voie sulfurique.

Certaines Ilménites pauvres en TiO_2 sont traitées au Canada pour la production de scories enrichies en titane, utilisées aussi pour la préparation de TiO_2 parallèlement aux Ilménites.

TABLEAU n° III

Minerais de Titane et Fer	
<i>Magnétite</i> Fe_3O_4 — cubique. <i>Titanomagnétite</i> $(\text{Fe}, \text{Ti})_3\text{O}_4$ cubique. Ti^{++++} remplace 2Fe^{++}. Homogène jusqu'à 11 p. 100 de TiO_2.	<i>Hématite, Oligiste</i> Fe_2O_3 rhomboédrique type corindon $a/c = 1/1,36$. <i>Série continue jusqu'à la Crichtonite</i> Fe Ti O_2 $a/c = 1/1,38$. Introduction de magnétite très limitée dans le réseau. Ti entouré de 6 O^- en structure hexagonale compacte plane. Origine éruptive : gabbros — la teneur en TiO_2 augmente avec la diminution de SiO_2 dans la roche.
<i>Magnéto-Ilménite</i> (Diabases).	<i>Ilménorutile</i> Quadratique type rutile, noir métallique. Rutile où Ti est remplacé en partie par Fe. $D^{té} 4,7 — 4,8$. <i>Rutile</i> TiO_2 — quadratique. A base d'octaèdre Ti entouré de 6 O^- $D^{té} 4,2$.
La teneur en $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ augmente en général avec la basicité de la roche.	

Ilménites

Les Ilménites se trouvent, soit en roche, soit en sables.

Dans le premier cas, on commence par les broyer, et de toute manière, on les sépare des minéraux associés par triage magnétique, ou, éventuellement, électrostatique.

Ce minerai est de composition et structure très variables, et le Tableau III en donne une classification simplifiée, d'ailleurs loin d'épuiser le sujet.

En fait, les Ilménites commerciales contiennent de 45 à 60 p. 100 de TiO_2 , le reste étant du fer, en partie à l'état ferreux, en partie à l'état ferrique.

La qualité de l'Ilménite influera d'ailleurs sur la fabrication, d'une part, à cause des impuretés contenues, telles que le chrome ou le vanadium, d'autre part, par leur plus ou moins grande attaquabilité par l'acide sulfurique, et la proportion de fer qu'il faudra réduire pour l'obtention de solutions exemptes de sel ferrique.

Attaque

L'Ilménite est broyée, puis attaquée par l'acide sulfurique chaud (fig 4).

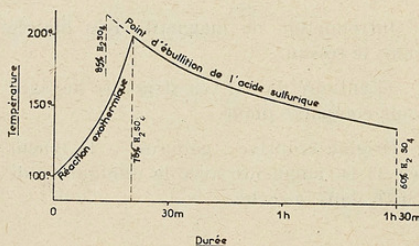


Fig. 4.

Attaque d'Ilménite - Température.

Si l'on trace la courbe de température de la masse au cours de l'attaque en fonction du temps, on voit qu'elle s'élève tout d'abord rapidement, car la réaction est fortement exothermique.

Vers 200°, elle atteint le point d'ébullition de l'acide sulfurique, qui lui, s'abaisse progressivement par suite de la dilution due à l'eau formée par la réaction et la conversion de l'acide libre en sulfates.

A ce moment, on assiste à une violente ébullition, puis la température baisse peu à

peu, car l'acide continue à se diluer et la température s'ajuste automatiquement à son point d'ébullition jusqu'à ce que la réaction soit pratiquement terminée.

Réduction - Clarification

La masse attaquée est ensuite reprise à l'eau, ou mieux par des eaux-mères provenant de stades ultérieurs de la fabrication, on ajoute du fer pour réduire le sulfate ferrique et former un peu de sel titanéux, puis la solution se prêtant mal à la filtration est clarifiée par coagulation des colloïdes en suspension par un sulfure formé *in situ*, tel que le sulfure d'antimoine, ou par addition de gélatine.

Cristallisation

La solution est ensuite refroidie pour séparer la majeure partie du sulfate ferreux, qui cristallise à l'état d'heptahydrate, facile à essorer sur des centrifuges, ce qui a pour conséquence une concentration appréciable de la solution, et, après une nouvelle concentration, généralement effectuée par évaporation sous vide, la solution est prête pour l'hydrolyse.

Hydrolyse

Je m'étendrai plus sur ce point, vu son intérêt. Il faut tout d'abord noter que ce mot est ici employé dans un sens un peu spécial.

La solution obtenue en effet, qui est noire et a à peu près la composition suivante :

TiO_2	200 gr/l.
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$	1,6 à 1,8 molécules
FeSO_4	80 à 100 gr/l.

est, avant tout traitement, très profondément hydrolysée.

Le pH de ces solutions est presque le même que celui qu'elles auraient si l'acide sulfurique, au lieu d'être lié au titane, était libre; il en est de même de leur conductivité électrique.

On peut aussi bien, à ce point de vue et à bien d'autres, les considérer comme une suspension colloïdale extrêmement dispersée de TiO_2 dans l'acide sulfurique.

Le fait que, par ailleurs, elles cristallisent aisément du sulfate de titanyte et se laissent titrer sans difficulté par réduction et oxydation, pose des questions fort intéressantes sur les transformations réversibles et totales de

la forme colloïdale à la forme ionique et réciproquement.

Une autre propriété remarquable est que, si on les porte à ébullition, elles précipitent avec des rendements supérieurs à 95 p. 100 de l'oxyde de titane, en présence d'eau-mère contenant 400 gr/l. d'acide sulfurique libre, ce qui est une réaction tout à fait spécifique et permet la fabrication en une seule précipitation de TiO_2 pratiquement pur dans une eau-mère qui contient en solution toutes les impuretés du minéral. La séparation est pratiquement complète pour les cations, moins pour les anions.

Le seul problème à résoudre est celui de la structure du précipité, mais c'est l'essentiel.

Celui-ci se forme graduellement et se dépose sur les surfaces solides en contact avec la solution. Ceci permet de contrôler sa croissance en lui fournissant des germes.

Les surfaces nécessaires étaient primitivement constituées par une suspension de blanc fixe ajoutée à la solution et on obtenait ainsi des pigments composés.

On a trouvé ensuite qu'on pouvait utiliser des germes de TiO_2 , pourvu qu'ils soient insolubles et parfaitement dispersés dans la solution, ce qui a permis la préparation de pigments purs.

Ces germes peuvent être préparés, soit *in situ* par hydrolyse à introduction, où la solution chaude coule peu à peu dans de l'eau bouillante, ou presque, et où les premières fractions introduites précipitent immédiatement et donnent un TiO_2 qui se disperse ensuite sans se dissoudre; soit dans une cuve spéciale, et ajoutés ensuite à la solution à hydrolyser.

La nature de ces germes est si importante qu'ils vont déterminer, non seulement la granulométrie du produit fini et le rendement de la précipitation hydrolytique, mais même prédisposer le produit à être, ou à ne pas être, ensuite transformé en rutile à la calcination.

Dans ce cas ils agissent comme germes de recristallisation et imposent, à la calcination, leur structure de rutile à l'hydrolysate qui, lui, a un embryon de structure du type anatase, associé vraisemblablement à une forte proportion de produit amorphe, ainsi qu'on peut le voir par examen aux rayons X.

L'examen de l'hydrolysate, tant au microscope qu'au microscope électronique, conduit à s'en faire le tableau suivant :

Il est formé de larges floculats à contours irréguliers, d'une consistance très lâche, analogue à un précipité gélatineux divisé, et de dimensions variables selon le milieu, décantant par exemple bien plus vite dans l'eau que dans l'acide où il a pris naissance, modifiables par une addition d'agents flocculants, tels que la gélatine. Ces floculats permettent la filtration et le lavage jusqu'à élimination totale de l'eau-mère, condition indispensable à l'obtention d'un bon produit, puisque la teneur en fer, par exemple, qui est de 30 à 50 gr/l. dans l'eau-mère, doit être abaissée à quelques dizaines de parties par million dans le produit lavé.

Cette gélatine, triturée dans différents milieux, et observée au microscope, révèle une structure granulaire. Les grains étant de l'ordre du micron ou un peu inférieurs; ce sont eux que l'on retrouvera sous forme compacte et bien individualisée, dans le produit après calcination, et qui lui confèrent ses propriétés pigmentaires.

Ils sont très hétérogènes. Le microscope

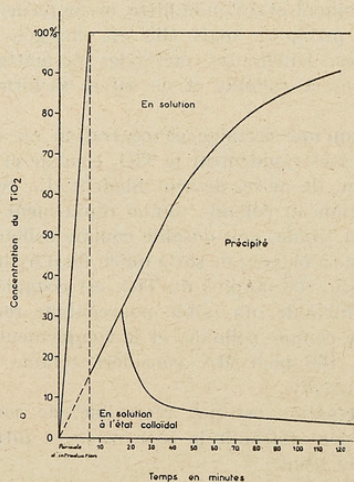


Fig. 5.

Hydrolyse à introduction
d'une solution de sulfate de titane.

électronique montre qu'ils sont formés chacun d'environ 1 000 grains (ordre de grandeur) de 60 à 75 μ , lesquels peuvent être libérés explosivement par peptisation, si l'on élimine l'ion SO_4^- qui les tient cimentés, et qu'on ajoute ensuite un agent peptisant. Ils

donnent alors une solution colloïdale, ne décantant jamais, bleue par réflexion et rougeâtre par transparence, dont on peut d'ailleurs mesurer directement la dimension des grains, lesquels sont, pour un même hydrolysât, relativement calibrés. Ils sont sans influence directe sur les qualités pigmentaires.

Enfin, dans chacune de ces micelles, le microscope électronique permet de découvrir l'ordre de grandeur de 20 micro-cristaux d'environ 20 Å de diamètre, enrobés dans un TiO_2 qui semble en grande partie amorphe, et qui sont, eux, les germes ajoutés à la solution pour en provoquer l'hydrolyse, et qui, malgré les apparences, ne s'y sont jamais dissous.

Quant au déroulement de l'hydrolyse, elle évolue comme sur la figure 5.

La solution — noire — convenablement ajustée etensemencée est portée à ébullition.

Après quelques dizaines de minutes, elle devient grise. Si on prélève un échantillon à ce moment et qu'on le filtre, on ne recueille aucun précipité, mais elle est chargée en colloïdes. Différentes méthodes permettent de doser ce colloïde et de suivre sa formation.

Lorsqu'une certaine concentration est atteinte, très rapidement le TiO_2 coagule et la solution, de noire, devient blanche. La concentration en colloïde tombe rapidement et celle en titane, non dosable comme colloïde, continue à baisser, de sorte qu'en fin d'hydrolyse 95 p. 100 ou plus du TiO_2 est coagulé à l'état filtrable, un faible pourcentage reste dosable comme colloïde, et le complément à 100 p. 100 peut être considéré comme en solution vraie.

La réaction est peu réversible, de sorte qu'on peut refroidir la suspension et filtrer tiède ou froid.

Filtrations

Les usines emploient, soit une cascade de filtres rotatifs, soit des décanteurs, soit des filtres Moore, soit des combinaisons de ces appareils pour séparer l'hydrolysât de l'eau-mère et parfaire son lavage.

Fréquemment ce lavage est complété par des traitements acides, car les exigences de pureté pour un bon pigment sont très grandes.

