

50 376

1968

24

N° d'ordre : 117

50.376

1968

24

# THESE

PRÉSENTÉE

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE

Mention Chimie Structurale

par

Jean-Louis CARON

Licencié ès-Sciences

---

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DU SYSTEME Fe - Pb - O :

IDENTIFICATION, STABILITE ET REDUCTIBILITE DES DIFFERENTES PHASES

---

soutenu le 22 octobre 1968 devant la Commission d'Examen.

G. TRIDOT                      Président

J. M. LEROY

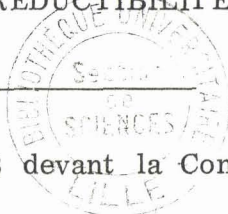
P. PERROT

D. THOMAS

Examineurs

J. L. ORSINI

Membre invité





UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES.

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES.

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS.

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS Jean-Pierre	Catalyse
BONNEMAN Pierre	Chimie Analytique Industrielle
BECART Maurice	Spectroscopie moléculaire.
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOUISSER Simon	Physiologie Générale
BOURIQUET Robert	Physiologie Végétale
CELET Paul	Géologie Dynamique
CONSTANT Eugène	Hyperfréquences et semi-conducteurs
CORSIN Pierre	Palynologie, Paléontologie Végétale
DECUYPER Marcel	Mathématiques
DEDECKER Paul	Mathématiques
DEFRETIN René	Biologie Maritime
DEHORS Roger	Automatique et Calcul Analogique
DELATTRE Charles	Géologie Régionale
DELEAU Paul	Sédimentologie
DELHAYE Charles	Spectroscopie Raman
DERCOURT J.M.	Sciences de la Terre
DESCOMBES Roger	Mathématiques
DURCHON Maurice	Endocrinologie des Invertébrés
FOURET René	Physique des Solides Rayons X.
GABILLARD Robert	Géopropagation et Résonances Magnétiques
GLACET Charles	Chimie Organique I
GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides

MM. HEIM DE BALSAC Henri	Ecologie des Vertébrés
HEUBEL Joseph	Chimie Minérale I
HOCQUETTE Maurice	Botanique
LEBRUN André	Spectrométrie des liquides et Mesures Automatiques
Mlle LENOBLE Jacqueline	Optique Atmosphérique
MM. LIEBAERT Robert	Spectrométrie des Solides et Mesures Automatiques
LINDER Robert	Cytogénétique
LUCQUIN Michel	Chimie de la Combustion
MARTINOT-LAGARDE André	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
MM. MONTARIOL Frédéric	Métallurgie
MONTREUIL Jean	Physico-Chimie Biologique
MORIAMEZ Michel	Physique des Ultra-Sons
MOUVIER Gérard	Mathématiques
PARREAU Michel	Mécanique des Cristaux
PEREZ Jean-Pierre	Mathématiques
PHAM MAU QUAN	Calcul Numérique
POUZET Pierre	Minéralogie
PROUVOST Jean	Catalyse
SAVARD Jean	Spectroscopie Générale
SCHILTZ René	Entomologie
SCHALLER François	Mathématiques
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Physique Théorique
MM. TILLIEU Jacques	Chimie Minérale Appliquée
TRIDOT Gabriel	Mathématiques Pures
VAILLANT J.	Prostitologie et Microscopie Electronique
VIVIER Emile	Géologie Stratigraphique
WATERLOT Gérard	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
WERTHEIMER Raymond	

MAITRES DE CONFERENCES.

MM. BELLET Jean	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
BENABOU Jean	Mathématiques
BILLART Jean	Stases Amisotropes
BOILLET Pierre	Spectroscopie Infra-Rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CHERRUAULT Yves	Mathématiques
DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale II
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND Pierre	Photochimie
GUILBAULT Pierre	Physiologie Comparée
GUILLAUME Jean	Microbiologie
HERZ Jean-Claude	Calcul Numérique

MM.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
	JOLY Robert	Endocrinologie des Arthropodes
	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique Physique
	LACOSTE Louis	Cryptogamie
	LAMBERT Gérard	
	LANDAIS Jean	Chimie Organique III
	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM.	LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
	MAES Serge	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
		Optique des Rayons X
	MONTEL Marc	
	NGUYEN PHONG CHAU	
	PANET Marius	Electrotechnique
	PARSY Fernand	Mathématiques
	RACZY Ladislas	Hyperfréquences et semi-conducteurs
	SAADA Georges	Défauts dans les cristaux
	SEGARD Emile	Biochimie cellulaire
	VIDAL Pierre	Automatique Théorique et Appliquée
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Mathématiques.



A M O N M A I T R E

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille  
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Témoignage de ma respectueuse gratitude.





A M E S P A R E N T S

Témoignage d'affection.



Ce présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'Ecole de Chimie de Lille.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans ses laboratoires et de nous avoir aidé par ses conseils et ses encouragements. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur LEROY, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L. nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre Jury. Nous lui exprimons nos profonds remerciements.

Que Monsieur PERROT, Chargé de Recherches au C.N.R.S. trouve ici le témoignage de notre sincère reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a manifestée et pour la constante attention avec laquelle il a suivi nos recherches.

Nous adressons à Monsieur THOMAS, Chargé de Recherches au C.N.R.S. nos profonds remerciements pour les conseils qu'il nous a prodigués tout au long de notre travail. L'intérêt constant qu'il nous a manifesté a grandement aidé à la réalisation de cette thèse.

Monsieur ORSINI, Ingénieur à la Société Minière et Métallurgique de Peñarroya nous a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Mademoiselle OLIVIER, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Qu'ils en soient remerciés.

Que tous nos camarades et le personnel du Laboratoire soient ici assurés du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.



Les oxydes de plomb se caractérisent par une très grande réductibilité ; de ce fait la métallurgie du plomb n'a jamais posé de grands problèmes, d'autant plus que la teneur relativement élevée des minerais permettait de tolérer une extraction incomplète du métal.

Ces méthodes empiriques ne sont plus concevables à l'heure actuelle et, depuis quelques années, les systèmes à base de plomb ont pris une importance croissante. Les oxydes qui accompagnent le plus souvent le plomb dans les minerais sont, mis à part la silice et l'alumine, les oxydes de fer. L'étude de leurs combinaisons avec l'oxyde de plomb est donc importante pour la compréhension des phénomènes qui se produisent lors de la réduction des minerais de plomb.

Le diagramme binaire  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  a fait l'objet de nombreuses études expérimentales, peu reproductibles et dont les résultats sont souvent contradictoires. C'est ainsi qu'il a été signalé onze oxydes mixtes différents. Ces divergences, que l'on peut expliquer par la volatilité de l'oxyde de plomb, nous ont conduits à reprendre l'étude de ce système.

Nous avons utilisé pour cela les moyens d'investigations classiques : thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, radiocristallographie. Les oxydes mixtes de plomb et de fer (II) sont préparés par chauffage, sous air ou en tubes scellés sous vide, à des températures allant jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ .

Dans cette étude, nous nous sommes heurtés au problème de la détermination de l'oxyde de plomb libre ou combiné sous forme de ferrite. Une méthode de dosage, basée sur la dissolution sélective de l'oxyde de plomb libre a été mise au point.

Après avoir déterminé les phases existant dans ce système, il a été possible, ensuite, d'explorer l'intérieur du diagramme ternaire  $\text{Fe} - \text{Pb} - \text{O}$  étude qui n'avait jamais été entreprise auparavant. Parmi les oxydes de plomb, nous n'avons pris en considération que le protoxyde  $\text{PbO}$  ; les oxydes supérieurs du

plomb ( $Pb_3O_4$ ,  $Pb_2O_3$  et  $PbO_2$ ) sont en effet instables aux températures, supérieures à  $500^\circ C$ , auxquelles nous travaillons, car leurs pressions d'oxygène à l'équilibre sont trop élevées. La présence d'oxyde de plomb très corrosif, dans les produits de la réaction, nous a amenés à envisager l'utilisation de matériaux spéciaux (argent, or, platine déshydrogéné, iridium).

Les études ont été effectuées en tubes scellés sous vide ainsi que sous pression d'oxygène contrôlée. L'utilisation des tubes scellés permet de déterminer l'équilibre des phases en un point du diagramme ternaire ainsi que d'examiner les réactions éventuelles de dismutation entre deux oxydes. Les pressions d'oxygène contrôlées ont été obtenues à l'aide d'atmosphère  $H_2/H_2O$ . En soumettant un mélange d'oxyde à une atmosphère d'oxygène fixée, on aboutit à un équilibre, à condition que la cinétique de la réaction le permette. D'après la règle des phases, les produits solides finals sont constitués de deux phases ou d'une solution solide.

Les résultats obtenus nous ont conduits à proposer une représentation schématique de l'équilibre des phases à l'intérieur du diagramme Fe - Pb - O en fonction de la température.

Le plan suivant a été adopté pour notre étude :

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

METHODES ANALYTIQUES

CHAPITRE II : LE SYSTEME  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Données bibliographiques

Préparation des produits de départ

Etude de la volatilisation de  $\text{PbO}$

Réactions  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

CHAPITRE III : SYSTEMES :  $\text{PbO} - \text{Fe}$  ;  $\text{PbO} - \text{FeO}$  ;  $\text{PbO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Réduction sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$

Réactions entre oxydes

Equilibres d'oxydo-réduction

CHAPITRE IV : REDUCTION DES FERRITES DE PLOMB

Réduction par l'hydrogène pur

Réduction sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$

RESUME ET CONCLUSION.





C H A P I T R E    I

T E C H N I Q U E S    E X P E R I M E N T A L E S

E T

M E T H O D E S    A N A L Y T I Q U E S



## T E C H N I Q U E S      E X P E R I M E N T A L E S

Les réactions sont du type solide - solide ou solide - gaz ; les techniques générales employées sont la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle. L'analyse chimique permet de déterminer la composition des phases dont la nature est identifiée par diffraction X.

### I - LA THERMOGRAVIMETRIE.

Technique bien connue, les variations de poids de la substance à étudier sont enregistrées en fonction du temps ou de la température.

L'emploi de creusets larges limite l'épaisseur de la substance, évite les gradients de température et permet un contact direct entre le composé et l'atmosphère régnant dans l'enceinte de thermopésée.

L'allure du chauffage et la vitesse de renouvellement de l'atmosphère gazeuse au contact de l'échantillon doivent être soigneusement contrôlées.

Le type d'appareil utilisé est une thermobalance A.D.A.M.E.L. dont le maximum de sensibilité obtenue est de 2 mg par cm. La température de l'échantillon est repérée par un couple A.T.E. - B.T.E. au contact du creuset contenant la substance.

### II - L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Les propriétés thermiques de la substance à analyser sont comparées à celles du composé inerte (alumine calcinée à 1300°C).

Pour atténuer la dérive de la ligne de base, il est nécessaire de prendre les masses de substances dans le rapport inverse des chaleurs spécifiques.

L'appareil utilisé a été entièrement réalisé au Laboratoire. Il comprend :

- un four A.D.A.M.E.L.
- une cellule de mesure constituée en fils A.T.E.-B.T.E. (5/10 mm) des Aciéries d'Imphy.
- un enregistreur asservi S.E.F.R.A.M. qui trace la courbe  $\Delta T$  entre le corps de référence et l'échantillon en fonction du temps.
- un galvanomètre A.O.I.P. permet de repérer la température à laquelle est porté l'échantillon.

### III - ETUDE AUX RAYONS X.

Le générateur de rayons X est un Kristalloflex 4 SIEMENS avec anticathode de cuivre. Les diagrammes de produits, finement broyés au mortier d'agate, sont obtenus à l'aide d'une chambre NONIUS, le monochromateur isolant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). L'échantillon est placé sur une plaquette entre deux bandes de ruban adhésif.

## M E T H O D E S     A N A L Y T I Q U E S

L'analyse chimique porte

- sur le fer sous ses trois formes ( $\text{Fe}^0$  -  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Fe}^{3+}$ )
- sur le plomb sous forme de  $\text{PbO}$  libre ou combiné.

### I - DOSAGE DU PLOMB.

La méthode classique du dosage du plomb sous forme de  $\text{PbSO}_4$  ne peut ici convenir. En effet, l'échantillon du ferrite de plomb est difficilement attaquant par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'attaque chlorhydrique le fait passer en solution, mais lors de l'addition d'acide sulfurique il y a coprécipitation de  $\text{PbCl}_2$  et de  $\text{PbSO}_4$ . Il s'est donc avéré nécessaire d'effectuer un dosage polarographique : l'échantillon est attaqué à l'ébullition par  $\text{HCl}$  5 N. La solution est ensuite diluée ( $\text{HCl} = \text{N}$ ) de façon que  $\text{PbCl}_2$  ne précipite plus, après addition de quelques gouttes de gélatine elle est polarographiée.

L'appareil utilisé est soit un polarographe A.O.I.P. à système Du Bella soit un polarographe TACUSSEL à enregistrement automatique. Dans ce milieu ( $\text{HCl}$  N) le potentiel de demi vague de réduction du plomb est de - 0,55 volts. En comparant les intensités des paliers de diffusion d'une solution de concentration en plomb connue (contenant également  $\text{FeCl}_3$ ) et la solution à doser, on en déduit la concentration de cette dernière.

La précision de ce dosage est de 2 %.

### II - DOSAGE DU FER.

#### 1°) Fer métallique.

L'échantillon est attaqué par le brome en milieu méthanol (1). Cette attaque laisse intact les oxydes contenus dans la prise d'essai. Après avoir

chassé l'excès de brome la solution filtrée est réduite par le zinc en milieu sulfurique, puis les ions ferreux titrés par les sels cériques. Le dosage est suivi par potentiométrie.

2°) Oxydes de fer.

Les oxydes de fer sont dissous dans l'acide chlorhydrique au 1/2, à chaud sous atmosphère d'azote.

Sur une première prise d'essai le fer (II) est titré directement par  $\text{Ce}^{4+}$  ; la réaction est suivie par potentiométrie.

Sur une seconde prise, les ions Fe(III) sont réduits par le zinc. Tout le fer se trouvant alors totalement réduit, la solution est titrée comme précédemment.

L'oxydation du fer (II) est aussi effectuée par  $\text{MnO}_4\text{K}$ . L'addition de sulfate de manganèse évite l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$  qui est induite par Fe (II). L'acide phosphorique rend le virage net. Ce dosage est précis à 1 %.

C H A P I T R E      I   I

L E    S Y S T E M E    P b O   -   F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>.





## L E S Y S T E M E PbO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dès le début de l'étude de ce système, sont apparues deux difficultés :

La première est la volatilisation de PbO ; dès 720°C la tension de sublimation de l'oxyde de plomb n'est pas négligeable. Elle atteint 1 mm de mercure à 900°C (2). Il importait donc de savoir dans quelle mesure cette volatilisation devait être prise en considération.

La deuxième difficulté vient de la très grande réactivité de PbO vis-à-vis des matériaux couramment utilisés (silice-alumine-porcelaine...) L'attaque est particulièrement rapide dès que les produits sont fondus. Les matériaux réfractaires classiques ont donc été utilisés pour l'étude des composés solides. Dans certains cas particuliers, il a été nécessaire d'employer des métaux (or, argent, platine déshydrogéné) pour éviter la formation de silicates.

### DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.

Les travaux effectués sur le système PbO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont nombreux, et les résultats souvent contradictoires comme le montrent les données ci-dessous :

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| 8 PbO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | : J. CASSEDANNE (1964) (11)                              |
| 3 PbO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | : J. CASSEDANNE (1964) (11)<br>E.J. KOHLMAYER (1913) (3) |
| 2 PbO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | : COCCO (1955) (6)<br>W. BERGER et F. PAWLEK (1957) (7). |

- PbO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : E.J. KOHLMAYER (1913) (3)  
HILPERT et LINDER (1933) (4)  
D.H. CHIZHIKOV et T.E. RONSSALA (1963) (10)
- 2 PbO, 3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : E.J. KOHLMAYER (1913) (3)
- PbO, 2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : HILPERT et LINDER (1933) (4)  
W. BERGER et F. PAWLEK (1957) (7)
- 2 PbO, 5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : COCCO (1955) (6)  
D.H. CHIZHIKOV et T.E. RONSSALA (1963) (10)
- PbO, 3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : J. CASSEDANNE (1964) (11)
- PbO, 4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : E.V. MARGULIS et N.I. KOPYLOV (1960) (8)
- 3 PbO, 16  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : LARGERQUIST (1937) (5).
- PbO, 6  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : W. BERGER et F. PAWLEK (1957) (7)  
A. MOUNTVALA et S.F. RAVITZ (1962) (9)

De plus il existerait :

- un eutectique à 730°C pour 90,4 % en mole de PbO : COCCO (1955) (6)  
à 720°C pour 83 % en mole de PbO : N.I. KOPYLOV (1960) (8)
- deux phases qui seraient des solutions solides lacunaires.

phase  $\beta$  de PbO, 5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à PbO, 6  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

phase  $\alpha$  de PbO, 2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à 2 PbO, 5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

A. MOUNTVALA et S.F. RAVITZ (1962) (9)

De l'ensemble de ces travaux il ressort trois faits essentiels :

- l'existence du composé PbO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est très controversée
- le composé PbO, 6  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est suffisamment détaillé pour qu'il ne subsiste plus aucun doute à son sujet.
- il faut signaler enfin qu'aucun dosage ne confirme les formules proposées.

## PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART.

### 1°) Préparation de PbO $\alpha$

Elle se fait essentiellement par voie humide de deux façons :

- PbO est précipité par addition d'acétate de plomb à une solution bouillante de soude concentrée. L'oxyde lavé est ensuite séché au four à 200°C.
- par préparation préliminaire de céruse (PbCO<sub>3</sub>) qui est ensuite décomposée à 430°C sous azote. Le carbonate est obtenu par addition d'une solution à 15 % en acétate de plomb à une solution à 5 % en carbonate d'ammonium saturée en gaz carbonique.

### 2°) Préparation de PbO $\beta$

La méthode la plus simple et la plus rapide consiste à chauffer PbO  $\alpha$  pur, préparé comme précédemment, vers 600°C, sous azote durant quelques heures. La pureté de PbO  $\beta$  obtenu dépend uniquement de celle de PbO  $\alpha$ . Il faut également citer la méthode mise au point par KWESTROO et HUIZING (12) qui ajoutent à une solution d'acétate de plomb préalablement purifiée, une solution très concentrée (15 N) d'ammoniaque. Le précipité blanc gélatineux de 2 Pb(OH)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> se transforme lentement en une masse jaune vert de PbO orthorhombique qui est ensuite lavé et séché au four.

### 3°) Sesquioxyde de fer.

Le sesquioxyde de fer utilisé est un produit MERCK à 99 % de pureté.

## ETUDE DE LA VOLATILISATION DE PbO.

La volatilisation de l'oxyde de plomb, importante à haute température d'après les références bibliographiques, a été étudiée sur des pastilles de PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> portées de 600 à 1000°C pendant des temps variant de 1 à 50 heures. Les mélanges sont pastillés sous une pression de 260 kg/cm<sup>2</sup>. Une pression plus élevée

clive la pastille, une pression plus faible ne la rend pas compacte. Les pastilles sont mises au four 6 heures à 400°C, pesées puis portées à une température supérieure à 600°C. Des essais préliminaires montrent que la perte de poids est due uniquement au départ de PbO.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de différents facteurs :

- pression de frittage (influence assez faible)
- composition initiale du mélange
- température du four
- temps de mise au four

La figure n° 1 montre que la perte de PbO est plus importante durant les premières heures. L'oxyde de plomb combiné dans un ferrite se volatilise donc moins facilement que l'oxyde de plomb libre. La perte de PbO diminue rapidement lorsque le pourcentage de  $Fe_2O_3$  croît dans le mélange.

Le pourcentage initial de PbO dans le mélange ne permet donc pas de déduire la composition d'un ferrite. Un dosage de plomb est donc nécessaire pour préciser la formule.

Cette étude permet enfin de connaître le pourcentage minimal de PbO qu'un mélange initial doit contenir pour obtenir un échantillon de composition finale connue.

#### REACTIONS PbO - $Fe_2O_3$ .

##### 1) Etude aux basses températures.

Les courbes d'A.T.D. montrent qu'au cours du chauffage d'un mélange PbO -  $Fe_2O_3$  (% en mole compris entre 10 et 90) il apparaît un pic endothermique, irréversible ) 600°C. L'analyse radiocristallographique de ces mélanges trempés révèle la présence d'un nouveau composé A. L'aspect des diagrammes est identique si ces mélanges sont portés 24 heures à 600°C. Le spectre X de ce composé (tableau I) est à peu près semblable à celui donné par HILPERT (4) pour  $PbFe_2O_4$  et par BERGER pour  $Pb_2Fe_2O_5$  (7). L'examen des clichés permet de situer la composition de ce ferrite vers 60 %. L'erreur possible est de l'ordre de 10 % dans

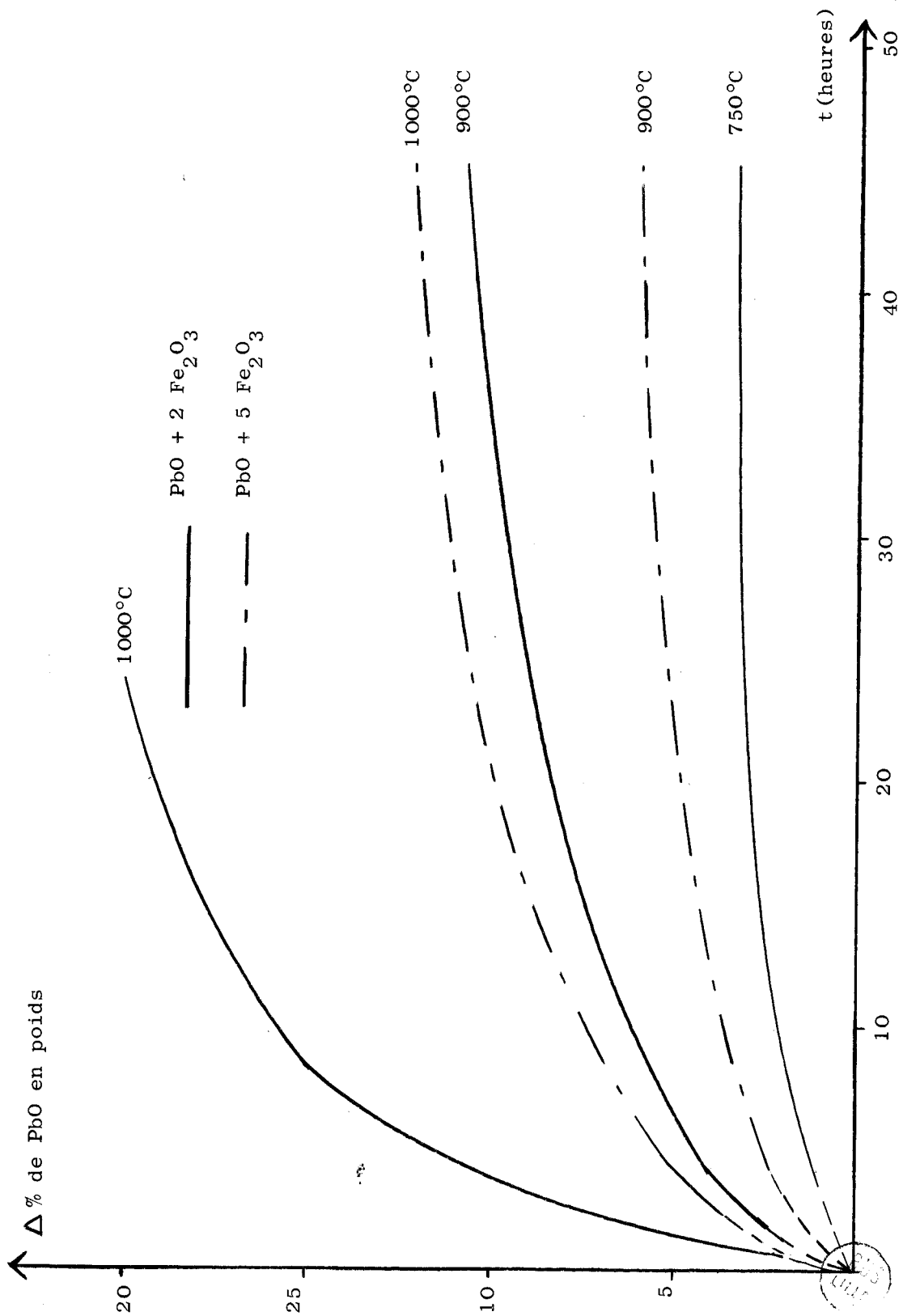


Figure 1 - Etude de la volatilisation.

cette zone se situent les deux ferrites :  $\text{PbFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Aucun dosage n'étant donné à l'appui de la formule proposée, il est donc nécessaire de préciser la formule de A.

- composition du ferrite de basse température.

Le dosage est effectué sur le mélange (A + PbO) l'excès de PbO pouvant être éliminé lors d'une attaque limitée par l'acétate d'ammonium (5 M) ou par la soude. Dans le cas d'un mélange (A +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) il n'a pas été possible d'éliminer l'excès de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : tout réactif de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est un réactif du ferrite.

Nous avons précisé les conditions de l'attaque par NaOH qui doit laisser intact l'oxyde de plomb contenu dans le ferrite.

Le mélange est attaqué par une solution de soude M. L'analyse radiocristallographique montre que, au bout de 12 heures, l'échantillon contient toujours PbO en excès mais, après 24 heures apparaissent les raies de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cette analyse n'étant toutefois pas assez précise il a fallu suivre la réaction par une autre méthode. Cinq échantillons de même poids sont attaqués par une solution NaOH M ; toutes les deux heures une prise d'essai est polarographiée. La courbe (figure n° 2) représentant la concentration du plomb en fonction du temps d'attaque, présente un point singulier vers 18 heures. Le cliché R.X. indique que nous sommes toujours en présence de A. Après filtration et lavage le ferrite A est dissous et dosé.

Les résultats expérimentaux indiquent que le ferrite A a la composition  $2 \text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\theta$	d	d Berger	$1/d^2$ mesuré	$1/d^2$ calculé	h k l	I/I <sub>0</sub>
9,80	4,254	4,54	0,0488	0,0488	1 1 2	10
11,20	3,963	3,98	0,0635	0,0636	0 0 4	26
11,39	3,900	3,91	0,0660	0,0658	2 0 0	43
12,59	3,532	3,54	0,0801	0,0801	1 0 4	24
12,73	3,495	3,50	0,0818	0,0818	2 0 2	24
16,10	2,777	2,78	0,1297	0,1295	2 0 4	100
16,32	2,755	2,76	0,1323	0,1317	2 2 0	100
19,10	2,353	2,36	0,1815	0,1806	3 1 2	20
20,17	2,933	2,24	0,2010	0,2005	3 1 3	10
20,62	2,187	2,19	0,2101	0,2091	2 0 6	10
22,87	1,981	1,99	0,2549	0,2547	0 0 8	25
23,29	1,947	1,95	0,2635	0,2635	4 0 0	42
26,14	1,742	1,74	0,3287	0,3294	4 0 4	20
26,22	1,748	1,73	0,3292	0,3272	4 2 0	20
28,87	1,595	1,61	0,3837	0,3830	4 2 4	75
29,02	1,587	1,60	0,3864	0,3864	2 2 8	75
33,67	1,390	1,39	0,5185	0,5182	4 0 8	16
34,00	1,377	1,38	0,5290	0,5270	4 4 0	16

Tableau N° 1.

Diagramme de diffraction X de  $Pb_2Fe_2O_5$ .

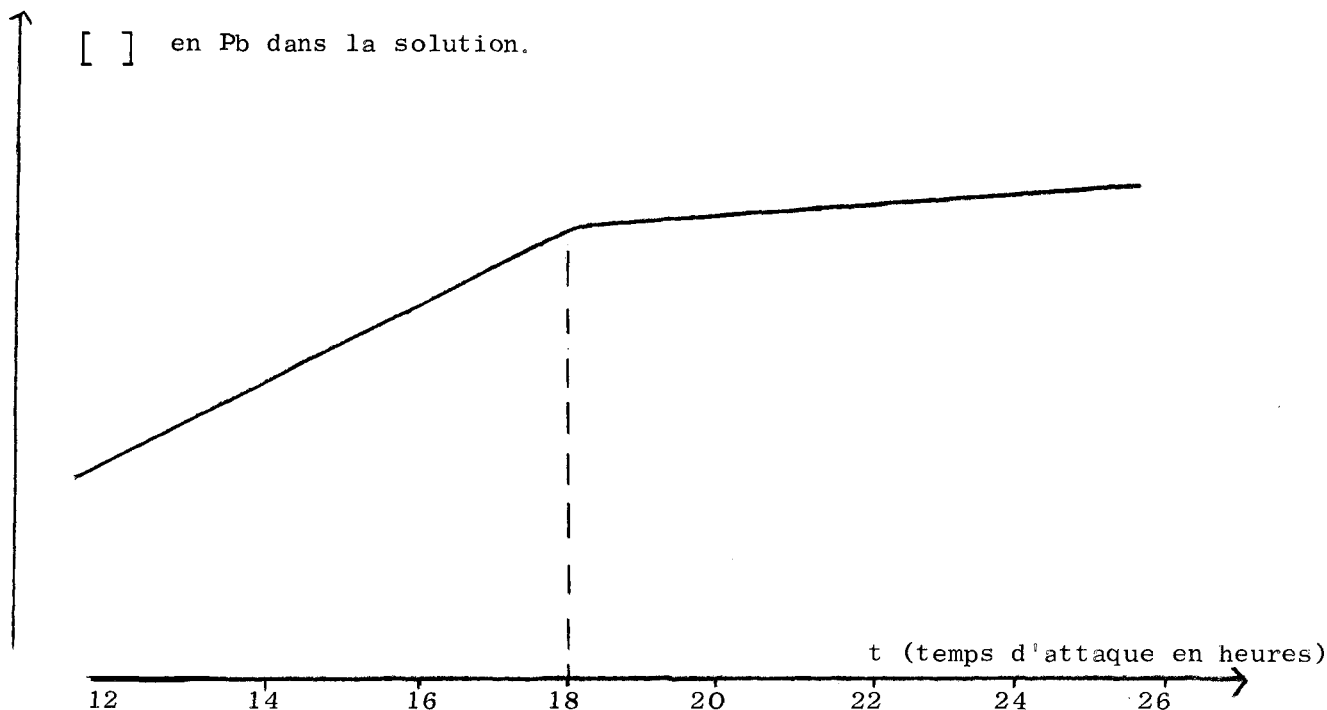


Figure N° 2. Attaque du mélange  $Pb_2Fe_2O_5 + PbO$ .

- étude cristallographique de  $Pb_2Fe_2O_5$ .

