

50376
1963
93



50376
1963
93

U N I V E R S I T E D E L I L L E

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE POUR L'OBTENTION

DU

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

DE

SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE DE LA REDUCTION PROGRESSIVE DES FERRITES

DE MAGNESIUM ET DE NICKEL

Par Mademoiselle Nicole WALLET

Jury : Président M. GLACET

Examineurs : MM. HEUBEL

MARION

Date de soutenance : 31 Mai 1963

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de M. le Professeur MARION . Nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour les précieux conseils et les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de nous prodiguer .

Nous sommes très reconnaissants à M. le Professeur GLACET d'avoir accepté la présidence de de diplôme et à M. le Professeur HEUBEL d'avoir bien voulu faire partie du Jury .

I . STRUCTURE DES FERRITES

A) GENERALITES

On appelle spinelle , un type de structure cubique possédant une distribution particulière des ions . Les ferrites des métaux bivalents du type spinelle admettent comme formule brute $Fe_2O_4 M$.

La cellule élémentaire , cubique , contient 8 molécules renfermant chacune trois cations et quatre atomes d'oxygène : soit 56 atomes .

On peut donc représenter la structure d'un spinelle par un empilement d'atomes d'oxygène entre lesquels viennent s'insérer les cations métalliques . Ceux-ci s'enchâssent dans les interstics laissés libres par les ions oxygène en dilatant le moins possible le réseau de ces ions .

La cellule élémentaire du réseau des ions oxygène est linéairement deux fois plus petite que celle du réseau du spinelle et contient 4 atomes d'oxygène . On peut donc diviser le cube élémentaire du réseau spinelle en 8 cubes ou octets égaux et identiques en ce qui concerne la répartition des atomes d'oxygène .

Les cavités entre les ions d'oxygène sont de deux espèces :

- les trous tétraédriques entourés par quatre ions d'oxygène
- les trous octaédriques entourés par six ions d'oxygène .

La cellule élémentaire renferme 96 cavités dont 64 tétraédriques et 32 octaédriques .

B) STRUCTURE DES FERRITES

La maille élémentaire d'un ferrite contient 8 molécules de Fe_2O_4M composées de 32 ions d'oxygène , 8 ions M et 16 ions de fer . Suivant la répartition des différents ions métalliques dans les cavités on a pu définir deux types de spinelles :

- spinelle normal : les huit cations M occupent les trous tétraédriques , tandis que les ions de fer se placent dans les trous octaédriques .

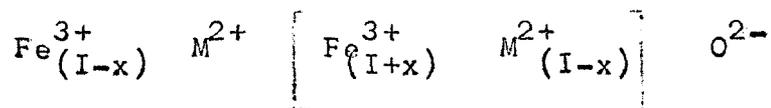
- spinelle inversé : la moitié des ions de fer occupent les sites tétraédriques , l'autre moitié partage avec les ions M les sites octaédriques .

VERWEY et HEILMAN (6) ont supposé que ces deux arrangements sont seulement les limites d'une série continue de distributions possibles de cations remplissant les conditions de symétrie des spinelles .

La distinction entre structure normale et structure inversée se fait à l'aide de mesures précises d'intensités de raies de diffraction de rayons X à condition que les ions M et de fer possèdent des facteurs de structure atomique suffisamment différents .

On convient d'écrire entre crochets , les cations en position octaédrique et avant le crochet , ceux en position tétraédrique .

Le ferrite admet comme formule développée :

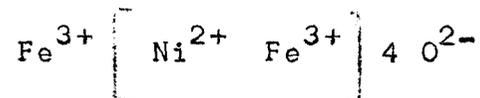


- x = 0 : structure inversée
- x = 1 : structure normale
- x compris entre 0 et 1 : structure mixte .

A haute température , les structures normales et inversées subissent des modifications . En particulier , si la différence d'énergie entre les deux structures est faible et si la vitesse de migration des ions est petite , la structure idéale ne se réalisera qu'après des recuits prolongés .

C) APPLICATIONS AUX FERRITES DE NICKEL ET DE MAGNESIUM

- $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Ni}$: les études des intensités relatives des raies des diagrammes de rayons X indiquent que le ferrite est inversé . On a donc comme formule développée :



- $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Mg}$: les mesures des moments tendent à prouver que le ferrite de magnésium a une structure approximativement inversée , variable avec la température (7) .

II . PREPARATIONS

A) GENERALITES

On prépare les ferrites par mélange dans les proportions stoechiométriques des deux oxydes composants et chauffage à haute température , souvent après compression , pour fritter le produit .

Pendant le chauffage , trois processus peuvent se produire simultanément :

- une diffusion des cations à travers les couches superficielles , à structure spinelle , fraîchement formées , sur les grains individuels .

- une adsorption ou une désorption d'oxygène dépendant de la pression partielle de l'atmosphère gazeuse dans laquelle se trouve la substance pendant le chauffage .

- une soudure des grains individuels conduisant ultérieurement à une structure imperméable à l'oxygène .

Il se produit une certaine dissociation des ferrites avec perte d'oxygène à haute température par chauffage , analogue à la dissociation de Fe_2O_3 . On évite cette perte d'oxygène en chauffant les ferrites dans l'air ou dans l'oxygène .

B) PREPARATIONS DES FERRITES DE MAGNESIUM ET DE NICKEL

Les ferrites de magnésium et de nickel ont été préparés par coprécipitation par une base forte, des sels de fer et de magnésium ou de nickel. Les deux chlorures en proportions stoechiométriques (1 molécule de $MgCl_2$ ou de $NiCl_2$ pour 2 molécules de $FeCl_3$) sont précipités par la soude (8). Le précipité suffisamment lavé, est ensuite fritté à 1000° ou $1100^\circ C$. Les deux oxydes sont alors intégralement combinés.

- Le ferrite de magnésium est ferromagnétique et de couleur brune. Il a été remarqué que la couleur du mélange : oxyde de fer, oxyde de magnésium, variait avec la teneur en oxygène de l'échantillon, du brun au jaune (9).

- Le ferrite de nickel est un composé noir, pulvérulent et fortement ferromagnétique.

La pureté de ces ferrites a été vérifiée par examen de diagrammes de Debye-Scherrer obtenus avec un montage de Seeman-Bohlin en rayonnement monochromatique $K\alpha_I$ Cu.

Les spinelles sont des corps cubiques à faces centrées, seules apparaîtront sur les diagrammes étudiés les raies correspondant à des réflexions sur des plans d'indices de même parité.

FERRITE DE NICKEL

Cubique à faces centrées $a = 8,34 \text{ \AA}$ (10)

$$N_{hkl} = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \theta_{hkl} = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

TABLEAU II

FERRITE DE NICKEL

N°	Intensité	h k l	N_{hkl} expérimental	N_{hkl} théorique
1	f	1 1 1	0,0435	0,0431
2	m	2 2 0	0,1155	0,1150
3	aF	3 1 1	0,1588	0,1582
4	tf	2 2 2	0,1741	0,1725
5	m	4 0 0	0,2314	0,2300
6	f	4 2 2	0,3474	0,3450
7	m	3 3 3	0,3899	0,3882
8	m	4 4 0	0,4634	0,4601
9	f	5 3 3	0,6210	0,6182

tf = très faible	m = moyenne
f = faible	aF = assez forte

III . APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

A) APPAREILLAGE

L'appareil que nous avons utilisé (II) comprend les parties suivantes : (Figure I)

- Un four à cuivre porté à 800° pour la purification de l'hydrogène
- Un présaturateur constitué par un ballon contenant de l'eau portée à une température de 3 à 4° supérieure à celle du saturateur .
- Un saturateur composé de 4 colonnes de pyrex ; les trois premières colonnes contiennent de l'eau et des débris de verre . La quatrième est laissée vide pour éviter un entraînement mécanique des particules d'eau . Le saturateur ainsi que le présaturateur sont plongés dans des bains d'huile dont la température est réglée au moyen de 2 thermostats .
- Un four Chévenard à régulation automatique dont la température est mesurée au moyen d'un couple étalonné chrome-alumel.
- Un système de trempe . La partie du tube laboratoire située à l'extérieur du four est maintenue au voisinage de 100° C par un manchon chauffant amovible afin d'éviter une condensation de la vapeur d'eau qui modifierait la composition de la phase gazeuse . Pour effectuer la trempe on enlève le manchon et on amène la nacelle dans la partie extérieure du tube que l'on refroidit par un courant d'eau froide .
- Un cordonnet chauffant maintient les raccords extérieurs des saturateurs et du four à la température de 100° C .

