

50376

1969

29

50.376

1969

29

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

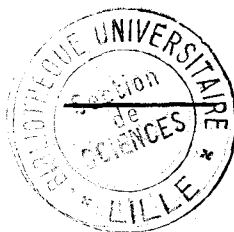
Mention Chimie Structurale

par

Nicole GUISEZ
Licenciée ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EQUILIBRES DANS LE SYSTEME

Fe - Ni - Mg - O



soutenu le 16 juillet 1969 devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT

Président

F. MONTARIOL

J. M. LEROY

Examineurs

P. PERROT

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
BONIE 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. 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	Chimie
PARREAU Michel	Mathématiques
PEREZ Jean-Pierre	Mécanique des Cristaux
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET Pierre	Calcul Numérique
PROUVOST Jean	Minéralogie
SAVARD Jean	Catalyse
SCHILTZ René	Spectroscopie Générale
SCHALLER François	Entomologie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
MM. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT Jean	Mathématiques Pures
VIDAL Pierre	E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée
VIVIER Emile	Prostitologie et Microscopie Electronique
WATERLOT Gérard	Géologie Stratigraphique
WERTHEIMER Raymond	Spectroscopie Hertziennne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES.

MM. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
BELLET Jean	Spectroscopie Hertziennne et Electronique Quantique
BENABOU Jean	Mathématiques
BILLART Jean	Stases Amisotropes
BOILLET Pierre	Spectroscopie Infra-Rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON Alfred	Biologie Animale
CARREZ Christian	Calcul Numérique
CORTOIS Jean	Physique Théorique
DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale II
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND Pierre	Photochimie
GUILBAULT Pierre	Physiologie Comparée
GUILLAUME Jean	Microbiologie

MM. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
JOLY Robert	Endocrinologie des Arthropodes
LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Organique Physique
LACOSTE Louis	Cryptogamie
LAMBERT Gérard	Physique
LANDAIS Jean	Chimie Organique III
LAURENT François	Automatique
LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
MAES Serge	Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quantique
MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
MONTEL Marc	Optique des Rayons X
PANET Marius	Electrotechnique
PARSY Fernand	Mathématiques
PONSOLLE Louis	Chimie
RACZY Ladislas	Hyperfréquence et semi-conducteurs
ROBERT François	Calcul Numérique
SAADA Georges	Défauts dans les cristaux
SALMER Georges	Radioélectricité et Electronique
SEGARD Emile	Biochimie cellulaire
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.

Hommages respectueux.

A M E S P A R E N T S

M E S F R E R E E T S O E U R S

T O U S C E U X Q U I M E S O N T C H E R S

Témoignage de profonde affection.

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

Nous sommes infiniment reconnaissante à notre Maître de nous avoir accueillie dans ses Laboratoires et de s'être intéressé à notre travail. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a accordé et l'assurons de nos sentiments les plus respectueux.

Monsieur le Professeur MONTARIOL nous a fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à notre Jury. Nous le prions de croire à notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à exprimer à Monsieur J.M. LEROY, Maître de Conférences, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L. nos profonds remerciements pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Nous remercions infiniment Monsieur PERROT, Chargé de Recherches au C.N.R.S. pour la bienveillance qu'il nous a toujours manifestée et la constante attention avec laquelle il a suivi nos recherches. Ses conseils et ses encouragements ont grandement aidé à la réalisation de cette thèse. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux.

Que tous nos camarades de Laboratoire - et en particulier Mademoiselle C. DUFOUR dont l'amitié fut si stimulante - trouvent ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Mademoiselle OLIVIER, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Nous tenons à les remercier.

Nous n'oublierons pas ce que nous devons au personnel technique pour la compétence avec laquelle ils ont su nous aider dans la résolution de nos problèmes pratiques.

Les systèmes Fe - Fe₂O₃ - MeO dans lesquels MeO représente l'un des oxydes bivalents : MgO, MnO, CoO, NiO, ZnO, CdO présentent un intérêt théorique considérable. En effet, malgré leur grande simplicité (ils ne contiennent qu'un seul oxyde mixte : MeFe₂O₄ de structure spinelle, soluble en toutes proportions dans la magnétite), ils peuvent donner lieu à de multiples réactions dont la nature est fonction des propriétés de l'oxyde considéré. Ces réactions sont essentiellement dues à la facilité avec laquelle le protoxyde de fer se dismute, généralement en fer métallique et magnétite, susceptibles de donner, chacun de leur côté, des solutions solides (alliage ou spinelle).

Si les propriétés magnétiques et structurales des diverses solutions solides à base d'oxydes de fer ont été particulièrement étudiées, il est remarquable de constater que leurs propriétés thermodynamiques n'ont jamais attiré l'attention des chercheurs. De telles recherches fournissent pourtant des renseignements structuraux précieux et leur intérêt n'est plus à démontrer en raison de l'importance considérable à l'heure actuelle de ces composés magnétiques.

L'intérêt de ces recherches réside cependant moins dans la définition des conditions de préparation des ferrites de propriétés déterminées à l'avance qu'elles permettent, que dans les possibilités qu'elles offrent d'ouvrir la voie aux études ultérieures des équilibres beaucoup plus mal connus dans les laitiers et dans les oxydes liquides. Il n'y a en effet pas de différences théoriques fondamentales entre les deux systèmes et les méthodes générales mises au point dans des solutions solides peuvent être utilisées pour les liquides, sous réserve de modifications mineures.

Ce travail est consacré à l'étude des équilibres dans le système Fe - Ni - O à l'état solide et de l'influence de l'oxyde de magnésium sur ces équilibres. Le système quaternaire Fe - Ni - Mg - O qui n'a jamais été examiné auparavant présente un double intérêt :

- métallurgique, car il se rencontre dans les garniérites de Nouvelle Calédonie (minerais silicatés de magnésium, de nickel et de fer).

- théorique, car l'oxyde de magnésium donne des solutions solides en toutes proportions avec l'oxyde de nickel et avec le protoxyde de fer, tandis que ce dernier, en présence d'oxyde de nickel, se dismute en fer métal et magnétite.

Après avoir montré comment il est possible, par des considérations thermodynamiques simples basées sur les pressions d'oxygène, d'obtenir un maximum de renseignements sur la nature des phases en équilibre, nous établirons les relations activité - composition dans les alliages Fe - Ni, puis dans les solutions solides spinelles Fe_3O_4 - NiFe_2O_4 .

Nous étudierons ensuite les équilibres à l'intérieur du diagramme quaternaire en nous appuyant sur les travaux antérieurs relatifs au système Fe - Mg - O et sur nos expériences de dismutation du protoxyde de fer dans le triangle FeO - MgO - NiO.

Ce travail comporte également la mise au point d'une méthode de dosage du fer et du nickel métalliques en présence de leurs oxydes.

Le plan adopté est le suivant :

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES.

- Techniques expérimentales
- Méthodes analytiques

CHAPITRE II : ETUDE DU SYSTEME Fe - Ni - O

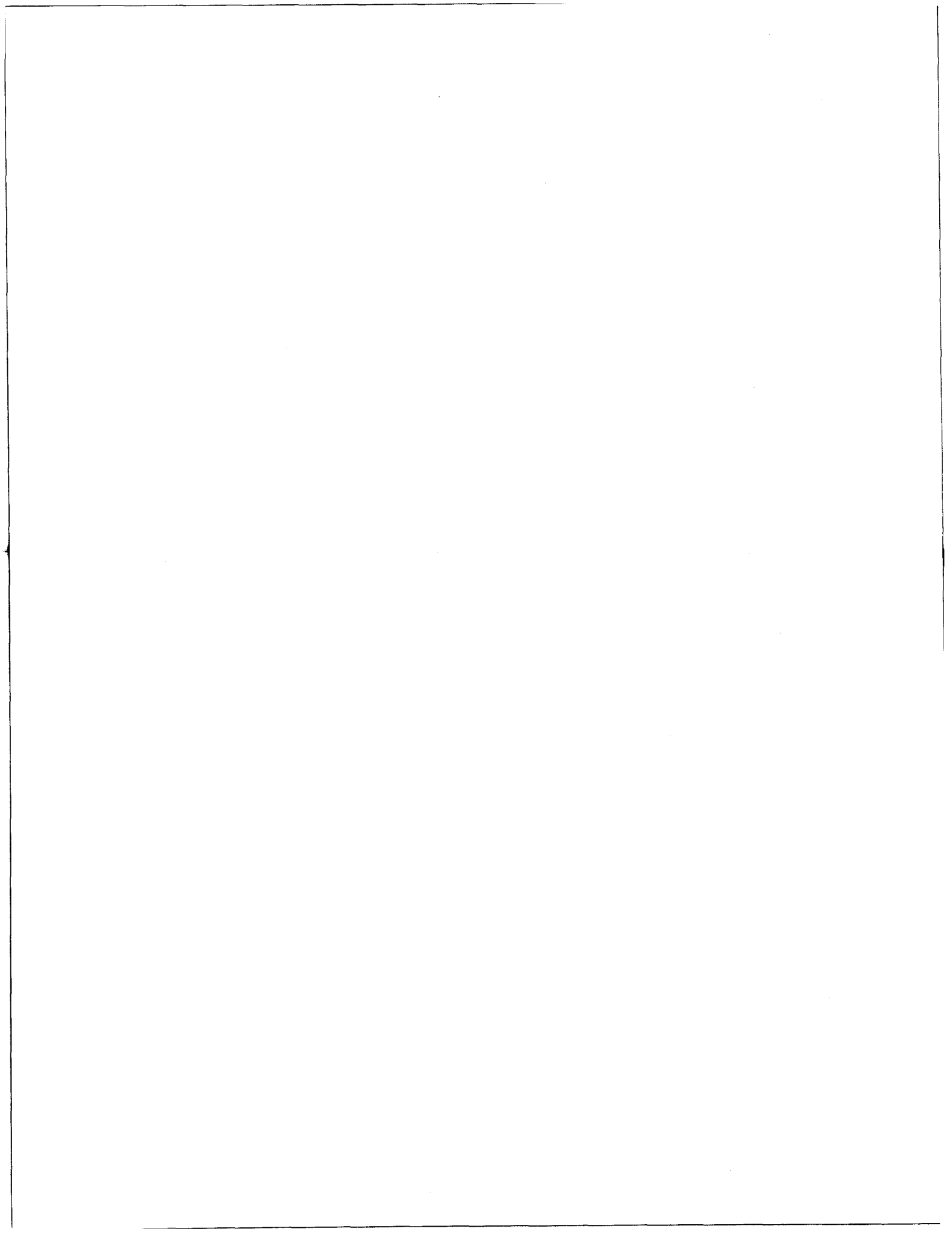
- Etablissement théorique du diagramme
- Etude radiocristallographique
- Equilibre des solutions solides

CHAPITRE III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES DANS LE SYSTEME
Fe - Ni - O.

- Solution solide métallique
- Solution solide spinelle
- Solution solide FeO - NiO

CHAPITRE IV : ETUDE DU SYSTEME Fe - Ni - Mg - O.

- Solution solide FeO - MgO - NiO.
- Etablissement du diagramme quaternaire.

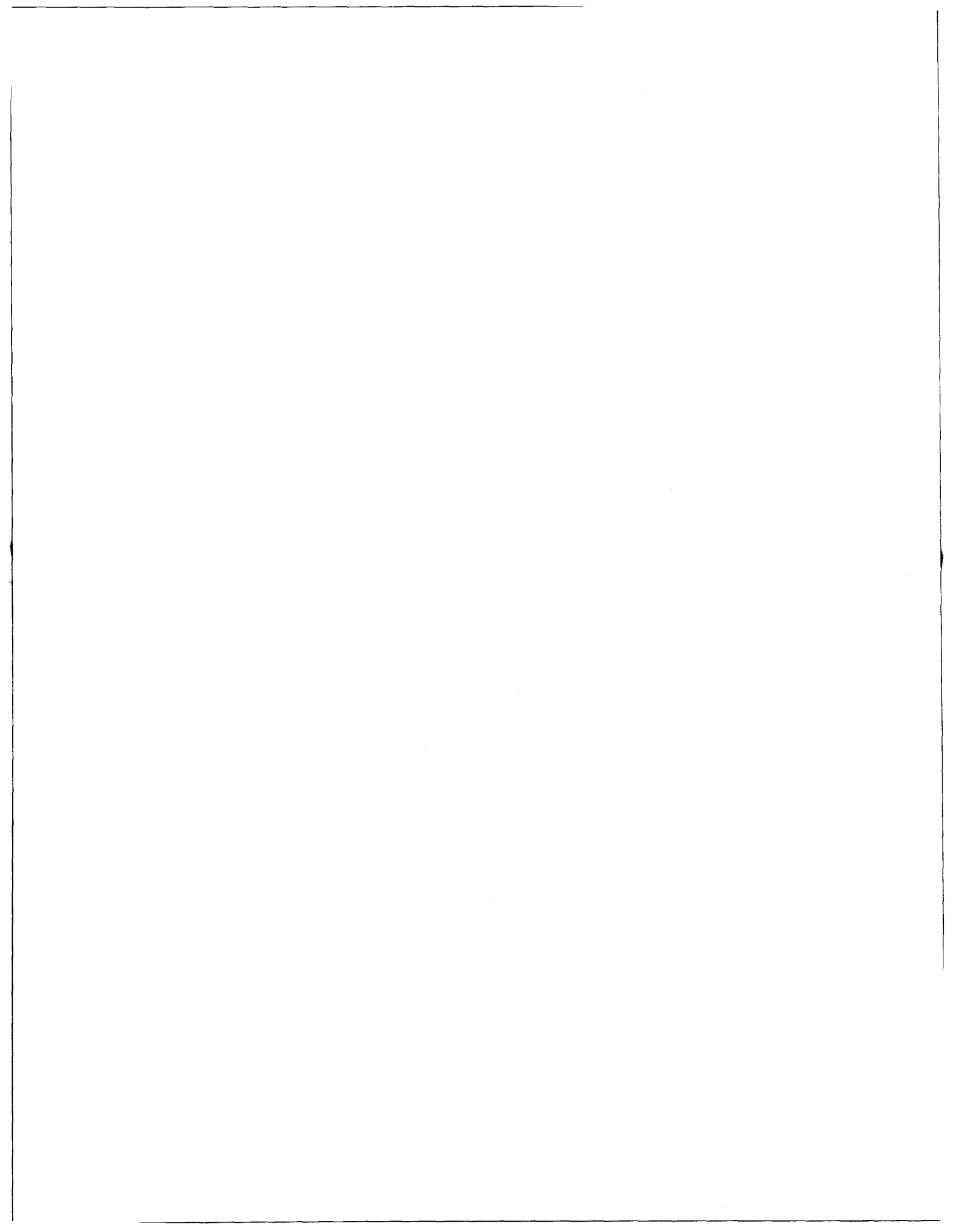


CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES



TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Deux méthodes sont utilisées pour l'étude des équilibres de phases à l'intérieur des diagrammes Fe - Ni - O et Fe - Ni - Mg - O. La première consiste à chauffer sous vide ou sous atmosphère inerte un mélange représentatif d'un point du diagramme ternaire ou quaternaire. Les produits de la réaction sont ensuite examinés aux rayons X et l'analyse chimique du mélange doit montrer que son degré moyen d'oxydation n'a pas varié. La deuxième consiste à suivre les étapes de la réduction de mélanges soumis à diverses atmosphères oxydo-réductrices $H_2 - H_2O$. Elle fournit les pressions d'oxygène à l'équilibre et permet d'atteindre les propriétés thermodynamiques des composés ou des solutions solides du système.

PREPARATION DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE.

L'atmosphère doit permettre de soumettre un échantillon donné à une pression d'oxygène bien déterminée. Deux dispositifs basés sur le même principe mais de construction différente ont été utilisés à cet effet.

- Dans le premier dispositif, l'hydrogène désoxygéné sur cuivre traverse un saturateur constitué par une colonne à garnissage remplie d'eau. La température est supérieure de quelques degrés à la température définie par le rapport H_2O/H_2 recherché. Le mélange $H_2 - H_2O$ obtenu perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur comprenant trois colonnes à garnissage et dont la température est définie à 0,1°C près. Le saturateur et le condenseur plongent dans des bains eau-glycérine thermostatés dont la température est régulée par un système thermomètre Vertex - relais au mercure. La pression partielle de vapeur d'eau du mélange gazeux ne dépend, à la sortie du condenseur, que de sa température (fig. 1 et 2).

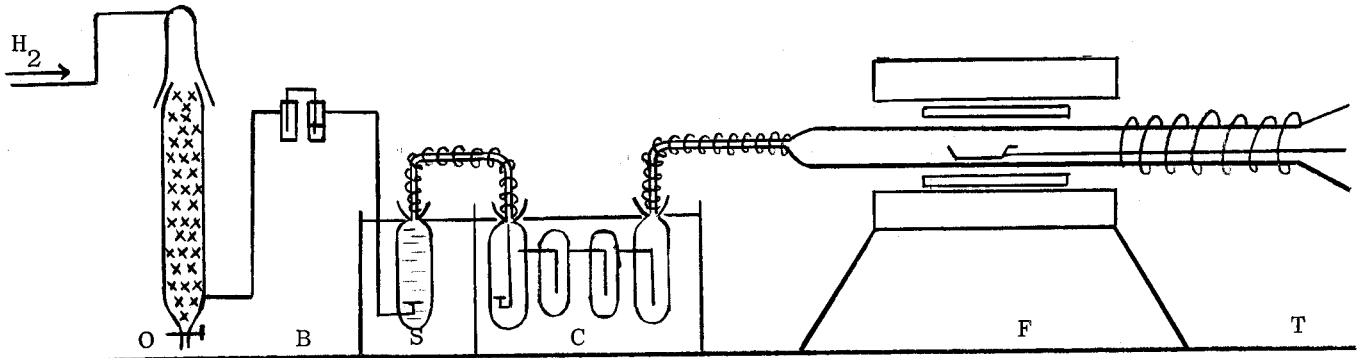


Figure 1 : Appareil de réduction H_2/H_2O

O - Colonne désoxygénante
B - Compte bulle
S - Saturateur

C - Condenseur
F - Four A.D.A.M.E.L.
T - Système de trempe

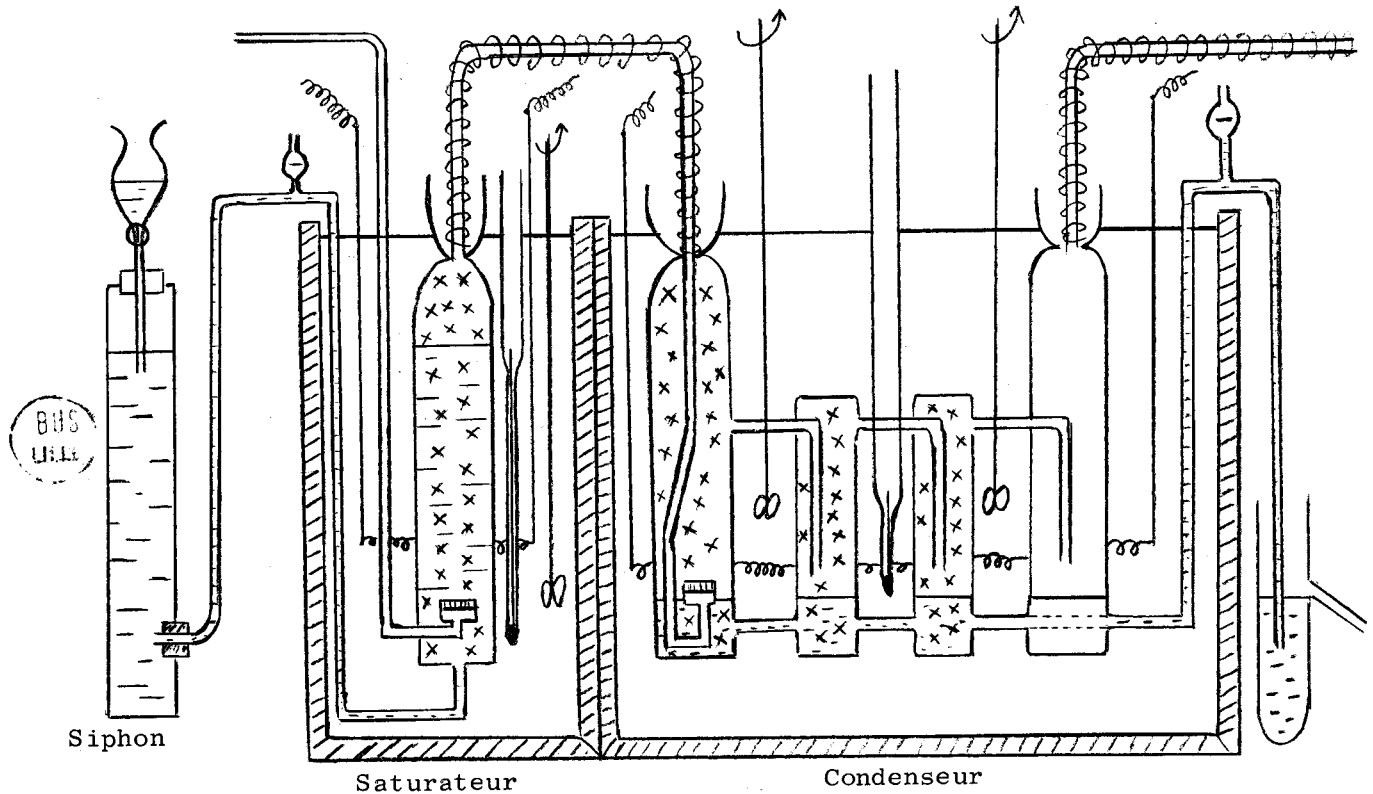


Figure 2 : Saturateur et Condenseur.