Calcination

La structure réticulaire est fixée à la calcination, où le produit est déshydraté, fritté, recristallisé et rendu inerte. La température, qui n'est pas la même dans les deux cas, anatase ou rutil, doit toujours être suivie très soigneusement, de crainte, soit de ne pas atteindre le maximum de pouvoir opacifiant, soit de détruire la structure par un frittage excessif.

L'obtention du rutil ou de l'anatase dépend, comme nous l'avons vu, de la nature des germes présents dans le produit soumis à la calcination. Dans le cas du rutil, la calcination est suivie continuellement par l'examen aux rayons X du produit calciné. Bien entendu, la couleur, le pouvoir éclaircissant sont aussi constamment contrôlés, car l'opération est délicate.

Broyage

Le produit sortant du four doit être désintégré avant d'être livrable à la clientèle.

Parfois, pour l'anatase, en particulier, un puissant broyage à sec, avec sélection par ventilation suffit.

Pour certains emplois, et surtout pour le rutil, qui sort plus fritté de la calcination, un broyage humide s'impose.

Ceci se fait dans des broyeurs à boulets, de préférence en continu, à cause des forts tonnages à traiter. Au broyeur est associé un système de sélection, par exemple un décanteur, séparant le produit fin du produit plus grossier, qui retourne au broyeur.

Le produit fin est filtré, séché, désintégré et emballé.

Mais ce schéma ne serait pas pratique.

Pour séparer le gros du fin par décantation, on a trouvé indispensable d'ajouter à la suspension des agents dispersants, le broyage et la sélection sont ainsi rendus bien plus efficaces. Cependant, on rencontrerait les plus grandes difficultés à filtrer la suspension ainsi dispersée pour recueillir le produit fini; on est donc amené, par addition d'un autre réactif à la coaguler. Le pigment décante beaucoup plus rapidement et peut être recueilli ensuite sans difficulté sur un filtre.

Pour réaliser ce broyage dispersif suivi de coagulation, on a le choix entre différents réactifs, et on profite de ces possibilités pour préparer toute une gamme de produits différemment traités en surface.

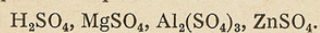
Traitements de surface

Comme agent dispersif, on peut prendre de nombreux réactifs à réaction alcaline :

NaOH, NH_4OH , phosphate de sodium, silicate de sodium, sont les plus accessibles et les plus actifs.

Pour la coagulation, on pourra choisir une substance neutralisant l'effet de ceux-ci.

On prendra le plus souvent :



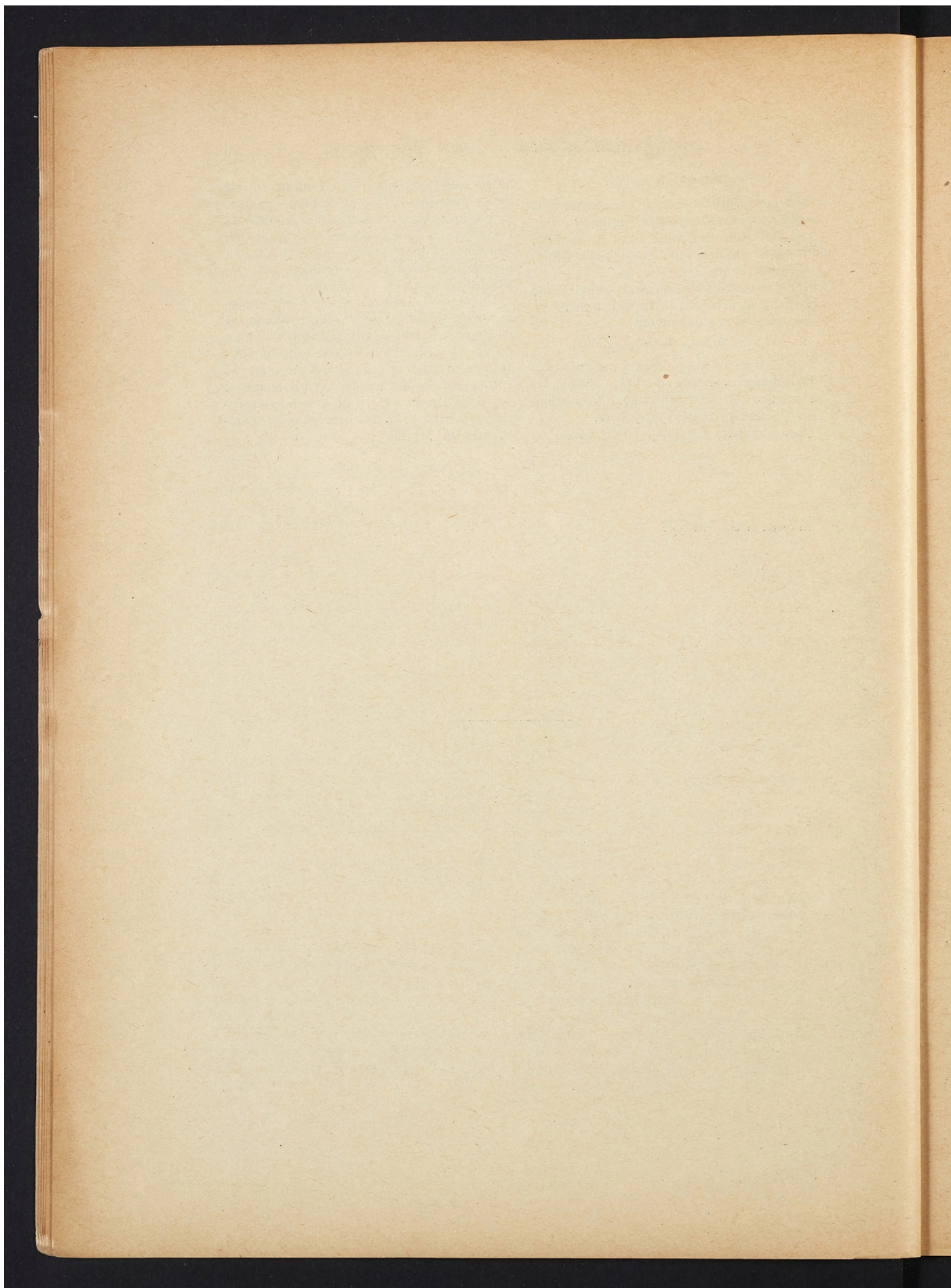
Ceci donne un large éventail de produits différemment « traités en surface », dont les propriétés sont particulièrement bien adaptées à certains emplois particuliers.

Les quantités de SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , ou

autres additions qui se trouvent de ce fait incorporées au TiO_2 sont faibles, quelques p. 100 au total, mais suffisent à modifier sa présentation, la consistance des peintures, leur tenue au jaunissement, même ce que l'on appelle leur résistance au farinage pour les peintures exposées à l'extérieur.

Un perfectionnement récent à ces traitements de surface a été introduit récemment en France (1) : aux additions habituelles on a pu ajouter celle de silicone en petites quantités, et préparer ainsi des anatases et des rutilés extraordinairement hydrophobes et organophiles, résultat tout à fait spectaculaire et aussi très précieux pour de nombreuses applications.

(1) Brevet Français 1.175.443.



LES PROPRIÉTÉS DES FERRITES ET LEURS REMARQUABLES APPLICATIONS EN ÉLECTRONIQUE⁽¹⁾

par M. A. MICHEL,
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

On désigne sous le nom de « Ferrites » des composés le plus souvent ferromagnétiques formés par l'union du sesquioxyde de fer Fe_2O_3 avec l'oxyde d'un autre métal : ils constituent une famille chimique remarquable par son homogénéité. Un des termes de cette famille est connu depuis fort longtemps : c'est la magnétite Fe_3O_4 ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ qui doit son nom à la presqu'île de Magnésie en Lydie (Asie-Mineure). La « Pierre d'aimant », capable d'attirer le fer était, en effet, trouvée dans cette presqu'île aux côtés de composés du magnésium.

La propriété particulière de la magnétite d'attirer le fer fut une source d'étonnement pendant des siècles. Mais la connaissance exacte et l'explication des propriétés de la magnétite et des autres ferrites est un fait si récent que l'on peut remonter aisément aux premières recherches et en suivre le développement.

C'est Hilpert qui, en 1909, mit en évidence que certains oxydes doubles contenant du fer étaient attirables à l'aimant et présentaient une forte résistivité électrique. Ces oxydes étaient obtenus par fusion de sesquioxyde de fer Fe_2O_3 avec l'autre oxyde métallique. Mais un tel procédé de préparation ne pouvait donner un produit constant doué de

propriétés bien définies : en effet la composition chimique finale dépend — on le sait maintenant — de la température atteinte, du temps de chauffage de la nature de l'atmosphère, et du réfractaire.

Quelques années plus tard, List envisagea une autre méthode de préparation qui consistait à traiter par le chlorure ferreux l'oxyde à combiner. Le précipité obtenu, plus ou moins homogène, était séché puis légèrement calciné. Les propriétés des composés obtenus, cette fois encore, n'étaient pas reproductibles.

La première recherche fondamentale fut menée au Collège de France dans le laboratoire de chimie minérale, par M. Chaudron. Celui-ci a bien voulu me dire les raisons qui l'ont poussé à inscrire cette question parmi ses préoccupations de chercheur. Deux faits ont été déterminants.

Sous la direction de son maître, Henry Le Chatelier, M. Chaudron avait étudié dans son travail de thèse le comportement des oxydes de fer vis-à-vis des mélanges oxydo-réducteurs. Il avait observé là des équilibres entre les oxydes de fer ou entre un oxyde et le fer, ainsi que le passage de la magnétite au protoxyde, puis au fer. D'autre part M. Chaudron possédait, déjà à cette époque, plusieurs appareils d'analyse thermique pro-

(1) Conférence faite le 3 décembre 1959 à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.
L'Industrie nationale. Janvier-Mars 1960.

pres à l'exploration de l'état solide : l'analyse dilatométrique, que M. Chevenard avait employée pour étudier la magnétite, et l'analyse thermomagnétique.

M. Chaudron estima que les méthodes de préparation d'Hilpert et de List ne convenaient pas et il pensa successivement à deux procédés différents de préparation. Le premier consisterait en une coprécipitation en proportions voulues des deux oxydes, précipitation suivie d'une calcination dans des conditions bien précisées; la deuxième provoquerait l'union directe des divers oxydes par réaction dans l'état solide. Les composés obtenus pourraient être contrôlés par les méthodes d'analyse thermique.

C'est cette connaissance de l'état solide — très rare en ces années 1924 — jointe à la mise en œuvre possible d'analyses thermiques, qui permit à M. Chaudron de pousser son élève M. Forestier à étudier les oxydes mixtes que donne l'oxyde Fe_2O_3 avec des oxydes de métaux divalents.

Le premier système étudié fut Fe_2O_3 — MgO . La dilatométrie permit de déterminer les points de transformations magnétiques et de montrer qu'il se formait un seul composé $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ admettant un léger excès de Fe_2O_3 en solution solide. En effet, dès que la teneur moléculaire en Fe_2O_3 dépassait 53 %, apparaissait une anomalie dilatométrique à 675° qu'une étude antérieure permettait d'attribuer à Fe_2O_3 libre.

La première publication de 1926 fut suivie en 1928 de la thèse de M. Forestier sur les « Transformations magnétiques du sesquioxyde de fer, de ses solutions et de ses combinaisons ferromagnétiques », où les deux méthodes de préparation et les deux méthodes de contrôle dilatométrique et magnétique étaient mises en œuvre et jetaient les bases de la chimie des ferrites.