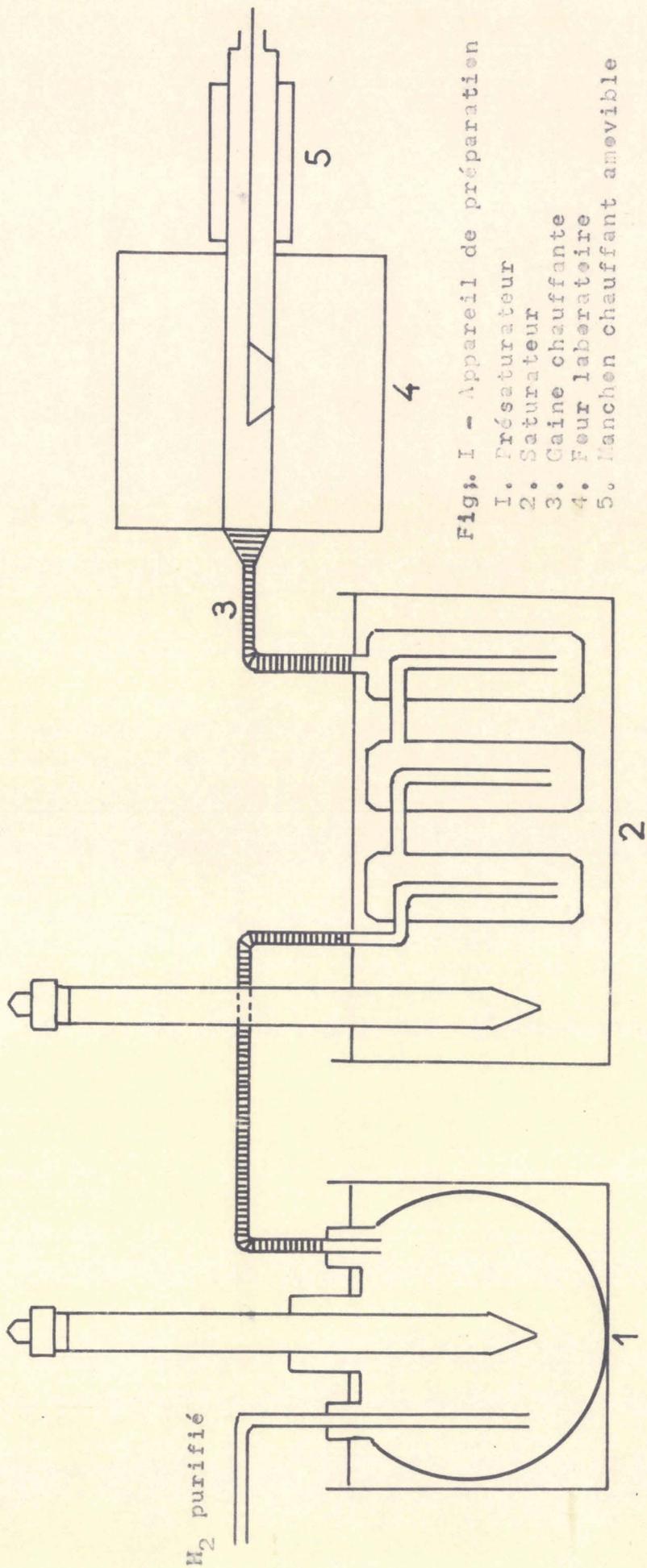


Fig. I - Appareil de préparation

- 1. Présaturateur
- 2. Saturateur
- 3. Gaine chauffante
- 4. Four labérateur
- 5. Manchon chauffant anévoile

B) MODE OPERATOIRE

On se propose de mesurer les variations de la conductivité électrique du ferrite en fonction de la pression d'oxygène .

Sur un support en oxyde de béryllium fritté on dépose une couche polycristalline de ferrite . L'oxyde de béryllium a été choisi car il n'est pas attaqué par les ferrites à haute température . La plaquette est fixée à ses extrémités par 2 fils de résistance négligeable à une longue tige de silice qui permet de la placer facilement dans l'enceinte du four . Les mesures étant effectuées par l'intermédiaire de ces deux fils .

Les pressions d'oxygène supérieures à 10^{-6} atmosphère sont réalisées en faisant passer à débit constant dans le four laboratoire :

- l'oxygène pur

- des mélanges azote-oxygène de composition connue . Le dosage de l'oxygène dans les mélanges a été effectué par la mesure de la conductivité électrique d'un fil de Cu_2O à 1050°C (

Les pressions d'oxygène de l'ordre de 10^{-2} atm. sont obtenues à partir d'azote ordinaire non désoxygéné . (12)

Les pressions d'oxygène de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} atm. sont obtenues à partir d'azote "R"

Les pressions d'oxygène inférieures à 10^{-6} atm. sont obtenues à l'aide de mélanges oxydoréducteurs H_2 - H_2O pauvres en hydrogène .

IV . RESULTATS

Les ferrites ont été étudiés de trois manières différentes :

- par conductivité électrique
- par analyse chimique
- par examen radiocristallographique

Etude par conductivité électrique

Le principe de la méthode est le suivant : on étudie les variations isothermes de résistance du ferrite en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre . La résistance mesurée ne représente pas la résistance réelle du produit mais une résistance relative qui est fonction de la dimension des grains et de l'état de frittage .

Nous supposons que dans un domaine monophasé , l'état de frittage demeure constant , ce qui a été vérifié . Les variations de résistance , mesurées en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre représentent donc exactement les variations de la résistance réelle.

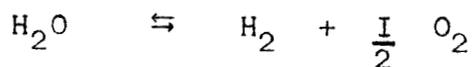
Les différents changements de phases se traduisent , dans la courbe $R = f(P_{O_2})$ par des discontinuités ou des changements de pente

La composition du mélange gazeux H_2-H_2O est calculée à partir de la température du saturateur et de la pression atmosphérique . Elle ne dépend pas du débit d'hydrogène , à condition que celui-ci soit de l'ordre de 1 à 3 bulles par seconde .

P_{H_2O} = pression partielle de la vapeur d'eau saturante à t °

P_{H_2} = pression atmosphérique - P_{H_2O}

La pression partielle de l'oxygène se calcule d'après l'équilibre :



avec comme constante :

$$K_p = (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{d'où} \quad P_{\text{O}_2} = K_p^2 \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2$$

Le tableau III donne les valeurs de K_p en fonction de la température d'après J.F. ELLIOTT et M. GLEISER (13)

TABLEAU III

Température(° C)	900	1000	1100
log K_p	-8,15	-7,3	-6,5

Etude par analyse chimique

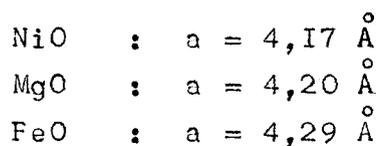
Le fer sous ses deux états Fe^{2+} et Fe^{3+} a été dosé par la méthode classique du bichromate de potassium en milieu acide .

Etude radiocristallographique

Les différentes phases qui apparaissent lors de la réduction sont :

- Les phases spinelles cubiques à faces centrées dont les paramètres ont été précédemment calculés .

- Les phases oxydes cubiques à faces centrées :

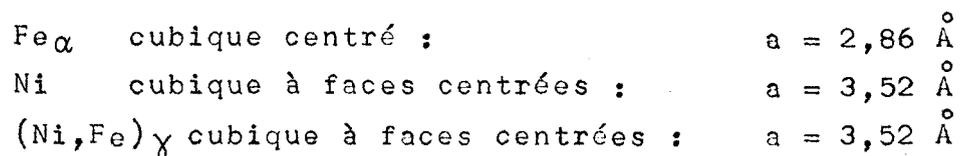


On néglige la non stoechiométrie du protoxyde de fer qui , en réalité, a une composition comprise entre $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ et $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ (



- Les différentes solutions solides: $(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}$, $(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}$

- Les phases métalliques :



A) REDUCTION DU FERRITE DE MAGNESIUM

Les courbes de variations isothermes de la résistance en fonction de P_{O_2} présentent trois changements de pente (Figures 2, 3 et 4). L'analyse radiocristallographique de produits trempés montre que la réduction du ferrite dans l'échelle décroissante des pressions d'oxygène s'effectue suivant quatre étapes :

- a) ferrite de Mg
- b) ferrite de Fe et de Mg + solution solide (Fe,Mg)O
- c) solution solide (Mg,Fe)O avec $Fe/Mg = 2$
- d) Fe + MgO

Les domaines de stabilité de ces différentes phases sont définis à chaque température par les pressions d'oxygène qui correspondent aux changements de pente de la courbe de variations isothermes de la conductivité électrique .