- Dans le second dispositif, plus simple, le courant d'hydrogène est saturé de vapeur d'eau en traversant un ballon contenant de l'eau maintenue à l'ébullition. Le condenseur est constitué par une colonne surmontant le ballon dont la température est maintenue constante grâce à une circulation d'eau chaude thermostatée à 0,1°C près (figure 3).

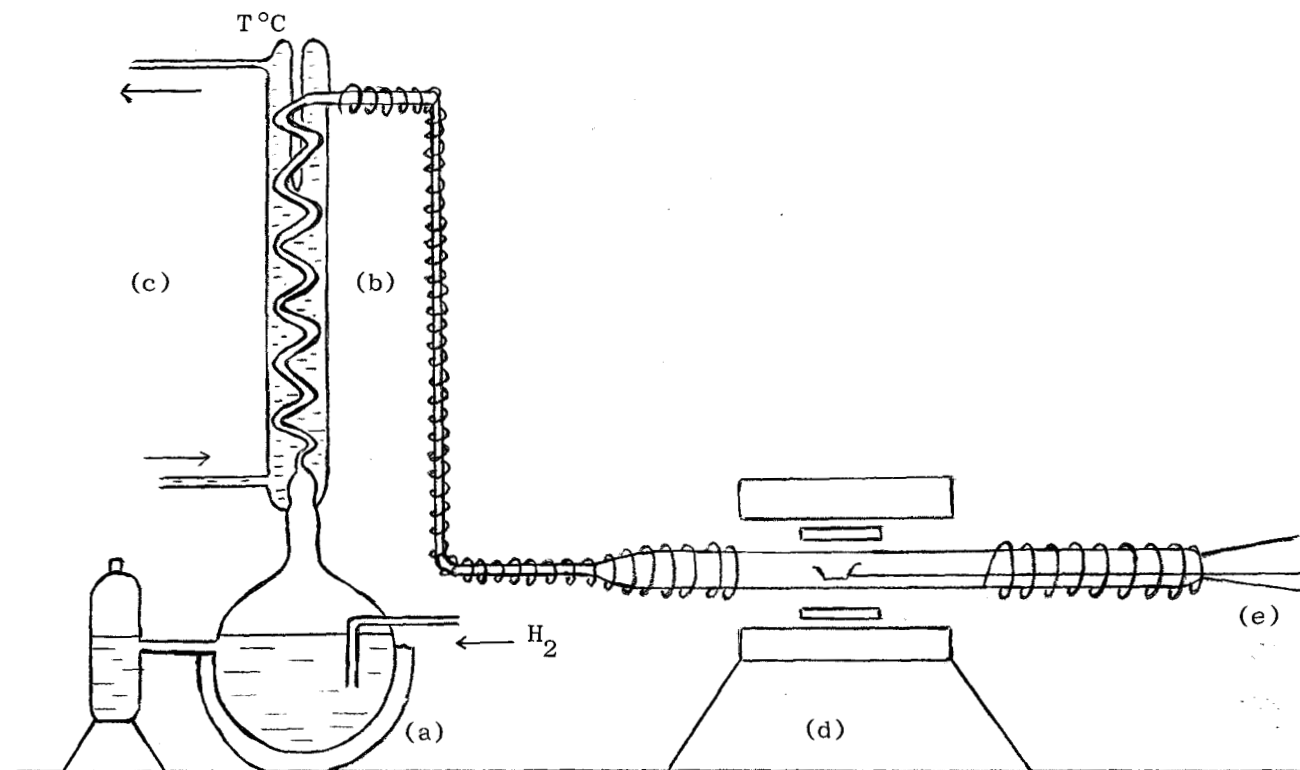


Figure 3 : Dispositif de ZAITSEV et BULGAKOVA.

- (a) ballon rempli d'eau à l'ébullition (ou saturateur)
- (b) Condenseur
- (c) Circulation d'eau chaude (T°C)
- (d) Four A.D.A.M.E.L.
- (e) Dispositif de trempe.

REDUCTION DES MELANGES D'OXYDES.

Après le condenseur, le mélange gazeux passe dans un four à l'intérieur duquel est placé l'échantillon à réduire. La partie extérieure du tube laboratoire est entourée d'un cordon chauffant de manière à éviter toute condensation de vapeur d'eau. La trempe des échantillons est effectuée en envoyant sur la partie extérieure un jet d'air refroidi par passage dans un serpentin de cuivre plongé dans l'azote liquide. Pendant ce temps, un fort contre-courant d'azote est envoyé dans le four afin d'éviter toute oxydation parasite des produits de la réaction.

METHODES ANALYTIQUES.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Les différentes phases solides sont identifiées par analyse des clichés obtenus à l'aide de deux chambres :

- Chambre à focalisation :

Les rayons X sont produits par un générateur Kristalloflex 4 Siemens avec anticathode de cuivre. Le rayonnement incident est réfléchi sélectivement par un monochromateur courbe isolant la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre.

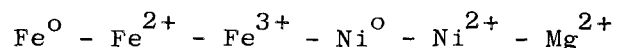
- Chambre Debye-Scherrer classique :

Le faisceau de rayons X est alors issu d'un tube avec anticathode de chrome. La raie $K\beta$ du Cr est éliminée en interposant sur le pinceau un filtre de vanadium. Pour cette méthode la chambre Siemens utilisée est cylindrique.

Les diagrammes de poudre réalisés en présence de chlorure de sodium comme étalon interne permettent de mesurer les paramètres cristallins. Les raies sont d'autant plus nettes que les produits sont plus finement broyés ; la précision obtenue sur la mesure des paramètres dépend de l'état de cristallisation de l'échantillon et de la valeur de ce paramètre. Elle varie en général de $\pm 0,0005 \text{ \AA}$ à $\pm 0,002 \text{ \AA}$.

ANALYSE CHIMIQUE.

Le problème qui se pose est celui de la détermination simultanée des éléments suivants dans un mélange :



Notre premier travail fut de mettre au point une technique permettant de doser le fer et le nickel métalliques en présence de leurs oxydes.

Attaque sélective du fer et du nickel métalliques.

La difficulté du dosage réside dans la séparation des métaux ($\text{Ni}^0 - \text{Fe}^0$) et des oxydes ($\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$). Il est théoriquement possible d'attaquer sélectivement le fer métal et le nickel métal en laissant les oxydes intacts à l'aide de nombreuses réactions électrochimiques mais elles donnent souvent une attaque lente et incomplète.

Par exemple, l'attaque par le chlorure de plomb (1) suivant la réaction :



se fait en milieu aqueux à l'ébullition mais n'est pas totale.

Avec le chlorure mercurique, seul le fer est attaqué, le nickel ne l'est pas. Par contre le brome donne de bons résultats. Une solution aqueuse de brome attaque non seulement les métaux mais aussi les oxydes à cause de la formation de HBr. Une solution à 5 % de brome dans le méthanol élimine cet inconvénient dans la plupart des cas.

Les oxydes non attaqués sont séparés par filtration et dosés par le bichromate de potassium pour le fer, par la diméthylglyoxime pour le nickel. La solution résultant de l'attaque bromhydrique est chauffée en milieu acide pour éliminer l'excès de brome puis réduite.

La réduction par le chlorure stanneux suivie d'un dosage par le bichromate ne peut être employée, en raison de la présence des ions Br^- oxydés par le bichromate de potassium. La solution est donc réduite par $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ jusqu'à décoloration à la touche du thiocyanate de potassium, ou par la colonne de Jones. Dans ce cas, la réduction effectuée par l'amalgame solide de zinc est moins rapide.

Les ions Fe^{2+} sont ensuite dosés par potentiométrie à l'aide d'un sel cérique. L'électrode indicatrice est une électrode de platine. Quant à celle de référence, c'est une électrode au calomel. Le dosage s'effectue en milieu $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Le tracé de la courbe $E_{mv} = f(\text{volume})$ ou mieux de la courbe dérivée $dE/dV = f(\text{volume})$ permet de déterminer le point équivalent.

L'attaque sélective de Fe⁰ et de Ni⁰ par le brome en milieu méthanol est rapide, totale, mais présente l'inconvénient d'attaquer également les solutions solides NiO - MgO surtout lorsqu'elles sont riches en magnésie.

Dosage du Fe²⁺ et Fe³⁺ des oxydes.

- L'attaque des oxydes contenant les ions Fe²⁺, Fe³⁺ s'effectue en milieu HCl 6 N, à chaud, sous atmosphère de CO₂.

Les ions ferreux sont titrés directement par le bichromate de potassium en milieu phosphosulfurique, en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

Les ions ferriques sont réduits en Fe²⁺ par le chlorure stanneux à l'ébullition, en milieu chlorhydrique 6 N. L'excès de chlorure stanneux est éliminé par une addition de chlorure mercurique. Tout le fer qui se trouve alors à l'état de Fe²⁺ est dosé, comme précédemment par le bichromate.

Les quantités de fer II et de fer III déterminées par ce dosage permettent de calculer le rapport O/Fe des oxydes, c'est-à-dire le nombre moyen d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer :

$$\frac{O}{Fe} = \frac{Fe^{(II)} + \frac{3}{2} Fe^{(III)}}{Fe^{(O)} + Fe^{(II)} + Fe^{(III)}}$$

- La solution solide ferrite - magnétite difficilement attaquable est solubilisée par l'acide sulfurique 18 N additionné d'acide perchlorique. Le dosage par le bichromate donne la quantité de fer total, il n'est alors plus possible de séparer le fer II du fer III.

Dosage de Ni²⁺

De toutes les méthodes de dosage du nickel celle qui donne les meilleurs résultats est toujours la gravimétrie par la diméthylglyoxime proposée par TSCHUGAEFF (2).

La solution légèrement acide, portée à 80°C, est additionnée d'une solution à 1 % dans l'alcool de diméthylglyoxime puis d'ammoniaque. Les ions Fe^{III} éventuellement présents sont complexés par addition préalable d'acide tartrique. Les ions ferreux ne donnent qu'une simple coloration rouge due à la formation d'un complexe, celui-ci disparaissant progressivement par oxydation à l'air.

Il faut laisser le précipité reposer une demi-heure, douze heures sont nécessaires s'il y a très peu de nickel. Le précipité est lavé à l'eau distillée filtré, séché à 110°C, puis pesé. Le poids de nickel présent est calculé d'après le rapport :

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni (diméthylglyoxime)}_2} = 0,2032$$

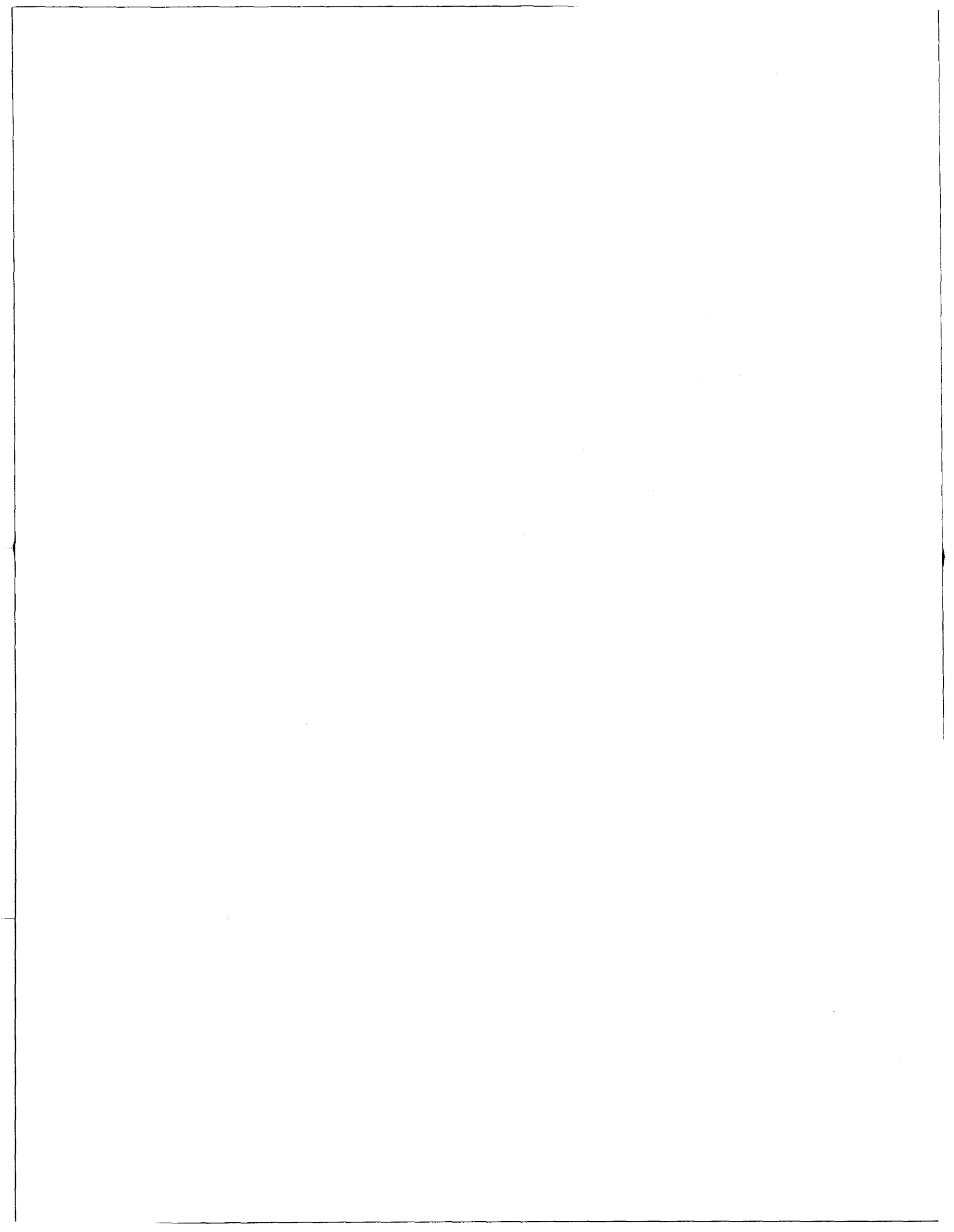
Dosage de Mg²⁺

Les ions Mg²⁺ sont complexés par l'E.D.T.A. (sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique) en milieu tampon ammoniacal. Le noir Eriochrome T (N.E.T.) qui est l'indicateur du magnésium vire du rouge vineux au bleu pur. Les ions Ni²⁺ qui donnent des complexes avec l'E.D.T.A. gênent ; ils sont donc complexés par le cyanure de potassium.

CHAPITRE II

ETUDE DU SYSTEME :

Fe - Ni - O



A - ETABLISSEMENT THEORIQUE DU DIAGRAMME. ETUDE THERMODYNAMIQUE.

Le système Fe - Ni - O est représenté sur un diagramme ternaire dans lequel l'oxygène est renvoyé à l'infini.

En abscisse, on porte le rapport $\frac{O}{Ni+Fe}$ et en ordonnée, le rapport $\frac{Ni}{Ni+Fe}$

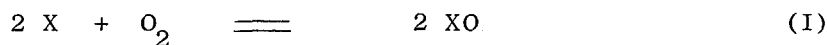
Sur l'axe NiO - Fe₂O₃, se place le ferrite de nickel NiFe₂O₄, seul oxyde mixte de fer et de nickel. A l'intérieur du diagramme Fe - Ni - O, l'existence de deux solutions solides en toutes proportions est connue depuis longtemps:

- La solution solide Fe₃O₄ - NiFe₂O₄ de structure spinelle, très étudiée en raison de l'importance de ses propriétés magnétiques.

- La solution solide métallique Fe - Ni dont la structure est celle du fer γ dans la majeure partie du domaine température-composition. De simples considérations structurales ne s'opposent pas à l'existence d'une solution solide entre l'oxyde de nickel NiO et le protoxyde de fer FeO. En effet, ces oxydes cristallisent tous deux dans le système cubique à faces centrées, de type NaCl; les rayons ioniques des ions Fe^{II} et Ni^{II} sont d'ailleurs très voisins, respectivement de 0,75 Å et 0,68 Å. Mais si la cristallographie ne s'oppose pas à l'existence d'une solution solide, l'étude thermodynamique montre que ces deux oxydes ne peuvent pas coexister.

DOMAINE D'EXISTENCE DE NiO ET DE FeO.

Toute réaction d'oxydo-réduction peut être symbolisée par l'équilibre :



A chaque équilibre, correspond une pression d'oxygène déterminée. Sur la figure 4, nous portons, pour chaque réaction (I) relative aux divers équilibres : Ni/NiO, Fe/Fe₃O₄, Fe/FeO, FeO/Fe₃O₄, l'expression $\Delta G_1 = RT \text{ Log } P_{O_2}$ en fonction de la température.

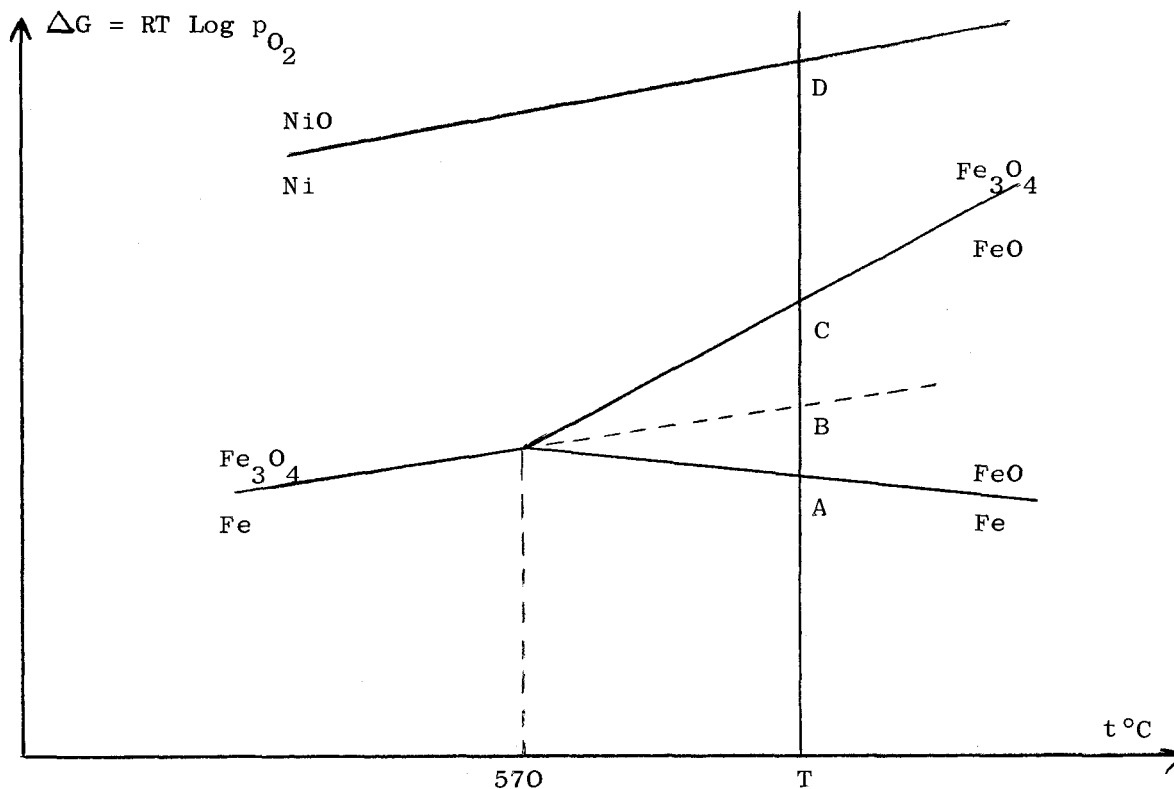
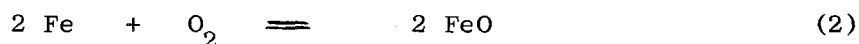


Figure 4.

A une température T , supérieure à celle correspondant au point triple de CHAUDRON (3), le protoxyde de fer n'est stable qu'entre deux pressions d'oxygène rigoureusement déterminées, soient P_A et P_C . A cette même température T , l'oxyde de nickel NiO n'est stable que sous une pression d'oxygène p_D , supérieure à p_C , située dans le domaine d'existence de Fe_3O_4 . La simple considération de ce diagramme montre que l'oxyde de nickel et le protoxyde de fer, dont les domaines d'existence n'ont aucun point commun, ne peuvent coexister. On peut en général remarquer que la diminution de l'activité thermodynamique d'un oxyde, c'est-à-dire son passage en solution solide, a pour effet d'accroître son domaine d'existence ; mais dans le cas de FeO et NiO , la différence entre p_C et p_D trop importante ne permet que l'existence d'une très faible solubilité réciproque. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

DETERMINATION DES EQUILIBRES DE PHASES.