La thèse de M. Forestier, complétée peu de temps après par une première étude des ferrites par rayons X, mit en valeur tout l'intérêt de la méthode thermomagnétique qui, par la suite, a apporté tant de résultats sans jamais conduire à une erreur quelconque d'interprétation — mais révéla aussi l'ignorance des propriétés et des caractères des oxydes de fer. C'est pourquoi cette thèse fut suivie par d'autres où les hydrates $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$, la magnétite, le sesquioxyde cubique, le protoxyde, furent étudiés, mais

cependant la question « Ferrites » restait toujours à l'ordre du jour dans le laboratoire de M. Chaudron : c'est ainsi que Bénard étudiait vers 1935 les solutions solides entre ferrites.

Les propriétés de ces composés — à savoir ferromagnétisme et résistance électrique élevée — attirèrent bientôt l'attention des électriciens et des électroniciens qui cherchaient des corps ferro-magnétiques utilisables en haute fréquence. C'est la raison pour laquelle en France, en Hollande, en Angleterre, en Allemagne, dès 1936, des recherches étaient vigoureusement menées, qui aboutirent après 1945. Parmi toute cette production, seules les recherches qui se fondèrent sur le critère magnétique furent reconnues valables par la suite : si les progrès furent lents, c'est que de nombreux auteurs abandonnèrent cette « pierre de touche » et, en accumulant des faits non contrôlés ou mal observés, rendirent parfois inextricables des questions qui apparurent par la suite comme relativement simples. C'est dire que des controverses passionnées opposèrent les différents chercheurs quant aux propriétés et quant à l'interprétation des propriétés magnétiques.

Cependant, petit à petit, les véritables caractéristiques physico-chimiques des ferrites se définirent et le professeur Néel, en 1948, peut énoncer la théorie du ferrimagnétisme et donner une interprétation d'ensemble des propriétés magnétiques en se basant sur la structure des ferrites.

Actuellement les recherches se poursuivent à vive allure : je n'en veux pour témoignage que la nécessité périodique de convoquer des congrès spécialisés réservés aux ferrites où chimistes et physiciens confrontent leurs recherches. Les applications se multiplient de jour en jour, apportant de remarquables solutions à des problèmes d'électronique. Un chiffre donnera une idée de l'essor de cette question : depuis 1925, soit en 35 ans environ, ont été publiés plus de 2 000 articles sur les ferrites parmi lesquels il est réconfortant de trouver bon nombre de travaux français.

Devant un développement aussi spectaculaire, il est logique de se demander si l'engouement des chercheurs et des techniciens pour ces ferrites est justifié ou s'il s'agit tout simplement d'une mode. La réponse à une telle question se trouve dans l'étude des propriétés et des applications des ferrites.

* * *

Les ferrites sont caractérisés par des propriétés dont aucune prise séparément n'est spécifique mais dont l'ensemble leur confère une physionomie particulière et la possibilité d'applications remarquables. Ces propriétés sont :

— d'être, sauf exception, ferromagnétiques, ou plus exactement ferrimagnétiques.

— de présenter une faible conductibilité électrique et thermique d'origine électronique.

— de permettre facilement la substitution des métaux constitutifs par des métaux voisins, en donnant des solutions solides.

Ces propriétés, on le montrerait facilement, ne font qu'exprimer les liaisons qui existent dans les ferrites entre les atomes constitutifs.

On s'attendrait, puisqu'il s'agit de composés solides, à voir figurer les caractères structuraux parmi les propriétés fondamentales. En fait, tous les ferrites possèdent au point de vue structure un point commun : l'assemblage formé par les ions d'oxygène est très dense : il est compact suivant l'expression des cristallographes, c'est-à-dire que si l'on assimile les oxygènes à des sphères, ces sphères sont presque au contact les unes des autres dans l'édifice cristallin des ferrites. Ces sphères laissent entre elles des espaces libres ou « sites cristallographiques » dans lesquels les ions métalliques de petites dimensions vont venir se placer. Suivant le rapport

du nombre des oxygènes au nombre des ions métalliques, selon les dimensions de l'ion métallique M, divers types de structure peuvent apparaître ; il y a ainsi plusieurs familles de ferrites :

a) *Les ferrites spinelles.* — Les plus importants actuellement de formule générale $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$, où M représente un métal divalent (Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Cu ...) : l'édifice cubique à faces centrées des oxygènes impose la symétrie cubique. Cette famille tire son nom du minéral Al_2O_3 , MgO. Dans ces spinelles les dimensions de l'ion M^{2+} sont comprises entre 0,5 et 1 Å.

b) *Les ferrites hexagonaux.* — De formule $6 \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MO}$, ils sont caractérisés par le fait que l'ion M^{2+} a un rayon supérieur à 1 Å. Ils sont de structure hexagonale.

c) *Les ferrites de terres rares.* — De formule $5 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{M}_2\text{O}_3$, où M est un métal de terres rares trivalent : ils ont la structure des grenats, cubiques par conséquent.

Étudier ces trois familles quant à leur structure, quant à leurs propriétés magnétiques, quant à leurs applications me ferait abuser de vos instants. Aussi pour rester dans la limite de temps prévue, me bornerai-je :

1° A l'étude de la structure et des propriétés des spinelles.

2° A montrer les nombreuses applications de tous ces ferrites.

* * *

A. PROPRIÉTÉS DES FERRITES SPINELLES

1° Structures des ferrites spinelles.

— Les propriétés des ferrites dépendent, comme celles de tous les solides, de leur structure et des liaisons entre atomes constitutifs.

a) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — Les ions oxygènes (O^{2-}) de rayon 1,32 Å sont disposés en un assemblage compact cubique à faces centrées. Dans un cube, dont l'arête a est voisine de 8 Å, se disposent 32 oxygènes (8 groupes $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MO}$). Cette disposition des

oxygènes laisse libres des espaces ou « sites cristallographiques ». Ces espaces sont de deux types : les uns appelés A sont délimités par 4 sphères disposées en tétraèdre : ce sont les sites tétraédriques qui peuvent recevoir une particule sphérique dont le rayon est : compris entre 0,55 et 0,67 Å (suivant la valeur de a), les autres appelés sites B sont délimités par 6 oxygènes disposés en octaèdre : ce sont les sites octaédriques qui peuvent recevoir une particule dont le rayon est com-

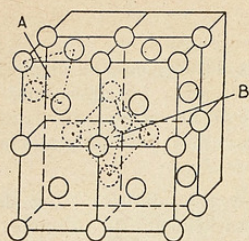


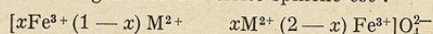
Fig. 1. — Structure des Spinelles.

pris entre 0,70 et 0,75 selon la valeur de a . Il y a par cube élémentaire 8 sites A et 16 sites B soit pour le groupe $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$, 1 site A et 2 sites B. Il y a donc exactement le nombre de sites nécessaires pour loger les ions Fe^{3+} et les ions M^{2+} (fig. 1).

Suivant leur rayon ionique, suivant leur charge électrique, les cations métalliques vont se répartir dans les sites A et B. Différentes dispositions peuvent exister, qui sont résumées par le tableau suivant :

Type du spinelle	Sites A (Tétraédriques)	Sites B (Octaédriques)
Direct. Normal.	M^{2+}	$\text{Fe}^{3+} \text{ Fe}^{3+}$
Inverse	Fe^{3+}	$\text{M}^{2+} \text{ Fe}^{3+}$
Mixte. Intermédiaire . . .	$(1-x) \text{M}^{2+} \ x \text{Fe}^{3+}$	$x \text{M}^{2+} (2-x) \text{Fe}^{3+}$

La formule structurale qui représente d'une manière générale un ferrite spinelle est :



Sites A

Sites B

Pour $x = 0$ le ferrite est direct

$x = 1$ le ferrite est inverse

$x = 0,66$ le ferrite est statistiquement désordonné

pour les autres valeurs de x , le ferrite est mixte, non statistiquement désordonné.

C'est la configuration thermodynamiquement stable qui aura tendance à apparaître au cours d'un refroidissement lent d'un ferrite. Mais les différences d'énergie entre la forme directe et la forme inverse peuvent être extrêmement faibles et la répartition stable n'est pas toujours atteinte : le spinelle n'aura pas sa « structure idéale ». D'autre part ces différences d'énergie diminuent quand la température augmente : un refroidissement brutal, une trempe, permettra de maintenir une distribution différente de la distribution stable. Dans le ferrite de magnésium, les différences d'énergie sont très faibles et le ferrite présentera le plus souvent une disposition mixte : le facteur de répartition x obéit à une loi de distribution de Boltzmann :

$$\frac{x(1+x)}{(1-x)} = e^{-\frac{E}{KT}}$$

E étant l'énergie nécessaire à 0°K pour intervertir complètement la position des cations dans les sites A et B.

Le paramètre x dépend donc de la nature de l'ion M^{2+} et de la température.

Comme la répartition des cations — on va le voir — détermine les propriétés magnétiques, on comprend que les traitements thermiques, la vitesse de refroidissement, en un mot, toute l'histoire thermique du ferrite, ait une influence sur ses caractéristiques.

b) DÉTERMINATION DE LA RÉPARTITION DES CATIONS. — L'importance de la répartition des cations dans les sites A et B fait que les chercheurs se sont ingéniés à trouver des méthodes de la déterminer.

1. *Méthode par rayons X.* — Les diagrammes Debye-Scherrer des ferrites spinelles présentent de profondes ressemblances. Mais, d'une part, chaque ferrite a évidemment une dimension de l'arête du cube élémentaire qui le caractérise, d'autre part les intensités de certaines raies sont différentes. En effet, par application des lois de diffraction de rayons X, il apparaît que les intensités diffractées sont, pour certaines raies, fortement influencées par la répartition des cations, telle la raie 220, alors, que, d'autres raies, comme la raie 400, ont une intensité qui ne dépend pas du type

de spinelle. En déterminant les rapports I_{400}/I_{220} , on peut obtenir une valeur de x (méthode de Bertaut).

2. *Méthode magnétique.* — La mesure de la saturation du 0 absolu ($\sigma_{0\text{K}}$) permet en appliquant la théorie de Néel de trouver la répartition des cations. Cette méthode sera précisée au paragraphe suivant.

3. *Méthode par diffraction de neutrons.* — La diffraction des neutrons est le fait du noyau des atomes : elle permet en outre d'étudier l'arrangement du spin des électrons, ce qui est primordial au point de vue magnétique.

2° **Propriétés magnétiques des ferrites spinelles.** — Il est nécessaire de distinguer deux groupes de propriétés : celles qui ne dépendent que de la structure du ferrite, c'est-à-dire de la distribution des cations dans les sites A et B, celles qui dépendent en plus de la texture de l'échantillon (gros- seur des grains, porosité...).

A) PROPRIÉTÉS QUI DÉPENDENT UNIQUEMENT DE LA STRUCTURE. — Ce sont le point de Curie et le moment à saturation.

a) Le point de Curie d'un ferromagnétique est la température de la disparition de l'aimantation spontanée : c'est la température où le ferromagnétisme disparaît pour faire place au paramagnétisme variable. La variation d'aimantation en fonction de la température d'un ferromagnétique est sensiblement parabolique. Cette variation peut être enregistrée par un analyseur thermomagnétique dont l'un des premiers exemplaires a été utilisé par M. Chaudron. La substance ferromagnétique, placée dans un champ non uniforme, est attirée vers la zone des champs forts. La force d'attraction est de la forme :

$$F = m\chi H \frac{\vec{dH}}{dx}$$

m = masse du corps

χ = susceptibilité magnétique

H = valeur du champ magnétique

$\frac{\vec{dH}}{dx}$ = gradient de champ dans le sens de déplacement de la substance.