Il n'a pas été possible, malgré de nombreuses tentatives, d'isoler de monocristaux de ce ferrite ; il se décompose avant la fusion. Des essais de recristallisation dans la zone de stabilité n'ont pas abouti à cause de la volatilisation de  $PbO$ . Néanmoins, à l'aide des données proposées par BERGER (maille quadratique :  $a = 7,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,92 \text{ \AA}$ ) il a été possible d'indexer le diagramme de poudre avec des paramètres  $a = 7,792 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,854 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,034$ . Il convient de remarquer que certaines raies intenses du diagramme sont floues. BERGER interprète ce phénomène par l'existence d'une maille pseudo-cubique ( $c \approx 2 a$ ). Il est également possible que ceci soit dû à un désordre affectant les atomes métalliques dans certains plans privilégiés.



- étude de la région de l'eutectique.

Les mélanges  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  à haut pourcentage de  $\text{PbO}$  attaquent généralement, dès la fusion, le creuset en silice. La température de l'eutectique étant basse ( $740^\circ\text{C}$ ) la réactivité de  $\text{PbO}$  est suffisamment faible pour que cette région, riche en  $\text{PbO}$ , soit étudiée par A.T.D.

Pour les compositions inférieures à 90 % en moles de  $\text{PbO}$ , les courbes A.T.D. présentent deux pics endothermiques (figure n° 3). Si le mélange contient 87,5 % de  $\text{PbO}$ , le premier pic se situe à  $740^\circ\text{C}$ , le suivant à  $770^\circ\text{C}$  ; ce dernier se déplace vers les températures inférieures avec l'augmentation du pourcentage de  $\text{PbO}$ , tandis que le premier se situe toujours à  $740^\circ\text{C}$ .

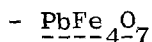
Pour un mélange de 90,4 % de  $\text{PbO}$  il n'apparaît plus qu'un pic à  $740^\circ\text{C}$ .

Les courbes A.T.D. des mélanges à pourcentage de  $\text{PbO}$  supérieur à 90,4 % présentent les mêmes pics endothermiques. Pour une composition initiale de 91,5 % de  $\text{PbO}$ , le premier se situe à  $740^\circ\text{C}$ , le second à  $750^\circ\text{C}$ . Ce pic se déplace vers les températures supérieures au fur et à mesure que le pourcentage en  $\text{PbO}$  croît.

Ces expériences permettent de conclure à l'existence d'un eutectique à 90,4 % en moles de  $\text{PbO}$  à  $740^\circ\text{C}$ . Ceci est en accord avec les résultats obtenus par COCCO.

2) Etude aux hautes températures.

Elle s'est heurtée aux deux difficultés que nous avons déjà évoquées. La volatilisation de  $\text{PbO}$ , importante à ces températures, nécessite un dosage chimique. Or ces dosages n'ont de sens que si l'on dispose d'un mélange ferrite -  $\text{PbO}$  ou ferrite -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et que s'il est possible d'éliminer l'excès d'un de ces constituants ; c'est ce qui a été fait dans le cas du ferrite  $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .



Entre  $740$  et  $880^\circ\text{C}$ , l'A.T.D. et l'analyse radiocristallographique indiquent la présence d'un ferrite de composition probable  $\text{PbO}, 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce ferrite est accompagné soit de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soit de  $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ; or ces deux composés sont détruits

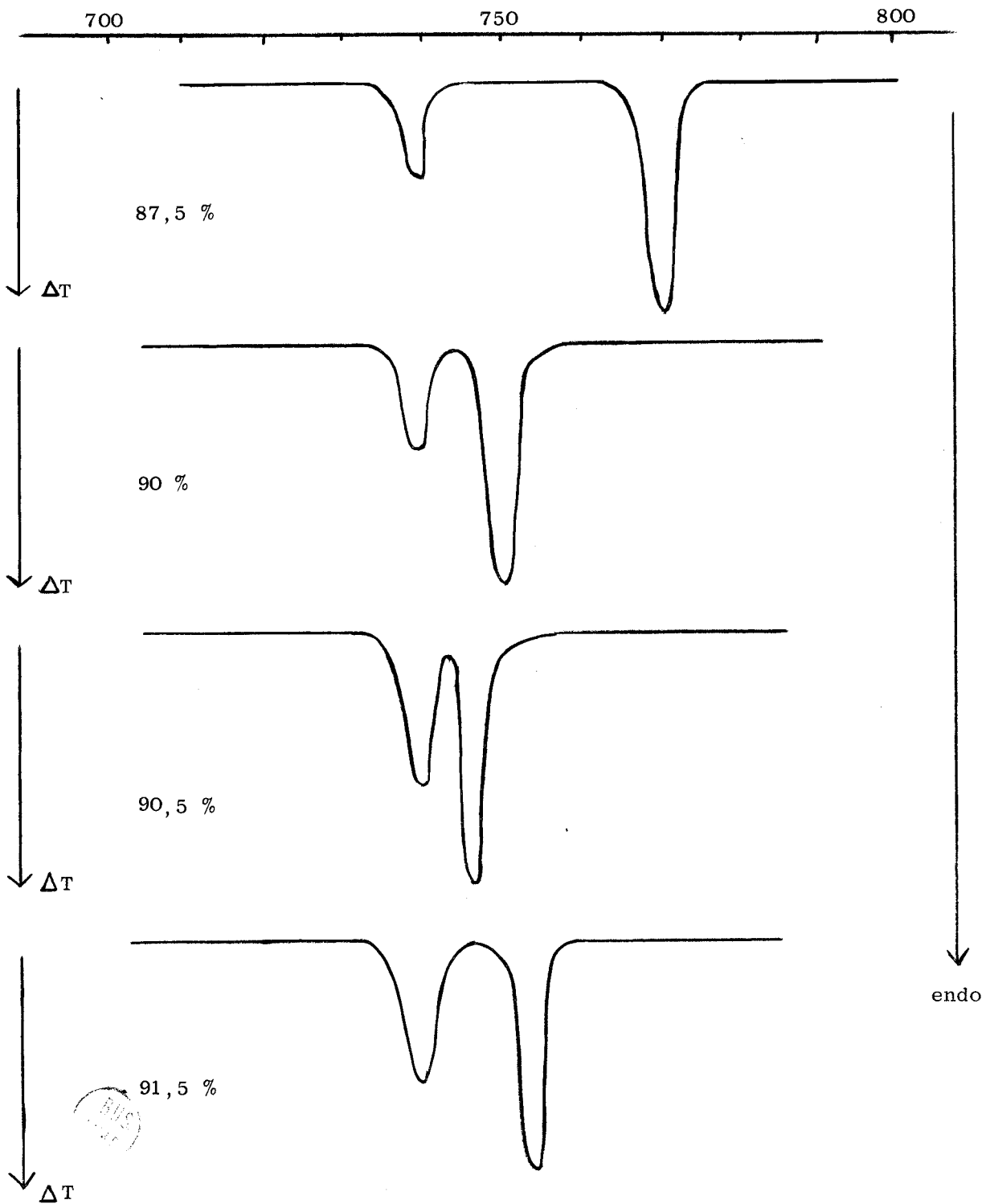
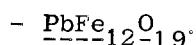


Figure 3. A.T.D. de la région eutectique.

par les mêmes réactifs que le ferrite lui-même. Aussi dans la mesure où aucun réactif sélectif de  $Fe_2O_3$  n'a été trouvé, le composé  $PbFe_4O_7$  a été identifié uniquement par analyse radiocristallographique.

Le cliché de diffraction X obtenu (Tableau N° 2) est identique à celui donné par JOHANSSON (13) et par MOUNTVALA (9). D'après ces auteurs  $PbFe_4O_7$  cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres  $a = 5,93 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,57 \text{ \AA}$ .



Au-delà de  $880^\circ C$ , à cause de l'action de l'oxyde de plomb sur les récipients utilisés (porcelaine, silice, alumine frittée) notre étude s'est limitée aux parties riches en  $Fe_2O_3$  (pourcentage de  $Fe_2O_3$  supérieur à 50 %). Dès  $880^\circ C$  apparaît le ferrite  $PbO, 6 Fe_2O_3$  isomorphe de la magnétoplombite naturelle  $[Pb(FeMn)_{12}O_{19}]$  (14). Ce ferrite est suffisamment connu (15)(16)(17) pour qu'aucun doute ne subsiste à son sujet.  $PbFe_{12}O_{19}$  cristallise dans le système hexagonal et a pour paramètres  $a = 5,88 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,02 \text{ \AA}$ .

Son cliché de diffraction X est donné par le tableau N° 3.

$\theta$	d	$1/d^2$ mesuré	$1/d^2$ calculé	h k l	$I/I_0$
8,89	4,983	0,0403	0,0402	1 0 1	21
11,83	3,901	0,0671	0,0671	0 0 6	44
15,14	2,950	0,1149	0,1148	1 1 0	66
15,23	2,932	0,1160	0,1163	0 0 8	45
15,61	2,861	0,1222	0,1221	1 1 2	32
15,95	2,803	0,1275	0,1272	1 0 7	100
16,97	2,638	0,1436	0,1436	1 1 4	90
17,59	2,549	0,1543	0,1539	2 0 0	24
17,96	2,497	0,1610	0,1602	1 0 8	14
18,47	2,431	0,1694	0,1692	2 0 3	30
19,21	2,340	0,1830	0,1826	2 0 4	14
20,20	2,241	0,2000	0,1991	2 0 5	17
23,29	1,947	0,2634	0,2635	1 0 11	14
27,59	1,677	0,3552	0,3555	1 0 14	32

Tableau N° 2 - Diagramme de diffraction X de  $PbFe_4O_7$ .

$\theta$	d	$1/d^2$ mesuré	$1/d^2$ calculé	h k l	I/I <sub>0</sub>
8,92	4,965	0,0407	0,0405	1 0 1	29
9,54	4,651	0,0470	0,0462	1 0 2	20
10,91	4,239	0,0556	0,0556	1 0 3	10
11,60	3,830	0,0680	0,0681	0 0 6	20
15,22	2,933	0,1165	0,1161	1 1 0	35
15,52	2,878	0,1201	0,1206	0 0 8	25
15,71	2,843	0,1240	0,1236	1 1 2	15
16,18	2,764	0,1299	0,1308	1 0 7	100
17,11	2,618	0,1459	0,1459	1 1 4	85
17,61	2,545	0,1545	0,1543	2 0 0	10
17,90	2,505	0,1600	0,1593	1 0 8	10
18,63	2,410	0,1725	0,1721	2 0 3	37
20,23	2,226	0,2010	0,2016	2 0 5	27
21,33	2,117	0,2230	0,2229	2 0 6	10
23,40	1,938	0,2660	0,2660	1 0 11	9
25,23	1,806	0,3065	0,3063	1 1 10	10
27,59	1,662	0,3612	0,3616	2 1 7	20
27,85	1,648	0,3704	0,3700	0 0 14	9
28,20	1,630	0,3765	0,3762	3 0 4	15
28,39	1,619	0,3812	0,3811	2 0 11	33

Tableau N° 3. Diagramme de diffraction X de  $PbFe_{12}O_{19}$ .

Entre 880 et 930°C nous nous trouvons en présence soit d'un mélange  $PbFe_{12}O_{19} + Fe_2O_3$ , soit d'un mélange  $PbFe_{12}O_{19} + PbFe_4O_7$ . Aux températures supérieures à 930°C seul  $PbFe_{12}O_{19}$  subsiste.

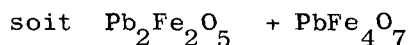
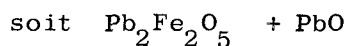
Pour les mélanges comprenant plus de 50 % de PbO, l'emploi d'un matériau résistant à PbO s'est révélé nécessaire. Le platine déshydrogéné répond bien à ces conditions, mais dans cette région apparaissent des masses fondues qui adhèrent au creuset, ce qui rend l'étude difficile et aléatoire.

### 3) Etude par précipitation.

Pour confirmer l'étude précédente effectuée à température élevée, il nous a semblé intéressant d'étudier la préparation des ferrites de plomb par précipitation.

Les ferrites peuvent être obtenus en traitant à chaud un mélange de solutions titrées  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{M}^{2+}$  par une solution bouillante de soude. Dans ces conditions, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{M}^{2+}$  qui sont en présence d'ions  $\text{OH}^-$  en excès coprécipitent et le ferrite est formé dès la précipitation. De cette manière MICHEL (18) a obtenu le ferrite de nickel et, Mlle LONGUET (19) (20) les ferrites de cuivre et de cobalt.

Suivant le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$  dans la solution initiale de nitrate, le précipité contient :



Il n'a pas été possible d'obtenir par cette méthode  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Ces résultats confirment l'existence des deux ferrites obtenus par la méthode des poudres.

### 4) Conclusions.

Les résultats de l'étude du système  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  peuvent être schématisés sous forme de "diagramme" (figure N° 4). "Diagramme" voisin de celui donné par BERGER.

Au-dessus de  $780^\circ\text{C}$  l'étude du liquidus n'a pu être entreprise, en effet dès cette température la masse de liquide qui apparaît est importante et, elle réagit rapidement avec le creuset de silice pour donner des silicates de plomb.

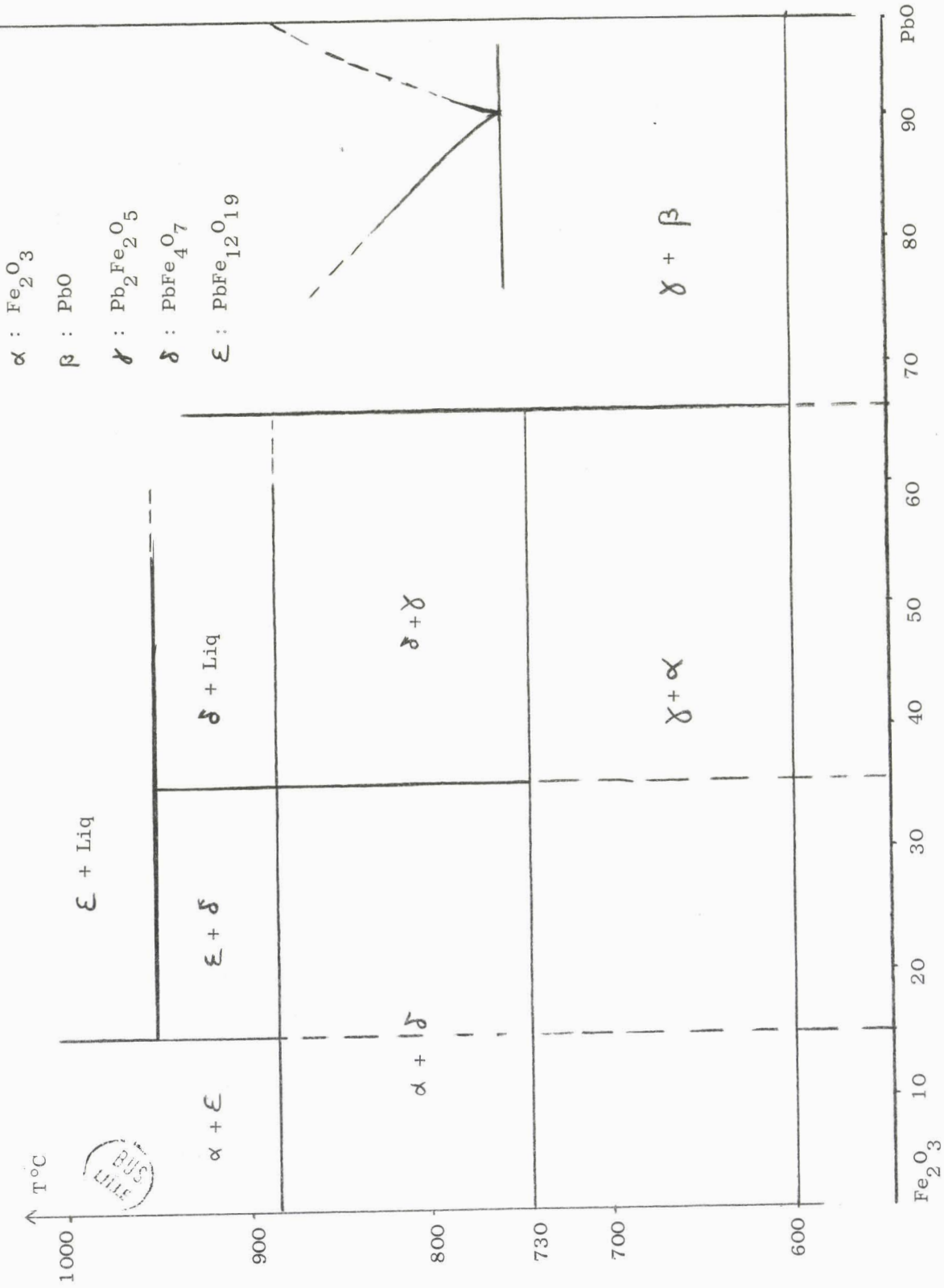


Figure N° 4 - Système  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

C H A P I T R E I I I

S Y S T E M E S

PbO - Fe

PbO - Fe<sub>O</sub>

PbO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>





S Y S T E M E S : PbO - Fe ; PbO - FeO ; PbO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

L'étude de ces différents systèmes a été abordée de deux manières différentes :

- au moyen des équilibres d'oxydo-réduction. Le couple H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O a été utilisé à cet effet.
- au moyen des réactions entre oxydes en tubes scellés.