- Pour déterminer plus précisément l'équilibre des phases à l'intérieur du diagramme considérons tout d'abord la réaction :



L'enthalpie libre $\Delta G_2 = - RT \text{ Log } K = + RT \text{ Log } (p_{\text{O}_2})_A$ est valable pour le fer pur. Lorsque le fer entre en solution solide dans le nickel, la valeur de ΔG ne varie pas mais le nouvel équilibre FeO/(Fe,Ni) est alors défini par la pression d'oxygène :

$$\Delta G_2 = RT \text{ Log } (p_{\text{O}_2})_A = RT \text{ Log } (p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}}^2)$$

$$(p_{\text{O}_2})_{\text{FeO/Fe,Ni}} = \frac{(p_{\text{O}_2})_A}{a_{\text{Fe}}^2}$$

Conformément à la règle générale, le domaine d'existence du fer s'accroît lorsqu'il rentre en solution solide. Comme l'activité du fer est inférieure à 1, la nouvelle pression d'oxygène est supérieure à $(p_{\text{O}_2})_A$ et tend vers $(p_{\text{O}_2})_C$ au fur et à mesure que la solution solide s'enrichit en nickel. Soit X la composition de la solution solide limite dont la pression d'oxygène à l'équilibre FeO/X est égale à $(p_{\text{O}_2})_C$. Toutes les solutions solides métalliques dont la teneur en fer est supérieure à celle de la solution solide limite X sont donc en équilibre avec le protoxyde de fer. Celles dont la composition est comprise entre X et Ni ne peuvent pas être en équilibre ni avec FeO car leur pression d'oxygène est supérieure à $(p_{\text{O}_2})_C$, ni avec NiO car leur pression d'oxygène est inférieure à $(p_{\text{O}_2})_D$, elles sont en équilibre avec les solutions solides $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$.

Ce résultat est confirmé par les études d'oxydation des alliages fer - nickel : BRADERS, HEIDEGER BIRCHENALL (4) montrent que les alliages riches en fer s'oxydent à 1050°C avec formation de wüstite (Fe_{1-x}O) tandis que les alliages riches en nickel s'oxydent avec formation d'une phase magnétique.

La limite se situerait aux environs de 50 % de Ni en moles. Récemment, MORRIS et SMELTZER (5) ont étudié la cinétique de formation de la wüstite avec les alliages fer - nickel contenant de 10 % à 40 % de nickel.

- Il est possible d'arriver aux mêmes conclusions en considérant l'équilibre métastable :



L'enthalpie libre de cette réaction est :

$$\Delta G_3 = RT \text{Log} (p_{\text{O}_2})_B = RT \text{Log} (p_{\text{O}_2}) \cdot \frac{a_{\text{Fe}}^{3/2}}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/2}}$$

d'où

$$\frac{a_{\text{Fe}}^{3/2}}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/2}} = \frac{(p_{\text{O}_2})_B}{p_{\text{O}_2}}$$

Lorsque $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$, le point représentatif de la solution solide métallique, à l'équilibre, se trouve en C, l'activité du fer est alors donnée par :

$$a_{\text{Fe}} = \left[\frac{(p_{\text{O}_2})_B}{(p_{\text{O}_2})_C} \right]^{2/3} = \left[\frac{(p_{\text{O}_2})_A}{(p_{\text{O}_2})_C} \right]^{1/2}$$

Le fer n'est en équilibre avec une solution solide magnétique seulement lorsque son activité est inférieure à a_{Fe} ainsi définie, c'est-à-dire lorsque la composition de l'alliage est comprise entre X et Ni. Les pressions d'oxygène à l'équilibre alliage - solution solide spinelle augmentent lorsque les compositions de l'alliage se rapprochent de celle du nickel pur.

- Lorsque la composition de l'alliage a atteint le nickel, la pression d'oxygène est celle de l'équilibre Ni-NiO. La solution solide spinelle en équilibre avec le nickel pur n'est pas le ferrite de nickel (il n'y a aucune raison pour qu'il en soit ainsi) mais avec une solution solide de composition déterminée Y, fonction de la température. Les solutions solides spinelles dont la composition est comprise entre Y et NiFe_2O_4 seront en équilibre non pas avec un alliage (car la pression d'oxygène est alors trop élevée) mais avec l'oxyde de nickel ayant éventuellement dissous une petite quantité de protoxyde de fer. Le diagramme Fe - Ni - O a schématiquement l'allure de la figure 5.

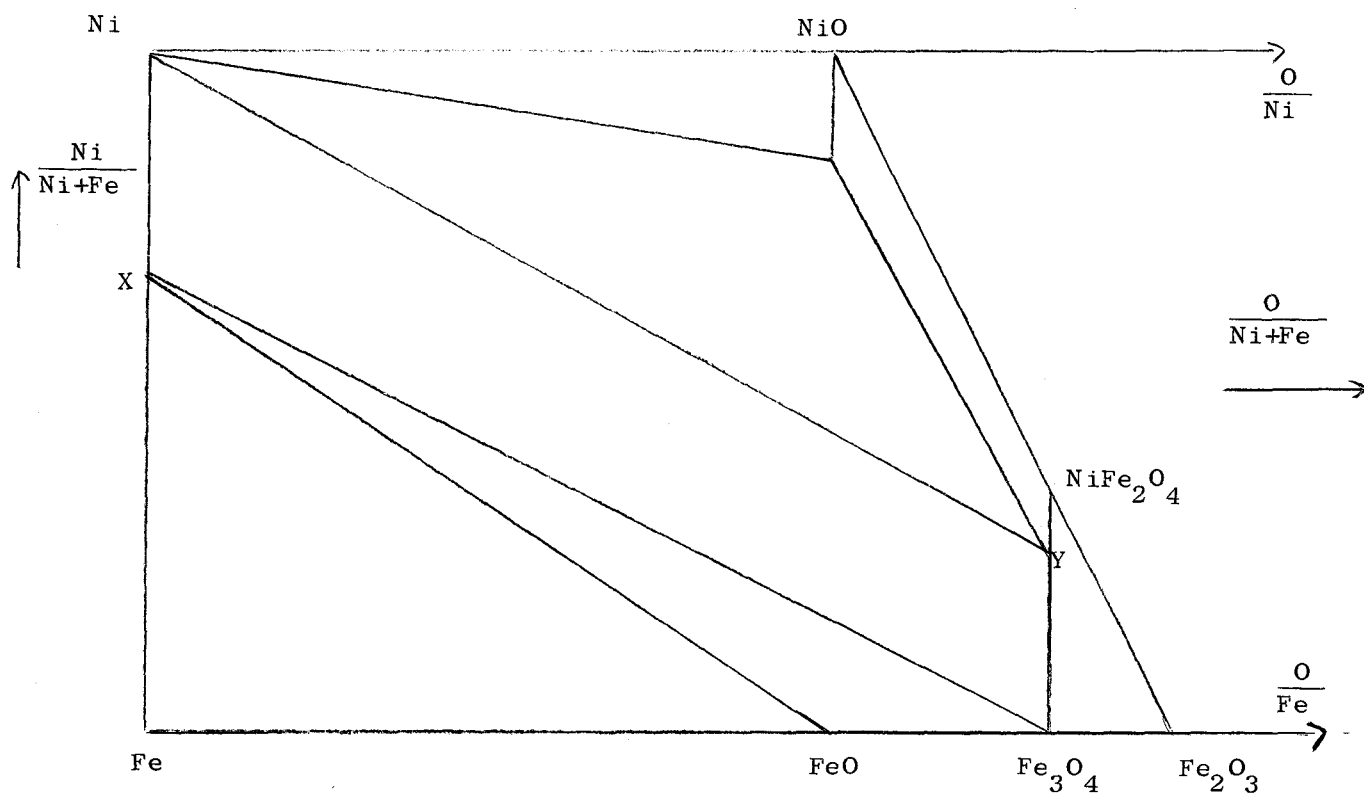


Figure 5.

La règle des phases appliquée au système des trois constituants Fe - Ni - O montre que la variance est égale à 5 diminué du nombre de phases. Comme la phase gazeuse (ici, l'oxygène) est toujours présente, le nombre de phases solides à l'équilibre est au maximum égal à 3. Les paramètres sont la température, la pression, les compositions.

Dans le domaine limité par X - Ni - Y - Fe_3O_4 coexistent deux phases à l'équilibre ; leur composition n'est pas indépendante. En effet, le système étant bivariant, si la température et la composition de l'une des phases sont imposées, la composition de l'autre ainsi que la pression d'oxygène sont déterminées. A chaque ligne de conjugaison métal-spinelle doit correspondre une pression d'oxygène bien fixée, fonction de la température.

Lorsque trois phases coexistent à l'équilibre, le système devient monovariant. Si la température est donnée, tous les autres paramètres du système sont fixés : pression d'oxygène et composition de chaque phase. Donc, à chaque domaine triphasé dans le système Fe - Ni - O correspond une pression d'oxygène. Les deux domaines triphasés du système sont :

- Alliage de composition X, FeO, Fe_3O_4 .

- Ni, NiO saturé en FeO, spinelle de composition Y.

L'expérience confirme aisément toutes les considérations précédentes. L'objet du présent travail est l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions solides du diagramme.

B - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

SOLUTION SOLIDE FER-NICKEL.

Le nickel tend à augmenter le domaine d'existence de la phase γ du fer ; dans la plus grande partie du diagramme température-composition, les alliages nickel - fer ont la structure γ . C'est la seule structure présente quand la teneur en nickel est supérieure à environ 35 % . Par contre, la structure α n'étant pas trempable, les alliages riches en fer, de variété γ , subissent par refroidissement la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. Les limites entre les phases α , $\alpha + \gamma$, γ dans le diagramme température-composition ont été étudiées par KUBASCHEWSKI (6). Elles sont représentées sur la figure 6.

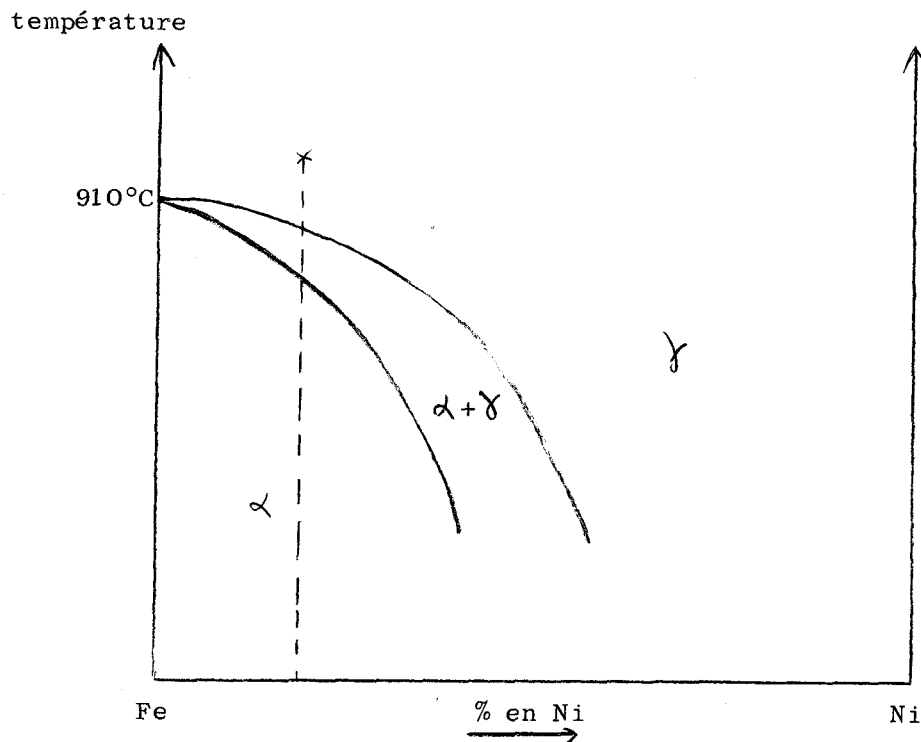


Figure 6.

L'addition du nickel a pour effet d'augmenter le paramètre du fer. Les résultats expérimentaux montrent que la correspondance entre le paramètre de la solution solide $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ et la composition de l'alliage n'est pas linéaire. Les paramètres varient de $3,522 \pm 0,001 \text{ \AA}$ pour le nickel pur à $3,590 \pm 0,001 \text{ \AA}$ pour une solution solide contenant 30 % en nickel. Le paramètre des alliages Fe - Ni est représenté sur la figure 7 ; sur le même graphique sont également portés les résultats de OWEN et SULLY (7) et ceux de JETTE et FOOTE (8).

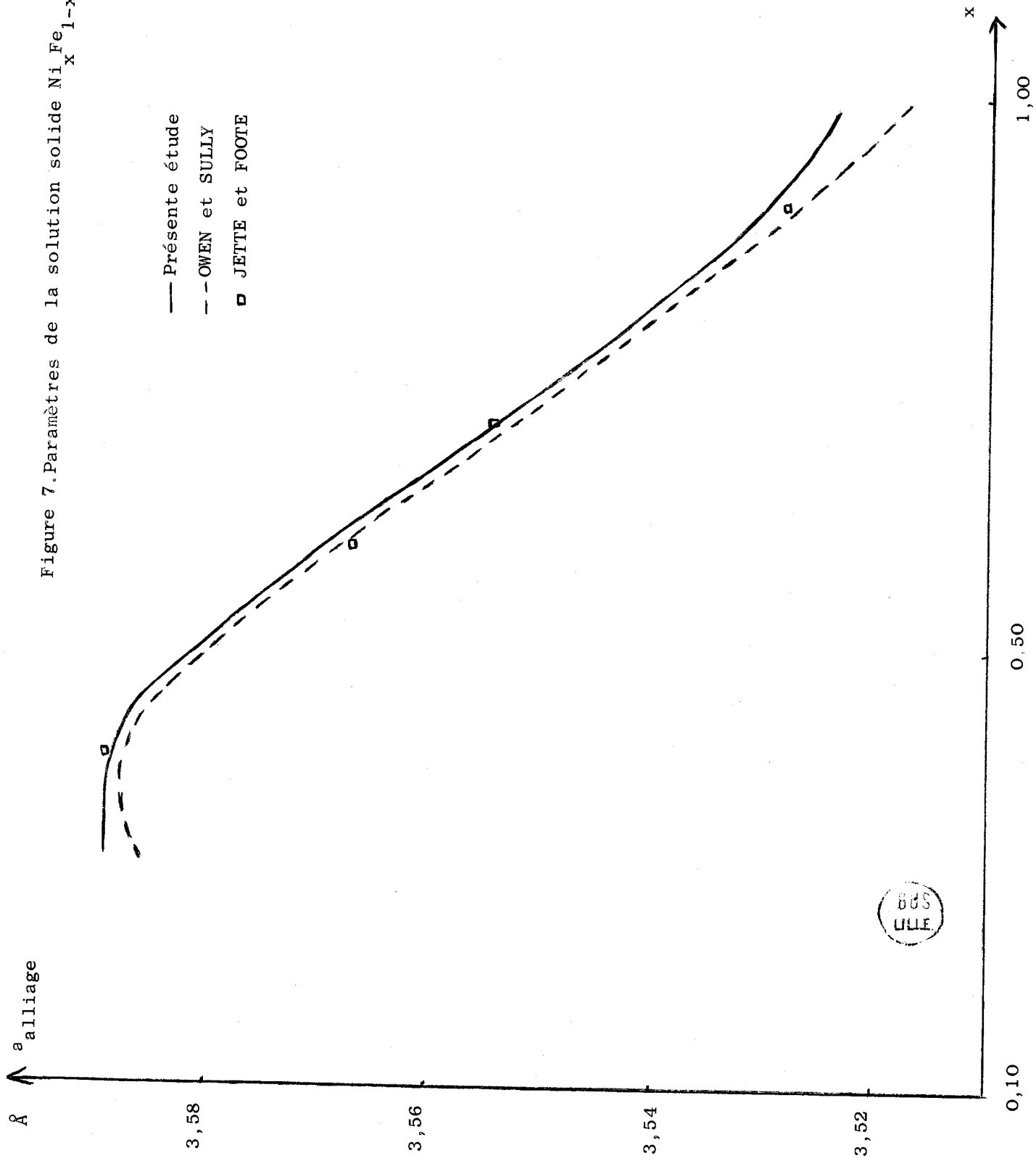
SOLUTION SOLIDE (Ni, Fe) Fe_2O_4

Le ferrite de nickel NiFe_2O_4 qui est le seul oxyde mixte de fer et de nickel est de structure spinelle. Son paramètre varie, suivant les données de la littérature, entre $8,32 \text{ \AA}$ et $8,41 \text{ \AA}$. Nos mesures nous ont conduits à proposer un paramètre de $8,342 \text{ \AA} \pm 0,002$, en bon accord avec la valeur admise par POPOV (9).

La magnétite Fe_3O_4 obtenue par réduction du sesquioxyde de fer sous atmosphère hydrogène-vapeur d'eau formée en saturateur à eau à 800°C a un paramètre de $a = 8,397 \pm 0,0008 \text{ \AA}$.

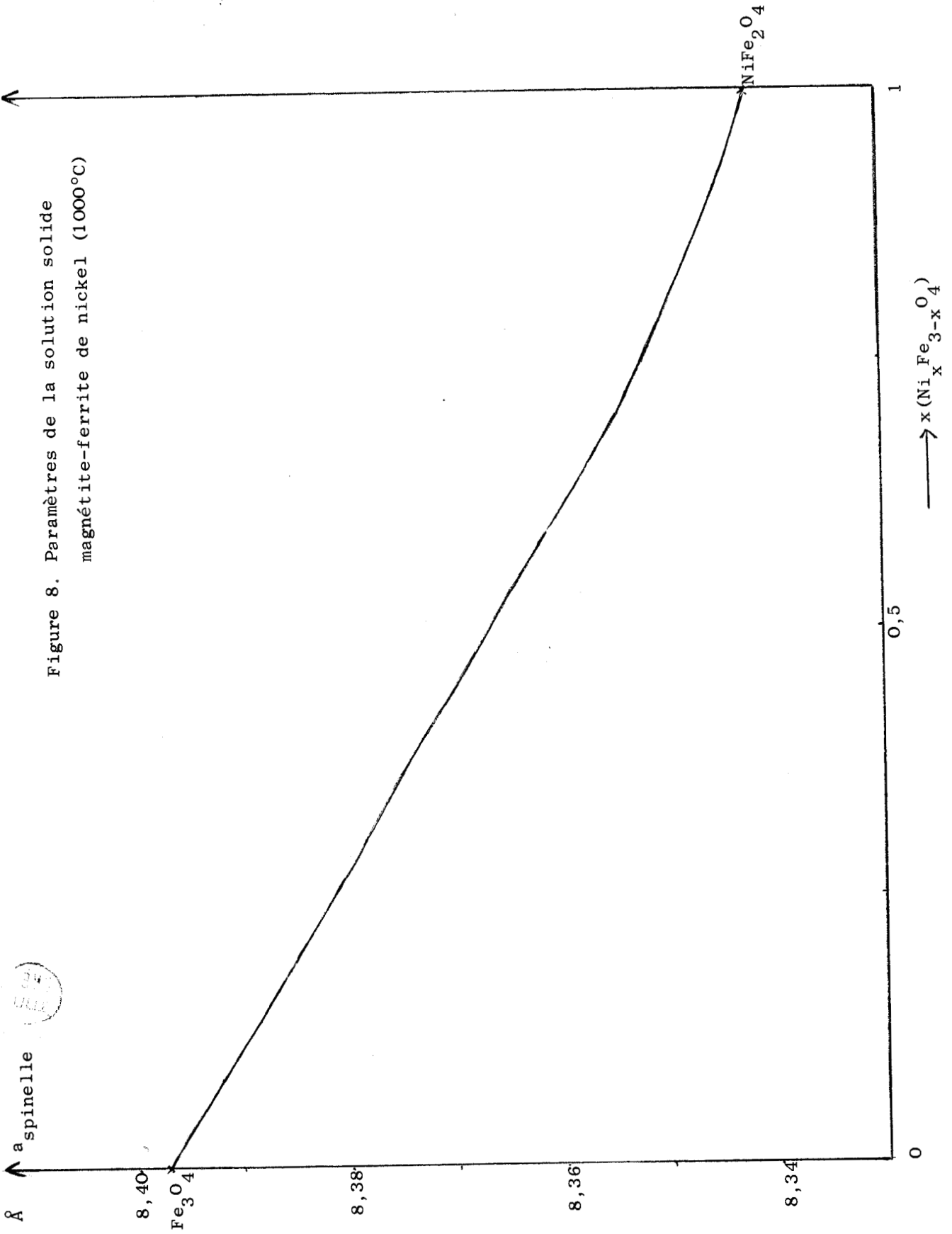
Les paramètres cristallins des solutions solides magnétite-ferrite de nickel varient régulièrement entre les deux spinelles. La courbe obtenue semble indiquer que la solution solide spinelle présente un faible écart négatif à la loi de VEGARD (fig. 8).

Figure 7. Paramètres de la solution solide $Ni Fe_x^{1-x}$



BBS
SULLY

Figure 8. Paramètres de la solution solide magnétite-ferrite de nickel (1000°C)



SOLUTION SOLIDE (Ni - Fe)O

Solubilité de NiO dans FeO.