Le passage d'un domaine à un autre s'effectue suivant une série d'équilibres :

- (1) Ferrite de Mg \rightleftharpoons Ferrite de Fe et de Mg + (Fe,Mg)O
- (2) Ferrite de Fe et de Mg + (Fe,Mg)O \rightleftharpoons (Fe,Mg)O avec $Fe/Mg = 2$
- (3) (Fe,Mg)O \rightleftharpoons Fe + MgO

Chaque réaction d'équilibre est caractérisée par une relation entre la température et la pression d'oxygène . Les résultats rassemblés dans les tableaux suivants ont permis de tracer les courbes $\log P_{O_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour chaque équilibre

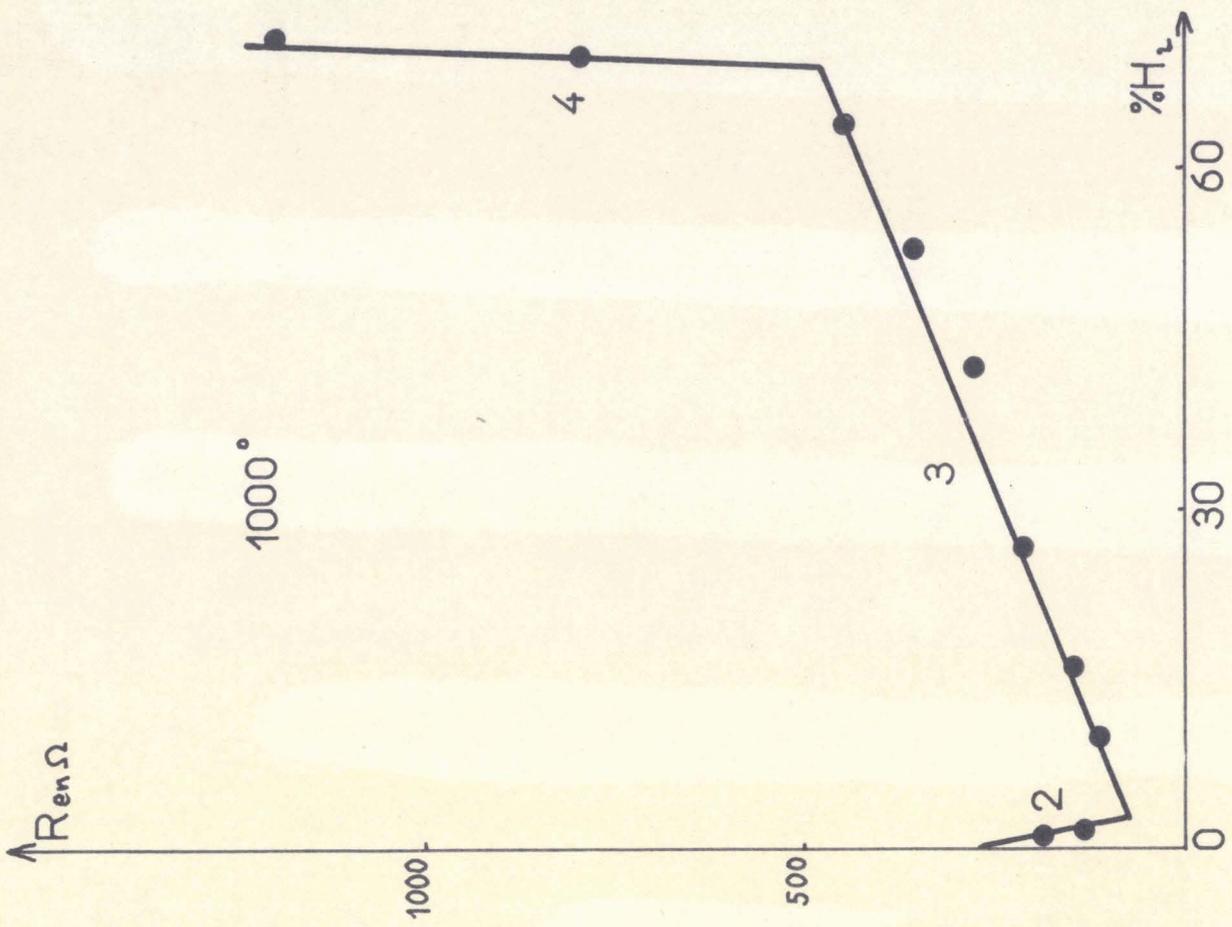


fig. 3

2: Ferrite de Fe et de Mg + (Fe,Mg)O
 4: Fe + MgO

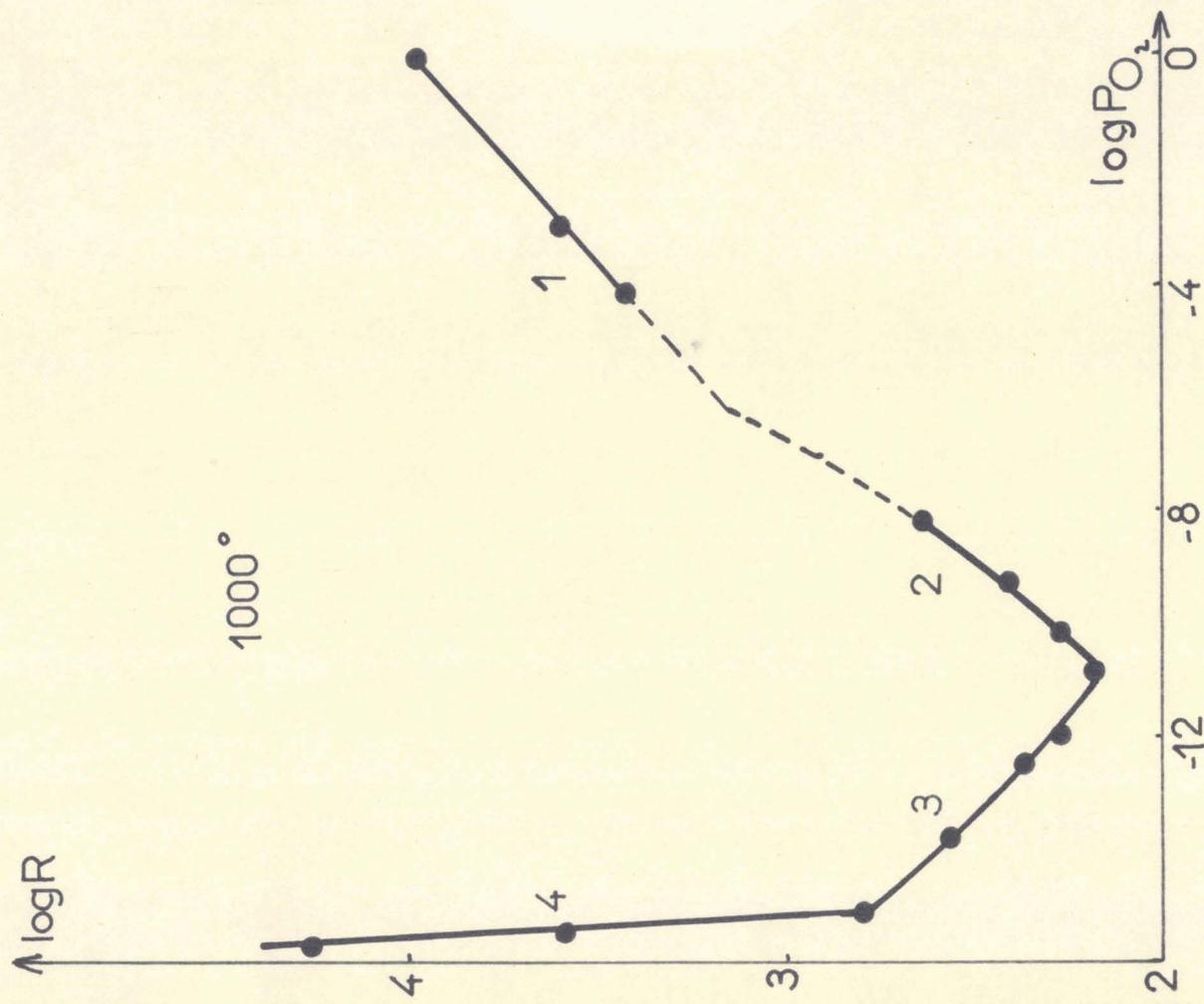


fig. 2

1: Ferrite de Mg
 3: (Fe,Mg)O

TABLEAU IV

Ferrite de Mg \rightleftharpoons ferrite de Fe et de Mg + (Fe,Mg)O

Température (° C)	log P _{O₂}
900°	- 6,6
1000°	- 6,0
1100°	- 5,5

La courbe représentant les variations de P_{O₂} en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite d'équation :