1) Réactions entre oxydes.

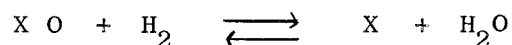
La règle des phases appliquée à ce système de trois constituants (Fe-Pb-O) indique que la variance (ou les degrés de liberté) sont au nombre de cinq, diminué du nombre de phases. Les paramètres sont : P<sub>O<sub>2</sub></sub>, température, composition (seulement lorsqu'il y a miscibilité). Ici la phase gazeuse O<sub>2</sub> est toujours présente donc le nombre de phases condensées est au maximum égal à quatre donc :

$$\nu = 4 - \varphi$$

Lors des réactions entre oxydes, seule la température est fixée : pour un mélange d'oxydes donné, la pression de O<sub>2</sub> et la concentration sont fixées. Le nombre maximal de phases que l'on pourra observer sera donc égal à trois. Ceci correspond à un domaine triphasé défini par une pression d'oxygène.

2) Equilibres d'oxydo-réduction.

Les équilibres d'oxydo-réduction peuvent s'écrire sous la forme :



X O représente un oxyde mixte de fer et de plomb, et X le ou les produits de la réaction.

Plus simplement nous pouvons écrire



A cet équilibre correspond  $P_{O_2}$  qui est la pression d'oxygène à l'équilibre. Pour chaque réaction (1), il est possible de porter sur un graphique l'expression  $\Delta G = - RT \log P_{O_2}$  en fonction de la température : la famille des courbes ainsi obtenues permet de tracer le diagramme de phase à l'intérieur du système Fe - Pb - O pour une température déterminée.

D'après la règle des phases énoncée plus haut,  $\nu = 4 - \mathcal{C}$ . Lors de la réduction sous  $H_2/H_2O$  ; le rapport  $H_2/H_2O$  est fixé, donc  $P_{O_2}$  est fixé, de même que la température. La variance du système, donc le nombre de phases obtenues ne peut être supérieur à deux.

Le point représentatif du mélange de phases obtenues après réduction sur le diagramme du système Fe -  $Fe_2O_3$  - PbO - Pb doit se situer sur une ligne joignant les points représentatifs de deux phases pures ("ligne de phase").

### REDUCTION SOUS $H_2/H_2O$ .

#### 1) Principe.

L'échantillon à réduire est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule une atmosphère  $H_2-H_2O$  de composition constante. Le mélange gazeux est obtenu en saturant de vapeur d'eau un courant d'hydrogène suivant la technique décrite par BERTHET (21).

Si  $P_{H_2O}$  est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du condenseur (soit T) et P la pression atmosphérique, nous avons :

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}}$$

Le rapport  $H_2/H_2O$  est bien déterminé et ne dépend que de la température et, dans une moindre mesure de la pression atmosphérique pour un rapport faible ; par contre, pour un rapport élevé, la pression atmosphérique a une influence non négligeable (Figure n° 5).

## 2) Saturation du courant gazeux.

L'appareil est identique à celui décrit par PERROT (22). L'hydrogène industriel passe tout d'abord à travers une colonne désoxygénante. Il traverse ensuite un saturateur (S) constitué par une colonne à garnissage remplie d'eau dont la température est maintenue supérieure de quelques degrés à T. Le niveau d'eau de la colonne est maintenu constant grâce à un siphon (Si).

L'hydrogène traverse ensuite un condenseur (C). Ce condenseur est constitué de trois colonnes à garnissage dont la température T est définie à  $0,1^\circ$  près. Les entraînements vésiculaires sont évités grâce à l'addition d'une quatrième colonne vide.

## 3) Four et trempe.

Le mélange gazeux, circulant avec un débit de 3 litres heures environ, passe ensuite dans un four A.D.A.M.E.L. horizontal. La partie du tube laboratoire en Vycor située hors du four est maintenue à une température légèrement supérieure à  $100^\circ C$  grâce à un cordon chauffant, pour éviter la condensation de la vapeur d'eau qui entraînerait une perturbation dans l'atmosphère oxydo-réductrice du four.

La trempe est effectuée en amenant la nacelle dans cette partie du tube qui est arrosée d'eau froide (Tr). Afin d'éviter un appel d'air créé par la condensation de la vapeur d'eau, il est nécessaire d'envoyer à l'extrémité du tube un contre courant d'azote.

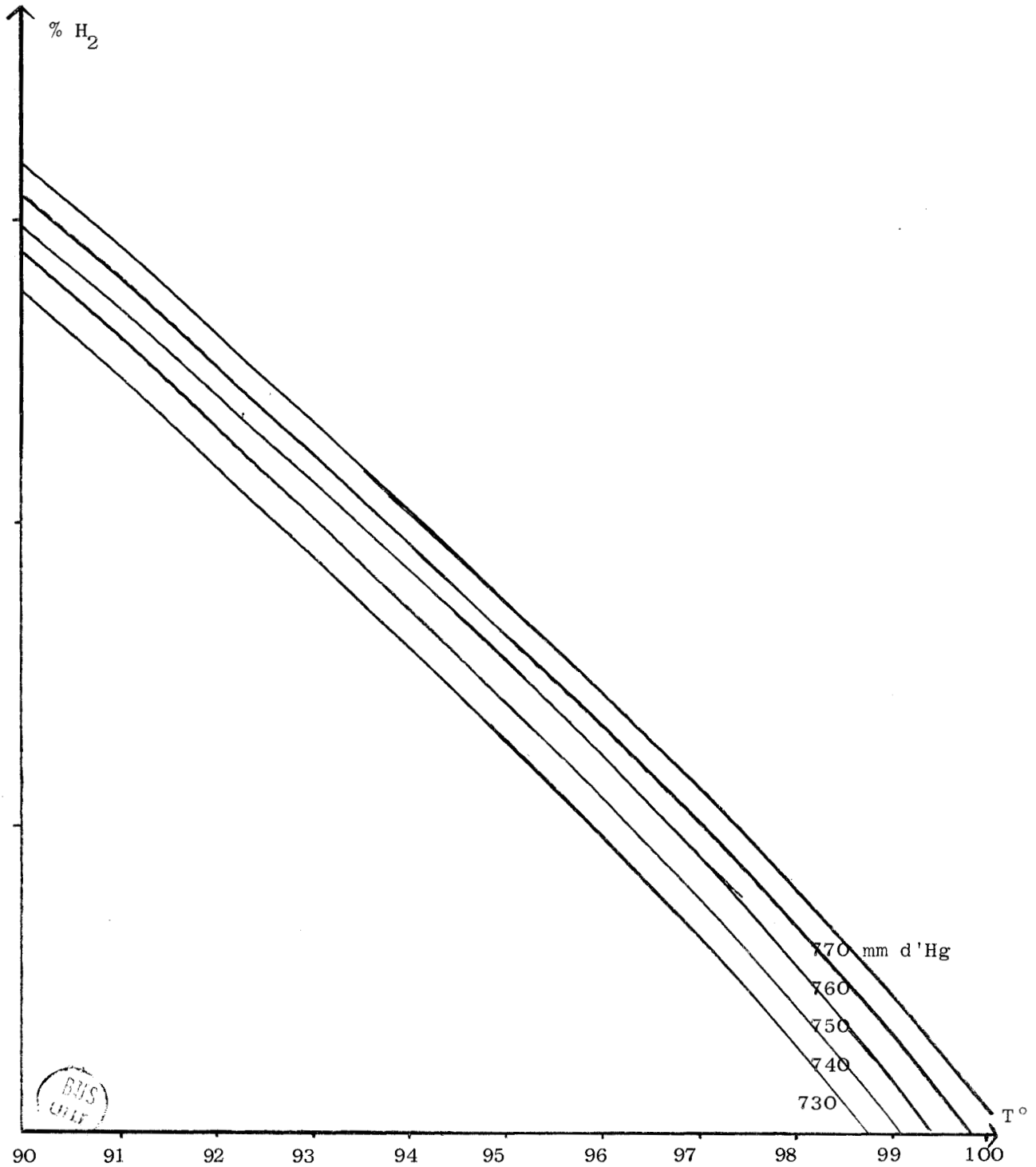


Figure N° 5. % de H<sub>2</sub> dans le four en fonction de T° et P.

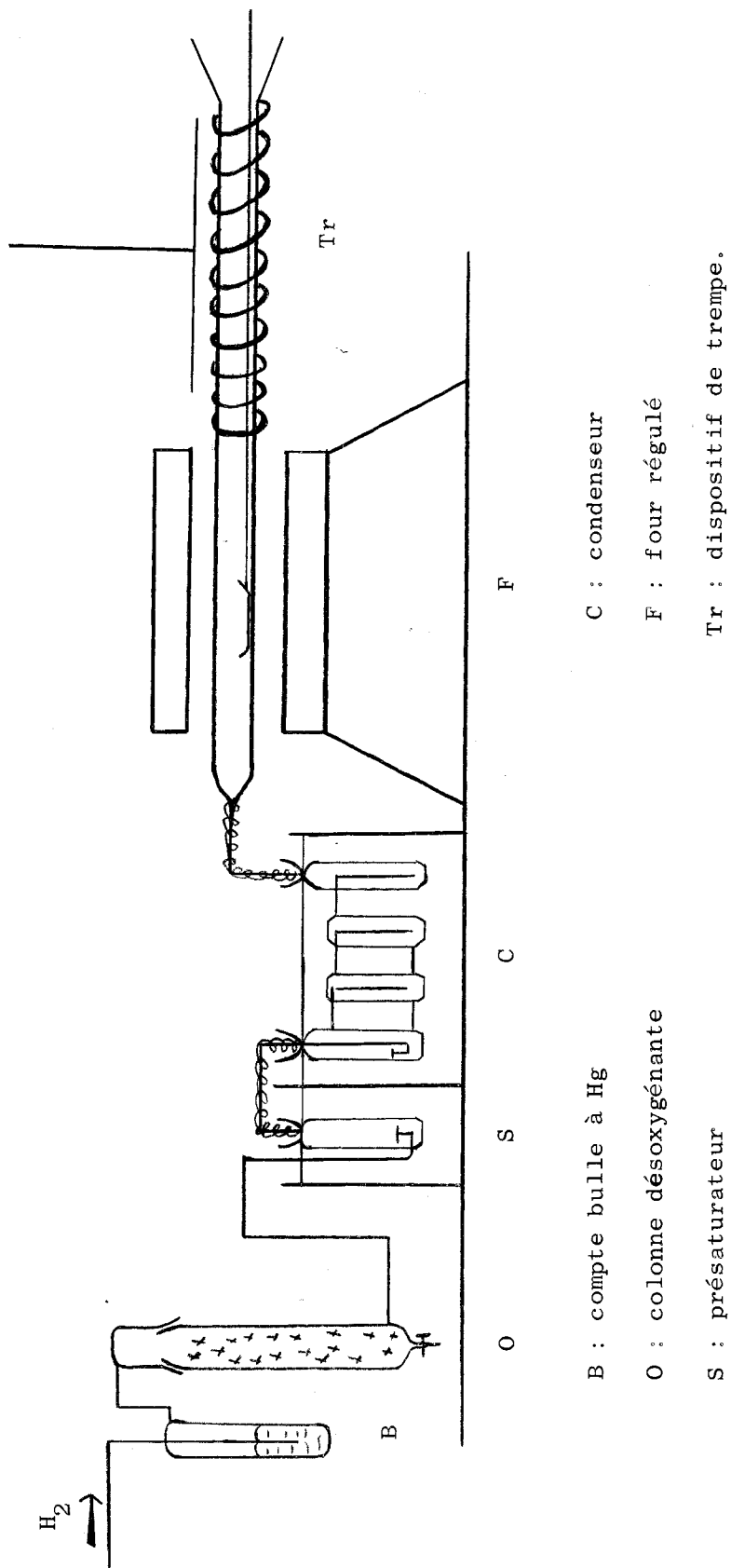


Figure N° 6 - Appareil de réduction.

BUS  
LILLE

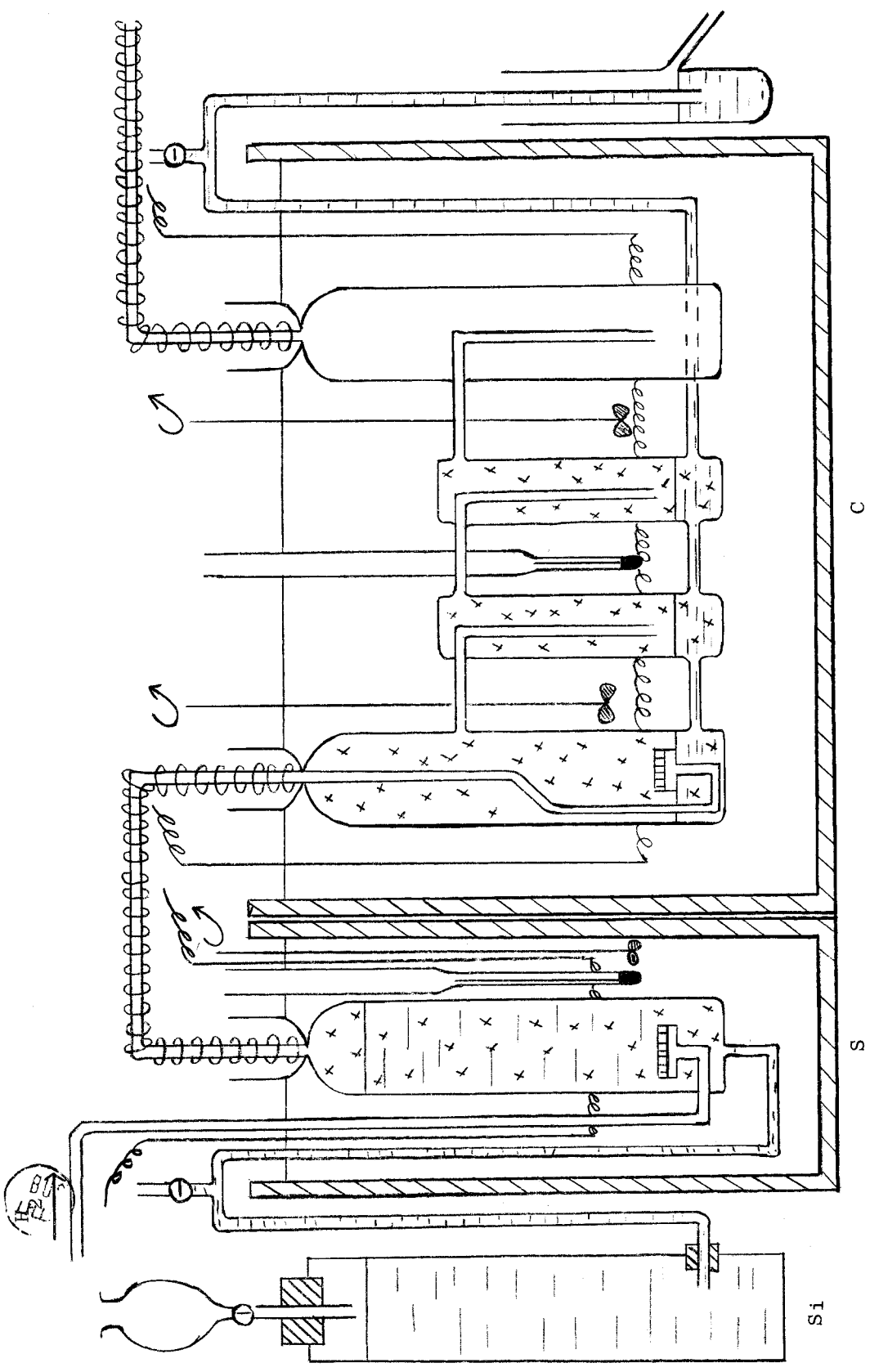


Figure N° 7. Saturateur et condenseur.