La solubilité de NiO dans FeO est trop faible pour être décelée par voie chimique. Comme il a été démontré précédemment, les oxydes NiO et FeO ne peuvent pas coexister. En présence de NiO, on observe une réaction complexe de réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique et de dismutation du FeO en Fe + Fe₃O₄. Le fer et le nickel métalliques libérés entrent en solution solide. L'analyse chimique des produits de la réaction montre que tout le nickel est passé dans la phase métallique. Le fer se trouve partagé entre la phase métallique et la phase oxyde (Fe₃O₄ + FeO n'ayant pas réagi).

Solubilité de FeO dans NiO.

L'oxyde de nickel peut dissoudre de 5 % à 10 % de FeO aux températures comprises entre 800°C et 1200°C.

En présence d'un excès de protoxyde de fer, il y a apparition d'une phase métallique composée de nickel pur. La phase oxyde est constituée de ferri-rite de nickel et d'oxyde de nickel saturé de FeO qui n'a pas réagi. Les paramètres de NiO mesurés à 800°, 1000°, 1200°C en présence de FeO sont donnés dans le tableau I.

Tableau I.

composition	paramètre
NiO pur	$a = 4,178 \pm 0,002 \text{ \AA}$
NiO + 5 % FeO	$a = 4,180 \pm 0,002 \text{ \AA}$
NiO + 10 % FeO	$a = 4,182 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad (800^\circ\text{C})$
NiO + 10 % FeO	$a = 4,187 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad (1000^\circ\text{C})$
NiO + 10 % FeO	$a = 4,191 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad (1200^\circ\text{C})$

La précision des mesures de paramètres nous permet simplement de dire que l'oxyde de nickel peut dissoudre 5 à 10 % de protoxyde de fer.

C - EQUILIBRE DES SOLUTIONS SOLIDES.

ETABLISSEMENT DES DROITES DE CONJUGAISON.

Nous avons montré que dans le domaine limité par X - Ni - Y - Fe_3O_4 coexistent deux phases à l'équilibre dont la composition n'est pas indépendante. Pour établir la composition de la solution solide magnétique en équilibre avec un alliage fer-nickel donné, de nombreux mélanges fer + ferrite (20 - 50 - 65 - 70 - 80 % de fer en mole) et fer + NiO (10 - 33 - 40 - 55 - 60 - 80 % de fer en mole) ont été réalisés en tubes scellés sous vide. Ceux-ci sont placés à trois températures différentes : 800 - 1000 et 1200°C. Chacun des produits de la réaction est analysé par voie radiocristallographique et par voie chimique :

- Mesure des paramètres des phases en présence

Solution solide métallique (Fe - Ni)

Solution solide spinelle (Fe_3O_4 - $NiFe_2O_4$)

Eventuellement oxyde de nickel ou protoxyde de fer.

- Détermination du fer et du nickel sous leurs différents états.

Fe et Ni métalliques

Fe^{II} - Fe^{III} - Ni^{II} des oxydes.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans les tableaux II, III et IV.

Sur la figure 9, sont représentées les relations entre les compositions des deux solutions solides $Ni Fe_y^{1-y}$, $Ni Fe_x^{3-x} O_4$, à l'équilibre, aux températures de 800, 1000 et 1200°C.

$t^{\circ} = 800^{\circ}\text{C}.$

Produits initiaux	Produits finals (**)	a alliage	a spinelle	a oxyde	$\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$	$\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$
Fer + NiO						
NiO + 0,1 Fe	M - Sp - NiO	3,5245	8,3460	4,1823	Ni	
NiO + 0,33 Fe	M - Sp	3,5248	8,3604		Ni	
NiO + 0,4 Fe	M - Sp	3,5270	8,3778		$\text{Ni}_{0,946}\text{Fe}_{0,054}\text{O}$	$\text{Ni}_{0,528}\text{Fe}_{2,472}\text{O}_4$
NiO + 0,5 Fe	M - Sp	3,5474	8,4020		$\text{Ni}_{0,76}\text{Fe}_{0,24}\text{O}$	$\text{Ni}_{0,165}\text{Fe}_{2,835}\text{O}_4$
ferrite réduit (*)	M - Sp	3,5542	8,3960		$\text{Ni}_{0,735}\text{Fe}_{0,265}\text{O}$	Fe_3O_4
NiO + 0,6 Fe	M - Sp	3,5710	4,2942		$\text{Ni}_{0,585}\text{Fe}_{0,415}\text{O}$	$\text{Fe}_{0,91}\text{O}$

(*) à 700° sous atmosphère $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ contenant 26 % H_2

(**) Sp = spinelle. M = métal.

TABLEAU II.

Produits initiaux	Produits finals	a alliage	a spinelle	a oxyde	Ni _x Fe _{1-x}	Ni _x Fe _{3-x} O ₄
Fe + NiFe ₂ O ₄						
NiFe ₂ O ₄ + 0,2 Fe	M Sp	3,5240	8,3540		Ni	Ni _{0,712} Fe _{2,288} O ₄
NiFe ₂ O ₄ + 0,5 Fe	M Sp	3,5350	8,3850		Ni _{0,8} Fe _{0,2}	Ni _{0,186} Fe _{2,814} O ₄
NiFe ₂ O ₄ + 0,65 Fe	M Sp Oxyde	3,5502	8,3950	4,2910	Ni _{0,712} Fe _{0,288}	Fe _{0,87} O
NiFe ₂ O ₄ + 0,7 Fe	M Sp Oxyde	3,5720	8,3950	4,2910		
NiFe ₂ O ₄ + 0,8 Fe	M FeO	3,5900		4,3040	Ni _{0,3} Fe _{0,7}	Fe _{0,92} O
NiFe ₂ O ₄ + 0,9 Fe	M FeO	2,8696		4,3039		
Fe + NiO						
NiO + 0,1 Fe	M NiO	3,5263		4,1874	Ni	
NiO + 0,33 Fe	M Sp	3,5230	8,3462		Ni	
NiO + 0,4 Fe	M Sp	3,5255	8,3714		Ni _{0,955} Fe _{0,045}	Ni _{0,45} Fe _{2,55} O ₄
NiO + 0,45 Fe	M Sp	3,5347	8,3850		Ni _{0,9} Fe _{0,1}	Ni _{0,198} Fe _{2,802} O ₄
NiO + 0,55 Fe	M Sp	3,5545	8,3984		Ni _{0,7} Fe _{0,3}	Fe _{0,782} O
NiO + 0,6 Fe	M Oxyde	3,5695		4,2898	Ni _{0,63} Fe _{0,37}	Fe _{0,905} O
NiO + 0,8 Fe	FeO			4,3000		

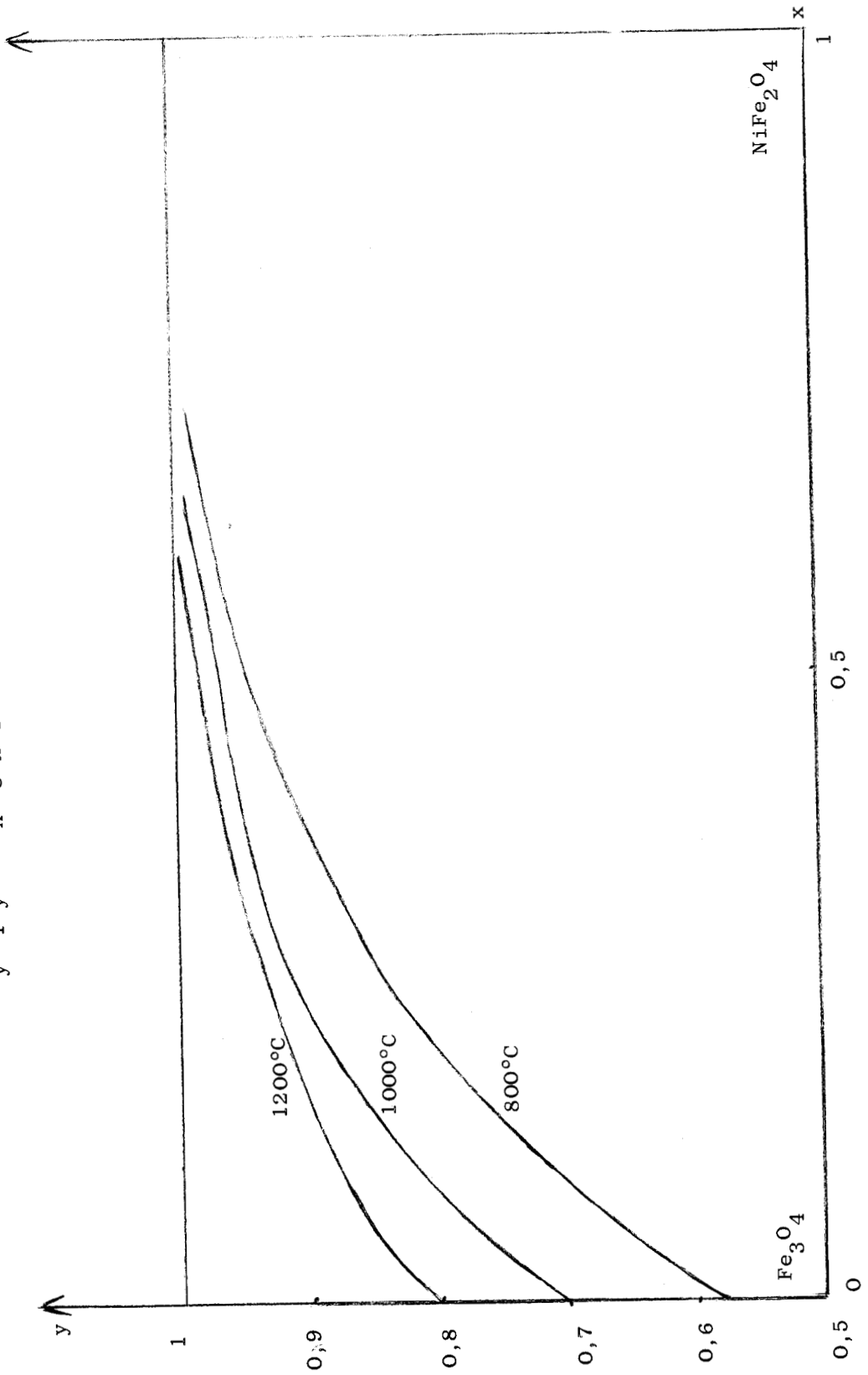
TABLEAU III

$t^{\circ} = 1.200^{\circ}\text{C}$

Produits initiaux	Produits finals	a alliage	a spinelle	a oxyde	$\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$	$\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}$						
$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 0,2 \text{ Fe}$	M Sp	3, 5240	8, 3640			
$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 0,5 \text{ Fe}$	M Sp	3, 5325	8, 3880			
$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 0,8 \text{ Fe}$	M FeO	3, 5905		4, 3040	$\text{Ni}_{0,295}\text{Fe}_{0,705}\text{O}$	$\text{Fe}_{0,705}\text{O}$
$\text{NiO} + \text{Fe}$						
$\text{NiO} + 0,1 \text{ Fe}$	M NiO	3, 5237		4, 1915	Ni	
$\text{NiO} + 0,33 \text{ Fe}$	M Sp	3, 5240	8, 3525		Ni	
$\text{NiO} + 0,4 \text{ Fe}$	M Sp	3, 5300	8, 3681		$\text{Ni}_{0,925}\text{Fe}_{0,075}\text{O}$	$\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$
$\text{NiO} + 0,5 \text{ Fe}$	M Sp FeO	3, 5378	8, 3950	4, 2853	$\text{Ni}_{0,82}\text{Fe}_{0,18}\text{O}$	$\text{Fe}_{0,79}\text{O}$
$\text{NiO} + 0,6 \text{ Fe}$	M FeO	3, 5692		4, 2941	$\text{Ni}_{0,62}\text{Fe}_{0,38}\text{O}$	$\text{Fe}_{0,892}\text{O}$

TABLEAU IV

Figure 9. Equilibre entre les deux solutions solides
 $\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-y} - \text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à 800, 1000, 1200°C.



A 1000°C, les alliages métalliques en équilibre avec une phase spinelle sont ceux qui contiennent plus de 70 % de nickel. De même, les solutions solides spinelles $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en équilibre avec un alliage sont celles pour lesquelles x est inférieur à 0,75.

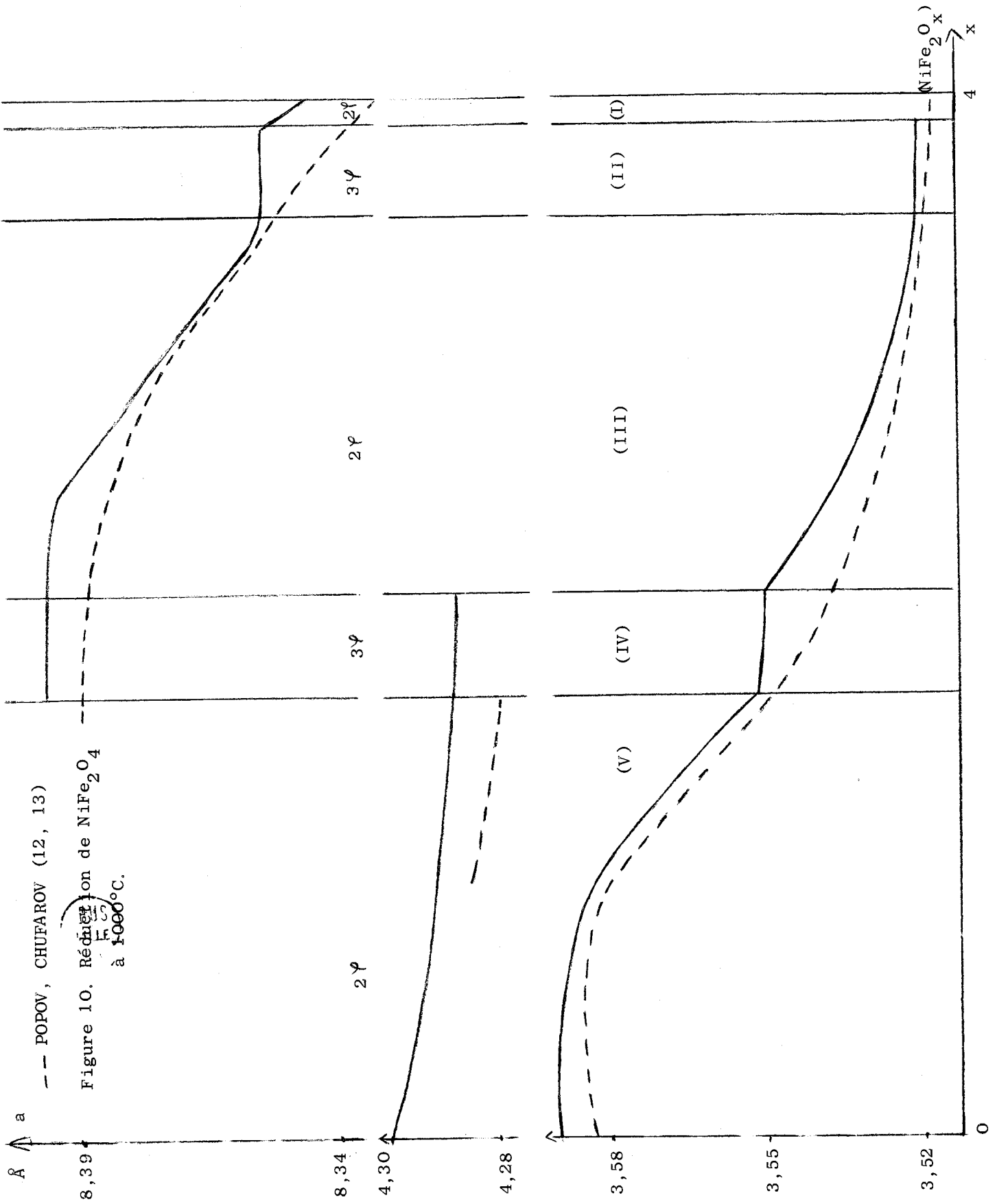
REDUCTION DU FERRITE DE NICKEL.

La réduction du ferrite de nickel a été examinée par WALLET et MARION (10) et les pressions de dissociation des solutions solides $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ont été mesurées par GORDEEV et TRETAKOV (11) à l'aide de la F.E.M. d'une pile $\text{Fe}, \text{Fe}_{0,95}\text{O} / \text{ZrO}_2 - \text{CaO} / \text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 - \text{Ni}_{x/3}\text{Fe}_{1-x/3}\text{O}$. Les résultats expérimentaux sont inexploitable car les mesures effectuées ne correspondent pas à un véritable équilibre.

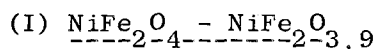
Cette étude a également été entreprise par POPOV et CHUFAROV (12, 13) qui soumettaient le ferrite de nickel à une atmosphère statique $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, la pression de vapeur d' H_2O étant constante et égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à 0°C. Ces auteurs suivaient en fonction de la perte d'oxygène du ferrite de nickel, le paramètre cristallin des produits obtenus. Ils ont également vérifié que la pression d'oxygène à l'équilibre croît avec la teneur en nickel de la solution solide $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$. Leurs résultats numériques diffèrent toutefois par plusieurs puissances de 10 de ceux de PALADINO (14) qui a tracé les isobares 0,01 - 0,21 - 1 atmosphère d'oxygène correspondant à la solution solide magnétique entre 1000 et 1300°C.

Il faut noter que les résultats obtenus (11) à (14) ne s'appuient sur aucun dosage chimique.

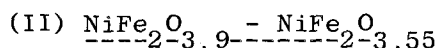
Les étapes de la réduction du ferrite de nickel à 1000°C sont suivies sur la figure 10. Nous avons porté le paramètre des phases en présence en fonction de la composition globale NiFe_2O_x , c'est-à-dire en fonction du degré de la réduction.



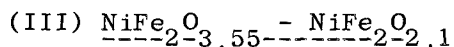
La réduction s'effectue en 5 étapes :



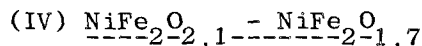
Deux phases de composition variable : solution solide (Ni-Fe)O et solution solide magnétique. La phase NiO se sature en FeO et la phase magnétique s'enrichit en fer (II) avec l'avancement de la réduction.



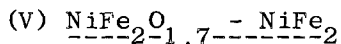
Trois phases de composition constante : nickel pur, oxyde de nickel saturé en protoxyde de fer et solution solide magnétique $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{2,3}\text{O}_4$.



Deux phases de composition variable : la solution solide métallique qui s'appauvrit en nickel et la solution solide spinelle qui tend vers la composition de Fe_3O_4 avec l'avancement de la réduction.



Trois phases de composition constante : Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{1,12}\text{O}$ (protoxyde de fer limite côté magnétite) et alliage de composition $\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$.



Deux phases de composition variable : le protoxyde de fer et l'alliage nickel - fer dont la teneur en nickel passe de 70 % à 33,3 %.

Sur un même graphique, sont également portés les résultats de POPOV et CHUFAROV (13). Les différentes étapes de la réduction n'apparaissent pas aussi nettement mais aucune analyse chimique n'avait été effectuée.

REDUCTION DES MELANGES $\frac{\text{NiFe}_2\text{O}_4}{2-4} - \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2-3}$.

Divers mélanges dont la composition est comprise entre NiFe_2O_4 et Fe_2O_3 sont soumis pendant 24 heures à une atmosphère réductrice $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. La température et la pression d'oxygène étant choisies, le nombre de phases solides à l'équilibre sera au maximum égal à deux. Si l'atmosphère est suffisamment riche

en vapeur d'eau, les deux phases en présence seront l'alliage métallique et la solution spinelle. La réduction des mélanges, effectuée à 800°C, est suivie par analyse chimique et analyse radiocristallographique. Les résultats sont consignés dans le tableau V.

mélanges	réduction en % H ₂	^a alliage	composition de l'alliage	^a spinelle	^a FeO
1 NiO - 1,31 Fe ₂ O ₃	6 % H ₂	3,5371	Ni _{0,85} Fe _{0,15}	8,394	
NiFe ₂ O ₄	9,2 % H ₂	3,5389	Ni _{0,83} Fe _{0,17}	8,394	
1 NiO - 3,66 Fe ₂ O ₃	14,5 % H ₂	3,5467	Ni _{0,767} Fe _{0,233}	8,394	
1 NiO - 2 Fe ₂ O ₃	19 % H ₂	3,5534	Ni _{0,722} Fe _{0,278}	8,402	
NiFe ₂ O ₄	26 % H ₂	3,5542	Ni _{0,715} Fe _{0,285}	8,396	
NiFe ₂ O ₄	53,5 % H ₂	3,5822	Ni _{0,505} Fe _{0,495}	8,403	4,296

TABLEAU V.

Les paramètres des phases métallique et spinelle confirment l'allure de la courbe donnant la composition des deux solutions solides Ni_yFe_{1-y} et Ni_xFe_{3-x}O₄ à l'équilibre : la phase spinelle ne peut être en équilibre qu'avec un alliage dont la teneur en nickel est supérieure à 58 % (800°C). D'autre part, les magnétites très peu substituées sont en équilibre avec un alliage dont la composition varie dans un large domaine ; de même les alliages métalliques très riches en nickel sont en équilibre avec une phase spinelle dont la composition est également mal déterminée.