$$\log P_{O_2} = - 9 \cdot \frac{10^3}{T} + 1,06$$

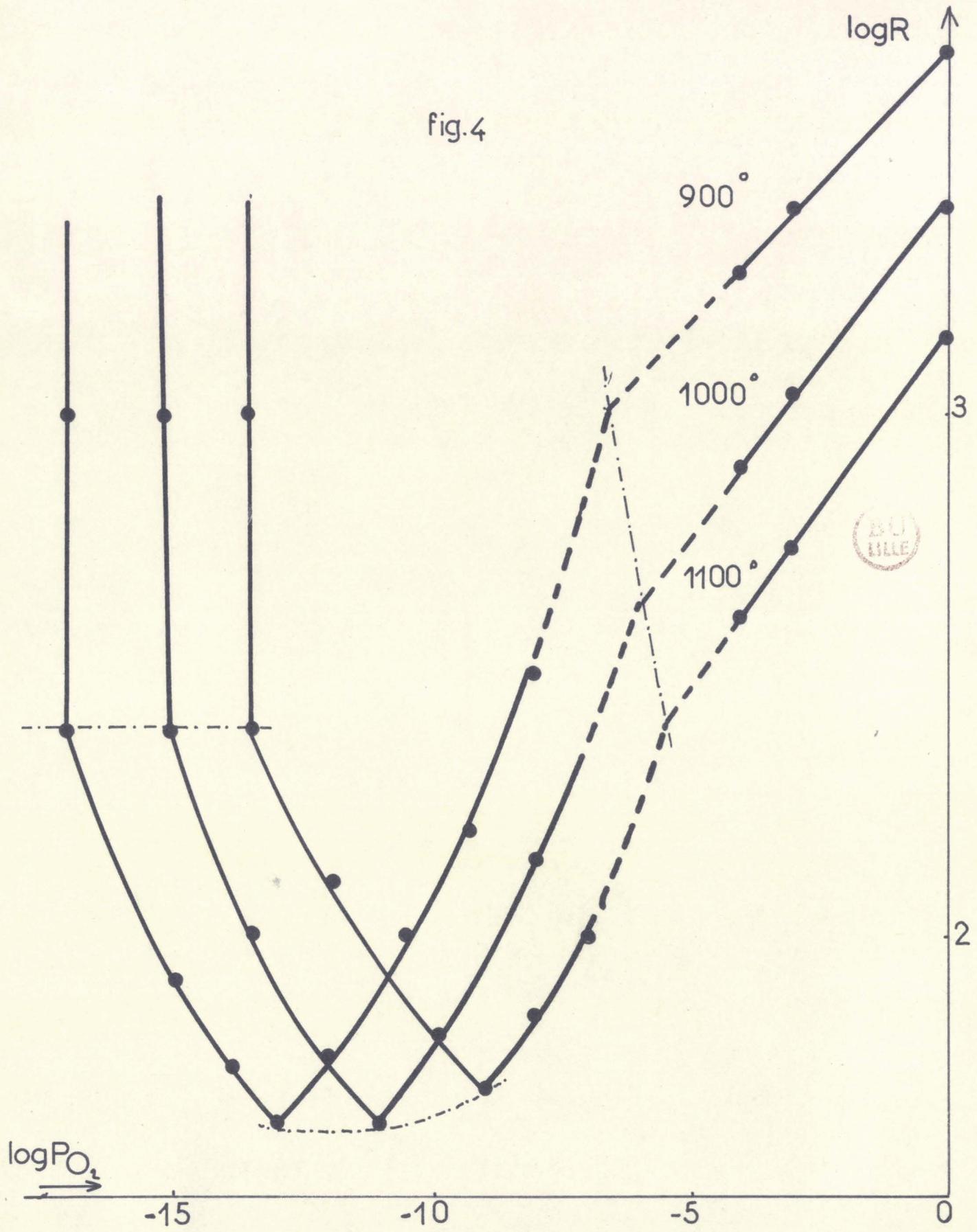
Le changement de phase qui se produit pour une pression d'oxygène de l'ordre de 10⁻⁶ atmosphère ne peut être déterminé expérimentalement . I₁ est obtenu par extrapolation (droites en pointillé)

TABLEAU V

Ferrite de Fe et de Mg + (Fe,Mg)O \rightleftharpoons (Fe,Mg)O

Température (° C)	log P _{O₂}	% H ₂
900°	- 13,3	3,5
1000°	- 11,2	2,7
1100°	- 9,6	1,8

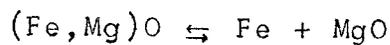
fig.4



La variation de $\log P_{O_2}$ en fonction de $\frac{I}{T}$ est linéaire . Elle est représentée par une droite d'équation :

$$\log P_{O_2} = - 28 \cdot \frac{10^3}{T} + 10,7$$

TABLEAU VI



Température (° C)	$\log P_{O_2}$	% H ₂
900°	-17,0	74
1000°	-15,1	69
1100°	-13,4	60

La courbe représentative de la fonction $\log P_{O_2} = f\left(\frac{I}{T}\right)$ est une droite d'équation :

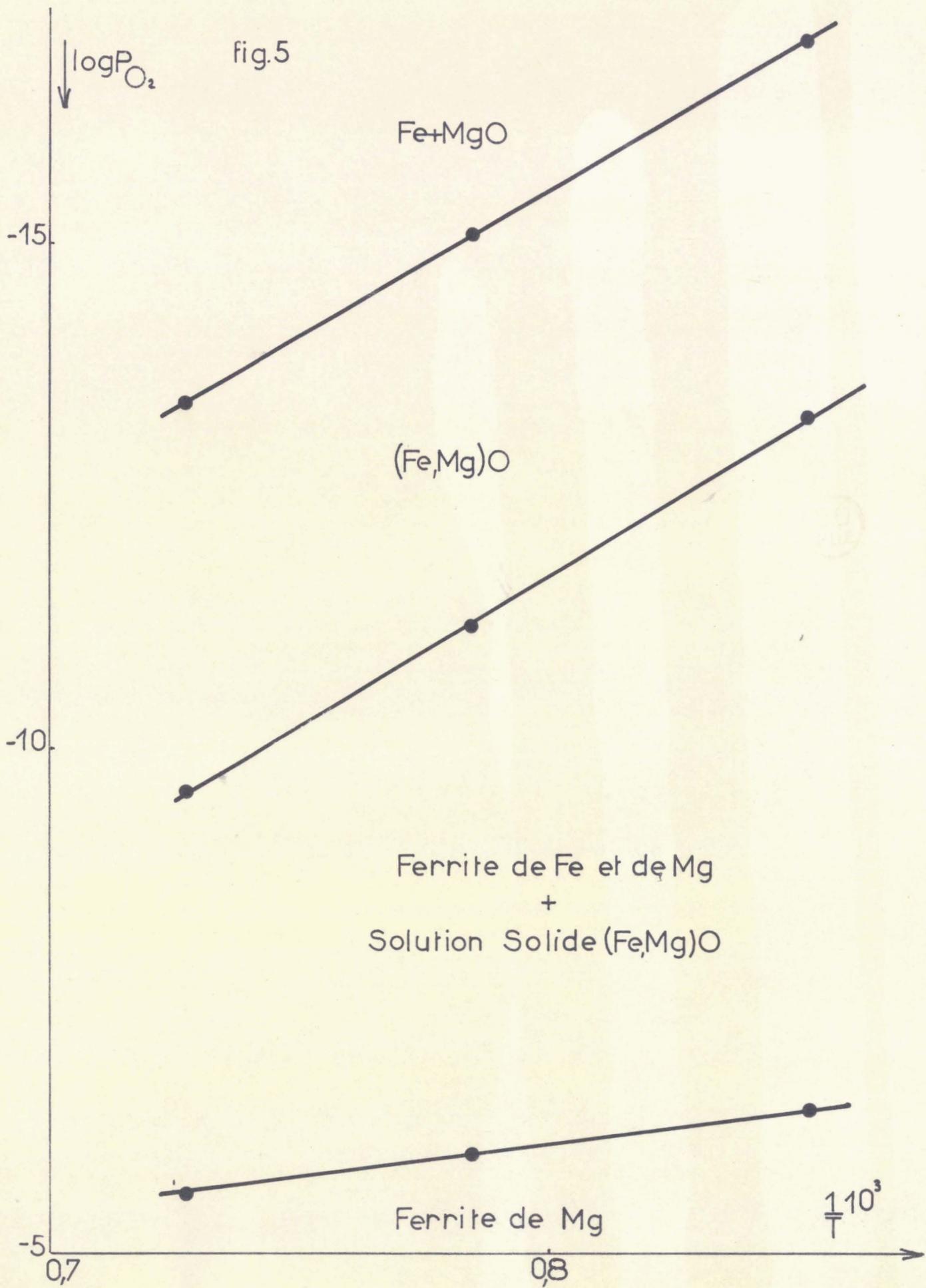
$$\log P_{O_2} = - 29 \cdot \frac{10^3}{T} + 7,7$$

On constate , après ce changement de phase , que la résistance croît alors très rapidement , ce qui peut paraître anormal vue la présence du fer métal . Mais celui-ci est dispersé dans MgO qui est très peu conducteur .