REACTIONS ENTRE OXYDES.

Cette étude s'est effectuée au moyen de tubes scellés. Il a fallu trouver un matériau résistant à l'action de l'oxyde de plomb : jusque 900°C nous avons utilisé l'argent et à 1000°C l'or. Le platine déshydrogéné n'a été que partiellement employé. Les mélanges initiaux sont placés dans des creusets d'argent ou d'or puis, introduits dans un tube de silice que l'on scelle sous vide. Si PbO ne réagit pas avec l'argent ou l'or, il n'en est pas de même du plomb. Au cours des essais l'apparition du plomb a été observée par l'attaque du creuset métallique. Nous n'avons pas trouvé de matériaux résistant à la fois au plomb et à son oxyde.

Les différents systèmes ont été étudiés à quatre températures différentes :

- à 590°C : température à laquelle aucun ferrite n'est formé, mais température suffisamment élevée pour que le protoxyde de fer puisse exister.

- à 720°C : dans le système PbO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous ne trouvons que le ferrite  $Pb_2Fe_2O_5$ .

- à 900°C deux ferrites coexistent  $PbFe_4O_7$   
 $PbFe_{12}O_{19}$

- à 1000°C il ne subsiste que le ferrite  $PbFe_{12}O_{19}$

Chaque point du diagramme Pb - Fe - O est défini par deux rapports :

en ordonnée :  $\frac{Pb}{Fe + Pb}$  en abscisse :  $\frac{O}{Fe + Pb}$

Enfin, les produits finals de la réaction sont identifiés par les rayons X. Le dosage chimique confirme la composition initiale du mélange, ou compte tenu de la volatilisation de PbO, précise la nouvelle composition.

Préparation des oxydes.

Le protoxyde de fer et la magnétite sont obtenus en prenant comme référence le diagramme de CHAUDRON (23).

Pour obtenir FeO, l'appareil de réduction  $H_2/H_2O$  est placé dans les conditions suivantes : le four est porté à 800°C et la température du condenseur à 81°C, ce qui correspond pour une pression atmosphérique de 750 mm d'Hg à un rapport  $H_2/H_2O = 1$ .

Pour obtenir  $Fe_3O_4$ , les températures sont respectivement ajustées à 90°C pour le four et à 600°C pour le condenseur, le rapport  $H_2/H_2O$  vaut alors 3/7.

Etude à 590°C.

Les systèmes PbO - Fe ; PbO - FeO ; PbO -  $Fe_3O_4$  sont étudiés systématiquement en faisant varier de 10 en 10 le pourcentage de PbO (en mole) dans le mélange qui est alors porté au four pendant 24 heures. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

- SYSTEME PbO - Fe

$\frac{Pb}{Fe + Pb}$	< 0,5	0,5	0,5 < < 0,57	0,57	0,57 <
Produits finals	Fe FeO Pb	FeO Pb	FeO $Fe_3O_4$ Pb	$Fe_3O_4$ Pb	$Fe_3O_4$ Pb PbO

- SYSTEME PbO - FeO

$\frac{Pb}{Fe + Pb}$	< 0,25	0,25	0,25 <
Produits finals	FeO $Fe_3O_4$ Pb	$Fe_3O_4$ Pb	$Fe_3O_4$ Pb PbO



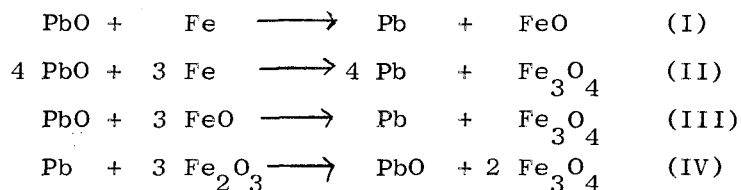
- SYSTEME PbO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Quelque soit le rapport  $\frac{\text{Pb}}{\text{Fe} + \text{Pb}}$ , le terme final de réaction est toujours PbO + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Il faut remarquer qu'à 590°C aucune solution solide n'a été observée. Ces résultats permettent de conclure qu'il existe à 590°C trois lignes de phases à l'intérieur du diagramme Fe - Pb - O figure (8).

- une ligne de phase PbO - FeO
- une ligne de phase Pb - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- une ligne de phase PbO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

de plus les réactions suivantes ont lieu à cette température :



A l'aide des chaleurs de formation de PbO - FeO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> connues, (24) (25) (26) il est possible de calculer le ΔG des réactions (I) (II) (III) (IV) :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{I}} &= - 13391 - 7 T \\ \Delta G_{\text{II}} &= - 65720 - 14,6 T \\ \Delta G_{\text{III}} &= - 25547 + 7,6 T \\ \Delta G_{\text{IV}} &= - 5480 + 8,1 T \end{aligned}$$

Etude à 720°C.

De la même manière que précédemment, les résultats obtenus à cette température sont exposés dans le tableau suivant.

- SYSTEME PbO - Fe

$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe} + \text{Pb}}$	<0,5	0,5	0,5 < <0,57	0,57	0,57 < <0,63	0,63	0,63 < <0,71	0,71	0,71 <
Produits	Fe	FeO	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	B	B	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
finals	FeO	Pb	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pb	B	Pb	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pb	Pb
	Pb		Pb		Pb		Pb		PbO

- SYSTEME PbO - FeO

$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe} + \text{Pb}}$	<0,25	0,25	0,25 < <0,43	0,43	0,43 < <0,6	0,6	0,6 <
Produits	Pb	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	B	B	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
finals	FeO	Pb	B	Pb	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pb	Pb
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Pb		Pb		PbO

- SYSTEME PbO - Fe<sub>3-4</sub>O<sub>4</sub>

$\frac{\text{Pb}}{\text{Pb} + \text{Fe}}$	<0,28	0,28	0,28 < <0,54	0,54	0,54 <
Produits	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	B	B	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
finals	B	Pb	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pb	Pb
	Pb		Pb		PbO

Les expériences montrent qu'à 720°C apparaît un nouveau ferrite B. Selon le diagramme Pb - Fe - O tracé à cette température, ce ferrite doit avoir une composition très voisine de  $PbFe_4O_7$ .

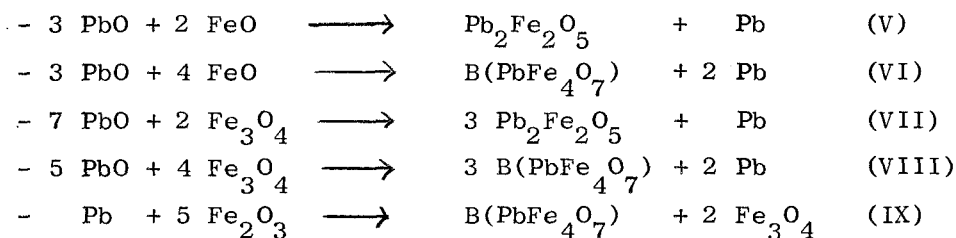
En portant un échantillon, de composition initiale : 40 % PbO, 60 %  $Fe_2O_3$  en mole, à 720°C pendant trois jours, échantillon mis dans un tube scellé sous vide, nous avons obtenu B radiocristallographiquement pur. Le même échantillon porté à 750°C à l'air donne un mélange  $Pb_2Fe_2O_5 + Fe_2O_3$ . Nous nous sommes donc efforcés de doser le ferrite B. Les dosages effectués sur différents échantillons tendent à prouver que le composé contient du  $Fe^{2+}$  en petite quantité. Si le rapport  $\frac{Pb}{Fe + Pb}$  de ce ferrite est égal à 0,2 ; le rapport  $\frac{O}{Fe + Pb}$  varie suivant les produits, néanmoins, ce rapport reste voisin de 1,38 alors que pour  $PbFe_4O_7$  il est de 1,4.

Il doit donc s'agir d'un composé de formule proche de  $PbFe_4O_7$  dans lequel un peu de  $Fe^{3+}$  aurait été substitué par du  $Fe^{2+}$ . L'aspect du diagramme de diffraction X reproduit dans le tableau N° 4 est cependant très différent de celui de  $PbFe_4O_7$ .

Les expériences permettent de conclure qu'à 720°C existent cinq lignes de phase (figure n° 9) qui sont :

- Pb - FeO
- Pb -  $Fe_3O_4$
- Pb - B
- Pb -  $Pb_2Fe_2O_5$
- B -  $Fe_3O_4$

En plus des réactions (I)(II)(III) déjà citées plus haut de nouvelles réactions apparaissent :



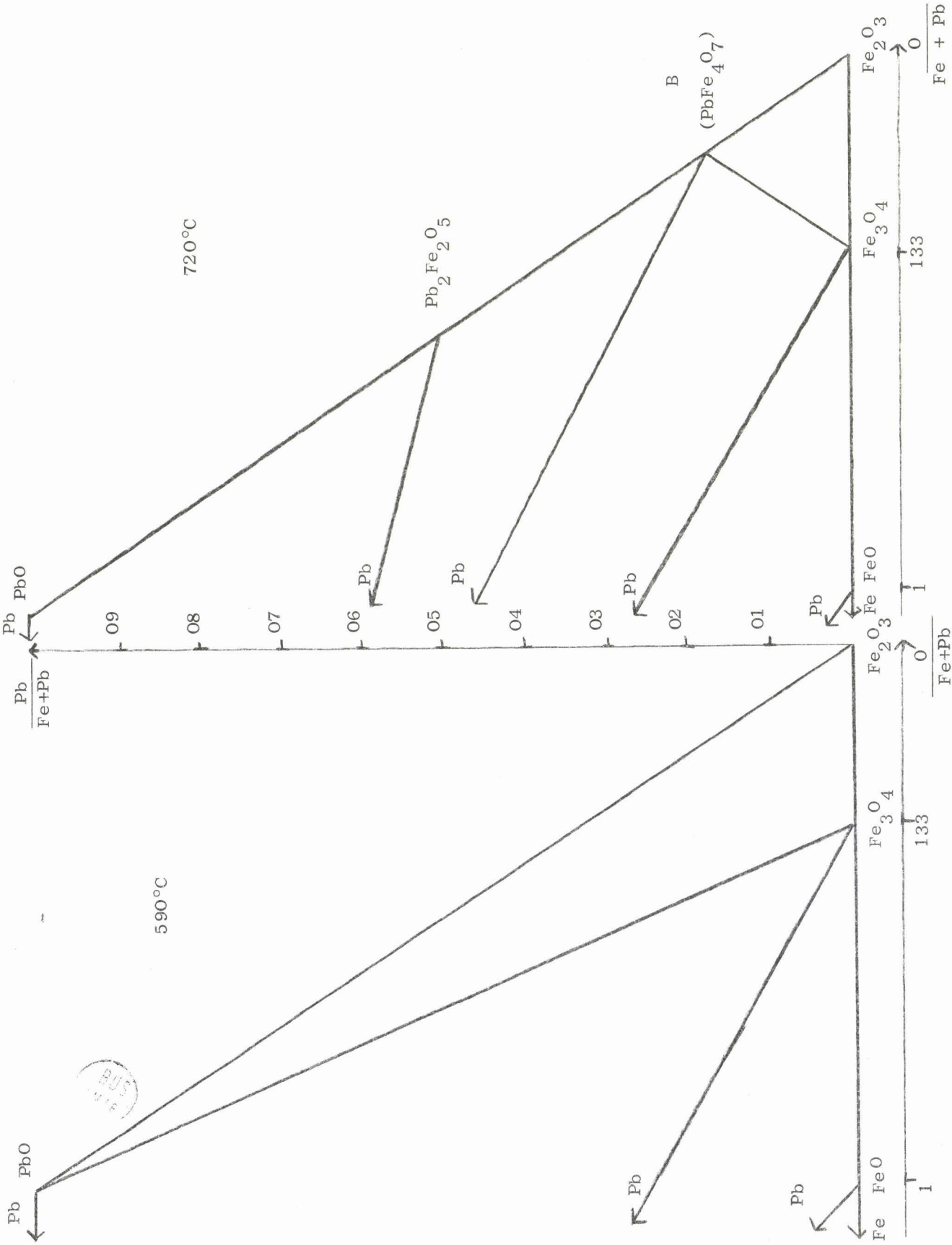


Figure n° 9

Figure N° 8

$\theta$	d	I/I <sub>o</sub>	$\theta$	d	I/I <sub>o</sub>
9,20	4,815	f	20,20	2,230	F
11,05	4,018	f	21,00	2,149	f
11,39	3,801	mf	22,41	2,020	mf
12,81	3,472	f	23,41	1,938	mf
15,02	2,970	F	24,04	1,890	f
15,29	2,920	mF	25,12	1,814	mf
16,21	2,758	mf	26,66	1,716	mf
16,47	2,716	F	27,09	1,676	mF
16,85	2,657	mF	28,47	1,618	mf
17,22	2,601	mF	28,58	1,610	mf
17,30	2,589	mF	29,55	1,561	mf
17,69	2,533	mF	31,25	1,484	F
18,60	2,413	mF	31,75	1,463	f
18,91	2,376	f	32,00	1,453	mf

Tableau N° 4

Diagramme de diffraction X de B ( $\text{PbFe}_{47}\text{O}_{19}$ )

Etude à 900°C

Lors de l'étude du système  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , nous avons vu qu'à 900°C existent deux ferrites :  $\text{PbFe}_{47}\text{O}_{19}$  et  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Nous retrouvons ici deux ferrites : B et  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Les résultats des expériences sont rassemblés dans les tableaux suivants : (figure 10).