Les différents équilibres, dans le système Fe - Ni - O, ont ainsi été précisés et la figure 11 représente le diagramme des phases à 1000°C, tel qu'il ressort de notre étude.

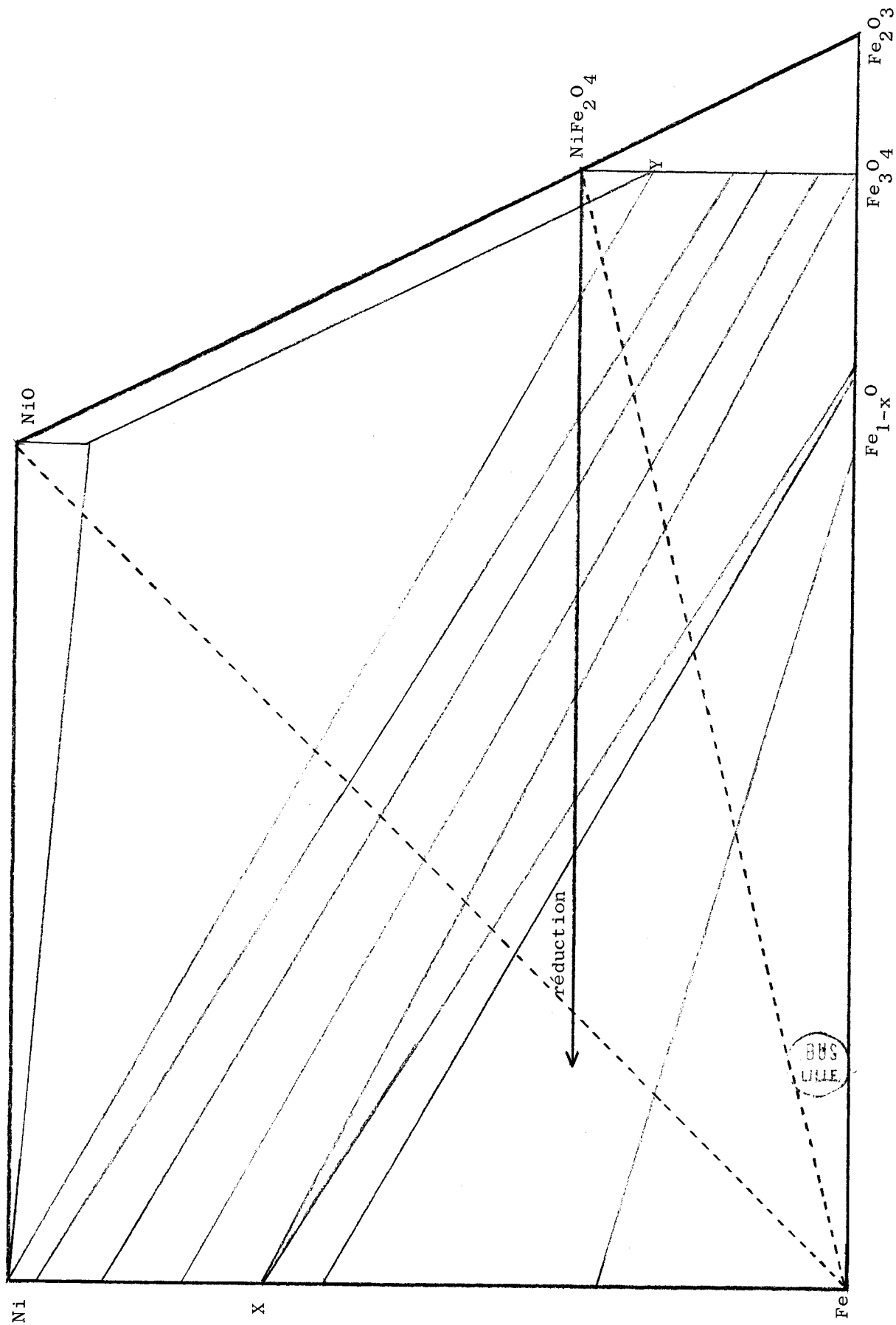
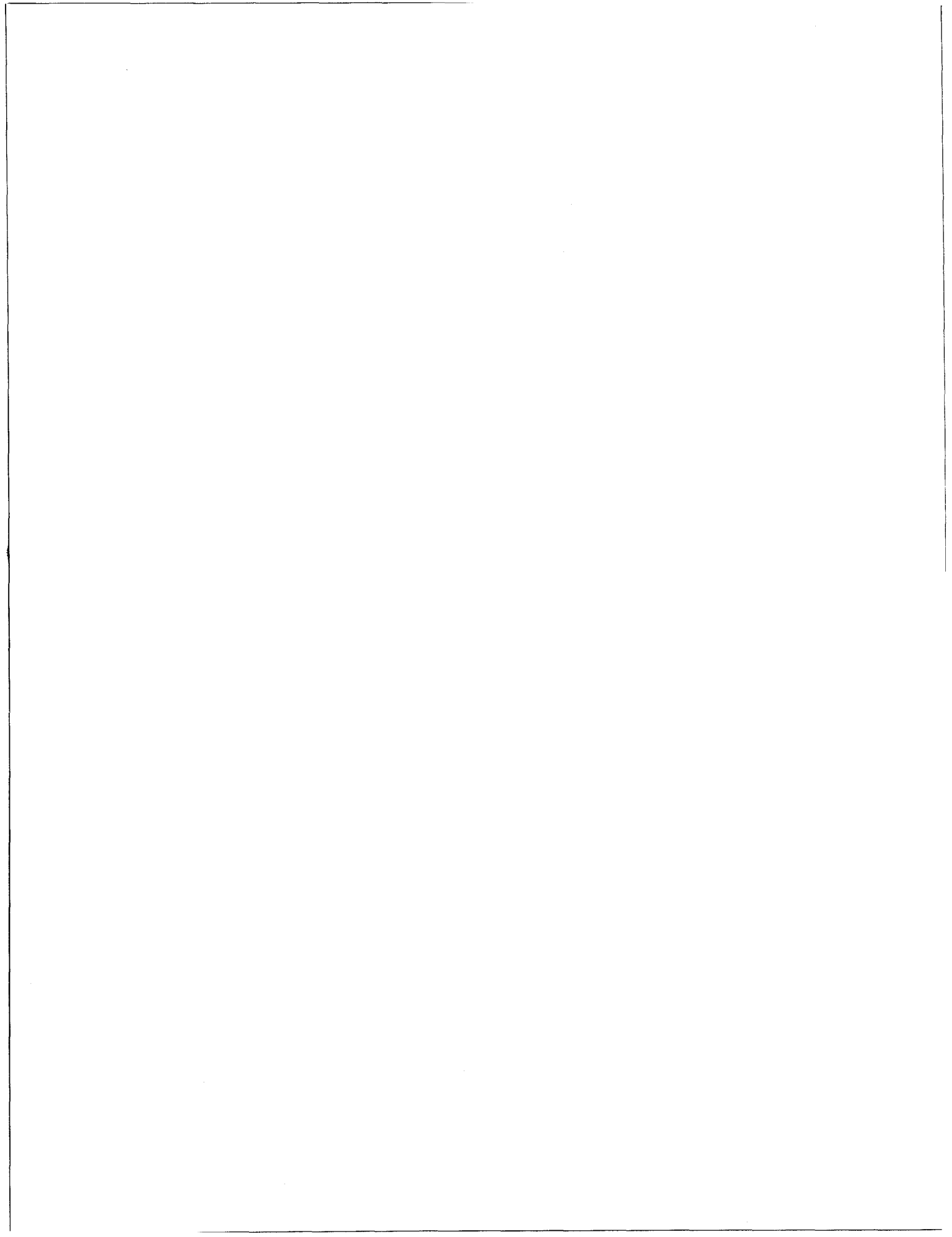


Figure 11. Diagramme Fe - Ni - O à 1000°C.

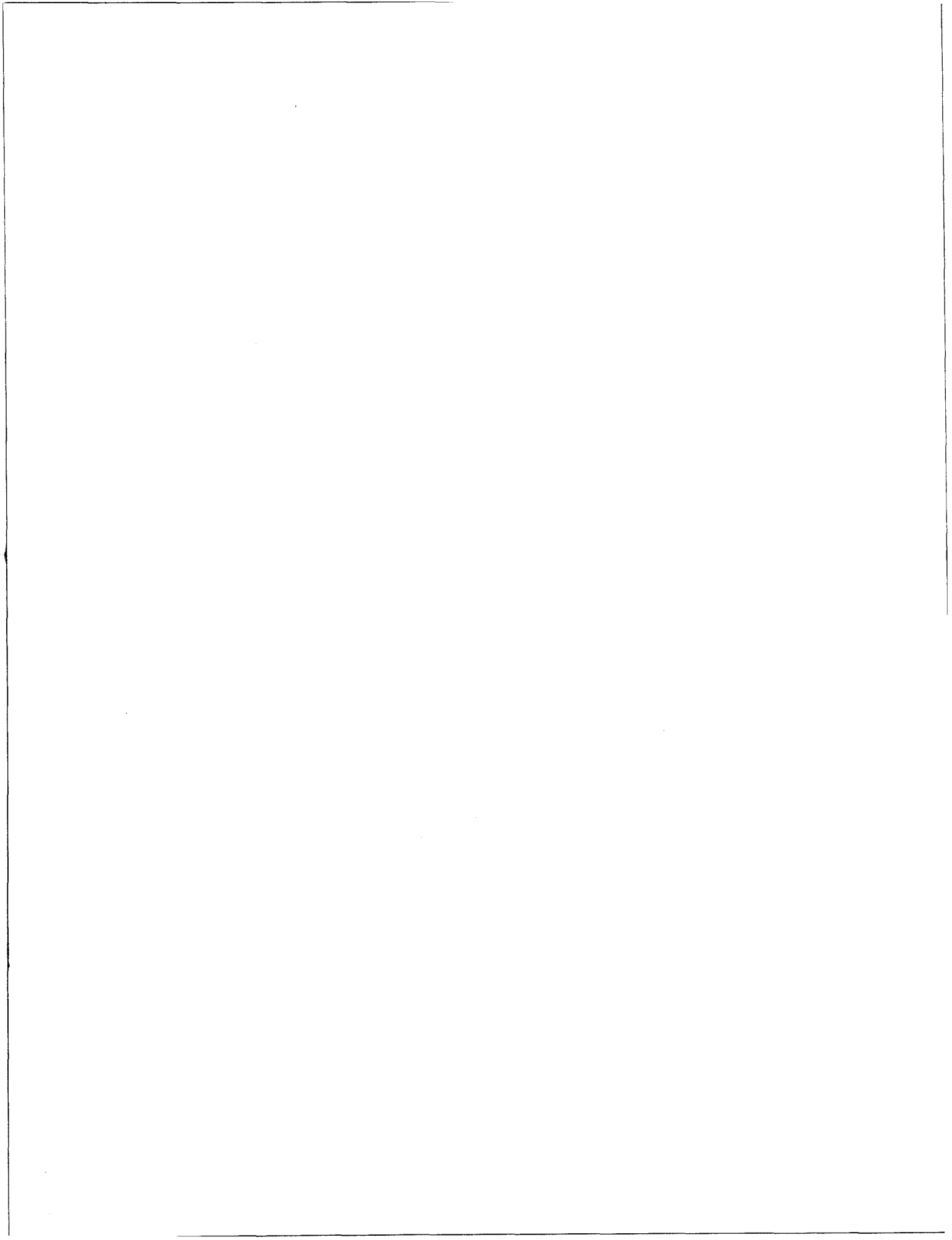


CHAPITRE III

ETUDE THERMODYNAMIQUE

DES SOLUTIONS SOLIDES DANS

LE SYSTEME Fe - Ni - O



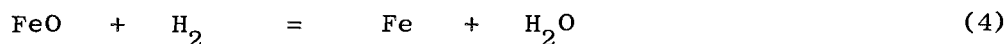
A - SOLUTION SOLIDE METALLIQUE.

ETUDE THEORIQUE.

L'idéalité dans les alliages est très rare, mais lorsque les constituants ont un réseau cristallin voisin et forment une série de solutions solides désordonnées, on peut s'attendre à un comportement régulier. Les propriétés thermodynamiques des alliages Fer - Nickel ont été étudiées par KUBASCHEWSKI et VON GOLDBECK (6) puis par ORIANI (15) qui ont montré que les solutions solides étaient approximativement régulières et ne présentaient qu'un écart négatif très faible à l'idéalité.

Toutefois les résultats précédents nous permettent de penser que la déviation doit être beaucoup plus importante :

La solution solide limite X a en effet une composition bien connue. Elle représente la limite de la teneur en nickel au-delà de laquelle l'alliage ne s'oxyde plus avec formation de protoxyde de fer mais avec formation d'une phase magnétique. Sa pression d'oxygène qui est celle de l'équilibre $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ permet de calculer l'activité du fer. Un calcul rapide montre qu'elle doit être très inférieure à sa concentration. Considérons l'équilibre d'un alliage Fe - Ni avec le protoxyde de fer.



$$\Delta G_4 = - RT \text{Log} \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Fe}} \right) = - 2,4 T + 4120$$

L'activité du protoxyde de fer est prise égale à l'unité.

En choisissant comme référence le fer pur en équilibre avec le protoxyde de fer, il vient :

$$- RT \text{Log} a_{\text{Fe}} = RT \text{Log} \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} \right)_{\text{ss}} - 2,4 T + 4120$$

L'activité du fer dans la solution solide X s'obtient en écrivant que la pression d'oxygène est celle de l'équilibre $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ soit

$$RT \text{ Log } \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} \right)_{\text{ss}} = 17 T - 16350$$

d'où

$$RT \text{ Log } a_{\text{Fe}} = - 14,6 T + 12230$$

En tenant compte de la non stoechiométrie du protoxyde de fer, a_{Fe} est représenté d'une manière plus rigoureuse par :

$$RT \text{ Log } a_{\text{Fe}}^{1-x} = -14,6 T + 12230$$

Aux températures comprises entre 800 et 1200°C, x composition de la wüstite à sa limite supérieure d'oxydation sera pris égale à 0,12.

Le tableau suivant donne à 800, 1000, 1200°C l'activité du fer dans la solution solide X ainsi que la composition de cette solution solide limite ; il met d'autre part en évidence, l'erreur faite en négligeant l'écart à la stoechiométrie du protoxyde de fer.

T°C	a_{Fe} non corrigé	a_{Fe} corrigé	c_{Fe}
800	0,199	0,162	0,42
1000	0,081	0,057	0,30
1200	0,042	0,027	0,18

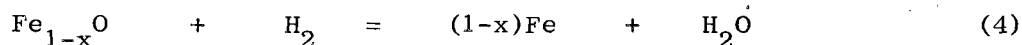
TABLEAU VI

Ce calcul de l'activité du fer pour une composition particulière montre que les alliages fer-nickel présentent un écart négatif à l'idéalité plus important que celui que leur attribuent KUBASCHEWSKI (6) et ORIANI (15). L'erreur de ces auteurs doit provenir de ce qu'ils utilisent une méthode statique pour déterminer les activités du fer : ils soumettent du fer pur ou un alliage Fe - Ni à une pression de vapeur d'eau égale à la tension de vapeur saturante de l'eau à 0°C et mesurent la pression d'hydrogène à l'équilibre

L'étude des équilibres des alliages Fer-Nickel effectuée par une méthode dynamique va confirmer l'écart négatif important à l'idéalité présenté par ces solutions solides.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'activité du fer dans la solution solide Fe - Ni est déterminée à partir de l'équilibre :



$$K_4 = \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}\right)_O = \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}\right)_{ss} \cdot a_{\text{Fe}}^{1-x}$$

$(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)_O$ relatif à l'équilibre Fe/Fe_{1-x}O est connu.

$(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)_{ss}$ relatif à l'équilibre alliage/Fe_{1-x}O est déterminé expérimentalement en soumettant des mélanges NiO-Fe₂O₃ à diverses atmosphères oxydo-réductrices. Les mélanges initiaux doivent être suffisamment riches en fer pour que l'équilibre alliage/protoxyde de fer puisse être atteint.

Les produits de la réduction sont analysés par voie chimique et par diffraction des rayons X :

- L'analyse chimique fournit le rapport O/Fe correspondant au protoxyde de fer Fe_{1-x}O et la composition de l'alliage en équilibre avec ce protoxyde de fer.

- Les rayons X par la mesure des paramètres de l'alliage et du protoxyde de fer permettent d'évaluer leur composition ; les résultats qu'ils fournissent, moins précis que ceux de l'analyse chimique constituent seulement une vérification de ces derniers.

Si l'on soumet à la même atmosphère H_2/H_2O , deux mélanges NiO - Fe_2O_3 différents, la composition des phases à l'équilibre (alliage et protoxyde) ne doit pas varier. La proportion de ces deux phases finales est, bien évidemment, fonction de celle des produits initiaux.

Remarquons enfin que $(1-x)$ qui caractérise l'écart à la stoechiométrie du protoxyde de fer n'est pas constant, mais varie de 0,95 lorsque le protoxyde de fer est en équilibre avec le fer pur à 0,88 lorsqu'il est en équilibre avec l'alliage de composition X.

Les résultats obtenus, à la température de 800°C, sont rassemblés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Mélanges initiaux	a_{FeO}	$a_{alliage}$	H_2 %	c_{Fe}	x	a_{Fe}
x	4,285	3,571	30 %	0,42	0,12	0,162
NiO - 3,66 Fe_2O_3	4,285	3,588	48,1 %	0,64	0,12	0,456
NiO - 2 Fe_2O_3	4,296	3,591	52,5 %	0,675	0,08	0,546
NiO - 3,66 Fe_2O_3	4,302	3,5925	58,7 %	0,73	0,07	0,618
Fe_2O_3	4,310		66 %	1	0,05	1

On confirme ainsi la forte déviation négative à l'idéalité que nous avions soupçonnée. Du point de vue physique, le résultat signifie que dans le réseau métallique, les liaisons Fe - Ni sont plus fortes que les liaisons Fe - Fe et que les liaisons Ni - Ni, autrement dit, qu'un atome de fer aura plus tendance à s'entourer d'atomes de nickel que d'atomes de fer et réciproquement. Les études structurales faites sur les alliages Fe - Ni confirment ce résultat : cette tendance se traduit par l'apparition d'un ordre à courte distance; l'existence de cet ordre se manifeste aux basses températures par les raies de surstructure sur les clichés de diffraction des rayons X, au voisinage de la composition Ni_3Fe .

REGULARITE DE LA SOLUTION SOLIDE Fe - Ni

Une solution solide régulière au sens de HILDEBRAND est une solution solide dans laquelle l'entropie d'excès est nulle ; autrement dit, l'entropie du mélange est donnée par l'expression :

$$\Delta S = - R (x_1 \text{ Log } x_1 + x_2 \text{ Log } x_2)$$

Actuellement, la définition communément admise est plus restrictive : une solution solide régulière doit, de plus, avoir une enthalpie de mélange donnée par :

$$\Delta H = \alpha x_1 x_2$$

Si la chaleur de mélange est nulle ($\alpha = 0$), la solution solide est idéale.

Un calcul thermodynamique simple montre que les coefficients d'activité doivent être donnés par :

$$\text{Log } \gamma_1 = \frac{\alpha x_2^2}{RT} \qquad \text{Log } \gamma_2 = \frac{\alpha x_1^2}{RT}$$

Les relations entre l'activité et la concentration des composants d'une solution solide régulière sont :

$$a_1 = x_1 \exp [\beta (1 - x_1)^2]$$

$$a_2 = x_2 \exp [\beta (1 - x_2)^2]$$

avec

$$\beta = \frac{\alpha}{RT}$$

Pour montrer que la solution solide Fer - Nickel est régulière il suffit de vérifier que la relation donnant $\text{Log } \gamma_{\text{Fe}}$ en fonction de c_{Ni}^2 est linéaire.

Les résultats expérimentaux précédents montrent qu'il en est bien ainsi : A 800°C, l'activité du fer est donnée par :

$$a_{\text{Fe}} = c_{\text{Fe}} \exp [- 2,76 (1 - c_{\text{Fe}})^2] \qquad \text{(figure 12)}$$

L'expression donnant a_{Ni} est naturellement symétrique. La régularité de l'alliage Fer - Nickel n'a pas été vérifiée aux températures de 1000°C et 1200°C. Nous nous proposons de le faire ultérieurement.