Les domaines des différentes phases sont représentés dans la figure 5 , dans l'espace $\frac{I}{T}$, $\log P_{O_2}$, et dans la figure 6 (diagramme de Chaudron : température , % H₂)⁺ .

+ Les courbes de Chaudron représentées en pointillé sont celles relatives à la réduction des oxydes de fer purs .

fig.5



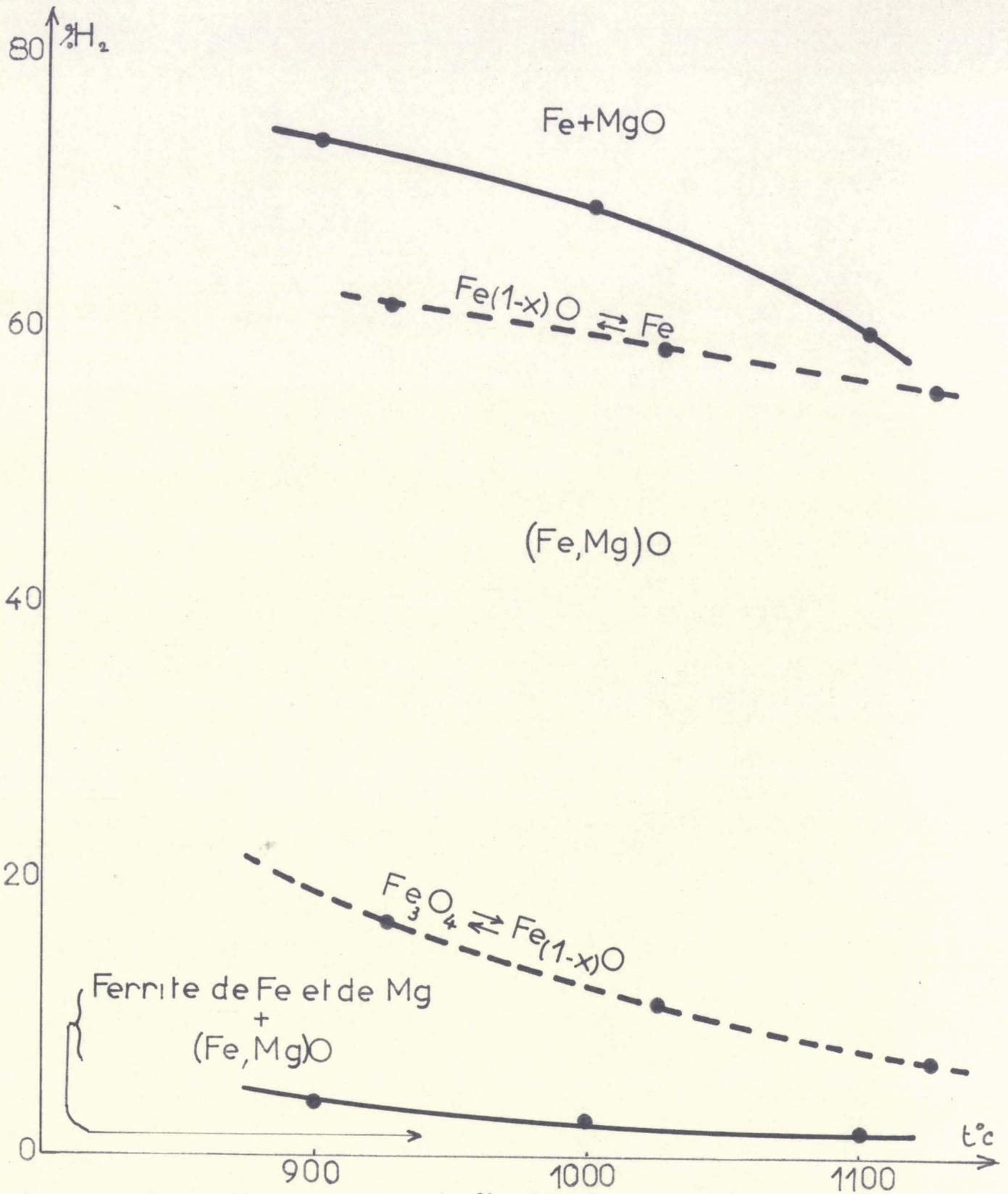


fig.6

Nous avons tracé la courbe (Figure 7) du rapport $\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe total}}$ obtenue par analyse chimique des produits trempés à 1000° en fonction de la pression d'oxygène (Tableau VII) .

TABLEAU VII

$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}$	Phases	Limites %Fe ³⁺	% H ₂	log P _{O₂}
0	Ferrite de Mg	100 %		- 3
0				- 4
0,1	Ferrite de Fe et de Mg	24 %		
0,27	+		0,4	- 9,6
0,43	Solution solide		0,8	- 10,3
0,66	(Fe,Mg)O		2,2	- 11,1
0,80	Solution solide	0 %	4,3	- 11,7
0,93	(Fe,Mg)O		43	- 14,1
I	Fe + MgO		69	- 15,1
I			73	- 15,5

Ces résultats indiquent que dans le domaine de stabilité du ferrite de magnésium et de fer + solution solide (Fe,Mg)O , un équilibre s'établit entre le ferrite substitué et le protoxyde de fer

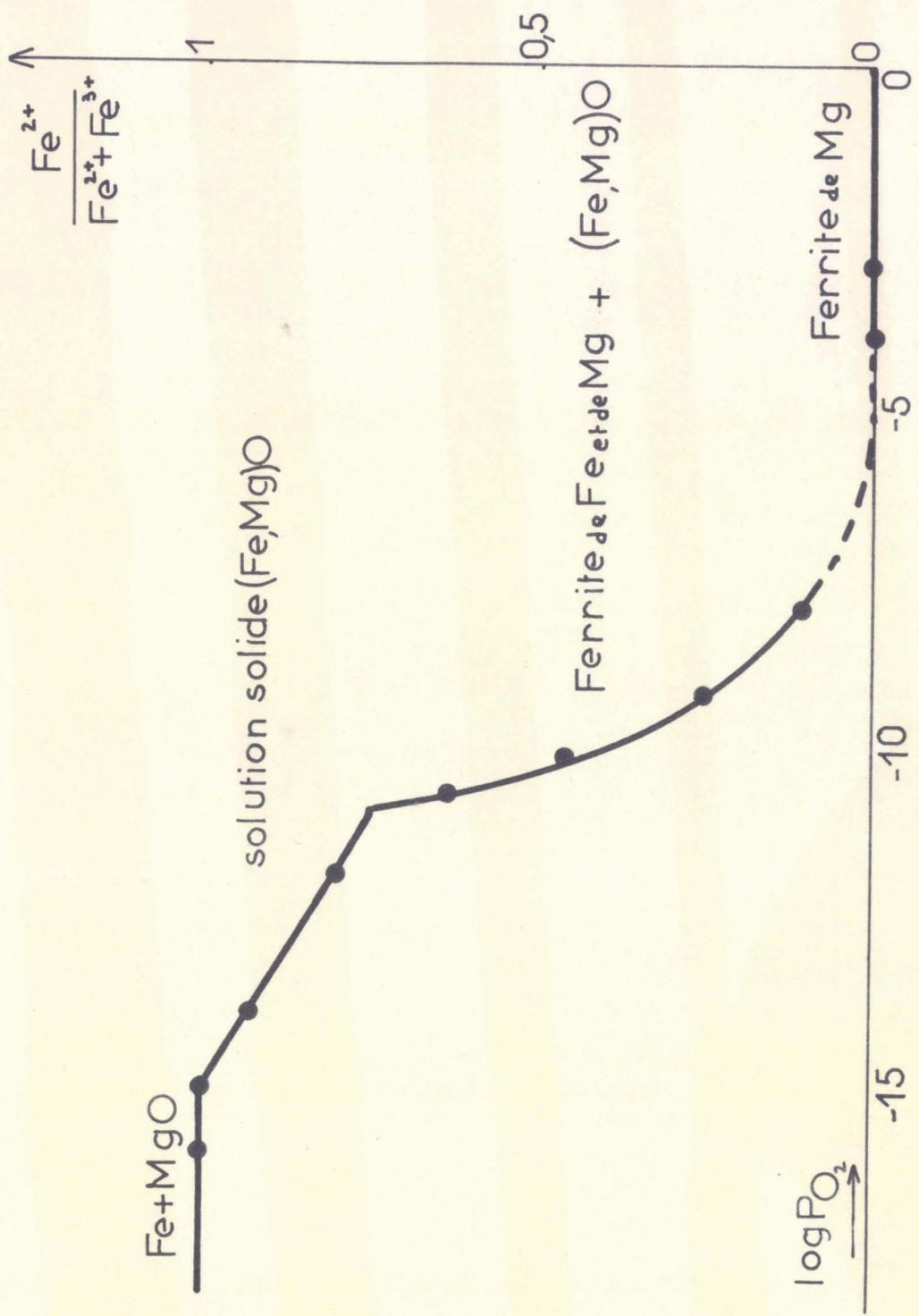


fig.7



substitué . Il existe donc pour chaque cation Fe^{2+} , Fe^{3+} et Mg^{2+} désigné schématiquement par M^+ , des coefficients de partage :