- SYSTEME PbO - Fe

$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe+Pb}}$	$< 0,5$	0,5	$0,5 < < 0,57$	0,57	$0,57 < < 0,63$	0,63	$0,63 <$
Produits finals	Fe FeO Pb	FeO Pb	FeO $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Pb	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ Pb	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ B Pb	B Pb	B Pb PbO

- SYSTEME PbO - FeO

$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe + Pb}}$	$< 0,25$	0,25	$0,25 < < 0,43$	0,43	$0,43 <$
Produits finals	Pb FeO $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ Pb	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ B Pb	B Pb	B Pb PbO

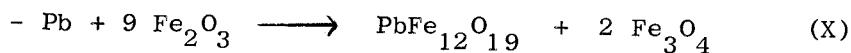
- SYSTEME PbO -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe + Pb}}$	$0,28 <$	0 28	$0,28 <$
Produits finals	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ B Pb	B Pb	B Pb PbO

Comme à 750°C il existe cinq lignes de phase qui sont :

- Pb - FeO
- Pb - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- B - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

En plus des réactions (I) (II) (III) (VI) (VIII) (IX) apparaît une nouvelle réaction :



Etude à 1000°C

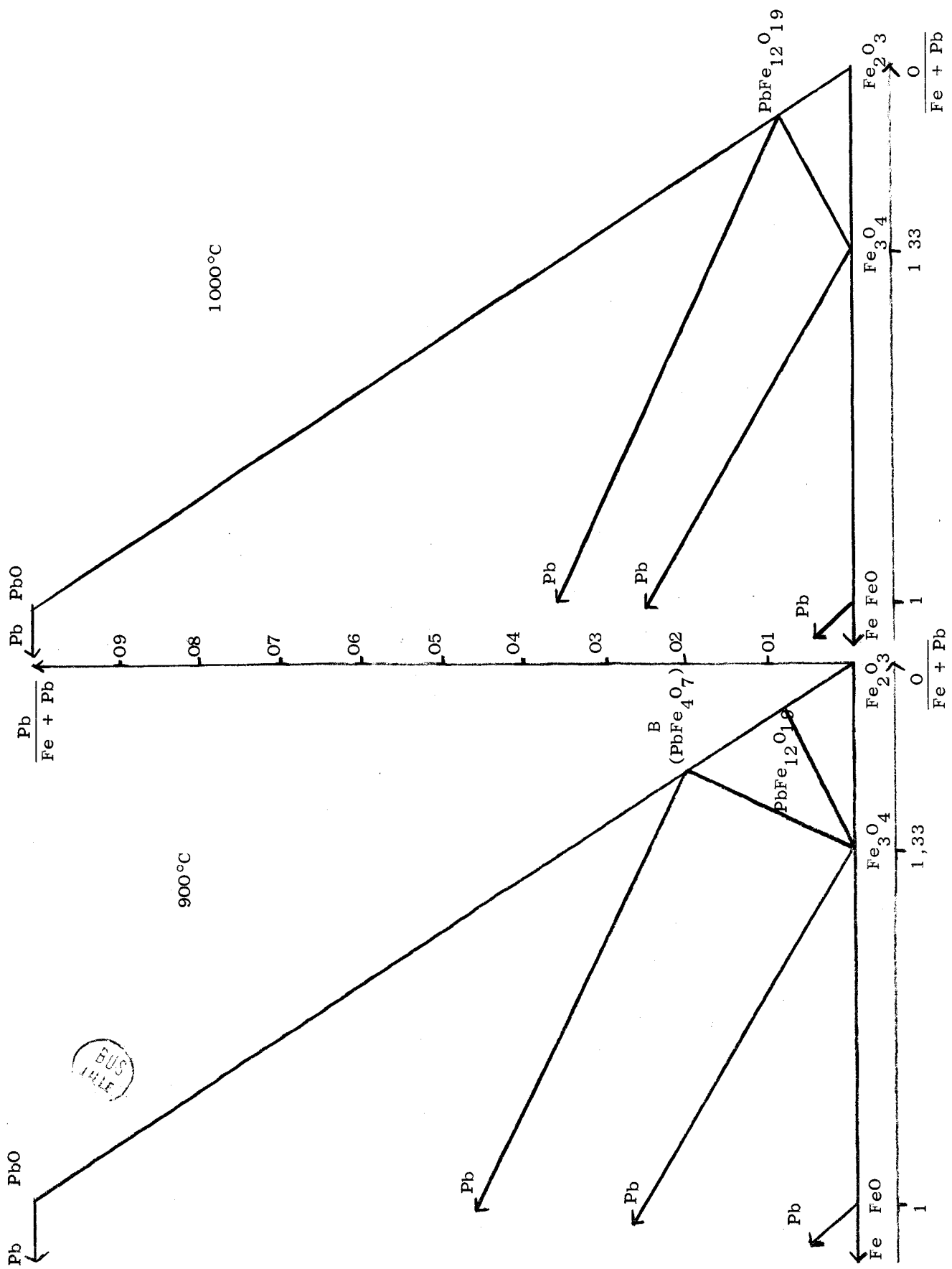
A cette température seul subsiste le ferrite PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ; le diagramme Pb - Fe - O se trouve simplifié (figure 11) :

- SYSTEME PbO - Fe

$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe} + \text{Pb}}$	0,5	0,5	$0,5 < \langle 0,57$	0,57	$0,57 < \langle 0,61$	0,61	$0,61 <$
Produits finals	Fe FeO Pb	FeO Pb	FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Pb	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Pb	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Pb	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Pb	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Pb PbO

- SYSTEME PbO - FeO

$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe} + \text{Pb}}$	$< 0,25$	0,25	$0,25 < \langle 0,36$	0,36	$0,36 <$
Produits finals	Pb FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Pb	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Pb	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Pb	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Pb PbO



BUS  
FILE

Figure n° 11

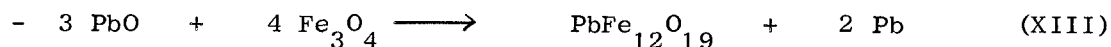
Figure n° 10



- SYSTEME PbO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe} + \text{Pb}}$	$< 0,2$	$0,2$	$0,2 <$
Produits	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
finals	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Pb	Pb	Pb PbO

Nous retrouvons ici les deux lignes de phase Pb - FeO et Pb - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et deux autres lignes PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> - Pb et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Aux réactions (I) (II) (III) (X) viennent s'ajouter trois nouvelles réactions.



Aucune solution solide n'a été observée.

Les systèmes dans lesquels entre du plomb métallique ont été abordés, mais les résultats obtenus sont difficilement exploitables. Aux températures d'expériences, le plomb se trouve à l'état liquide, il ne "mouille" pas les oxydes de fer ; les réactions se produisent uniquement en surface.

Il faut signaler enfin que des essais ont montré que les systèmes dans lesquels entrent les oxydes supérieurs du plomb (PbO<sub>2</sub> - Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se ramènent aux systèmes contenant PbO. Tous ces oxydes se décomposent en PbO à température relativement basse.

$Pb_3O_4$	vers	550°C	(33)
$PbO_2 \alpha$	vers	270°C	(34)
$PbO_2 \beta$	vers	400°C	(34)
$Pb_2O_3$	vers	360°C en $Pb_3O_4$	(35)

Ces températures sont trop faibles pour que ces composés puissent réagir avec les oxydes de fer.

#### EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION.

Nous avons vu que la connaissance des équilibres d'oxydo-réduction permet de calculer  $\Delta G$  en fonction de la température, donc d'obtenir le diagramme de phase à l'intérieur du système Fe - Pb - O pour une température déterminée.

Les ferrites de plomb, les mélanges  $Pb_2Fe_2O_5 + PbO$ ,  $Pb_2Fe_2O_5 + PbFe_{12}O_{19}$ ,  $PbFe_{12}O_{19} + Fe_2O_3$  ont été soumis à une atmosphère réductrice  $H_2/H_2O$ . Aux vues des résultats obtenus précédemment on pouvait s'attendre à obtenir : en partant de  $Pb_2Fe_2O_5$  la ligne de phase B ( $PbFe_4O_7$ ) - Pb ; dans le cas du mélange  $PbFe_{12}O_{19} - Fe_2O_3$  la ligne de phase  $PbFe_{12}O_{19} - Fe_3O_4$ . Or, les produits finals sont toujours Pb et  $Fe_3O_4$  (ligne de phase obtenue à partir des oxydes à 590°C). Cette différence peut s'expliquer : PbO et  $Fe_2O_3$  sont facilement réductibles, donc les ferrites de plomb le sont aussi (ils se réduisent vers 400°C). Ces ferrites ne se forment d'autre part qu'à partir de 600°C pour les plus riches en plomb et à 880°C pour  $PbFe_{12}O_{19}$  ; il est donc normal qu'un ferrite en plomb ne se réduise pas en un ferrite riche en fer.

Si thermodynamiquement, sous atmosphère  $H_2/H_2O$  les lignes de phase du système Pb - Fe - O, peuvent être atteintes, cinétiquement cela est improbable.

C H A P I T R E    I V

R E D U C T I O N

D E S

F E R R I T E S    D E    P L O M B



# R E D U C T I O N   D E S   F E R R I T E S

## D E   P L O M B

Si la réduction de l'oxyde de plomb sous  $H_2$  et  $CO/CO_2$  a été largement étudiée (27) (28) (29), celle des ferrites de plomb n'a été qu'abordée. CHIZHIKOV (30) et NESTEROVA (31) ont étudié le problème d'une manière qualitative par analogie avec la réduction d'autres ferrites.

Il nous a semblé intéressant de nous pencher sur la réduction des ferrites de plomb sous hydrogène pur et sous mélange  $H_2/H_2O$ .

Notre étude est limitée aux ferrites dont la composition est connue avec précision :

- $Pb_2Fe_2O_5$     composé de basse température
- $PbFe_{12}O_{19}$     obtenu à haute température.



### REDUCTION PAR L'HYDROGENE PUR.

L'étude de la réduction par hydrogène pur est effectuée par analyse thermogravimétrique et par analyse radiocristallographique. La forme des courbes obtenues permet d'envisager une loi cinétique du type PROUT et TOMPKINS. Si la réaction est du premier ordre une telle loi se traduit par :

$$\log \frac{X}{1 - X} = Kt + C$$

où X et K représentent respectivement le taux de transformation et la constante apparente de vitesse.

L'influence de la température est en général résumée par l'équation empirique d'ARRHENIUS :

$$K = S e^{-\frac{E}{RT}}$$

soit  $\log K = \frac{-E}{RT} + \text{Cte}$  ; le logarithme de la constante de vitesse est donc fonction linéaire de  $\frac{1}{T}$

#### Réduction de $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

La courbe thermopondérale indique que la réaction commence à 300°C ; les produits de la réduction sont : Pb et Fe. Dans le but d'élucider le mécanisme, nous nous sommes efforcés de travailler à ces températures fixes comprises entre 300 et 450°C. A l'aide des données du tableau n° 5 nous traçons les courbes  $\log \frac{X}{1-X} f(t)$  (figure n° 12) puis la courbe  $\log K = f\left(-\frac{1}{T}\right) 10^{-3}$  (figure n° 13) ; ceci conduit à la conclusion que la réaction est globalement du premier ordre et que l'énergie d'activation calculée est de 29 Kcal ( $\pm 1$ ).

#### Réduction de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$

Les produits finals sont Pb et Fe. Cette réduction commence à 440°C en opérant de la même manière que précédemment, à l'aide du tableau N° 7, la figure n° 14 montre que la réaction est globalement du premier ordre et que l'énergie d'activation calculée qui est de 3 Kcal se déduit de la figure n° 15

	t mn	X	1 - X	$\log \frac{X}{1 - X}$
305 °C	73	0,474	0,526	0,045
	103	0,574	0,426	0,129
	126	0,635	0,365	0,280
	163	0,715	0,285	0,394
	227	0,811	0,189	0,701
330 °C	75	0,610	0,390	0,191
	93	0,695	0,305	0,307
	142	0,824	0,176	0,671
	177	0,885	0,115	0,887
	193	0,912	0,087	1,02
393 °C	39	0,635	0,365	0,331
	59	0,755	0,245	0,488
	74	0,827	0,173	0,635
	86	0,879	0,121	0,761
	103	0,935	0,063	1,08
	125	0,961	0,039	1,39
405 °C	25	0,655	0,345	0,279
	50	0,802	0,197	0,610
	60	0,845	0,155	0,745
	75	0,911	0,089	1,01
	96	0,948	0,052	1,20

Tableau n° 5



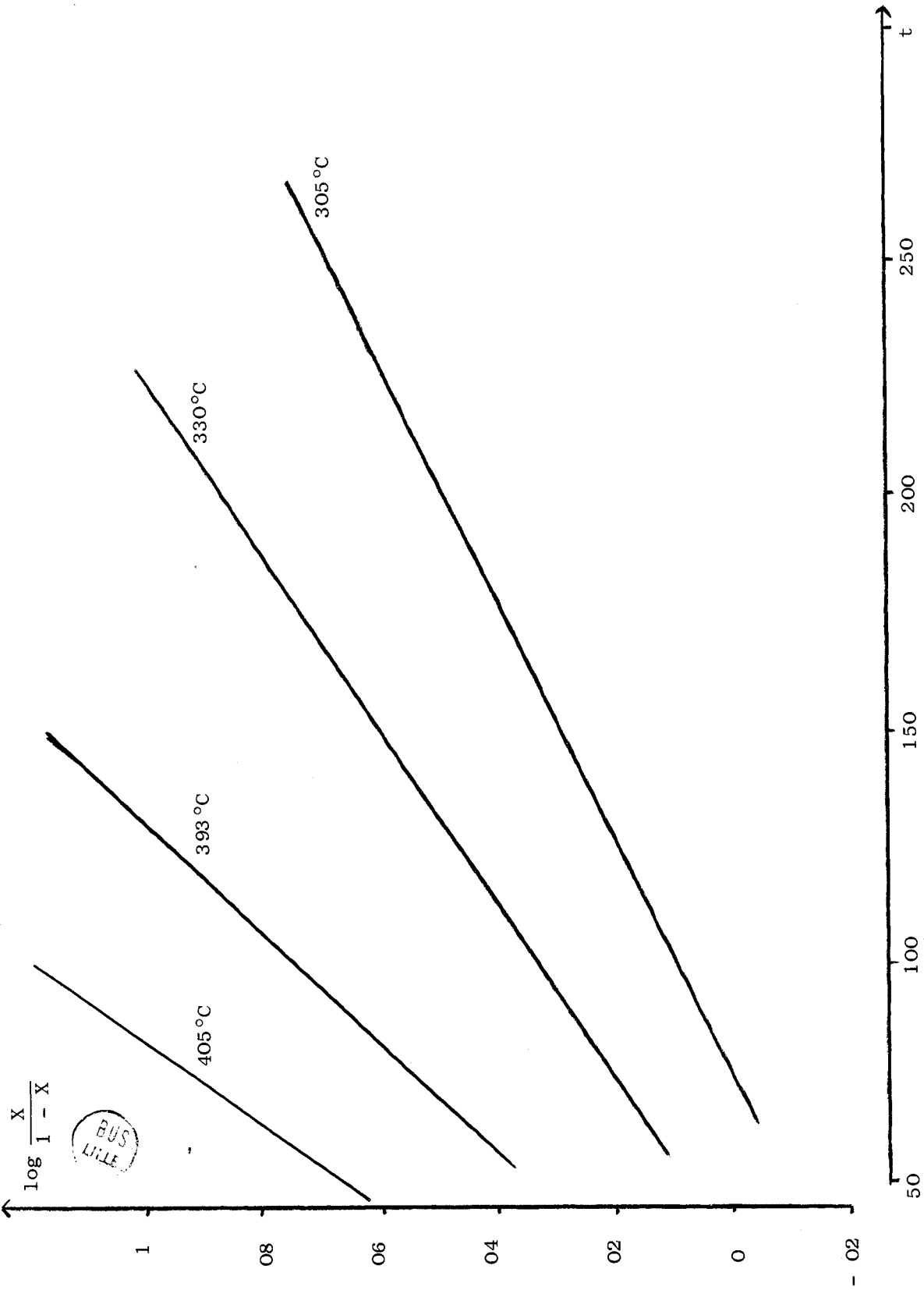


Figure n° 12



T	$1/T \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$	log K
578°	1,73	5,0	- 3,301
603	1,65	6,47	- 3,188
666	1,50	10,5	- 2,971
678	1,48	12	- 2,928