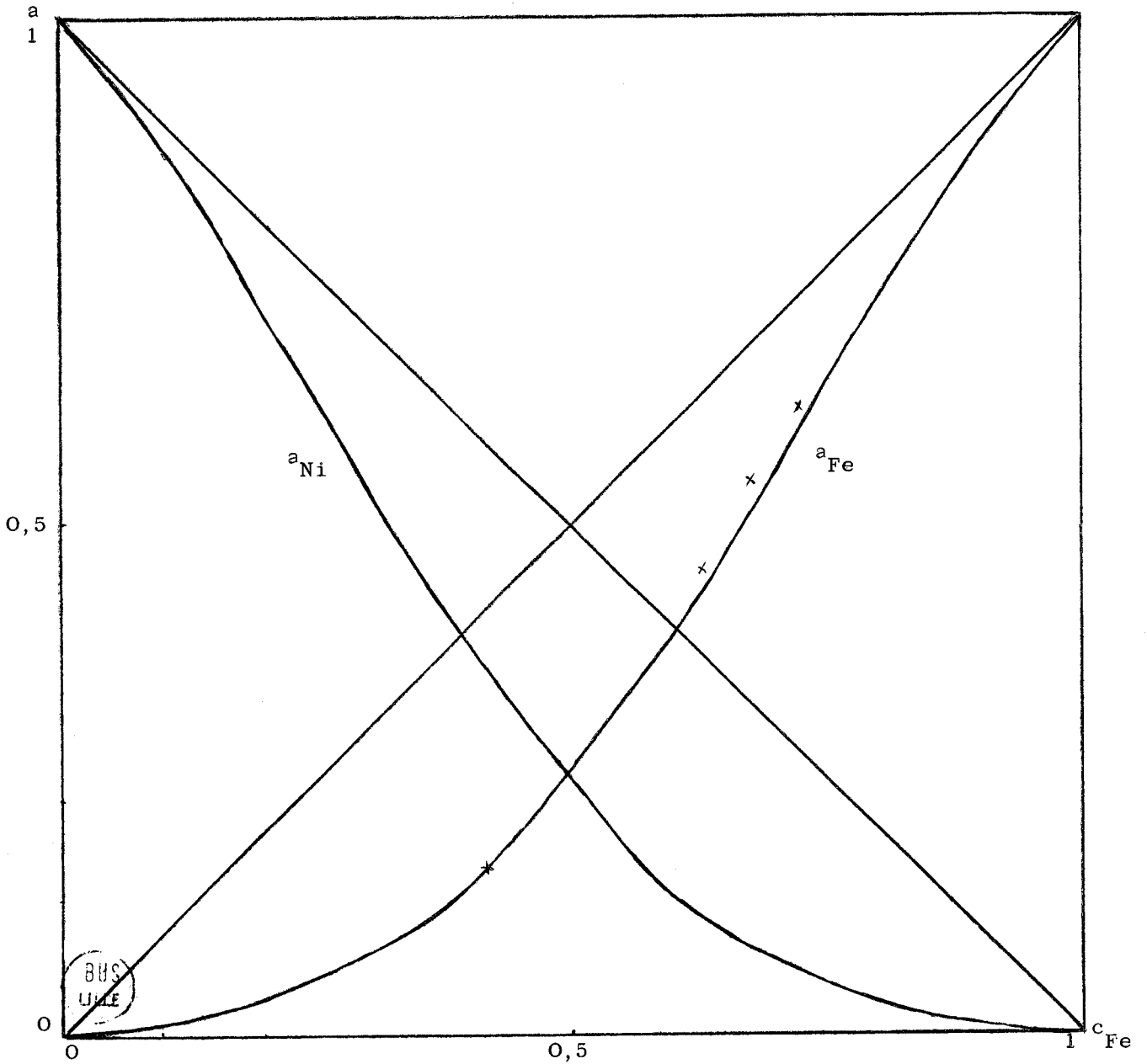


Figure 12.

Relation activité-concentration dans la solution solide Ni - Fe

$$t = 800^{\circ}\text{C} - a_{\text{Fe}} = c_{\text{Fe}} \exp \left[- 2,76(1 - c_{\text{Fe}})^2 \right]$$

B - SOLUTION SOLIDE SPINELLE.

Deux méthodes peuvent être employées pour la détermination de la relation activité - concentration dans la solution solide magnétique. Toutes les deux nécessitent la connaissance préalable des propriétés thermodynamiques de l'alliage Fer - Nickel et la relation entre les compositions de la solution solide spinelle et de l'alliage à l'équilibre.

- Première méthode :

Considérons l'équilibre :



$$K_5 = \frac{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}}{a_{\text{Ni}} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}$$

En introduisant les coefficients d'activité :

$$a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = c_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \cdot \gamma_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$$

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

$$\Delta G_5 = - RT \text{ Log } \frac{a_{\text{Fe}} \cdot c_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}}{a_{\text{Ni}} \cdot c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \cdot \frac{\gamma_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}}{\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}$$

Posons :

$$P = \frac{a_{\text{Fe}} \cdot c_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}}{a_{\text{Ni}} \cdot c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}, \text{ expression que l'on sait calculer d'après}$$

les résultats expérimentaux (tableau VIII).

t = 800°C

c_{Ni}	$c_{NiFe_2O_4}$	a_{Fe}/a_{Ni}	$c_{NiFe_2O_4}/c_{Fe_3O_4}$	log P	$2 c_{Fe_3O_4}^{-1}$
0,65	0,01	0,2365	0,0101	- 2 622	0,98
0,675	0,035	0,1821	0,0362	- 2,801	0,93
0,7	0,06	0,1420	0,0638	- 2,042	0,88
0,725	0,09	0,111	0,0989	- 1,959	0,82
0,75	0,116	0,0877	0,1312	- 1,939	0,768
0,775	0,145	0,06716	0,1638	- 1,958	0,71
0 8	0,18	0,0489	0,2222	- 1,9637	0,62
0,825	0,215	0,0355	0,2738	- 2,012	0,57
0,85	0,255	0,0249	0,3422	- 2,069	0,49
0,875	0,301	0,0190	0,4285	- 2,088	0,4
0,9	0,352	0,0114	0,543	- 2,207	0,296
0,925	0,41	0,088	0,6949	- 2,212	0,18
0 95	0,475	0,0053	0,9047	- 2,316	0,05

TABLEAU VIII

$$\Delta G_5 = - RT \text{ Log } P + RT \text{ Log } \frac{\gamma_{Fe_3O_4}}{\gamma_{NiFe_2O_4}} \quad \text{ou}$$

$$\frac{\Delta G_5}{2,303 RT} = - \log P + \log \frac{\gamma_{Fe_3O_4}}{\gamma_{NiFe_2O_4}}$$

Si la solution solide est régulière, on peut écrire :

$$\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = e^{\beta(1 - c_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2}$$

$$\gamma_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = e^{\beta c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2} \quad \text{d'où} \quad \frac{\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\gamma_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}} = e^{\beta(1 - 2c_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}$$

D'où :

$$\log P = - \frac{\Delta G_5}{2,303 RT} - \beta(2c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 1) \log e$$

La courbe $\log P$ en fonction de $2c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 1$ sera une droite si la solution est régulière. Dans ce cas, la pente permet de calculer le coefficient β et l'ordonnée à l'origine, la valeur de ΔG_5 .

La courbe de la figure 13 montre que dans la limite de la précision des résultats expérimentaux, la solution solide spinelle peut être considérée comme régulière.

Le tableau suivant donne les valeurs de ΔG_5 et de β aux températures de 800 1000, 1200°C.

803
LILLE

t °C	β	ΔG_5
800	- 1,289 ± 0,05	- 11440 ± 100
1000	- 1,074 ± 0,05	- 16397 ± 100
1200	- 0,844 ± 0,05	- 20894 ± 100

TABLEAU IX.

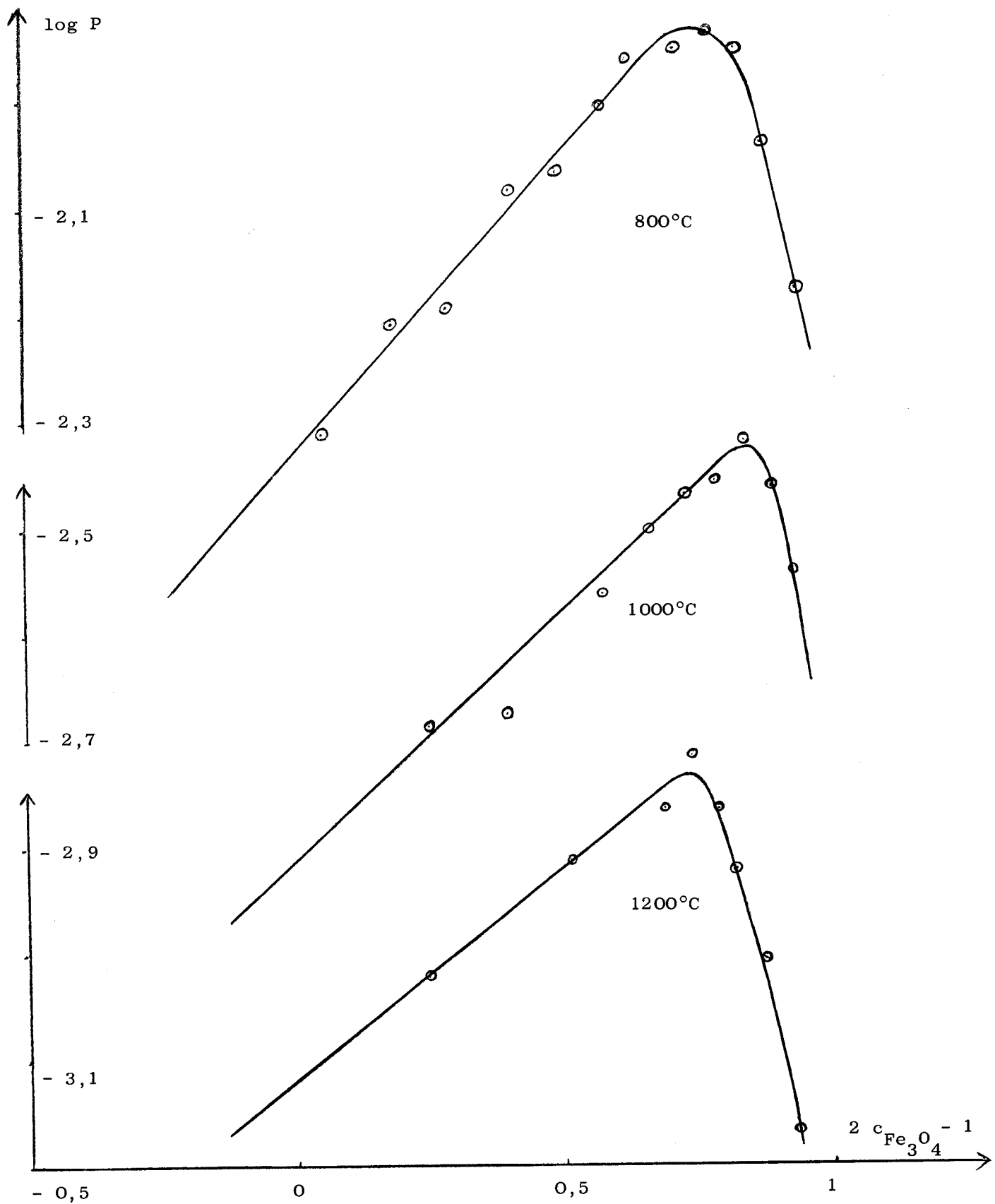
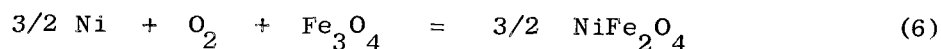


Figure 13. $\log P = f[2c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 1]$

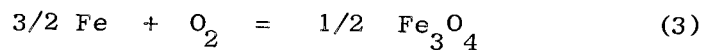
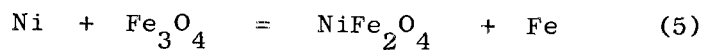
Les valeurs de β et de ΔG_5 ainsi déterminées permettent d'une part de tracer la courbe activité - composition dans la solution solide magnétique (fig. 14) :

$$\text{A } 800^\circ\text{C, } a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} e^{-1,289(1 - c_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2}$$

d'autre part de calculer l'enthalpie libre de formation du ferrite de nickel :



Pour cela, les deux équilibres (3) et (5) sont utilisés :



$$\Delta G_5 = - 11440$$

$$\Delta G_3 = RT \text{ Log } (p_{\text{O}_2})_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

$$\Delta G_3 = - 134215 + 39,65 T$$

On a :

$$\Delta G_6 = 3/2 \Delta G_5 + \Delta G_3$$

$$\Delta G_6 = 3/2 (11440) - 134215 + 39,65 T$$

A 800°C , la valeur de $\Delta G_6 = - 74510$ calories

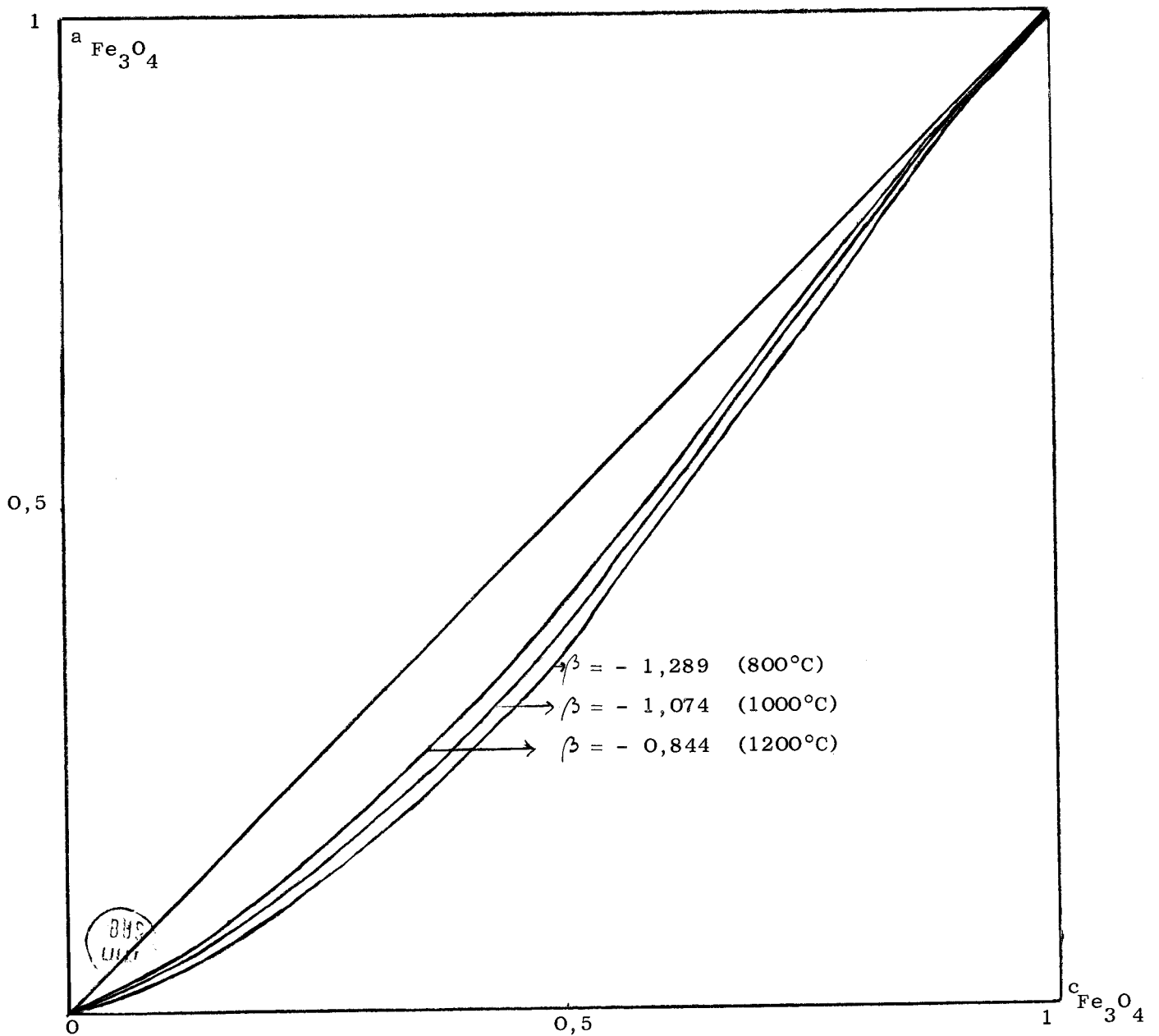


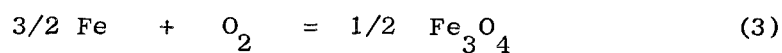
Figure 14.

Relation activité-concentration dans la solution spinelle.

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} e^{\beta(1-c_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2}$$

- Deuxième méthode

Considérons l'équation :



$$\Delta G_3 = + RT \text{ Log } (p_{\text{O}_2})_o = + RT \text{ Log } (p_{\text{O}_2})_{ss} \cdot \frac{a_{\text{Fe}}^{3/2}}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/2}}$$

Les indices o et ss se rapportent respectivement à la magnétite pure et à la solution solide. Cette équation permet d'accéder directement à l'activité de la magnétite qui est la seule inconnue; l'activité du ferrite de nickel s'obtient par intégration de l'équation de GIBBS - DUHEM :

$$\text{Log } a_2 = - \int_o^{a_1} \frac{c_1}{c_2} d \text{ Log } a_1$$

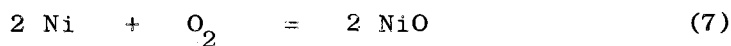
Cette méthode est d'un emploi très général car elle ne nécessite pas que la solution solide spinelle soit régulière, mais par contre elle suppose la connaissance expérimentale des pressions d'oxygène et de ce fait, fournit une précision très médiocre. Nous ne l'utiliserons que dans les cas très particuliers où la pression d'oxygène est connue, par exemple avec les droites de conjugaison dont la pression d'oxygène est celle de l'équilibre Ni/NiO.

C - SOLUTION SOLIDE FeO - NiO.

Nous avons montré que si la solubilité de NiO dans le protoxyde de fer est très faible, la solubilité inverse est comprise entre 5 % et 10 % aux températures de 800 à 1200°C, ce qui est loin d'être négligeable. Cette solubilité va nous permettre de calculer l'écart à l'idéalité des solutions solides (Ni, Fe)O.

Le diagramme Fe - Ni - O montre que le nickel pur est en équilibre d'une part avec la solution solide spinelle de composition Y, d'autre part avec l'oxyde de nickel saturé en protoxyde de fer. Dans une solution solide (Ni, Fe)O, l'oxyde de nickel se réduit en premier lieu, et la solution solide s'enrichit en protoxyde de fer jusqu'à ce que la saturation soit atteinte. A ce moment, le point représentatif passe brusquement sur le diagramme Fe - Ni - O, d'un point situé sur la droite Ni - NiO saturé en FeO, à un point de même ordonnée, situé sur la droite Ni - Y. La pression d'oxygène est alors celle de l'équilibre NiO saturé en FeO/Ni.

Pour calculer cette pression d'oxygène, considérons l'équilibre :



$$\Delta G_7 = + RT \log \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{NiO}}^2} = - 112000 + 40,6 T$$

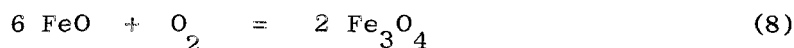
La solution solide (Ni, Fe)O, riche en NiO suit la loi de RAULT. Pour $T = 1073^\circ\text{K}$, nous prendrons $a_{\text{NiO}} = 0,92$. La précision sur la solubilité du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel est faible, mais elle ne porte que sur une correction minime, de 400 calories. La pression d'oxygène à l'équilibre Ni/NiO saturé en FeO est donc de :

$$RT \log p_{\text{O}_2} = - 112400 + 40,6 T = - 68800.$$

Nous allons calculer l'activité de la wüstite à 800°C dans la solution solide (Ni, FeO saturée en protoxyde de fer par deux méthodes différentes ce qui nous permettra de vérifier la cohérence des résultats expérimentaux et des données thermodynamiques utilisées.

- Première méthode.

Nous considérons l'équilibre :



En prenant comme état de référence l'équilibre wüstite-magnétite nous pourrions écrire :

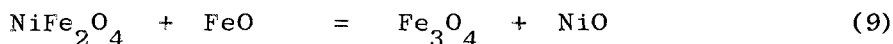
$$\Delta G_8 = - 152560 + 61,4 T + RT \text{ Log } (p_{\text{O}_2})_{\text{ss}} \cdot \frac{a_{\text{FeO}}^6}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2}$$

D'après les résultats précédents, $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,1$ dans la solution solide spinelle de composition Y.

A 800°C nous calculons $a_{\text{FeO}} = 0,085$.

- Deuxième méthode.