C'est cette force F qui est enregistrée en fonction de la température. Quand T augmente, la valeur de χ diminue lentement, puis rapidement à l'approche du point de Curie pour prendre une valeur très faible de l'ordre de 10^{-6} .

Le point de Curie est très nettement marqué sur la courbe thermomagnétique. Or cette température est caractéristique d'un ferromagnétique. Dans le cas présent, le point de Curie permet de caractériser le ferrite. Cette température varie dès que la composition chimique se modifie : c'est ce qui a fait l'importance et le succès de cette méthode qui est un réactif beaucoup plus sensible de la composition chimique qu'aucune méthode d'analyse chimique.

L'analyse thermomagnétique permet d'autre part de suivre la formation du ferrite aux dépens des oxydes constitutifs. En effet, l'oxyde Fe_2O_3 est faiblement ferromagnétique, l'oxyde MO est paramagnétique. L'aimantation, à la température ordinaire, du mélange est nulle. Après un traitement de recuit, il est possible de saisir, par l'importance de l'aimantation, l'état d'avancement de la formation du spinelle. Lorsque le ferrite est préparé à partir d'un mélange coprécipité d'oxyde de fer et d'oxyde MO , l'analyse thermomagnétique renseigne en plus sur la grosseur des grains du ferrite. La forme des courbes évolue au fur et à mesure que les grains se forment et grossissent (fig. 2).

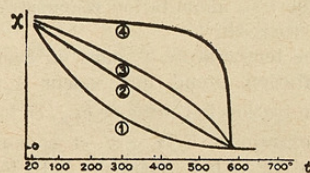


Fig. 2. — Courbes thermomagnétiques des produits microcristallins.

b) L'aimantation à saturation est une caractéristique très importante des ferrites. On sait qu'un ferromagnétique peut être caractérisé par un cycle d'hystérèse qui indique, au cours d'une variation du champ de $-H$ à $+H$, les variations concomitantes de l'induction $\mathcal{B}$, ou de l'aimantation $\sigma (\mathcal{B} = 4\pi\sigma)$.

Lorsqu'on soumet un ferromagnétique à un champ croissant, les valeurs de $\mathcal{B}$ donnent la

N A E	Numéro atomique de l'élément										Nombre d'électrons 3 d		μ_B
	23	24	25	26	27	28	2 ^k	30	31	Total	Célibataire		
19	V ⁴⁺									1	1	1	
20	V ³⁺	Cr ⁴⁺								2	2	2	
21	V ²⁺	Cr ³⁺	Mn ⁴⁺							3	3	3	
22	V ⁺	Cr ²⁺	Mn ³⁺	Fe ⁴⁺						4	4	4	
23			Mn ²⁺	Fe ³⁺	Co ⁴⁺					5	5	5	
24				Fe ²⁺	Co ³⁺	Ni ⁴⁺				6	4	4	
25					Co ²⁺	Ni ³⁺				7	3	3	
26						Ni ²⁺				8	2	2	
27							Cu ²⁺			9	1	1	
28							Cu ⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	10	0	0	

sens inverse du champ magnétique inducteur. Lorsque des particules élémentaires posséderont un moment magnétique, elles seront attirées dans le champ magnétique. Lorsque les atomes de métaux de transition seront engagées dans une structure d'état solide, ces particules engendreront, suivant les cas, des formes différentes de magnétisme. Du fait de la répartition régulière des atomes aux sommets d'un réseau cristallin, naissent des forces d'orientation des spins qui sont fortes ou faibles suivant la distance des atomes magnétiques. Si la distance entre atome est faible, les forces d'orientation ont tendance à orienter les spins antiparallèlement (antiferromagnétisme ou paramagnétisme constant); si la distance d est plus grande, apparaît le ferromagnétisme. Si les interactions sont faibles (d grand), on voit apparaître le paramagnétisme variable : c'est une assemblée de particules indépendantes magnétiquement (fig. 4).

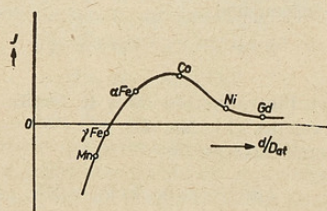


Fig. 4. — Courbe $U = f(d)$.

A basse température, les effets d'orientation en parallèle des moments élémentaires (ferromagnétisme) ne sont pas contrariés par l'agitation thermique : les moments sont par-

faitement parallèles. De l'aimantation $\sigma_{0,\infty}$ on déduit le moment à saturation, d'où le nombre d'électrons célibataires.

Cette théorie élémentaire appliquée aux ferrites ne permet pas de rendre compte de moments à saturation. Les moments élémentaires ne sont pas tous parallèles. C'est ce qu'a pensé Néel (1948) lorsqu'il a admis que, au 0 absolu, dans des ferrites spinelles :

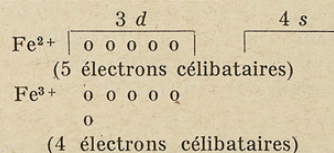
— les moments des ions dans les sites A s'orientaient parallèlement.

— les moments des ions dans les sites B s'orientaient parallèlement.

— les moments résultants A et B s'orientent antiparallèlement.

C'est ce couplage particulier qu'il a appelé ferrimagnétisme.

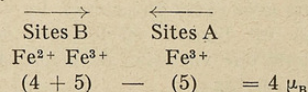
Dans le cas de la magnétite Fe_3O_4 FeO , on trouve les ions Fe^{3+} et Fe^{2+}



La théorie du ferromagnétisme donnerait pour Fe_3O_4

$$2 \text{ Fe}^{3+} \quad \text{Fe}^{2+} \\ 5 \times 2 \quad + \quad 4 \quad = 14 \mu_B.$$

La théorie de Néel donne, en tenant compte du fait que la magnétite est un spinelle inverse :



La mesure donne des valeurs comprises entre 3,67 et 4,08 μ_B . L'accord avec la théorie est très correct.

Remarquons que la valeur de l'aimantation à saturation traduit bien le caractère direct, inverse ou mixte du ferrite.

Ainsi le ferrite de magnésium :

	Sites B		Sites A	
direct	$\text{Fe}^{3+} \text{ Fe}^{3+}$	$\rightarrow$	Mg^{2+}	
	(5 + 5)	—	0	= 10 μ_B
inverse	$\text{Fe}^{3+} \text{ Mg}^{2+}$	$\rightarrow$	Fe^{3+}	
	(5 + 0)	—	(5)	= 0 μ_B

La mesure donne des valeurs comprises entre 0,86 et 2,15, suivant les conditions de préparation et de refroidissement.

Calculons x pour $\sigma_{0,\infty} = 1 \mu_B$. On a :

$$\begin{array}{l} \text{Sites B} \qquad \qquad \qquad \text{Sites A} \\ (2-x) \text{Fe}^{3+} \text{Mg}^{2+} \quad x \text{Fe}^{3+} (1-x) \text{Mg}^{2+} \\ [(2-x) \times 5 + x \times 0] - [x \times 5 + (1-x) \times 0] \\ 10 - 5x - 5x = 1 \\ 10(1-x) = 1 \quad d'où \quad x = 0,9. \end{array}$$

Cette valeur est en bon accord avec les déterminations de rayons X.

Dans certains cas, l'accord entre la théorie de Néel et les déterminations expérimentales est moins bon; on est amené à penser que les moments résultants des spins des ions dans les sites A et dans les sites B n'ont pas le parallélisme rigoureux comme état d'énergie minimum : les moments résultants feraient entre eux un certain angle. Cet angle dépend de la nature de l'ion M^{2+} .

B) PROPRIÉTÉS QUI DÉPENDENT DE LA TEXTURE. — Ce sont principalement la valeur du champ coercitif, la perméabilité initiale. Ces grandeurs ont un intérêt direct pour les applications et seront examinées à ce propos.

3° Propriétés électriques des ferrites spinelles. — La résistance électrique des ferrites est de beaucoup supérieure à celle des matériaux ferromagnétiques. Leur résistivité ρ est comprise entre 10^4 et $10^{12} \Omega/\text{cm}$, sauf pour la magnétite Fe_3O_4 qui, par suite de la présence des ions Fe^{2+} a une résistivité nettement plus faible. Ce sont des semi-conducteurs avec excès d'électrons. La variation de $\log \rho$ est linéaire en fonction de $1/T$: c'est donc une variation de même sens que celle des métaux.

Cette résistance élevée et sa variation thermique sont dues aux liaisons qu'échangent les métaux et l'oxygène. La liaison dans les spinelles n'est pas purement ionique : les atomes métalliques échangent quelques liaisons (semi-métalliques).

4° Les solutions solides des ferrites spinelles. — Les ferrites spinelles peuvent présenter de légers écarts de composition stœchiométrique. Ce fait ne nous retiendra pas, mais il est très important dans la préparation des ferrites car le passage par l'exacte composition $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MO} = 1$ se traduit sur les courbes de variation des propriétés par un maximum ou un minimum.

Les solutions solides les plus importantes sont dues à un mécanisme de substitution. La substitution peut être simple et porter :

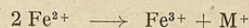
— sur l'ion Fe^{3+} : remplacement de Fe^{3+} par un ion trivalent de rayon voisin : Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} ...

— sur l'ion M^{2+} : remplacement de M^{2+} par un ion divalent de rayon voisin; les ions suivants peuvent se substituer mutuellement : Fe, Ni, Co, Mn, Zn.

Ces substitutions pourront être totales si les rayons ioniques du substitué et du substituant sont voisins — ou limitées quand la différence des rayons est notable. Dans cette substitution la nature du ferrite peut être conservée ou modifiée du fait des caractères du substituant.

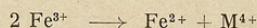
Mais le mécanisme des solutions solides de substitution peut faire intervenir aussi des ions monovalents et des ions tétravalents, ceci grâce au fer qui peut exister sous les états Fe^{3+} et Fe^{2+} .

Le mécanisme :



permet l'introduction dans le ferrite d'ions monovalents (Li, Na, K).

Le mécanisme :



permet l'introduction d'ions tétravalents (Ti).

Ces quatre types de substitution par des ions mono, di, tri et tétravalents peuvent jouer indépendamment ou en même temps. D'où une grande complexité dans les possibilités de solutions solides, mais aussi quelle

richesse! Les techniciens vont disposer de corps aux propriétés continûment variables. C'est, qu'en effet, toutes les propriétés magnétiques : point de Curie, perméabilité, champ

coercitif réagissent sous l'action des substituants. C'est cette extrême variété des propriétés magnétiques jointe à la faible conductibilité qui a fait le succès des ferrites.

* *

B. APPLICATIONS DES FERRITES SPINELLES ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES

Pour la facilité de l'exposé, je grouperai sous trois rubriques les applications des ferrites spinelles et de leurs solutions solides.

1° Les ferrites magnétiquement doux utilisés en électronique et dans les télécommunications.

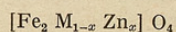
2° Les ferrites magnétiquement durs, utilisés comme aimants permanents.

3° Les ferrites présentant un cycle d'hystérèse rectangulaire : ce sont les matériaux à mémoire pour les machines à calculer.

1° Les ferrites magnétiquement doux.

— Ces matériaux sont caractérisés par une forte perméabilité initiale μ_0 , un faible champ coercitif et une forte résistivité électrique. Ce sont des ferrites mixtes Ni-Zn ou Mn-Zn :

a) PERMÉABILITÉ INITIALE. — Les ferrites simples, hormis le ferrite de manganèse, ont des perméabilités faibles. Mais l'étude de μ_0 en fonction de la température a montré que cette caractéristique passait par une valeur maximum à 10 ou 15 degrés au-dessous du point de Curie. D'où l'idée d'abaisser le point de Curie d'un ferrite jusque vers 100°. Cet abaissement ne pouvait être le fait que d'un ferrite spinelle non ferromagnétique, le ferrite de zinc. D'où naissance de ferrite mixte.



avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$.