Tableau n° 6

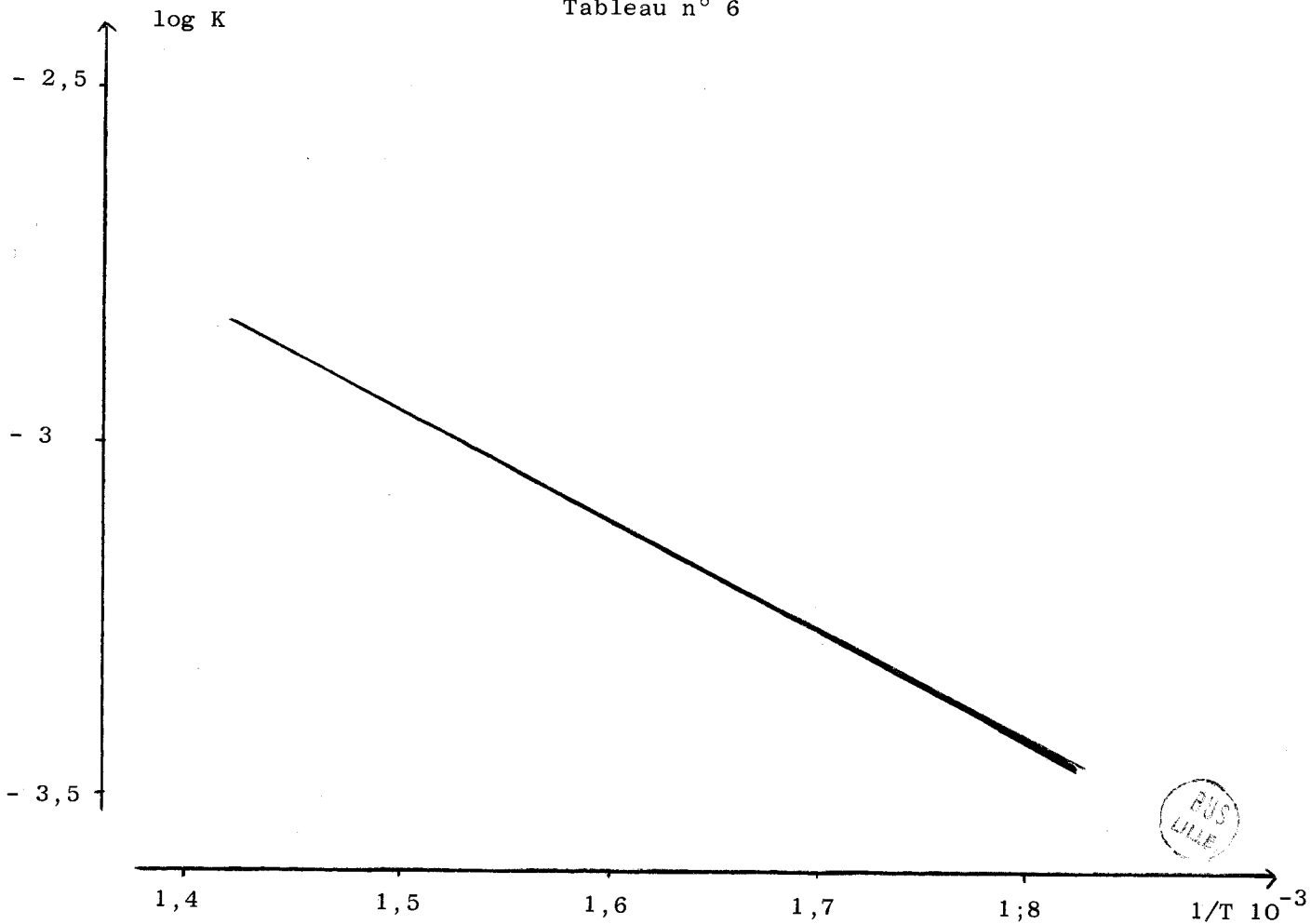


Figure n° 13

	t mn	X	1 - X	$\log \frac{X}{1 - X}$
445°C	15	0,545	0,455	0,078
	25	0,726	0,274	0,423
	31	0,818	0,182	0,652
	40	0,945	0,055	1,214
	83	0,962	0,038	1,404
465°C	13	0,472	0,528	0,048
	18	0,651	0,349	0,261
	22	0,765	0,135	0,513
	25	0,815	0,180	0,645
	31	0,920	0,080	1,061
485°C	4	0,246	0,754	- 0,511
	6	0,344	0,656	- 0,280
	8	0,436	0,664	- 0,113
	10	0,526	0,473	0,046
	12	0,595	0,405	0,167
	14	0,655	0,345	0,279
526°C	5	0,505	0,495	- 0,123
	7	0,605	0,395	0,083
	9	0,697	0,303	0,247
	10	0,78	0,220	0,351
	13	0,91	0,09	0,613



Tableau N° 7

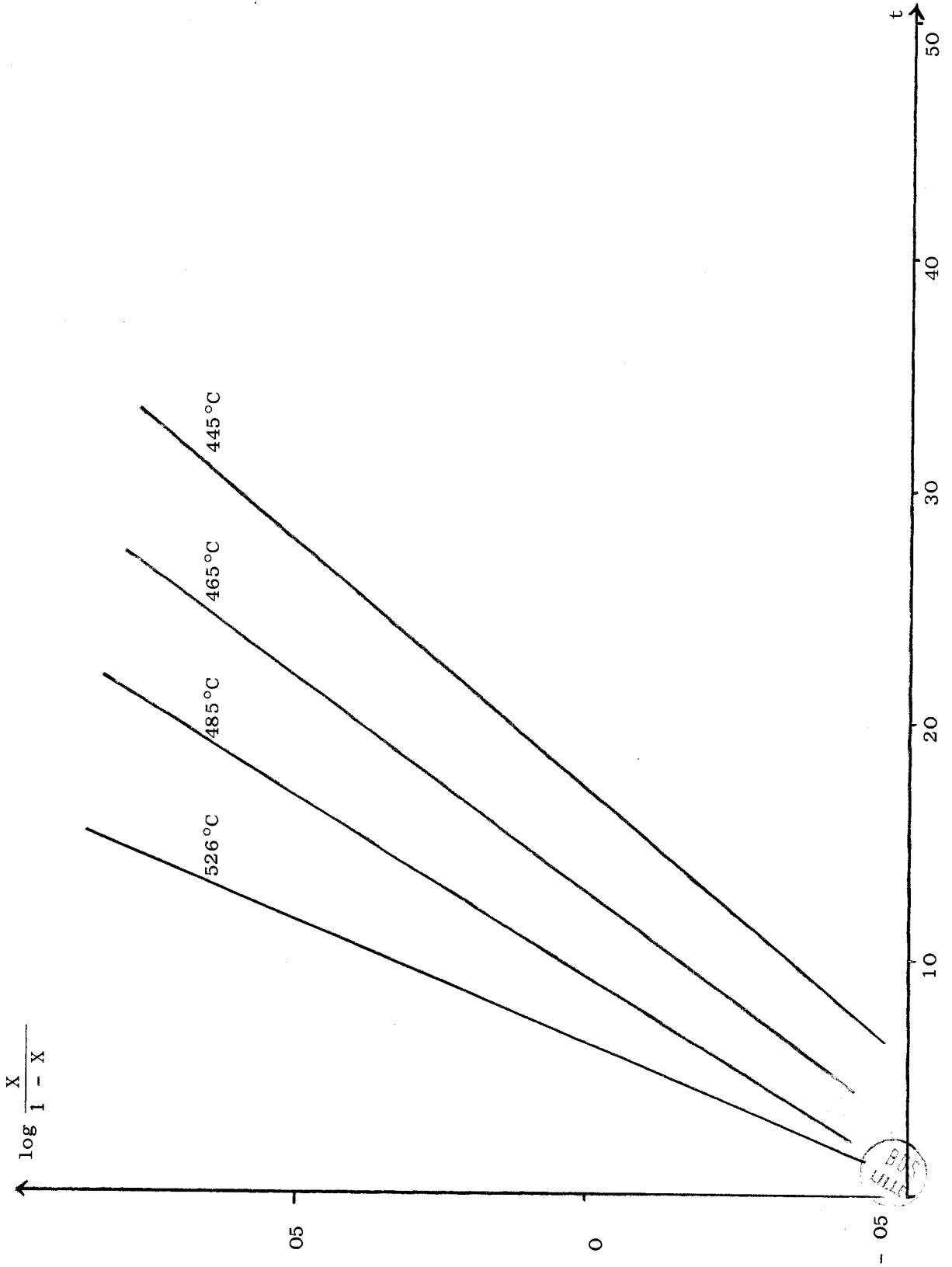


Figure n° 14

T	$1/T \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-2}$	log K
718°	1,39	5,12	- 1,291
738	1,35	6,23	- 1,205
753	1,30	6,90	- 1,105
801	1,25	9,99	- 1

Tableau n° 8

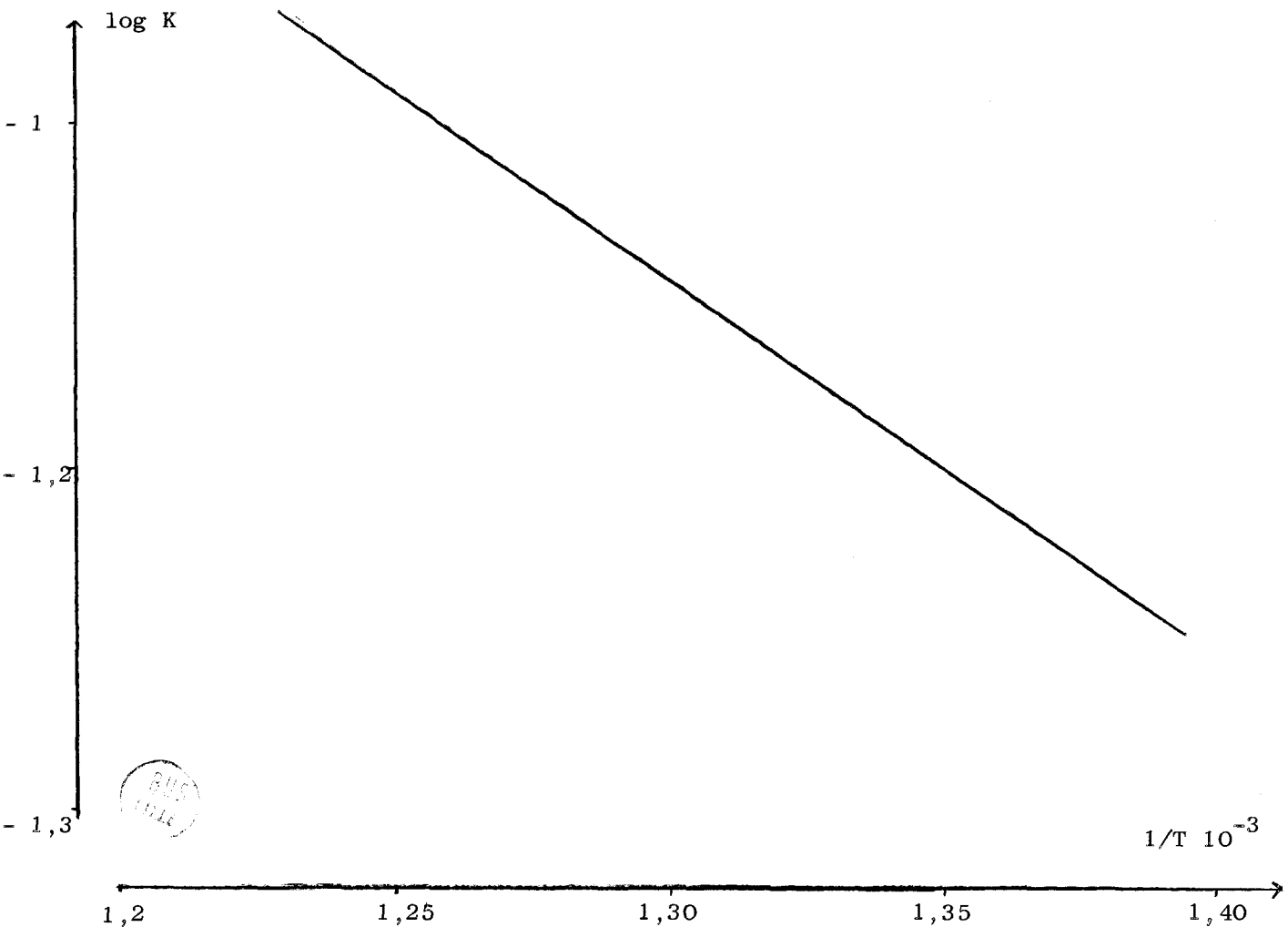
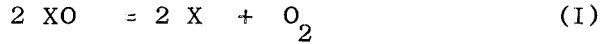


Figure n° 15

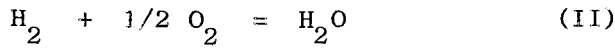
REDUCTION SOUS MELANGE H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Nous avons vu que les équilibres d'oxydo-réduction peuvent s'écrire sous la forme :



soit  $\Delta G_1 = RT \text{ Log } P_{O_2}$

De plus on a la réaction :



soit  $\Delta G_{II} = RT \text{ Log } \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} = - RT \text{ Log } K$

$$\text{Log } P_{O_2} = 2 \text{ log } \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 2 \text{ log } K$$

donc  $\Delta G_I = - 2 RT \text{ log } \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 2 \text{ log } K$

connaissant  $- RT \text{ log } K = - 59930 + 13,8 T$  l'expérience donnant  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$   
on en déduit donc  $\Delta G_I$ .

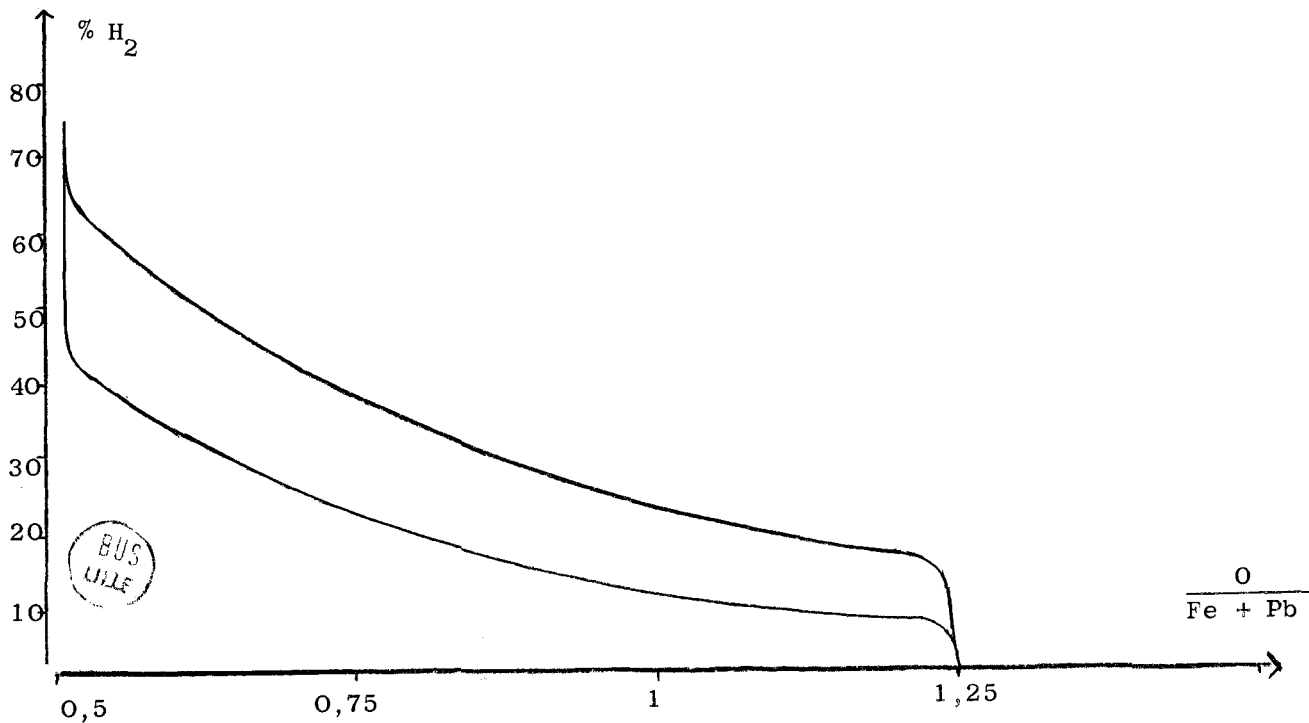
Nous nous sommes efforcés de calculer les chaleurs de formation de Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

Réduction de Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La réduction est suivie par dosage chimique et par analyse radiocristallographique. Tous les échantillons sont soumis 24 heures à l'atmosphère réductrice H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Les résultats sont consignés dans le tableau n° 10. Ces expériences semblent être en contradiction avec la règle des phases. On ne devrait obtenir que deux phases, or ici, le plus souvent, trois phases coexistent. D'autre part, une série d'essais a montré que la réduction du ferrite de plomb et de PbO s'effectue à des températures voisines pour un même pourcentage d'hydrogène.