Soit l'équilibre :



que l'on observe dans le quadrilatère limité par NiFe_2O_4 , NiO, NiO saturé en FeO et la solution solide spinelle de composition Y

$$\Delta G_9 = - RT \text{ Log } \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{NiO}}}{a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}}$$

ΔG_9 se calcule aisément à partir de ΔG_5 et de l'enthalpie libre de formation du protoxyde de fer et de l'oxyde de nickel.

$$\text{A } 800^\circ\text{C, } \Delta G_9 = + 870 \text{ calories.}$$

En utilisant les résultats précédents relatifs à la droite de conjugaison joignant NiO saturé en FeO à la solution solide de composition Y

$$(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,1, \quad a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 0,75, \quad \text{à } 800^\circ\text{C}) \text{ nous calculons } a_{\text{FeO}} = 0,082.$$

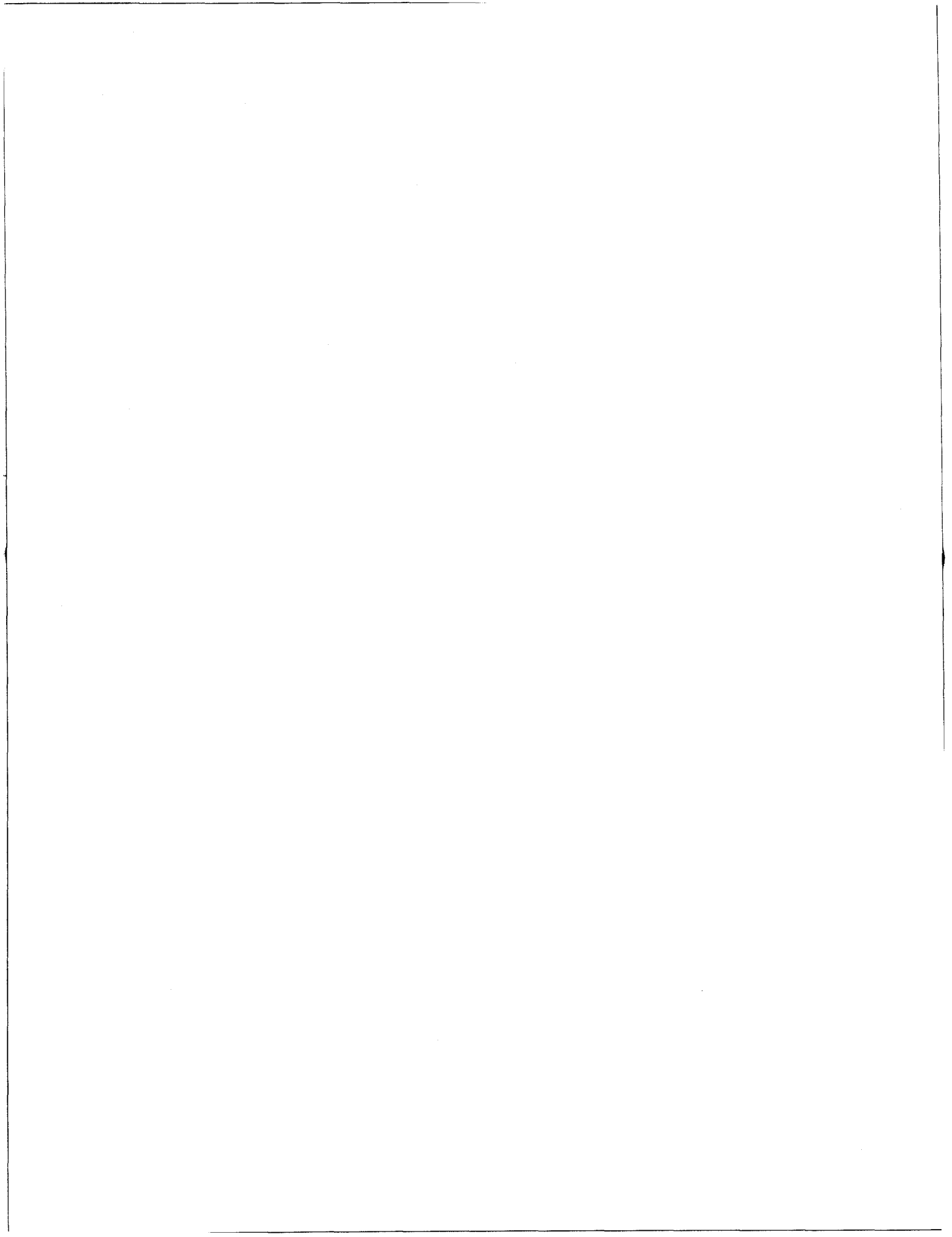
En conclusion, les deux méthodes qui n'utilisent pas les mêmes résultats aboutissent cependant à la même valeur de l'activité du protoxyde de fer.

La précision sur la détermination de la solubilité de la wüstite dans l'oxyde de nickel n'est pas suffisante pour tracer les courbes activité - concentration. L'écart à la loi de RAOULT dans les solutions solides FeO-NiO, positif ou négatif, doit être faible. Par comparaison avec le comportement des alliages fer - nickel ou des solutions solides ferrite - magnétite, cet écart à l'idéalité doit être négatif. La solubilité de FeO dans NiO doit donc être supérieure à 8 % à la température de 800°C. Des études complémentaires seront nécessaires pour préciser ce point particulier.

CHAPITRE IV

ETUDE DU SYSTEME

Fe - Ni - Mg - O



Avant d'entreprendre l'étude du système quaternaire Fe - Ni - Mg - O il est nécessaire d'étudier les solutions solides MgO - NiO et MgO - FeO de ce système.

A - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DANS LE SYSTEME PSEUDO TERNAIRE MgO - NiO - FeO.

SOLUTIONS SOLIDES MgO - NiO.

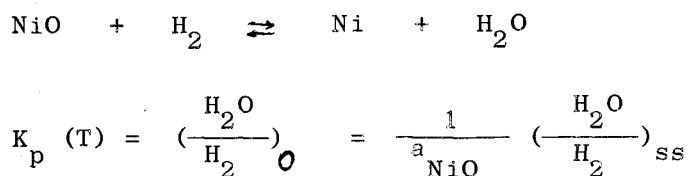
Les solutions solides MgO - NiO s'obtiennent par calcination des oxydes de nickel et de magnésium à 1000°C pendant une semaine. Elles peuvent être obtenues à une température plus basse en coprécipitant les hydroxydes Ni(OH)₂ et Mg(OH)₂ puis en calcinant vers 500 - 600°C. Ce deuxième procédé, plus rapide, donne des solutions solides homogènes (16) mais il est alors nécessaire de les analyser car les hydroxydes ne précipitent pas de manière quantitative.

Le tableau IX donne le paramètre des solutions solides (Mg - Ni)O en fonction de leur composition.

Composition des solutions solides	Paramètres
MgO	4,213 ± 0,001
0,75 MgO - 0,25 NiO	4,200 ± 0,001
0,50 MgO - 0,50 NiO	4,1890 ± 0,001
0,25 MgO - 0,75 NiO	4,1845 ± 0,001
NiO	4,1800 ± 0,001

Tableau IX.

Elles présentent un écart négatif à la loi de Végard (figure 15). Les mesures de l'activité du NiO dans la solution solide montrent également un écart négatif à la loi de RAOULT. Les mesures ont été effectuées en soumettant des solutions solides NiO - MgO sous diverses atmosphères H₂/H₂O suivant l'équilibre :



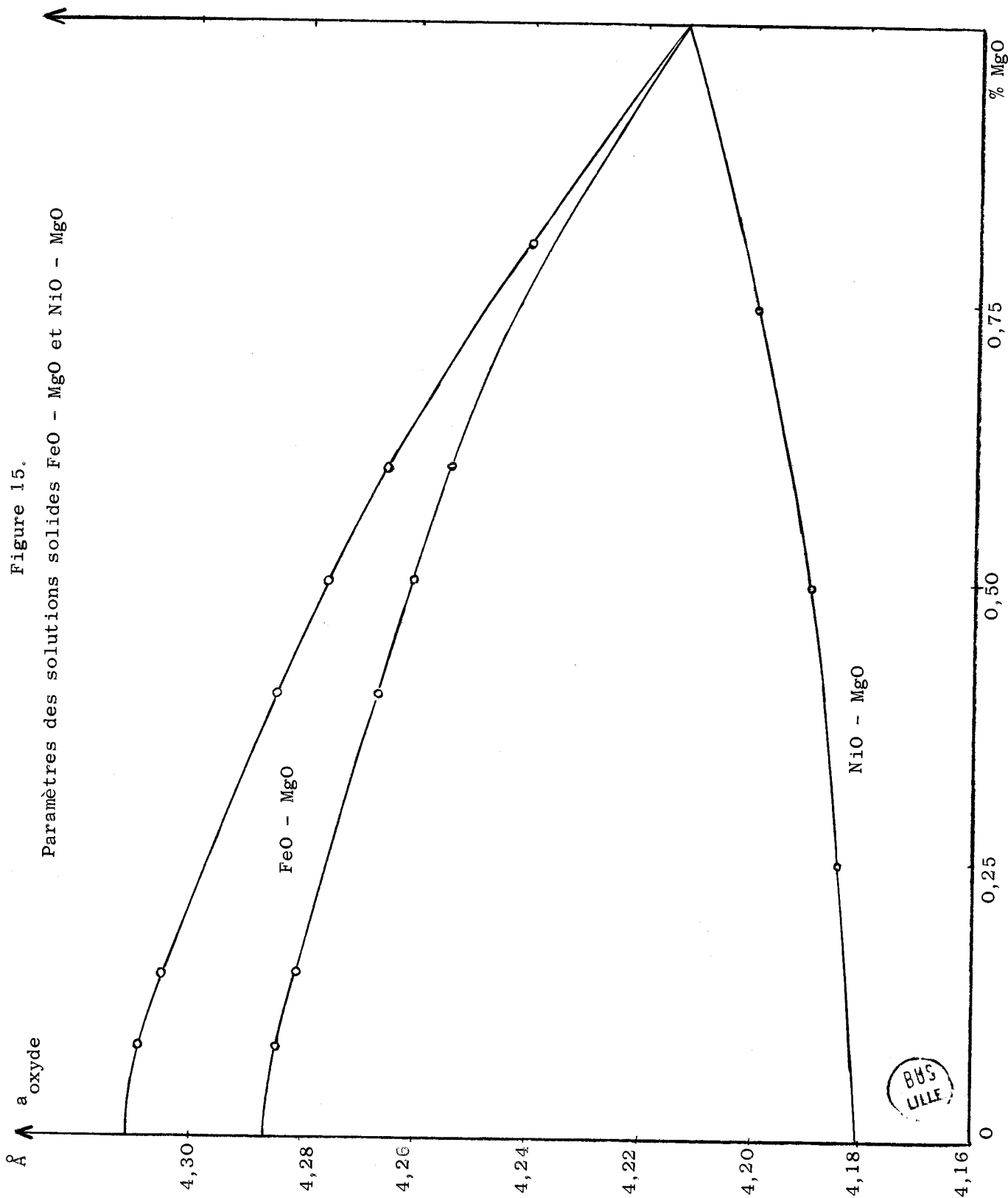
Les solutions solides à l'équilibre sont toujours extrêmement riches en oxyde de magnésium en raison de la pression de dissociation de l'oxyde de nickel qui est très élevée. Dans ces conditions, l'attaque du nickel par le mélange brome-méthanol n'est pas sélective et les résultats obtenus permettent simplement d'affirmer l'existence d'une déviation négative à l'idéalité vraisemblablement très prononcée.

SOLUTIONS SOLIDES MgO - FeO.

La préparation des solutions solides MgO - FeO en tubes scellés sous vide, à partir de mélanges MgO - Fe - Fe₂O₃ dans les proportions stoechiométriques, à 800°C, ne donne pas de bons résultats. En effet, la réaction conduit à la formation de solutions solides en faible quantité et de spinelle, ce qui montre que l'équilibre est difficile à atteindre. De plus la magnésie attaque la silice.

La méthode employée est la réduction de mélanges MgO - Fe₂O₃, dans les proportions calculées, sous atmosphères hydrogène-vapeur d'eau. Les solutions solides MgO - FeO se forment en moins de 24 heures à 800°C. Des études antérieures (17 à 21) ont établi que les solutions solides FeO - MgO ne sont pas stoechiométriques et qu'elles présentent un écart positif à l'idéalité (l'activité du protoxyde de fer est supérieure à sa concentration). Les mesures de paramètres

Figure 15.
Paramètres des solutions solides FeO - MgO et NiO - MgO



effectuées sur les différentes solutions solides en équilibre avec le fer métal montrent également un écart positif à la loi de Végard, (fig. 15).

TABLEAU X.

Composition des solutions solides	Paramètres
MgO	4,213 \pm 0,001
0,80 MgO - 0,20 FeO	4,2386 \pm 0,001
0,50 MgO - 0,50 FeO	4,2749 \pm 0,001
0,25 MgO - 0,75 FeO	4,298 \pm 0,001
FeO	4,310 \pm 0,001

REACTIONS ENTRE LES SOLUTIONS SOLIDES MgO - NiO ET MgO - FeO.

Le triangle MgO - FeO - NiO est d'un intérêt théorique tout particulier. Les côtés MgO - FeO et MgO - NiO représentent des solutions solides totales tandis que les solubilités réciproques de FeO et NiO sont très faibles. Il est intéressant tout d'abord d'étudier les limites du domaine d'existence de la solution solide ternaire.

Les réactions entre les solutions solides MgO - FeO d'une part et MgO - NiO d'autre part, réalisées en tubes scellés sous vide à la température de 800°C conduisent :

- soit à une phase oxyde correspondant au domaine d'existence de la solution solide ternaire.
- soit à plusieurs phases correspondant aux réactions de dismutation dans le reste du triangle. :
 - oxyde et métal
 - spinelle et métal
 - spinelle, oxyde et métal.

Les mesures de paramètres cristallins permettent d'obtenir avec une bonne précision la composition de la phase métallique mais ne permettent pas d'obtenir celle de la phase spinelle. En ce qui concerne la phase oxyde, il est possible de situer qualitativement sa position au voisinage de la ligne FeO - MgO ou de la ligne MgO - NiO. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 16.

La courbe représentant la limite de solubilité entre les trois oxydes MgO - FeO - NiO s'écarte peu des côtés MgO - NiO et MgO - FeO ; le domaine d'existence de la solution solide ternaire est donc très restreint. On remarque que la solubilité du protoxyde de fer, qui est d'environ 8 % dans l'oxyde de nickel décroît lorsque MgO rentre en solution solide dans NiO et passe par un minimum très faible pour une composition voisine de $Mg_{0,75}Ni_{0,25}O$. Ensuite, elle croît rapidement avec la teneur en magnésie, la solubilité du protoxyde de fer dans la magnésie étant totale.

Ce comportement singulier de protoxyde de fer ne peut pas s'expliquer par des considérations cristallographiques classiques : en effet, le paramètre cristallin de MgO est compris entre ceux de FeO et de NiO. Il est vraisemblable que ce phénomène est dû à l'augmentation de l'activité de FeO dans la solution solide (Ni - Mg)O au fur et à mesure qu'elle s'enrichit en magnésie (23). Les solutions solides FeO - MgO présentent, en effet, un écart positif à l'idéalité tandis que les solutions solides FeO - NiO présentent un écart négatif ou tout au plus nul à l'idéalité.

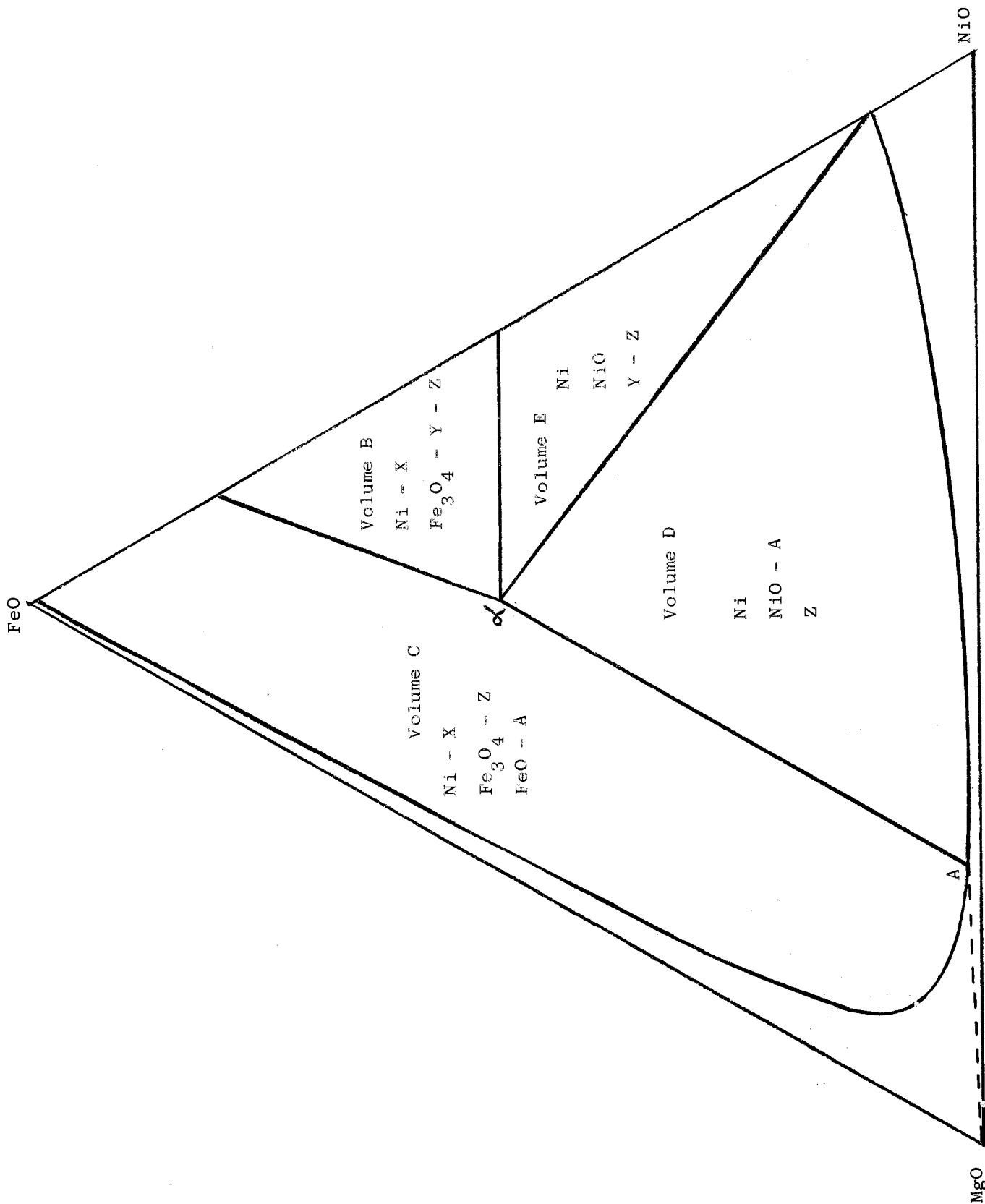


Figure 16. Réactions dans le triangle FeO - MgO - NiO.

α = intersection de la droite Ni - Z et du plan FeO - MgO - NiO

B - ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME QUATERNAIRE Fe - Ni - Mg - O

D'après la règle des phases appliquée au diagramme quaternaire Fe - Ni - Mg - O, la variance du système est égale à 6 diminué du nombre de phases. Comme la phase gazeuse est toujours présente, le nombre maximum de phases solides qui peuvent coexister est égal à 5. En pratique, nous ne rencontrerons jamais cinq phases solides à l'équilibre, ce qui correspond au cas particulier où le système est invariant, ni même quatre phases solides, car le nombre trop élevé de solutions solides ne le permet pas.

Lorsque le nombre de phases à l'équilibre est égal à 3, si l'on fixe la température et la composition de l'une d'entre elles, celle des deux autres ainsi que la pression d'oxygène à l'équilibre sont déterminées. Le domaine d'existence des trois phases sera un tétraèdre si le point représentatif de la phase de composition variable se déplace sur une droite. Cela n'est pas toujours le cas, par exemple lorsque la phase de composition variable est une solution solide de deux constituants saturée en un troisième.

Lorsque le nombre de phases à l'équilibre est égal à 2, elles peuvent être toutes les deux de composition variable. Mais ces compositions ne sont pas indépendantes. Si la température et la composition de l'une des phases sont fixées, celle de l'autre est obligatoirement déterminée, ainsi que la pression d'oxygène à l'équilibre. Lorsque la droite de conjugaison qui relie les deux phases de composition variable à l'équilibre se déplace, c'est-à-dire lorsque l'on fait varier la composition d'une des phases, elle engendre une surface gauche qui ressemble à un paraboloïde hyperbolique. Pour que cette surface soit effectivement un P.H. il faut que les phases de composition variable soient représentées dans le diagramme par deux segments de droite et que les points représentatifs des phases en équilibre se déplacent régulièrement.

L'intérieur du diagramme quaternaire peut être divisé en un certain nombre de volumes élémentaires limités par des plans ou par des surfaces gauches.

Afin de simplifier la représentation graphique du système, nous ne tiendrons pas compte des solubilités partielles de NiO dans la solution solide FeO - MgO ou de FeO dans la solution solide MgO - NiO et nous ferons abstraction de la non-stoechiométrie du protoxyde de fer. Il reste bien évident que ces hypothèses simplificatrices ne modifient pas le diagramme de manière fondamentale.

Le diagramme quaternaire peut être établi théoriquement par des considérations de pressions d'oxygène à l'aide de raisonnements analogues à ceux qui ont déjà été utilisés pour le système ternaire Fe - Ni - O. Deux phases quelconques ne peuvent coexister que si elles sont en équilibre sous la même pression d'oxygène. La réciproque de cette règle n'est naturellement pas exacte.

Définition du volume A.

Considérons tout d'abord la solution solide FeO - MgO en équilibre avec le fer métallique. Nous avons vu que le protoxyde de fer pur peut être en équilibre avec tout alliage dont la composition est comprise entre Fe et X. La dissolution de MgO dans le protoxyde de fer a pour effet d'augmenter le domaine de stabilité de ce dernier et par conséquent d'abaisser la limite de l'équilibre wüstite/spinelle. Il s'ensuit qu'une solution solide FeO - MgO pourra être en équilibre avec un alliage dont la composition est plus riche en nickel que l'alliage X.