On obtient des perméabilités de 1 500 avec les Cu-Zn, 2 000 avec les Mn-Zn, de 4 000 avec les Ni-Zn. Ainsi un ferrite $[\text{Fe}_2 \text{Ni}_{0,3} \text{Zn}_{0,7}] \text{O}_4$ a son point de Curie vers 80°. Sa perméabilité atteint 4 000 vers 50°.

Les courbes $\mu_0 = f(T)$ ont une allure différente pour les différents groupes de ferrite : la pente peut être positive, nulle ou négative (Mn, Zn). L'introduction d'ions Fe^{2+} a une influence sur cette pente et l'on peut ainsi

obtenir par le jeu d'une double substitution, des ferrites ayant le coefficient de pente que l'on désire.

b) CHAMP COERCITIF. — Le champ coercitif est toujours très faible, 0,3 à 0,6 œersteds.

c) SATURATION. — La saturation est comprise entre 3 400 à 4 000 gauss à 20°C. A 100°, elle est comprise entre 2 300 et 3 000 gauss. Elle varie évidemment avec la composition et la température (fig. 5).

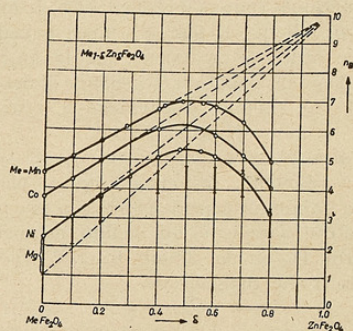


Fig. 5. — Moment à saturation des solutions solides du ferrite de zinc.

d) ÉTUDE EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE.

— Aux basses fréquences, la perméabilité croît avec f puis présente, à deux reprises, un brusque minimum correspondant à deux fréquences dite « de résonance » (fig. 6).



Fig. 6. — Variation de μ' et μ'' en fonction de la fréquence.

La valeur de f_1 est d'autant plus faible que μ_0 est plus grand. On est conduit, pour les hautes fréquences, à choisir des ferrites ayant une perméabilité initiale assez faible de manière à ce que f_1 soit situé vers les grandes valeurs.

C'est dans cette zone de fréquence que les ferrites vont se substituer aux métaux qui présentent alors des pertes par courant de Foucault prohibitives.

Aux fréquences élevées, se produit un déphasage entre $\mathcal{B}$ et H . La perméabilité prend la forme d'un nombre complexe :

$$\mu = \mu' - j\mu''$$

μ' et μ'' étant les 2 composantes en phase et en opposition de phase.

Le terme μ'' peut servir à caractériser les pertes : il présente deux maxima f_1 et f_2 .

Le rapport $\mu'/\mu'' = Q$ est le facteur de qualité.

L'absorption de fréquence f_1 est due à un phénomène complexe : superposition de deux résonances, celle des parois des domaines magnétiques (parois de Bloch) et celle qui est due au fait que le ferrite a une longueur du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de propagation (résonance dimensionnelle). Le premier phénomène n'existe pas dans un monocristal de ferrite.

L'absorption à la fréquence f_2 est le fait de la résonance ferromagnétique : elle est due à un mouvement de précession que prend l'électron soumis à un champ magnétique externe H_0 ou au champ interne créé par l'anisotropie magnétique.

e) PERTES. — La propriété qui a fait le succès des ferrites est leurs faibles pertes en courant alternatif. Ces pertes sont dues :

1° Aux courants de Foucault. — Ces pertes dépendent de la forme du circuit, de la résistivité ρ , de la perméabilité μ . Ces pertes F s'expriment par

$$F = k \left(\frac{\mu}{\rho} \right)$$

d'où ρ très fort, si l'on veut avoir μ important et F faible.

2° A la description du cycle d'hystérèse. — Une certaine énergie est absorbée par le matériau qui s'échauffe, du fait de la description du cycle d'hystérèse. Cette énergie est proportionnelle à la surface du cycle.

D'où intérêt, surtout si l'on veut une saturation forte, à augmenter μ et à diminuer H_c . Influence sur cette énergie la température. La fréquence intervient aussi d'une manière complexe.

3° A des effets divers (résonance ferromagnétique, traînage).

Ces pertes s'additionnent et provoquent un décalage angulaire entre le champ H et l'induction $\mathcal{B}$. Cet angle est l'angle de perte δ , qu'on exprime le plus souvent par sa tangente.

f) APPLICATION DES FERRITES MAGNÉTIQUEMENT DOUX. — Cette analyse des propriétés de ce type de ferrite montre qu'il est nécessaire de disposer de deux groupes de produits :

a) Des ferrites pour moyenne fréquence : 1 à 500 Kc/s pour des circuits résonnants. 1 Kc/s à 20 Mc/s pour des circuits non résonnants.

Exemple : $\mu_0 = 1\ 200$ à $1\ 500$ $\mathcal{B}_{sat} = 4\ 000$ $H_c = 0,4$ oers. $\rho = 50\ \Omega$.

Ce sont les « Ferro cubes A » au Mn — Zn à haute perméabilité initiale, forte saturation et résistance moyenne, champ coercitif faible. Bien que l'aimantation à saturation de ces ferrites soit faible par rapport à celle des matériaux métalliques et que ces ferrites coûtent cher, ils sont utilisés à cause de leur faible perte aux fréquences d'énergie. C'est le cas des circuits de balayage de télévision qui transmettent des puissances importantes pour des fréquences de l'ordre de 20 Mc/s; des bobinages de filtre, circuits résonnants à facteur de qualité élevée sont utilisés en radio-électricité, en télévision, en technique de radar.

Les transformateurs à large bande utilisent des circuits en forme de tores, de double L, de double E, de double U, réalisés en ferrites quand les fréquences sont basses et les impédances élevées.

Les amplificateurs magnétiques, les générateurs d'harmoniques ou de fréquences étalonnées utilisent ces ferrites. Ils permettent la construction de résonateurs à magnétostriktion beaucoup plus économique que les résonateurs à quartz.

La téléphonie par courants porteurs utilisent aussi ces ferrites.

b) Des ferrites pour haute fréquence : 500 Kcs/50 Mc/sec pour des circuits résonnants 1 Mc/200 Mc/sec. pour des circuits non résonnants.

Ce sont les « Ferroxcubes B » au Ni-Zn à perméabilité initiale moyenne, saturation moyenne et forte résistivité, champ coercitif moyen.

Exemple : μ_0 : 20 à 650 $\mathcal{B}$ sat : 1 700 à 3 000 Hc : 0,4 à 6 oers. $\rho = 10^5 \Omega$.

Les propriétés de ces ferrites, en particulier la magnétostriction, permettent de les employer dans les guides d'ondes, dans les éléments de déphasage variable (gyrateur, ligne unidirectionnelle, circulateur, déphaseur, atténuateur...)

2° Les ferrites magnétiquement « durs ».

— De ces matériaux destinés à la fabrication des aimants on requiert :

— une forte aimantation rémanente $\mathcal{B}_r$ (la force d'attraction dépend de $\mathcal{B}_r$)

— un champ coercitif important (pour résister aux désaimantations)

— une valeur de $(\mathcal{B}H)_{\max}$, qui caractérise la valeur de l'aimant, élevée.

Cette dernière grandeur sera bien inférieure à celle que donnent les aimants métalliques au cobalt ou les Alnico comme le montre le tableau suivant :

	Ferrite de Co ou Vectolite	Acier à 35% Co	Alnico
Aimantation rémanente (en gauss). . .	1 600	9 000	7 250
Champ coercitif en oersteds).	900	250	560
Valeur de $(\mathcal{B}H)_{\max}$ (en mega-gauss oersteds).	0,5	0,95	1,7

Mais les aimants en ferrite présentent cinq avantages :

— ils ont un champ coercitif nettement plus grand,

— ils ont une grande résistivité électrique

($10^{-6} \Omega/\text{cm}$), ce qui permet de les utiliser dans une zone où règne un champ H. F.,

— ils ont une densité faible (3 à 4),

— ils sont moins chers que les alliages,

— ils sont très stables : le temps, les chocs ne les amoindrissent pas.

Le développement de ces aimants en ferrite date de 1945. Le ferrite de cobalt (Vectolite) a été le premier mis au point. La caractéristique la plus délicate à acquérir est le champ coercitif. Le champ coercitif d'un matériau ferromagnétique dépend en effet :

1° de l'anisotropie cristalline du cristal élémentaire;

2° de l'anisotropie des tensions;

3° de l'anisotropie de forme.

L'anisotropie cristalline du ferrite de cobalt est faible : c'est un cristal cubique. On exalte cette anisotropie en le refroidissant à partir d'une température supérieure à son point de Curie (300°) dans un champ magnétique intense.

Actuellement les aimants en ferrite de cobalt sont remplacés par des ferrites de baryum non spinellés dont nous parlerons plus loin : les applications seront étudiées à ce moment-là.

3° Les ferrites à cycle d'hystérèse rectangulaire. — Forrester a eu l'idée en 1951 de faire correspondre les deux chiffres 0 et 1 de la numération binaire aux deux valeurs de l'induction — $\mathcal{B}_r$ et $+\mathcal{B}_r$ d'un matériau magnétique à cycle d'hystérèse rectangulaire.

Considérons un élément de ce matériau-aimant en A ($-\mathcal{B}_r$). Si on lui applique un champ $\mathcal{H}_m$ (créé par un courant I_m dans le circuit), l'aimantation ne « bascule » pas : elle reste $-\mathcal{B}_r$. Si on applique un courant $2 I_m$ le champ est $2 \mathcal{H}_m$ l'aimantation bascule (Y) (fig. 7).

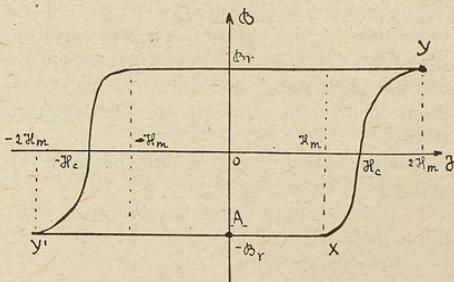


Fig. 7. — Cycle d'hystérèse rectangulaire.

Supposons donc une série d'éléments magnétiques identiques, placés dans leur solénoïdes respectifs, montés aux points d'intersection de deux séries de conducteurs. On envoie dans les conducteurs AB et CD un courant $-(2 I_m)$ (qui amène les éléments en Y'). On coupe les courants.

L'état initial de tous les éléments est $-\mathcal{B}_r$ (A); on envoie dans l'un des conducteurs AB, A₂B₂ par exemple, un courant I_m (qui

crée un champ $\mathcal{H}_m$). Aucun élément ne « bascule » (ils sont en position X). Si on envoie alors dans l'un des conducteurs tels que CD, C_3D_3 par exemple, un courant I_m , seul bascule l'élément T à la croisée de A_2B_2

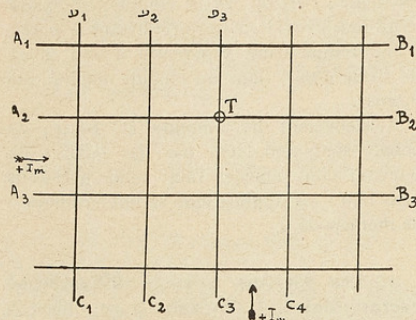


Fig. 8. — Schéma d'un système à mémoire.

et C_3D_3 (qui atteint le point Y). Si dès lors les courants dans AB et dans CD sont interrompus, tous les éléments magnétiques ont une aimantation $-B_r$ sauf l'élément T qui a basculé ($+B_r$ — Y). L'information a été ainsi enregistrée (fig. 8).