$$\frac{M^+ \text{ dans le ferrite}}{M^+ \text{ dans le protoxyde}}$$

fonctions de la température et de la pression d'oxygène . Ces coefficients de partage ne peuvent être déterminés par la seule analyse chimique , car la solution solide $(Fe,Mg)O$ contient du fer ferrique (ce fer ferrique est du au caractère lacunaire en métal de la solution solide non stoechiométrique $(Fe,Mg)O$). En effet , la teneur en Fe^{3+} dans $(Fe,Mg)O$ varie de 24 % , limite qui correspond à la solution solide en équilibre avec le ferrite , à 0 % , limite coté fer .

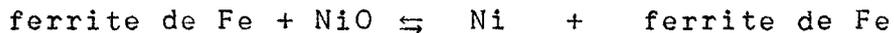
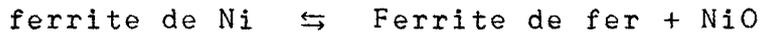
REMARQUE

Ces résultats sont confirmés par l'analyse ferromagnétique des produits trempés .

- domaine (1) : produits ferromagnétiques par suite de la présence du ferrite de magnésium
- domaine (2) : produits également ferromagnétiques . Ceci est du en particulier à la présence du ferrite de Fe et de Mg
- domaine (3) : produits non ferromagnétiques par suite de la présence de $(Mg,Fe)O$, composé antiferromagnétique .
- domaine (4) : produits ferromagnétiques (présence de Fe)

B) REDUCTION DU FERRITE DE NICKEL

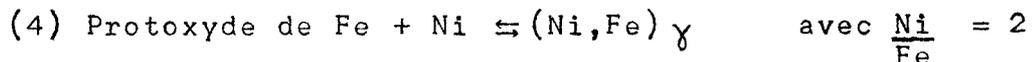
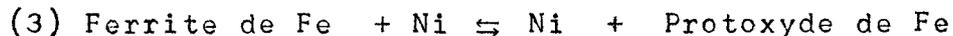
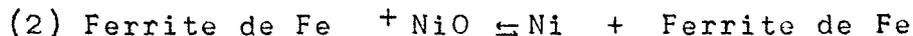
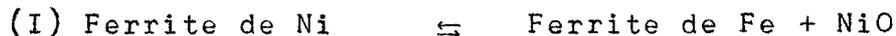
Les courbes représentant les variations de la résistance en fonction de la pression d'oxygène à différentes températures (figures 8 et 9) présentent chacune deux changements de pente qui correspondent aux équilibres :



Il n'est plus possible de suivre la réduction du mélange Ni + ferrite de fer par étude de la variation de la conductivité électrique . En effet , les changements de phase qui interviennent alors ne s'accompagnent pas d'une variation suffisante de la résistance électrique .

Cette réduction a été suivie par analyse radiocristallographique des produits trempés .

L'ensemble des résultats obtenus d'abord par conductivité électrique , puis par analyse des produits trempés s'interprète par la suite d'équilibres :



$(\text{Ni,Fe}) \gamma$ représente la solution solide cubique à faces centrées (Ni,Fe) .

Chaque équilibre est caractérisé par une relation entre P_{O_2} et t ° C . Nous avons rassemblé les résultats expérimentaux dans les deux tableaux suivants :

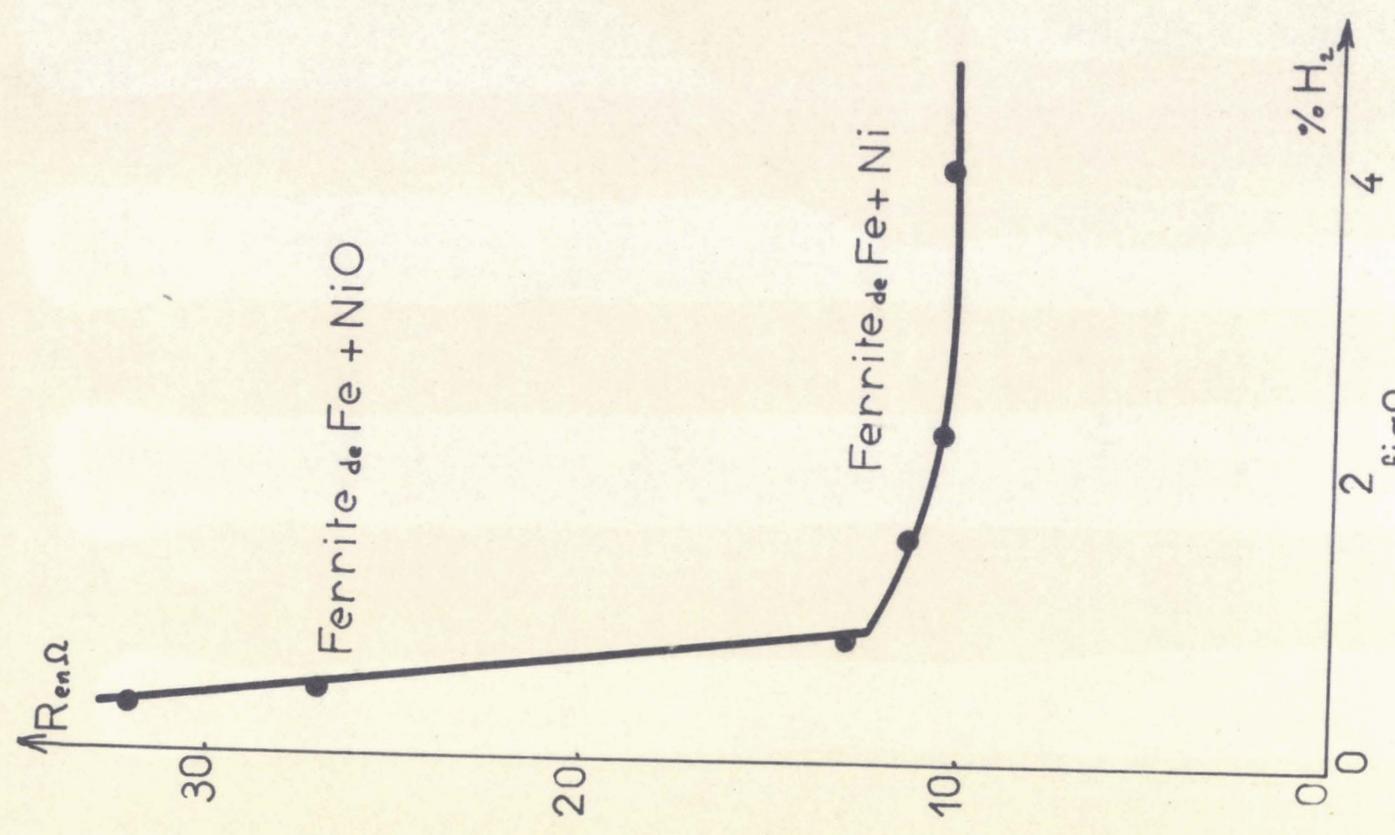
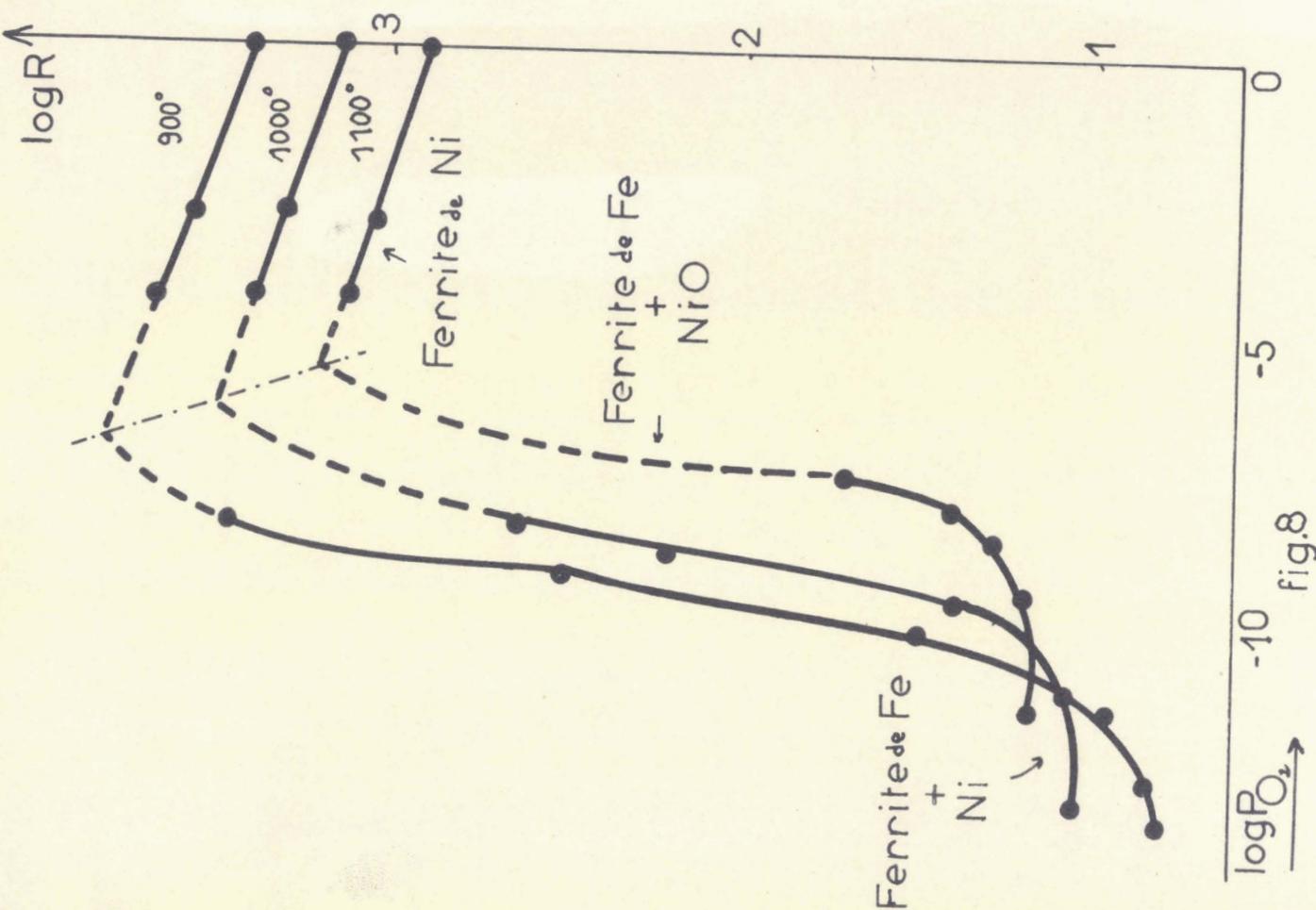