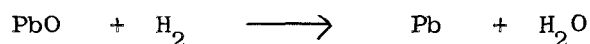
330°C			376°C		
H <sub>2</sub> %	$\frac{O}{Fe + Pb}$	Observations	H <sub>2</sub> %	$\frac{O}{Fe + Pb}$	Observations
10	1,25	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	1,25	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
15,5	1,23	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	1,25	Pb <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
17,5	1,22	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9	1,23	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
22	1,00	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	1,00	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
40	0,72	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	27	0,75	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
50	0,65	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35	0,65	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
60	0,62	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40	0,62	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
63	0,61	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	42	0,61	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
64	0,60	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	43	0,60	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Tableau n° 10



VERHOEVEN et DELMON (32), dans leur étude sur la réduction de PbO par l'hydrogène, admettent une inhibition de nature diffusionnelle due au plomb liquide formé qui enrobe les grains d'oxyde et empêche le contact PbO - H<sub>2</sub>. Cette inhibition s'accroît à mesure que la réaction progresse. Ceci explique pourquoi les produits de la réaction contiennent PbO alors que thermodynamiquement il ne devrait y avoir que du plomb.

La réduction de Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O s'effectue donc suivant les réactions :



Les deux réactions sont simultanées et ont une influence l'une sur l'autre. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> non réduits jouent le rôle "d'éponge" pour le plomb déjà formé et la réduction se trouve freinée. Les courbes obtenues sont de ce fait décalées. Ce phénomène explique pourquoi les calculs thermodynamiques entrepris donnent comme énergie de formation de Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> un ΔG positif.

#### Réduction de PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

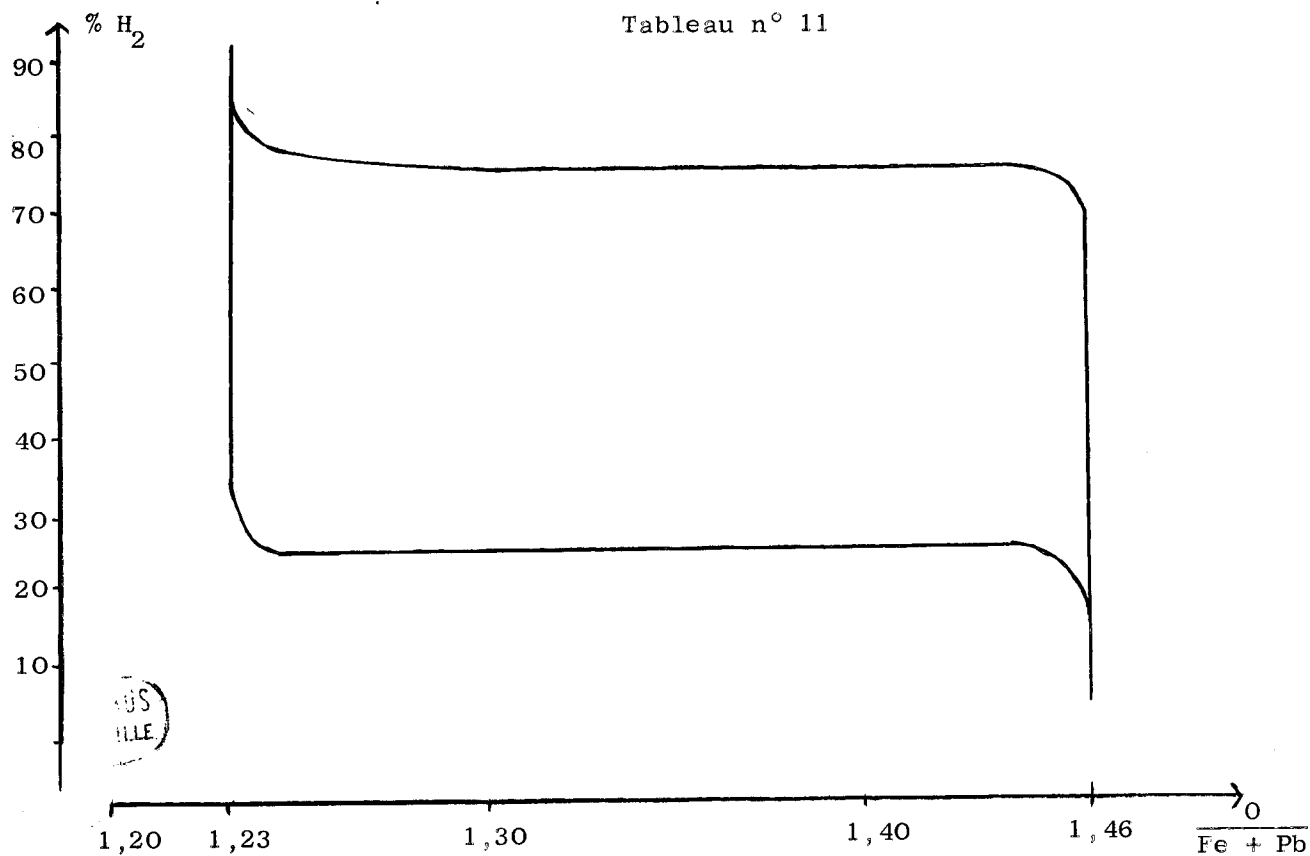
Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau n° 11. Il faut remarquer que, lors de la réduction de l'hexaferrite, les produits finals sont Pb et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ceci s'explique par l'abondance relative de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à PbO. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> joue ici le rôle "d'éponge" pour le plomb obtenu. Le ΔG calculé est néanmoins positif : il y a eu retard à la réduction, dû à PbO, bien qu'elle conduise directement à Pb et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### Réduction de PbO.

Il nous a semblé intéressant d'étudier la réduction de PbO sous ces deux formes α et β. le massicot (PbO α) commence à se réduire à 320°C sous une atmosphère contenant 80 % d'hydrogène. A 415°C pour 50 % de H<sub>2</sub> la réduction en plomb est totale. La litharge (PbO β) se réduit à des températures légèrement inférieures. La réduction débute à 310°C sous hydrogène pur et à 410°C elle est totale sous 60 % d'hydrogène.

376°C			410°C		
H <sub>2</sub> %	$\frac{O}{Fe + Pb}$	Observations	H <sub>2</sub> %	$\frac{O}{Fe + Pb}$	Observations
77	1,46	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	11	1,46	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
80	1,46	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	13	1,46	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
82	1,40	Pb ; PbO ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	17	1,46	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
83	1,25	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	23	1,44	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
84	1,23	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24	1,24	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
85	1,23	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26	1,23	Pb ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Tableau n° 11



(S  
ILLE)



Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec les deux ferrites étudiés précédemment, la réduction des ferrites se fait en même temps que celle de  $PbO$ .

L'oxymètre-oxystat du Professeur MARION (36) permet de travailler avec des pressions d'oxygène élevées par rapport à celles obtenues avec l'appareil utilisé ; il serait donc intéressant de l'utiliser pour la réduction des ferrites de plomb. La pression d'oxygène étant forte, la température de travail sera élevée, et ceci pourrait permettre d'atteindre les grandeurs thermodynamiques et les lignes de phases observées lors de l'étude faite à partir des oxydes.



R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N S



Le présent travail est relatif à l'étude du système ternaire Fe - Pb - O. Les méthodes utilisées : thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et radiocristallographie sont les plus adaptées à l'étude de tels systèmes où les réactions ont lieu le plus souvent à l'état solide. Cependant de nombreuses difficultés se sont présentées avec l'oxyde PbO en raison d'une part de son caractère agressif vis-à-vis des creusets habituellement utilisés et d'autre part de sa volatilité. C'est alors que l'analyse chimique a joué un rôle prépondérant pour déterminer avec précision la composition des phases et permettre ainsi un recoupement avec les méthodes physico-chimiques d'identification de ces phases.

- L'étude du système PbO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis d'identifier trois ferrites à savoir :

Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui se forme à partir de 600°C, mais se détruit dès 730°C.

PbFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> apparaît à 720°C, il est stable jusque 940°C.

La magnétoplombite (PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) se forme au-dessus de 880°C.

Si Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ont pu être isolés donc dosés chimiquement, il n'en a pas été de même pour PbFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> que l'on trouve toujours accompagné soit de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit de Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Le diagramme PbO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est enfin caractérisé par un eutectique de composition 90,4 % en mole de PbO à 740°C.

- Les systèmes PbO - Fe, PbO - FeO, PbO - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été étudiés à quatre températures différentes :

590°C aucun ferrite n'est encore formé

720°C dans le système PbO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seul est présent le ferrite Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

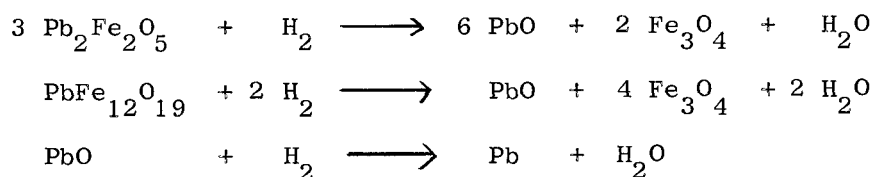
900°C deux ferrites coexistent PbFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> et PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

1000°C il ne subsiste que PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

Pour chacune de ces températures les "lignes de phase" sont déterminées. Il est apparu durant cette étude une nouvelle forme de PbFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> dans laquelle une partie de fer pourrait être à l'état de Fe (II). Cette forme n'est visible que lorsque PbFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> est préparé par chauffage à partir des oxydes en tubes scellés sous vide.

- L'étude de la réduction des ferrites de plomb a montré que  $\text{PbFe}_2\text{O}_5$  et  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  se réduisent, sous hydrogène pur, selon une réaction du premier ordre.

La réduction sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  s'est effectuée dans le but d'atteindre les grandeurs thermodynamiques des deux ferrites isolables ( $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  et  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Les expériences ont montré que cette réduction s'effectuait selon les réactions suivantes :



Ces réactions (réduction du ferrite en PbO et de PbO en plomb) sont simultanées et ont une influence l'une sur l'autre, de ce fait il ne nous a pas été possible d'atteindre les grandeurs thermodynamiques.

Les résultats obtenus à la suite de ces recherches apportent une contribution à la connaissance des phases contenant du plomb et du fer susceptibles de se former dans les agglomérés lors du grillage des minerais de plomb et de leur réductibilité dans les fours à plomb.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. KRAFT et J. FISCHER, Z. Anal. Chem., 1963, 21, p. 197-217.
- (2) FEISER, Metall. Erz., 1929, 26, p. 269.
- (3) E.J. KOHLMAYER, Metall. Erz., 1913, 10, p. 447.
- (4) S. HILPERT et A. LINDER, Z. Phys. Chem., 1933, B 22, p. 395-405.
- (5) K. LAGERQUIST, Z. Anorg. Chem., 1937, 14, p. 234.
- (6) A. COCCO, Ann. Chim. Rome, 1955, 45, p. 737-53.
- (7) W. BERGER et F. PAWLEK, Arch. Eisen, 1957, 28, p. 101-8.
- (8) E.V. MARGULIS et N.I. KOPYLOV, Zhur. Neorg. Khim., 1960, 5, p. 2471-6.
- (9) A. MOUNTVALA et S.F. RAVITZ, J. Am. Ceram. Soc., 1962, 45, p. 285-8.
- (10) D.H. CHIZHIKOV et T.E. RONSSALA, Akad. Nauk. S.S.S.R., 1963, 12, p. 72-8.
- (11) J. CASSEDANNE, Anaïs, Acad. Brazil. Scienc., 1964, 36(4) p. 417-22.
- (12) W. KWESTROO et A. HUIZING. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27(9), p. 1959.
- (13) JOHANNSSON, Z. Krist., 1928, 68, p. 100.
- (14) ADELKOLD, Arkiv. Kemi. Min. Geo., 1938, 12 A, p. 1.
- (15) BERTAUT, DESCHAMPS, PAUTHENET et PICKART, Jour. Phys. Rad., 1959, 20, p. 404.
- (16) PAUTHENET et RIMET, C.R., 1959, 249, p. 656 et 1875.
- (17) VILLERS, C.R., 1959, 249, p. 1337.
- (18) MICHEL, Ann. Chim., 1937, 11 (8), p. 317.
- (19) FORESTIER et Mlle LONGUET, C.R. 1939, 208, p. 1729.
- (20) Mlle LONGUET, C.R., 1941, 213, p. 577.
- (21) BERTHET, Thèse, Nancy, 1963.
- (22) P. PERROT, Thèse de Docteur ès-Sciences, Nancy, 1966.
- (23) G. CHAUDRON, C.R., 1921, 172, p. 152.  
Annales de Chimie, 1921, série 9, 16, p. 221-281.
- (24) MILLAR, J. Ann. Chem. Soc., 1929, 51, p. 207.
- (25) HALFERDAHL, Ind. Eng. Chem., 1930, 22, p. 956.
- (26) PARK et KELLEY, Journ. Phys. Chim., 1926, 30, p. 47.
- (27) BEREZHINA et D.M. CHIZHIKOV, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1961, 2, p. 49-54.
- (28) J. WEBER, Kohaszati. Lapok., 1959, 91, p. 122-30.

- (29) Y.V. TSVETKOV et D.M. CHIZHIKOV, Trudy. Inst.Met.im. Baikova, 1957, N° 2, p. 65-77.
- (30) T.E. KONYSHKOVA et D.M. CHIZHIKOV, Akad. Nauk. S.S.S.R., Inst. Met., 1959, 5, p. 185-6.
- (31) T.E. NESTEROVA, Met. Tsvet. Redk. Meta. Akad. Nauk.S.S.S.R. Inst. Met., 1967, p. 48-52.
- (32) W. VERHOEVEN et B. DELMON, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, p. 3073-79.
- (33) MILBAUER, Chem. Zeitung., 1910, 34, p. 138.
- (34) WEISS et FAIVRE, C.R., 1957, 245, p. 1629.
- (35) CARNELLEY et WALKER, J. Chem. Soc., 1888, 53, p. 59.
- (36) F. MARION, Chim. Anal. (Paris)., 1967, 49, p. 224.