Pour « lire » l'information, on envoie en même temps dans tous les conducteurs AB et dans les conducteurs CD une impulsion $-I_m$. Seul l'élément T bascule de $+B_r$ à $-B_r$. La variation de flux provoquée par la variation d'aimantation induit dans un circuit un courant spécifique de l'information. L'élément T a eu la mémoire de l'information reçue.

Quelles caractéristiques doit posséder un matériau à mémoire?

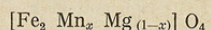
1° Il faut tout d'abord un champ coercitif faible pour limiter la valeur de $\mathcal{H}_m$

$$(\mathcal{H}_m < \mathcal{H}_c < 2 \mathcal{H}_m)$$

donc la valeur du courant inducteur, et pour la même raison un cycle d'hystérèse presque rectangulaire.

2° Il faut un temps de basculement court pour permettre des opérations très rapides.

Les meilleurs matériaux actuels sont des ferrites mixtes de Mn et Mg de formule :



mais il y a bien d'autres solutions (Mn — Cu, Mn — Co, Ni — Cu, Cu — Li ...)

Ces matériaux remplacent actuellement les

alliages utilisés précédemment (deltamax par exemple) qui ont cependant un cycle remarquablement rectangulaire (fig. 9). Les ferrites Mn-Mg présentent sur ces alliages les avantages suivants :

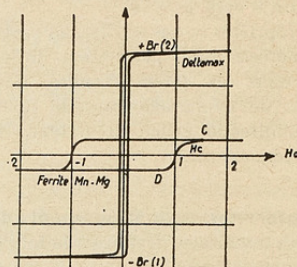


Fig. 9. — Cycle d'hystérèse du Deltamax et d'une ferrite à mémoire.

— Leur forte résistivité limite considérablement l'importance des courants de Foucault.

— Leur temps de basculement est très faible ($1 \mu\text{s}$ au lieu de $30 \mu\text{s}$).

— Ils permettent la préparation par frittage d'éléments toriques de très petites dimensions ($1,5$ à 2 mm).

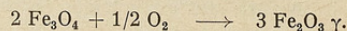
— Leur champ coercitif est faible (de l'ordre de l'œrstedt).

— Ils ont un bas prix de revient.

Ces ferrites à mémoire sont largement utilisés dans les circuits des calculatrices, mais ils ont aussi des applications en amplification.

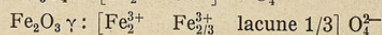
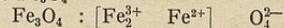
* *

Je ne veux pas quitter ce domaine des ferrites sans faire mention d'un ferrite un peu spécial qui est le sesquioxyde de fer cubique. Ce composé a été et est encore un sujet de recherches et de préoccupations pour le Professeur Chaudron et ses élèves. Ce sesquioxyde dit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ s'obtient par différentes méthodes; l'une d'entre elles consiste à oxyder la magnétite Fe_3O_4 :



Cette oxydation se fait avec la création de lacunes de fer : l'oxyde γ conserve la structure

de Fe_3O_4 :



Cet édifice lacunaire est instable : une température de 350°-400° suffit à le transformer en la variété stable $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Rh}$. Cet oxyde γ a des propriétés voisines de celles de la magnétite, et il est très largement employé pour les bandes de magnétophones. Incorporé

à une matière plastique, cet oxyde donne d'excellentes bandes dont le bruit de fond est particulièrement faible.

Cette étude des propriétés et des applications des ferrites spinelles justifie l'intérêt que leur portent les industriels et chercheurs.

*
* *

C. LES AUTRES TYPES DE FERRITES

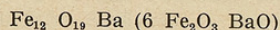
Les autres types de ferrites ne le cèdent en rien au point de vue intérêt au groupe des ferrites : leur découverte plus récente fait que l'exploration et l'inventaire de leurs propriétés n'est pas aussi avancé que pour les spinelles. Deux groupes sont fort intéressants :

1. Les ferrites hexagonaux. — Lorsque le rayon de l'ion divalent devient important, la structure spinelle n'est plus possible et apparaît le type hexagonal.

Nous prendrons comme exemple le ferrite de baryum. L'oxyde Fe_2O_3 et BaO donnent deux composés $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ et $6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ appartenant tous deux au système hexagonal : le plus intéressant est de beaucoup le second $6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$.

Ce ferrite a une structure qui rappelle fortement celle des spinelles : on distingue un empilement hexagonal sensiblement compact des oxygènes et l'existence de sites cristallographiques où le fer et le baryum viennent se placer. La théorie de Néel a pu être appliquée en la généralisant et rendre compte des moments à saturation.

Ce ferrite est magnétiquement dur : la forte valeur du champ coercitif est due à l'anisotropie cristalline. Le ferrite



forme des solutions solides de substitution avec des métaux (Zn et Mg) et tolère aussi des écarts à la stœchiométrie. On dispose donc d'un domaine de composition qui permet d'obtenir des qualités différentes d'aimants : les propriétés sont encore améliorées par des orientations dans un champ magnétique et par des traitements de compression (fig. 10).

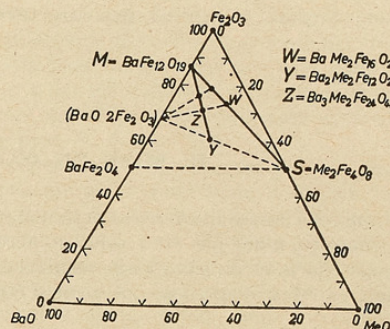


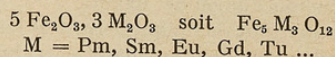
Fig. 10. — Diagramme ternaire Fe_2O_3 , BaO , MO .

Les ferrites de Sr, Pb présentent des propriétés analogues.

Ces ferrites sont très largement utilisés :

- Polariseurs pour inductances et transformateurs.
- Transformateurs d'impulsions unidirectionnelles.
- Relais polariseurs, téléphone, microphone.
- Aimants de cyclotrons (6 tonnes).
- Aimants pour filtres magnétiques...

2. Les ferrites de Terres rares à structure « grenat ». — Les éléments métalliques trivalents peuvent donner dans Fe_2O_3 des substitutions quand le rayon du substituant est voisin de celui du fer (Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} ...). Les ions trivalents à gros rayons (Terres rares) donnent avec Fe_2O_3 des composés à structure grenat de formule générale :



La structure de ces corps se décrit comme précédemment en considérant un édifice d'oxygène où existent des sites cristallographiques occupés par les ions métalliques. La théorie de Néel s'applique encore.

Ces ferrites, appelés ferroplans, ont une forte résistivité électrique et des propriétés magnétiques intéressantes qui sont actuellement encore en cours d'étude : les applications sont imminentes.

* * *

Ces trois séries de ferrites : spinelle, hexagonaux, grenats présentent des structures

voisines, des propriétés magnétiques analogues. Par le jeu des solutions solides, il est possible de préparer des séries de matériaux magnétiques dont les caractéristiques varient continuellement.

Le fait que l'on puisse préparer des phases de propriétés continuellement variable en fonction de la composition est très important : il est possible d'adapter exactement un ferrite à son emploi et c'est là l'explication du remarquable succès de ces produits. — Mais cette variation continue de composition pose de délicats problèmes de fabrication : c'est pourquoi il est nécessaire de s'arrêter quelques instants sur la mise en œuvre des ferrites.

* * *

D. MISE EN ŒUVRE DES FERRITES

La mise en œuvre des ferrites pose maints problèmes qui n'ont pas été résolus qu'après de longs efforts et de laborieuses recherches. Il faut, en effet, d'après ce qui vient d'être dit :

1° Atteindre une certaine composition chimique.

La sensibilité des propriétés magnétiques aux variations de composition est telle qu'il faut prendre comme point de départ des corps extrêmement purs et éviter de les polluer par la suite.

Les sels métalliques de fer et des différents métaux doivent subir une purification par cristallisation avant d'être convertis en oxydes par calcination ou réactions chimiques. Ces oxydes doivent se présenter avec une certaine granulométrie pour que les opérations suivantes puissent être possibles : on peut soit réaliser une coprécipitation des oxydes qui donnera un mélange intime, soit préparer séparément les oxydes et les mélanger. Il faut, dans ce cas, réaliser un broyage en évitant toute substance étrangère (poussière de fer des broyeurs) qui serait la source de perturbations de composition — ou tenir compte du fer introduit.

2° Réaliser l'union des oxydes.

Un traitement thermique permet de réaliser l'union des deux oxydes séparés — ou la cris-

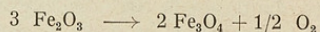
tallisation du mélange précipité — pré-frittage.

3° Obtenir une certaine forme et une bonne compacité.

La poudre de ferrite est agglomérée par compression en vue d'être frittée.

L'opération de frittage est très délicate. Il faut :

— éviter de modifier la composition du ferrite. Il y a souvent du zinc — or ZnO est volatil. D'où perte de ZnO : variation du point de Curie — on opérera en présence d'oxyde ZnO pour éviter les pertes. L'oxyde Fe_2O_3 a une certaine tension de dissociation. Vers $1\,000^\circ$ on a :



d'où apparition d'ions Fe^{2+} qui modifient les propriétés : on opère avec une certaine pression d'oxygène.

Enfin les blocs de ferrite ne doivent pas être au cours du chauffage au contact de réfractaires, sinon la diffusion les polluera. On empilera les pièces de ferrites identiques les unes sur les autres : les pièces extrêmes seront rejetées.

— obtenir un frittage et une compacité corrects. Il faut atteindre une température où la diffusion est rapide afin d'obtenir un certain grossissement des grains et une forte compacité : les propriétés rapportées à l'unité

de volume sont d'autant plus élevées que la compacité est plus forte.

— atteindre à la répartition des cations. Le refroidissement après frittage devra se faire suivant une loi expérimentalement déterminée pour atteindre la répartition des cations désirée.

Le contrôle de la fabrication est indispensable : il se fera par détermination du point de Curie du moment et mesure des pertes.

L'étude de la variation des propriétés magnétiques suivant les directions cristallographiques nécessite la préparation de cristaux uniques. Ces cristaux peuvent être obtenus par différentes techniques : grossissement de grains dans certains mélanges fondus par exemple.

* * *

Il est facile de constater que ces préparations actuelles mettent en jeu la diffusion dans l'état solide et que le contrôle de fabrication se fait par voie magnétique. Nous retrouvons là les deux caractéristiques qui avaient décidé le professeur Chaudron à mener des recherches sur ces corps.

Bien des années ont passé depuis les premiers essais, mais ces deux techniques, toujours valables pour les ferrites, ont vu leur domaine d'application s'étendre. La réactivité dans l'état solide est un phénomène si impor-

tant que les chercheurs spécialisés dans cette branche de la chimie se réunissent tous les quatre ans en un grand congrès international.

L'analyse thermomagnétique a été appliquée systématiquement aux composés ferromagnétiques que forment les métaux de transition de la série du fer. De nombreux travaux ont pris cette méthode comme base et jamais cette méthode n'a trompé le chercheur qui savait l'employer. Lorsque ses résultats sont en désaccord avec ceux d'autres méthodes, on est sûr qu'elle a raison et qu'il faut vérifier encore et répéter des expériences. Il me semble que c'est là une grande louange à accorder à une méthode d'étude que de dire qu'on peut lui accorder une telle confiance. Il y a des méthodes qui ont valu à leurs auteurs des distinctions flatteuses et dont on ne peut en dire autant.