fig.9

fig.8

TABLEAU VIII

Equilibre (I) : Ferrite de Ni \rightleftharpoons Ferrite de Fe + NiO

Température (° C)	log P _{O₂}
900°	- 7,0
1000°	- 6,2
1100°	- 5,4

La courbe représentant les variations de log P_{O₂} en fonction de $\frac{I}{T}$ est une droite d'équation :

$$\log P_{O_2} = - 12,5 \cdot \frac{10^3}{T} + 3,6$$

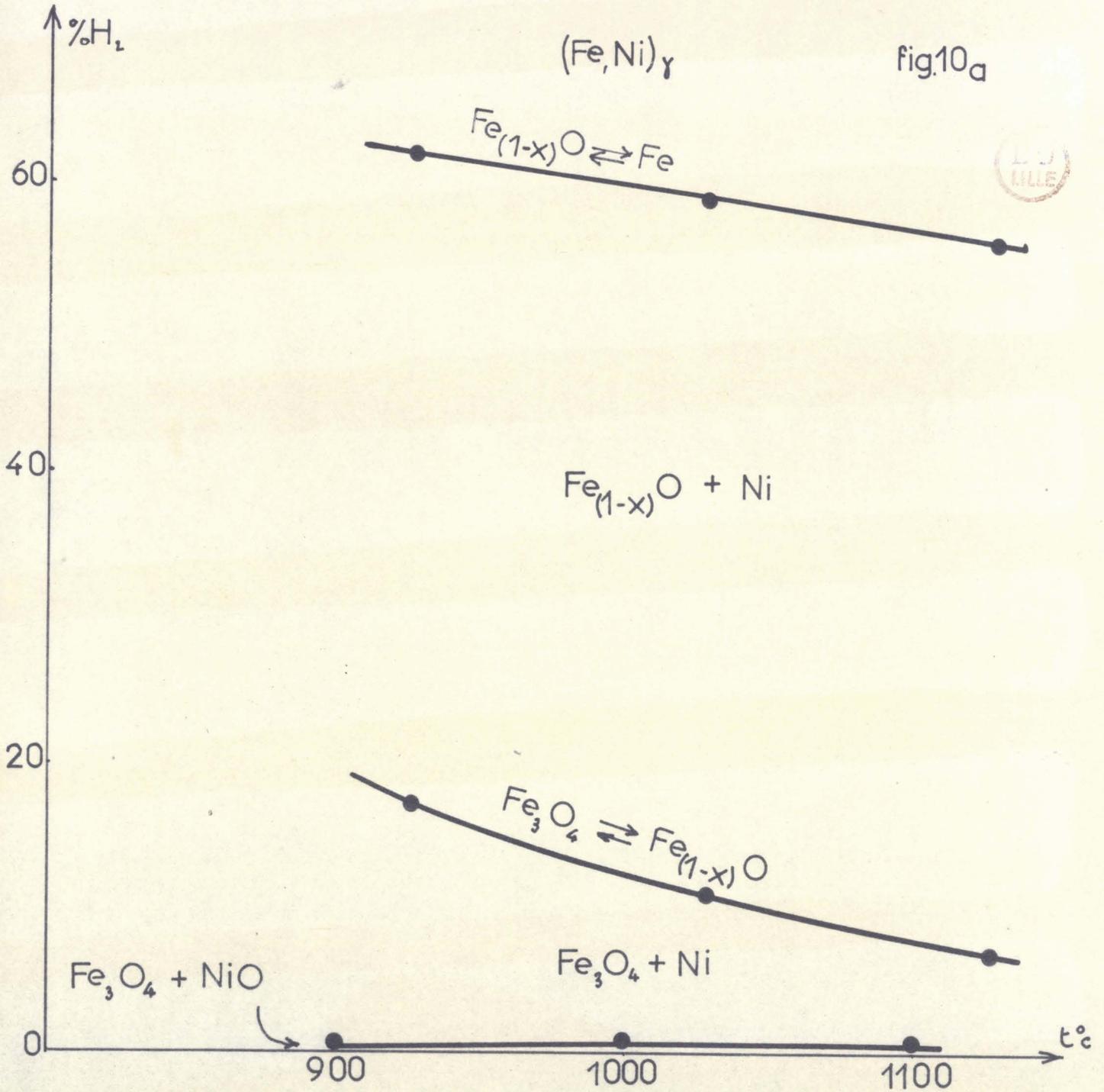
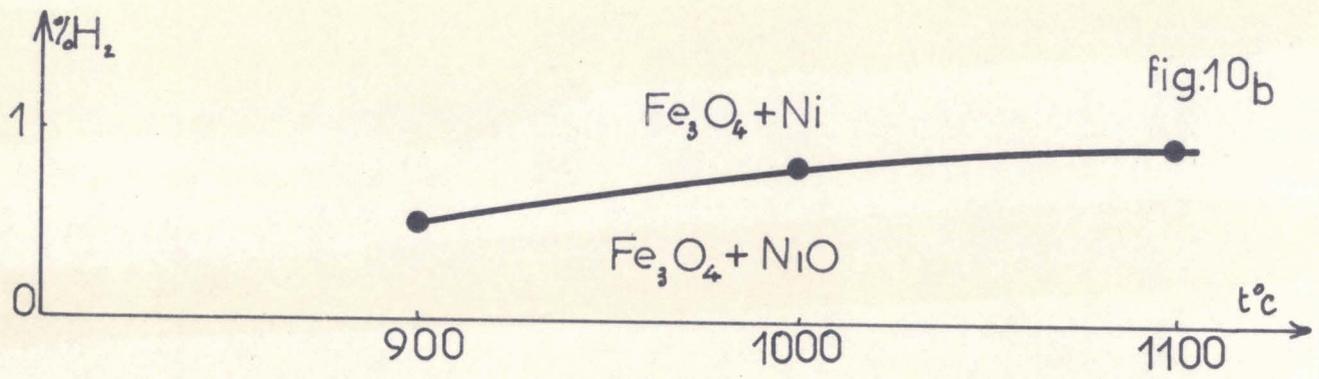
TABLEAU IX