Cependant la conclusion la plus importante qui jaillit spontanément de cette étude est le rôle déterminant qu'a joué la recherche fondamentale dans le développement des applications des ferrites. Bien d'autres exemples pourraient être trouvés dans d'autres branches de la chimie, mais l'examen des propriétés des ferrites met en lumière avec une telle puissance le rôle de cette recherche fondamentale que même les plus sceptiques doivent être maintenant convaincus de son impérieuse nécessité.

Le Président de la Société, Directeur Gérant : G. CHAUDRON.

D. P. n 1080

Imprimé en France chez BODARD ET TAUPIN, Imprimeur-Relieur, Coulommiers-Paris. — 3-1960.

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Le Bulletin Signalétique

ABONNEMENT ANNUEL (y compris la Table des Auteurs)

	FRANCE	ÉTRANGER
PREMIÈRE PARTIE. — Mathématiques; Physique; Chimie; Sciences de l'Ingénieur . . .	120 NF	150 NF
TIRAGES A PART.		
Section I. — Mathématiques pures et appliquées; Mécanique; Physique mathématique	19 NF	24 NF
Section III. — Généralités sur la Physique; Acoustique; Thermodynamique; Chaleur; Optique; Électricité et Magnétisme	34 NF	38 NF
Section IV. — Physique corpusculaire; Structure de la Matière.	17 NF	22 NF
Section V. — Chimie générale et Chimie physique	17 NF	22 NF
Section VI. — Chimie minérale; Chimie organique; Chimie appliquée; Métallurgie.	61 NF	66 NF
Section VII. — Sciences de l'Ingénieur	42 NF	47 NF

II. — OUVRAGES

NAHMIA. — Le Neutrino	2,40 NF
A. BERTHELOT. — Le Noyau atomique	1 NF
Mlle CAUCHOIS. — Les spectres de Rayons X et la structure électronique de la Matière	3 NF
M. FRANÇON. — Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel	10 NF
FREYMAN. — Spectre infra-rouge et structure moléculaire.	2 NF
GRIVET. — La Résonance paramagnétique nucléaire (relié plein pelliior rouge)	18 NF
MATHIEU. — Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel	3 NF
SURUGUE. — Technique générale du Laboratoire de Physique.	
Tome I. — 2 ^e Édition, relié plein pelliior rouge	24 NF
Tome II. — En réédition.	
Tome III. — Broché.	27 NF
Cartonné.	30 NF
ROSE. — Tables et Abaques (relié plein pelliior rouge); ouvrage spécialement recommandé à tous les utilisateurs de « Technique générale du Laboratoire de Physique ».	15 NF
Conférences de Physique des Basses Températures (Paris, 2-8 sept. 55)	22 NF
A. DURIF et F. FORRAT. — Tables numériques adaptées à la Technique des diagrammes Debye-Scherrer.	2,50 NF

Centre d'études mathématiques en vue des applications
Institut Henri Poincaré.

1. — MONOGRAPHIES

A) Applications des théories Mathématiques :

FORTET R. — Éléments de calcul des probabilités.	12 NF
PETIAU G. — La théorie des Fonctions de Bessel exposée en vue de ses applications à la Physique mathématique (relié plein pelliore rouge).	25 NF
DUMAS M. — Les épreuves sur échantillon (relié plein pelliore rouge).	10 NF

B) Méthodes de calcul :

COLOMBO S. — Les transformations de Mellin et de Hankel. (Applications à la Physique mathématique)	10 NF
LAVOINE J. — Calcul symbolique. Distributions et pseudo-fonctions.	10 NF

C) Physique mathématique :

DESTOUCHES J.-L. — Principes de la mécanique classique.	3,50 NF
VOGEL TH. — Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique	12 NF

2. — LE FORMULAIRE DE MATHÉMATIQUES
A L'USAGE DES PHYSICIENS ET DES INGÉNIEURS

rédigé par les membres du Centre d'Études mathématiques en vue des applications,
sous la Direction de Monsieur le Professeur FRECHET.

Fascicule IV. — Algèbre et analyse tensorielle (2 ^e édition).	7 NF
Fascicule VII. — Équations aux dérivées partielles	8 NF
Fascicule IX. — Fonctions de la Physique mathématique	8 NF
Fascicule XII. — Calcul des probabilités.	8 NF

Le Formulaire de Mathématiques comprendra 13 Fascicules.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

LIII. — Étude des Molécules d'eau dans les solides par les Ondes électromagnétiques . . .	18 NF
LIV. — Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radio-actifs.	12 NF
LVI. — L'Hydroxycarbonylation	10 NF
LVII. — Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié pelliore)	10 NF
LVIII. — Les Techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire (relié pelliore) .	20 NF
LXI. — L'état actuel des Connaissances sur les propriétés électriques et magnétiques des lames métalliques minces en liaison avec leur structure	10 NF
LXII. — Les Modèles dynamiques en Économétrie (relié pelliore)	25 NF
LXV. — Analyse factorielle et ses Applications (relié pelliore).	15 NF
LXVIII. — Les Échanges de Matières au cours de la genèse des roches grenues, acides et basiques.	30 NF
LXIX. — Chimie et Biochimie des Hétérocycles oxygénés (relié pelliore).	25 NF
LXX. — Le Raisonnement en Mathématiques et en Sciences expérimentales	14 NF
LXXI. — La Théorie des Équations aux Dérivées partielles	15 NF
LXXII. — La luminescence des Corps cristallins anorganiques	20 NF
LXXXIII. — Électrochimie. Électrodes de référence et Constitution de la Couche double (relié pelliore).	26 NF
LXXX. — Les Progrès en Spectroscopie interférentielle	25 NF
LXXXII. — Calcul des Fonctions d'onde moléculaire (relié pelliore).	34 NF
LXXXVI. — Les Phénomènes de résonance en spectroscopie hertzienne	15 NF
LXXXVII. — Le calcul des Probabilités et ses applications	20 NF

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

La Chimie des Hautes Températures (relié pelliore).	20 NF
Colloque National de Magnétisme (relié pelliore).	40 NF

V. — LE C.N.R.S. ET SES LABORATOIRES

— Le Laboratoire de Synthèse Atomique.	2,60 NF
— Le Centre de Recherches Scientifiques Industrielles et Maritimes de Marseille.	10 NF
— Centre des Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy	6 NF
— Le Groupe des Laboratoires de Bellevue.	10 NF
— Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg	8 NF

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : Service des Publications du C. N. R. S. — 3^e Bureau; 13, Quai Anatole-France Paris 7^e. Tél. INV. 45-95; C. C. P. Paris 9061-11.

PRODUITS CHIMIQUES

pour

INDUSTRIE

PHARMACIE

PARFUMERIE

CÉRAMIQUE

AGRICULTURE

MATIÈRES PLASTIQUES

"RHODOID" Acétate de cellulose

"RHODOPAS" Résines vinyliques

"RHODORSIL" Silicones

"RHODESTER" Résines polyesters

**RHÔNE
POULENC**

21, RUE JEAN-GOUJON - PARIS - BAL. 22-94 •

WD

C*ompagnie*

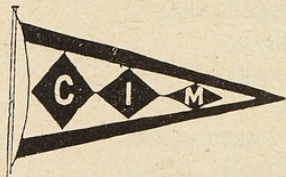
SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL
DE 7.560.000 NF

G*énérale de*

50, rue Fabert
PARIS - VII^e

G*éophysique*

APPLICATION DES PROCÉDÉS SISMIQUES, TELLURIQUES,
ÉLECTRIQUES, GRAVIMÉTRIQUES, MAGNÉTIQUES,
AUX RECHERCHES PÉTROLIÈRES, MINIÈRES, HYDROLOGIQUES
ET AUX ÉTUDES DE GÉNIE CIVIL.



La C. I. M. assure au Havre le trafic des hydrocarbures à destination des Raffineries de la Basse-Seine et des Dépôts de la Région Parisienne.

Au Havre : Bassins accessibles aux plus grands navires pétroliers et capacité de stockage de 430.000 m³

A Gennevilliers : Dépôt spécialisé de 41.200 m³

COMPAGNIE INDUSTRIELLE MARITIME

Concessionnaire du Port Autonome du Havre

36, rue de Liège

PARIS (VIII^e)

EUROPE 44-30

Société Générale d'Entreprises

Société Anonyme au Capital de 18.080.000 de NF

56, rue du Faubourg-St-Honoré, PARIS (8^e)

Registre du Commerce Seine 54 B 4990

ENTREPRISES GÉNÉRALES

USINES HYDRO-ÉLECTRIQUES ET CENTRALES THERMIQUES
USINES, ATELIERS ET BATIMENTS INDUSTRIELS
TRAVAUX MARITIMES ET FLUVIAUX
AÉROPORTS - OUVRAGES D'ART
ROUTES - CHEMINS DE FER
CITÉS OUVRIÈRES - ÉDIFICES PUBLICS ET PARTICULIERS
ASSAINISSEMENT DES VILLES - ADDUCTIONS D'EAU
ÉQUIPEMENTS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS ET POSTES DE TRANSFORMATION
RÉSEAUX DE TRANSPORT D'ÉNERGIE A HAUTE TENSION
ÉLECTRIFICATION DE CHEMINS DE FER
RÉSEAUX D'ÉLECTRIFICATION RURALE

E N T R E P R I S E S

BOUSSIRON

10, Boulevard des Batignolles, PARIS-17^e.
ALGER - CASABLANCA

S. E. T. A. O. à ABIDJAN (Côte d'Ivoire)
et CONAKRY (Guinée)

BÉTON ARMÉ
TRAVAUX PUBLICS
CONSTRUCTIONS INDUSTRIELLES

SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE
D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE
ET DES
ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE

ACIERS
PRODUITS CHIMIQUES
ALUMINIUM
MAGNÉSIUM
FERRO-ALLIAGES
ÉTAIN

SIÈGE SOCIAL : 10, RUE DU GÉNÉRAL-FOY - PARIS (8^e)
TÉLÉPHONE : EUROPE 31-00
ADRESSE TÉLÉGRAPHIQUE : TROCHIM PARIS

POMPEY

ACIERS de HAUTE QUALITÉ

- pour constructions métalliques et mécaniques
- à haute limite élastique et soudables
- résistant à la corrosion et inoxydables
- fins au carbone et spéciaux alliés
- à outils et pour outillage

★
ACIERS THOMAS et MARTIN

★
Fontes - Ferro Manganèse

★
Laminés - Étirés et Comprimés
Moulés et Forés
Fil machine

Société des ACIÉRIES de POMPEY
61, Rue de Monceau - PARIS 8^e -:- Tél. : LAB. 97-10 Ad. Télég. POMPEAC PARIS
TELEX : 27-826

APPAREILS DE LABORATOIRE
ET MACHINES INDUSTRIELLES

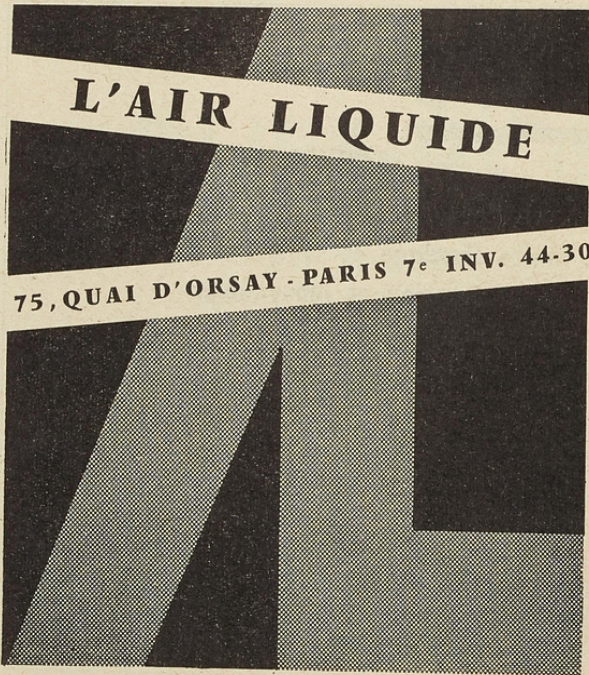
P. CHEVENARD

- pour l'analyse dilatométrique et thermomagnétique des matériaux;
- pour l'essai mécanique et micromécanique des métaux à froid et à chaud;
Essais de traction, de flexion, de compression, de dureté;
Essais de fluage (Traction-Relaxation) et de rupture;
Essais de torsion alternée;
Étude du frottement interne;
- pour l'étude des réactions chimiques par la méthode de la pesée continue;
- pour la mesure des températures et le réglage thermostatique des fours.



A. D. A. M. E. L.

4-6, Passage Louis-Philippe
PARIS (11^e)



L'AIR LIQUIDE

75, QUAI D'ORSAY - PARIS 7^e INV. 44-30

Air, oxygène,
Azote comprimés ou
liquides
Argon, gaz rares extraits
de l'air
Acétylène dissous
Soudage, oxycoupage
Appareils de séparation
de tous mélanges
gazeux par liquéfaction
et rectification
Eau oxygénée et
perborate de soude

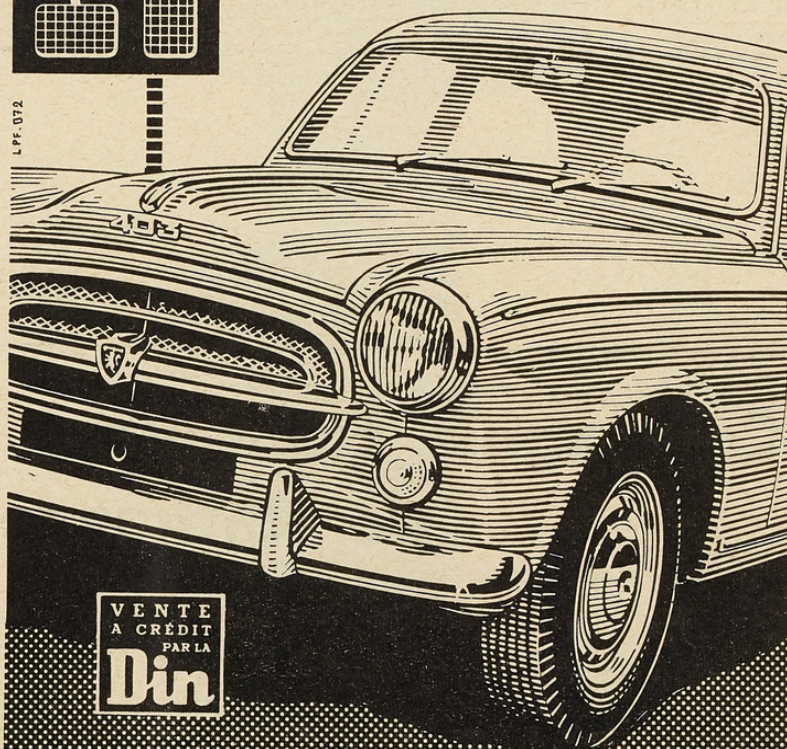
**178
USINES
DANS LE
MONDE**



L.P.F. 072

LA BERLINE GRAND LUXE 403

est équipée en série du
Ventilateur débrayable automatique
et, avec supplément,
du **Coupleur électro-magnétique JAEGER**
qui supprime la pédale de débrayage.



VENTE
À CRÉDIT
PAR LA
Din

Peugeot

SOCIETE CHIMIQUE de la GRANDE PAROISSE

AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 13.997.000 NF

SIÈGE SOCIAL : 8, rue Cognacq-Jay - PARIS (VII^e) ♦ Tél. : INV. 44-30 à 44-38

R. C. Seine n° 55 B 12665

Adr. Télégr. : GRANPARG-PARIS

N° d'Entreprise 353.75.107.0053

INSTALLATIONS D'USINES :

SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE (Procédés Georges Claude) ENGRAIS AZOTÉS

SYNTHÈSE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

RECUIT BRILLANT (Licence I. C. I.)

DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE (des schistes, lignites, etc.)

HYDROGÈNE ET GAZ DE VILLE PAR CRACKING

ET CONVERSION DES HYDROCARBURES

PRODUITS FABRIQUÉS :

AMMONIAC ANHYDRE

:—:

ALCALI A TOUS DEGRÉS

:—:

ENGRAIS AZOTÉS

USINES OU ATELIERS: GRAND-QUEVILLY (Seine-Maritime) - WAZIERS (Nord) - FRAIS-MARAIS (Nord) - PARIS, 25 rue Vicq-d'Azir - AUBERVILLIERS (Seine), 65, rue du Landy

Compagnie Française de Raffinage

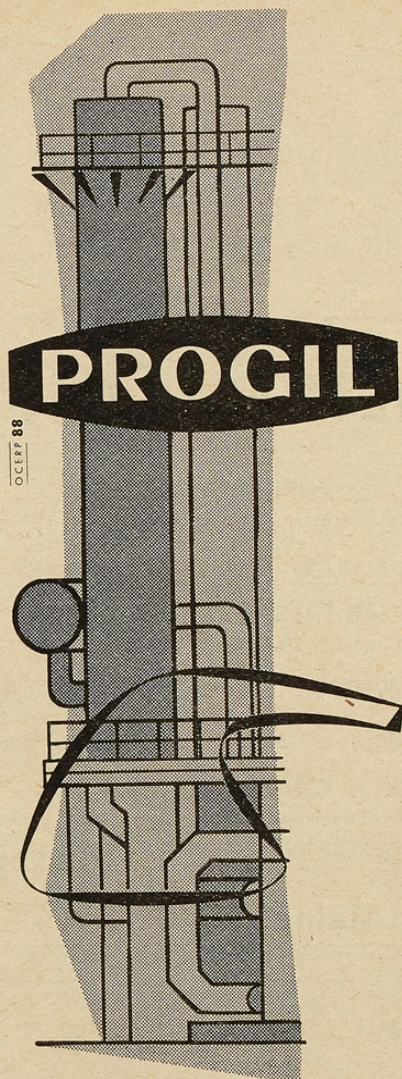
SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 130.000.000 DE NF

R. C. Seine n° 54 B 3492

SIÈGE SOCIAL : 5, rue Michel-Ange, PARIS (16^e)

La Compagnie Française de Raffinage dispose dans ses Raffineries de Gonfreville l'Orcher (Seine-Maritime) et de La Mède (Bouches-du-Rhône) :

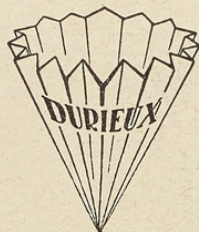
- de la plus grosse Unité de Cracking Catalytique existant en France,
- de la plus grosse Unité de Reforming Catalytique du continent Européen,
- de tout un ensemble de fabrication d'huiles de graissage mettant en œuvre les techniques les plus modernes par solvants sélectifs,
- des laboratoires de recherche et de contrôle les plus importants de l'industrie française.



**Produits
chimiques
industriels**

77-79, RUE DE MIROMESNIL, PARIS 8°
LAB. 91-60

LES FILTRES DURIEUX



PAPIER A FILTRER

En disques, en filtres plissés, en feuilles 52x52

SPÉCIALITÉS :

FILTRES SANS CENDRES

N° 111, 112 et Crêpé N° 113 extra-rapide

Filtres Durcis n° 128 & Durcis sans cendres n° 114

Cartouches pour extracteurs de tous systèmes

PAPIER " CRÊPÉ DURIEUX "

Toutes Dimensions, pour Filtres-Presses. (Envoi d'échantillons sur demande)

Registre du Comm. de la Seine N° 722.521-2-3

Téléphone : ARCHIVES 03-51

MÉDAILLE D'OR de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale (Juillet 1918)

20, rue Malher, PARIS (4°)

Demandez le Catalogue donnant toutes les explications sur les emplois de mes différentes sortes



ETABLISSEMENTS
KUHLMANN

SOCIÉTÉ ANONYME au CAPITAL de 89.561.100 NF

Siège Social : 25, Boul. de l'Amiral Bruix, PARIS (16^e)



PRODUITS CHIMIQUES

DÉRIVÉS DU SOUFRE - DÉRIVÉS DU CHLORE - PRODUITS
AZOTÉS - DÉRIVÉS DU BARYUM - DÉRIVÉS DU BROME
DÉRIVÉS DU CHROME - DÉRIVÉS DU COBALT - DÉRIVÉS
DU NICKEL - DÉRIVÉS DU CÉRIUM - DÉRIVÉS DU PHOS-
PHORE - LESSIVES - SILICATES - DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLÈNE
DÉRIVÉS DU PROPYLÈNE - ALCOOLS DE SYNTHÈSE
HYDROCARBURES DE SYNTHÈSE



PRODUITS POUR L'AGRICULTURE

ENGRAIS PHOSPHATÉS - ENGRAIS AZOTÉS - ENGRAIS
COMPLEXES - PRODUITS INSECTICIDES ET ANTICRYPTO-
GAMIQUES - PRODUITS POUR L'ALIMENTATION DU
BÉTAIL - AMENDEMENTS - HERBICIDES - DÉSINFECTANTS



PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES

RÉSINES SYNTHÉTIQUES - COLLES SYNTHÉTIQUES
MATIÈRES PLASTIQUES - TANINS SYNTHÉTIQUES
PRODUITS INTERMÉDIAIRES - PRODUITS AUXILIAIRES
INDUSTRIELS - PRODUITS R. A. L.



TEXTILES CHIMIQUES

RAYONNE VISCOSE - FIBRANNE VISCOSE - CRINODOZ

COMPAGNIE FRANÇAISE

THOMSON-HOUSTON

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 78.446.400 N.F.

SIÈGE SOCIAL : 173, BOULEVARD HAUSSMANN, PARIS VIII^E

TÉLEGR. ELJHU 42 PARIS



TÉLÉPHONE : ÉLYSÉES 83-70

ÉLECTRONIQUE Toutes applications professionnelles de *L'ÉLECTRONIQUE*
et de *LA NUCLEONIQUE* - Radiodiffusion - Télévision
Radiocommunications - Radars - Projets spéciaux - Tubes électroniques - Diodes
Redresseurs - Transistors - Cristaux pour hyperfréquences - Etc...

CABLES Cuivre, Aluminium, Almclec en fils, Câbles, Méplats - Fils et
Méplats émaillés - Fils guipés - Câbles incombustibles - Fils et
Câbles électriques isolés pour toutes applications.

RÉCEPTEURS DE RADIO ET DE TÉLÉVISION Électrophones et
Tourne-Disques
" DUCRETET-THOMSON "

APPAREILS MÉNAGERS Rasoirs électriques - Fers à repasser - Appareillage
Tubes isolateurs - Réfrigérateurs - Machines à laver - etc...