Equilibre (2) : Ferrite de Fe + NiO \rightleftharpoons Ferrite de Fe + Ni

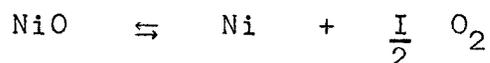
Température (° C)	log P _{O₂}	% H ₂
900°	- 11,6	0,5
1000°	- 10,5	0,8
1100°	- 9,0	0,9

La courbe représentative de la fonction $\log P_{O_2} = f\left(\frac{I}{T}\right)$ est une droite d'équation :

$$\log P_{O_2} = - 22,5 \cdot \frac{10^3}{T} + 7,25$$



La pression d'oxygène d'équilibre donnée par cette relation est celle qui correspond à la réaction :



En effet , en reprenant le calcul à partir des données thermodynamiques on a :

$$K = (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{a_{\text{Ni}}}{a_{\text{NiO}}}$$

Les activités des corps solides étant égales à l'unité nous avons :

$$\log K = \frac{1}{2} \log P_{\text{O}_2}$$

Connaissant les valeurs de l'énergie libre à une température donnée (I4) nous pouvons calculer K et en déduire la valeur correspondante de P_{O_2} .

TABLEAU X

t ° C	ΔF_0 en calories	log P_{O_2} théorique	log P_{O_2} expérimental
900°	32.480	- 12,11	- 11,6
1000°	30.400	- 10,45	- 10,5
1100°	28.400	- 9,05	- 9

Il existe un écart entre les deux valeurs de log P_{O_2} à 900° C. Nous avons cherché quel devrait être le pourcentage en hydrogène correspondant à la pression d'oxygène telle que $\log P_{\text{O}_2} = - 11,6$

La constante K_p de l'équilibre de dissociation de H_2O étant connue à une température déterminée (Tableau III) nous avons alors :

$$\log K_p = \frac{1}{2} \log P_{O_2} + \log \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

à 900° le rapport P_{H_2O} / P_{H_2} vaut 223,8 ce qui donne un pourcentage en hydrogène égal à 0,44% .

Expérimentalement nous avons trouvé 0,5 % ce qui est donc acceptable , compte tenu de la difficulté à mettre en évidence le second changement de phase à basse température .

On constate ensuite , par analyse aux rayons X des produits trempés , que les stades successifs de la réduction sont d'abord la réduction du ferrite de fer (magnétite) en protoxyde de fer puis la réduction du protoxyde de fer en fer . A haute température ce fer s'allie au nickel pour donner la solution solide $(Fe,Ni)\gamma$ avec le rapport $Fe / Ni = 2$. Ces résultats sont représentés dans le diagramme de Chaudron (Figures 10 a et 10 b) .

On voit donc qu'après la réduction du ferrite de nickel à l'état de ferrite et d'oxyde de nickel , les phénomènes observés sont ceux observés pour de la magnétite et de l'oxyde de nickel seuls .

C) VARIATIONS DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES FERRITES ET DE LA

SOLUTION SOLIDE (Fe,Mg)O

Il existe deux types de semi-conducteurs :

- Les semi-conducteurs par défaut de métal : réseau de type p
- Les semi-conducteurs par excès de métal : réseau de type n

Dans le premier cas on a un excès stoechiométrique en oxygène et en lacunes cationiques . Quand la pression d'oxygène augmente l'écart de stoechiométrie grandit et accroît la conductibilité cationique .

Au contraire s'il y a excès stoechiométrique en métal et en défauts interstitiels cationiques , à un accroissement de la pression d'oxygène correspond une diminution de la conductibilité cationique .

On peut donc remarquer que les ferrites de nickel et de magnésium sont deux semi-conducteurs de type différent :

- Le ferrite de magnésium est un semi-conducteur du type n :
à 1000° sa résistance varie comme $P_{O_2}^{0,13}$ (Figure 2)
- Le ferrite de nickel est un semi-conducteur du type p :
à 1000° sa résistance varie comme $P_{O_2}^{-0,06}$ (Figure 8)
- La solution solide (Fe,Mg)O est un semi-conducteur du type p

D) DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION DE CONDUCTION DES FERRITES

La variation de la résistance du ferrite est étudiée en fonction de la température . Comme une résistance isotherme est une fonction de la pression d'oxygène d'équilibre , les mesures sont effectuées à pression d'oxygène constante ($P_{O_2} = 1 \text{ Atm.}$
 $P_{O_2} = 10^{-4} \text{ Atm.}$)

Les courbes représentant les variations de la résistance en fonction de la température : $\log R = f(1/T)$ sont des droites (Figures II et I2) .

Les ferrites vérifient donc la loi des semi-conducteurs $R = e^{k/T}$, k varie avec l'atmosphère gazeuse et la nature du ferrite .

Si on tient compte de l'énergie d'activation de conduction on a :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/RT} \quad E \text{ étant l'énergie d'activation}$$

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - E/RT$$

$$\log R = a + E/RT \quad a = \text{constante}$$

$$\log R = b + \frac{E}{2,303 \cdot RT} \quad b = \text{constante}$$

$$\log R = \frac{E}{4,57} \cdot \frac{1}{T} + b$$

Connaissant les pentes des droites on peut déduire les différentes énergies d'activation .

TABLEAU XI

ENERGIES D'ACTIVATION EN CALORIES

	Dans l'oxygène	Dans l'Azote "R" $P_{O_2} = 10^{-4} \text{ Atm.}$
Ferrite de Mg	20.108	46.157
Ferrite de Ni	20.565	18.280

- CONCLUSION -

La méthode de la variation isotherme de la résistance d'une pellicule d'oxyde, déposée sur un support inerte, en fonction de la pression d'oxygène a donc permis :

- D'étudier de façon commode les phénomènes de la réduction progressive des ferrites de nickel et de magnésium .

La réduction du ferrite de magnésium est représentée par le schéma:
Ferrite de Mg \rightleftharpoons Ferrite de Mg et de Fe + (Fe,Mg)O \rightleftharpoons (Fe,Mg)O \rightleftharpoons Fe + MgO

La réduction du ferrite de nickel est représentée par le schéma:
Ferrite de Ni \rightleftharpoons Ferrite de Fe + NiO \rightleftharpoons Ferrite de Fe + Ni \rightleftharpoons Ni + Protoxyde de Fe \rightleftharpoons (Fe,Ni)

- De mettre en évidence les différents équilibres qui ont lieu aux changements de phase et qui montrent la différence entre la réduction du ferrite de magnésium et celle du ferrite de nickel

- De déterminer à haute température les types de semi-conducteurs auxquels ils appartiennent , ainsi que la solution solide (Fe,Mg)O

- Enfin de calculer les énergies d'activation de conduction des ferrites .

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-:-:-:-

- (1) H. VANDER POOREN A.T.B. Met. I N°6 , 177 81 (1959)
- (2) M.G. ZHURAVLEVA , V.N. BOGOSLOVSKII et G.I. CHUFAROV
Zhur Priklad Khim 32 , II59-6I (1959)
- (3) V.N. BOGOSLOVSKII ,Fiz. Metal i Metalloved ,Akad. Nauk. S.S.S.R.
8 857 60 (1959)
- (4) Mme CHOAIN-MAURIN Thèse Lille (1963)
- (5) A. DUQUESNOY et F. MARION C.R. Acad. Sc. 256 pp. 2862-2865 (1963)
- (6) J.W. VERWEY et H.L. HEILMAN J. Chem. Phys. 15 174 (1947)
- (7) T.F.W. BARTH et E. PONSJAK Z. Kristallog. 82 325 (1932)
- (8) G. CHAUDRON et H. FORESTIER C.R. Acad. Sc. 181 509 (1925)
- (9) A. BERTHET Thèse Nancy(1963)
- (10) A. SERRES et S. HOLGERSON Lunds Universitets Areskrift 23 9 (1927)
- (11) F. MARION Thèse Nancy (1955)
- (12) F. MARION et A. DUQUESNOY Chimie Analytique Vol 44 N°8 (1962)
- (13) J.F. ELLIOTT et M. GLEISER "Thermochemistry for Steelmaking "
Vol I p. 176
- (14) K. KIUKKOLA et C. WAGNER J. Electrochem. Soc. 104 379 (1957)