On définit ainsi un volume A à l'intérieur duquel coexistent deux phases en équilibre : l'alliage et la solution solide FeO - MgO. Ce volume est délimité par les surfaces suivantes (figure 17 A).

- le triangle Fe - Ni - MgO
- le triangle Fe - FeO - X
- le triangle Fe - FeO - MgO
- la surface gauche engendrée par les droites s'appuyant sur le segment X - Fe et sur le segment FeO - MgO.

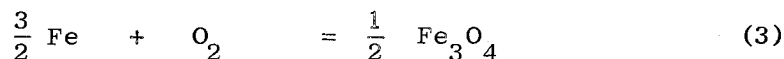
Connaissant l'activité du protoxyde de fer dans la solution solide de magnésio-wüstite et celle du fer dans l'alliage, il est aisé d'en déduire les pressions d'oxygène et par conséquent la position exacte des droites de conjugaison.

Si l'on tient compte de la non stoechiométrie du protoxyde de fer et de la solubilité de NiO dans la magnésio-wüstite, les deux solutions solides en équilibre dans le volume A sont de composition variable.

La surface gauche (pseudo parabolôide hyperbolique) définie précédemment s'appuie d'une part sur le segment X - Ni, d'autre part sur la partie de la solution solide de magnésio-wüstite saturée en oxyde de nickel à sa limite supérieure d'oxydation comprise entre FeO et A défini expérimentalement (figure 16).

Définition du volume B.

Considérons l'équilibre alliage - solution spinelle. D'après l'équation :

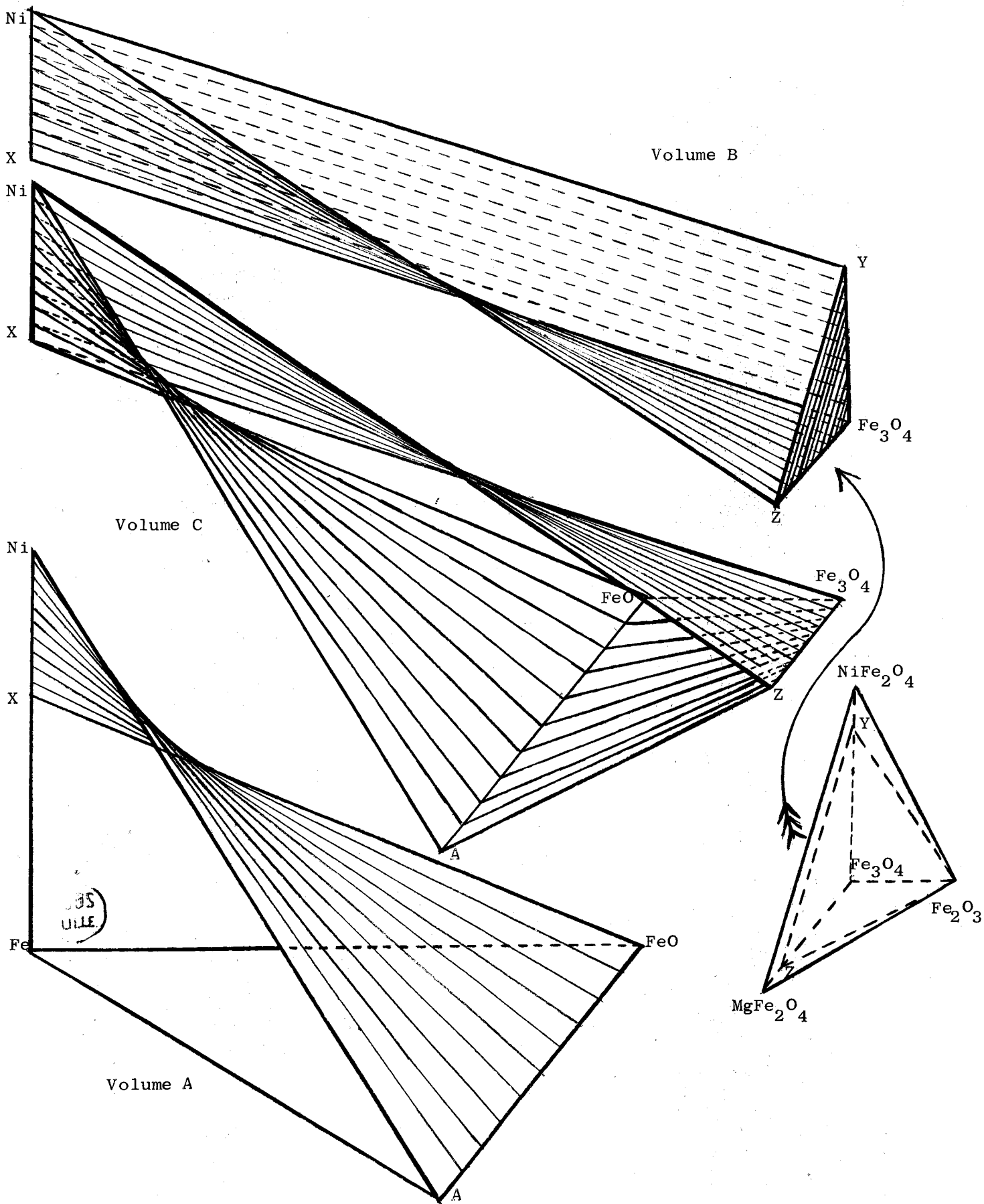


L'activité de la magnétite dans la solution solide spinelle est déterminée connaissant celle du fer dans l'alliage.

Dans le diagramme quaternaire, un alliage donné, de composition comprise entre X et Ni, sera en équilibre avec toutes les solutions solides ternaires $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$ dans lesquelles l'activité de la magnétite est bien déterminée. Nous savons calculer l'activité de la magnétite à partir de celle du fer dans l'alliage.

A la limite, le nickel métal est en équilibre avec les solutions solides spinelles ternaires qui joignent le point Y sur la ligne $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, précédemment défini, à un point Z sur la ligne $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Dans le triangle $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, les lignes isoactivité et les lignes isocomposition ne sont, à priori, pas confondues puisque nous avons montré que les solutions solides $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ présentent un écart négatif à l'idéalité tandis que les solutions solides $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ présentent une déviation positive à l'idéalité (22).



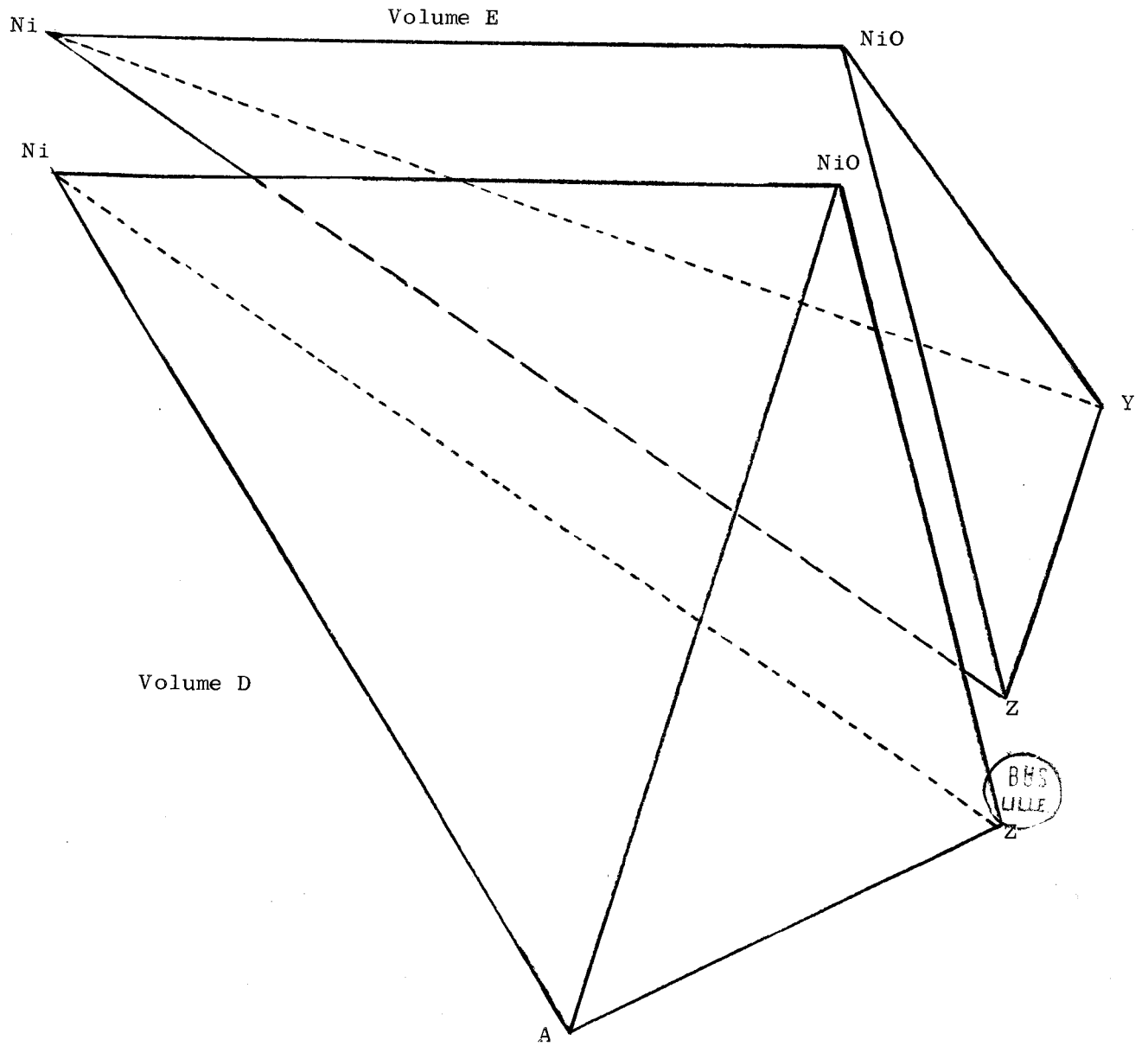


Figure 17.
Représentation des différents domaines
dans le diagramme quaternaire Fe - Ni - Mg - O.

Nous sommes ainsi amenés à définir un domaine B limité par les surfaces suivantes (figure 17 B)

- le quadrilatère $X - Ni - Y - Fe_3O_4$
- le triangle $Fe_3O_4 - Y - Z$
- le triangle $Ni - Y - Z$
- la surface gauche engendrée par les droites s'appuyant sur le segment $X - Ni$ et sur le segment $Fe_3O_4 - Z$.

Nous avons défini Z comme la solution solide $Fe_3O_4 - MgFe_2O_4$ dont la pression d'oxygène est celle de l'équilibre $Ni - NiO$.

La ligne iso-activité $Y - Z$ n'est une droite qu'en première approximation.

Dans le domaine B coexistent deux phases :

- un alliage de composition comprise entre X et Ni
- une solution solide spinelle de composition comprise entre Fe_3O_4 et la ligne YZ.

Définition du volume C.

Ce volume est limité par les surfaces suivantes (figure 17 C)

- le triangle $X - FeO - Fe_3O_4$
- le quadrilatère $MgO - FeO - Fe_3O_4 - MgFe_2O_4$
- les deux surfaces gauches précédemment définies. Elles s'appuient toutes les deux sur le segment $X - Ni$, puis sur la ligne $FeO - MgO$ pour la première et $Fe_3O_4 - Z$ pour la seconde.

A l'intérieur de ce volume coexistent trois phases à l'équilibre :

- un alliage de composition comprise entre X et Ni

- la solution solide de magnésio-wüstite saturée en NiO de composition comprise entre FeO et A.

- la solution solide de magnésioferrite de composition comprise entre Fe_3O_4 et Z.

Si la température et la composition de l'une des phases sont fixées, la composition des deux autres phases est obligatoirement déterminée. Nous savons calculer les compositions des trois phases à l'équilibre.

Définition des volumes D et E.

Ces volumes sont tous les deux des tétraèdres ayant une face commune le triangle Z - Ni - NiO saturé en FeO (figure 17 D et E)

Le quatrième sommet est le point A pour le volume D, le point Y pour le volume E. A l'intérieur de ces volumes coexistent trois phases sous une pression d'oxygène qui est celle de l'équilibre Ni/NiO:

- Ni, Y et la solution solide NiO - MgO pour le volume D

- Ni, NiO et la solution solide Y - Z pour le volume E.

La figure 18 donne une représentation générale du système quaternaire Fe - Mg - Ni - O.

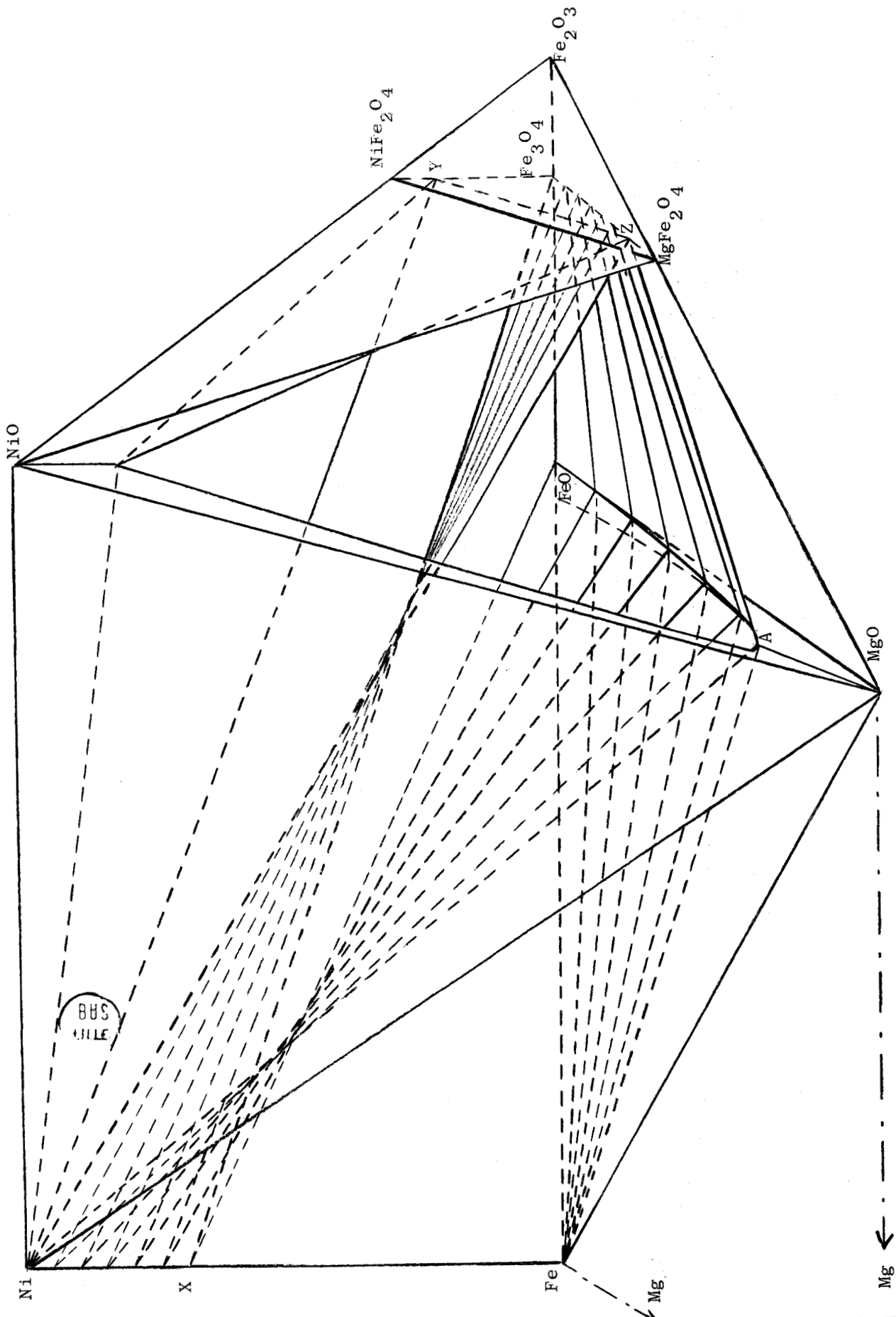
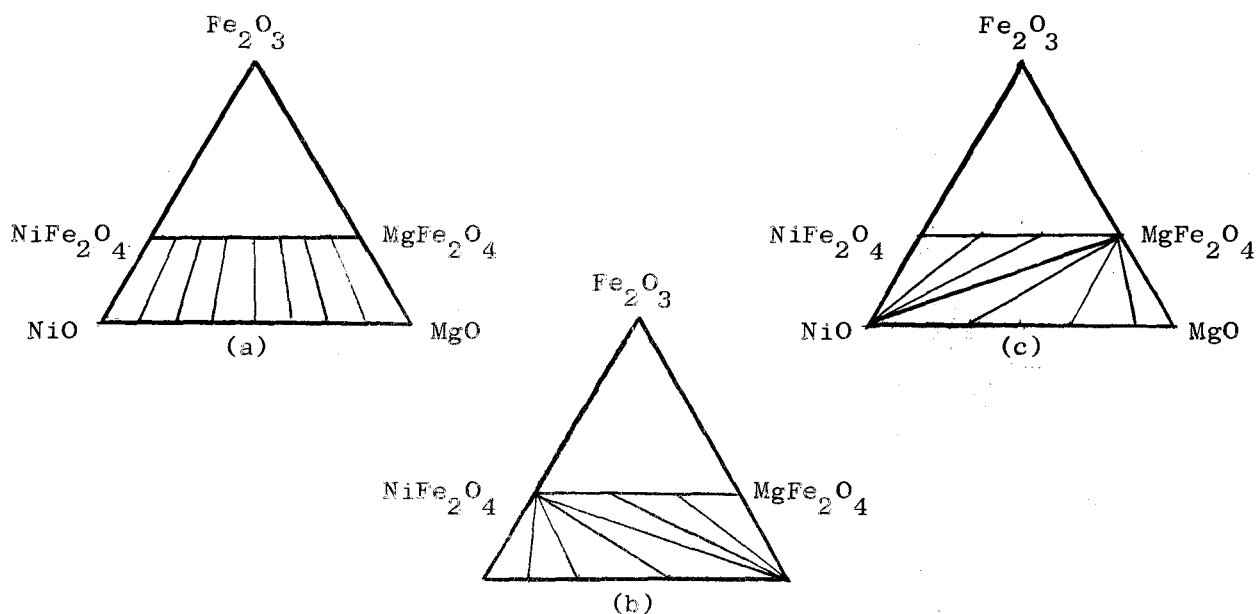


Figure 18. Le diagramme Fe - Mg - Ni - O (Représentation simplifiée).

Equilibre des phases dans le triangle $Fe_2O_3 - MgO - NiO$.

Dans ce triangle, existent deux solutions solides $MgO - NiO$ et $MgFe_2O_4 - NiFe_2O_4$. Les compositions des deux solutions solides à l'équilibre ne sont pas indépendantes. La disposition des lignes de conjugaison peut prendre l'une des trois allures (a) (b) (c) de la figure 19.



Considérons l'équilibre :

$$MgO + NiFe_2O_4 = NiO + MgFe_2O_4$$

$$\Delta G_{10} = + RT \log \frac{a_{MgO} \cdot a_{NiFe_2O_4}}{a_{NiO} \cdot a_{MgFe_2O_4}}$$

Nous pouvons écrire :

$$\Delta G_{10} = \Delta G_f (MgFe_2O_4) - \Delta G_f (NiFe_2O_4)$$

autrement dit, ΔG_{10} est égal à la différence des enthalpies libres de formation de $MgFe_2O_4$ et de $NiFe_2O_4$ à partir de leurs oxydes.

- Si ΔG_{10} est voisin de zéro et si on confond en première approximation les activités et les concentrations, le diagramme des phases a l'allure générale de la figure 19 (a) autrement dit, les droites de conjugaison sont régulièrement disposées et se rencontrent approximativement au sommet Fe_2O_3 (elles se rencontrent exactement en Fe_2O_3 si $\Delta G_{10} = 0$ et si les solutions solides sont idéales)

- Si $\Delta G_{10} \gg 0$ le diagramme des phases a l'allure générale de la figure 19 (b) : les droites de conjugaison partant de la solution solide spinelle se dirigent vers le sommet MgO et les lignes partant de la solution solide d'oxyde se dirigent vers $NiFe_2O_4$.

- Si $\Delta G_{10} \ll 0$, le diagramme a l'allure de la figure 19 (c).

Nos expériences montrent que la réalité est traduite par la figure 19 (c).

Ce résultat est à rapprocher de l'existence, à l'intérieur du système quaternaire, de la droite de conjugaison allant de NiO (saturé en protoxyde de fer) au point Z, situé tout près du ferrite de magnésium. Il nous permet d'achever la description du diagramme Fe - Ni - Mg - O.

- Les solutions solides spinelles situées dans le quadrilatère $NiFe_2O_4$ - $MgFe_2O_4$ - Y - Z sont en équilibre avec les solutions solides de protoxyde de fer sans l'oxyde de nickel, contenant très peu d'oxyde de magnésium.

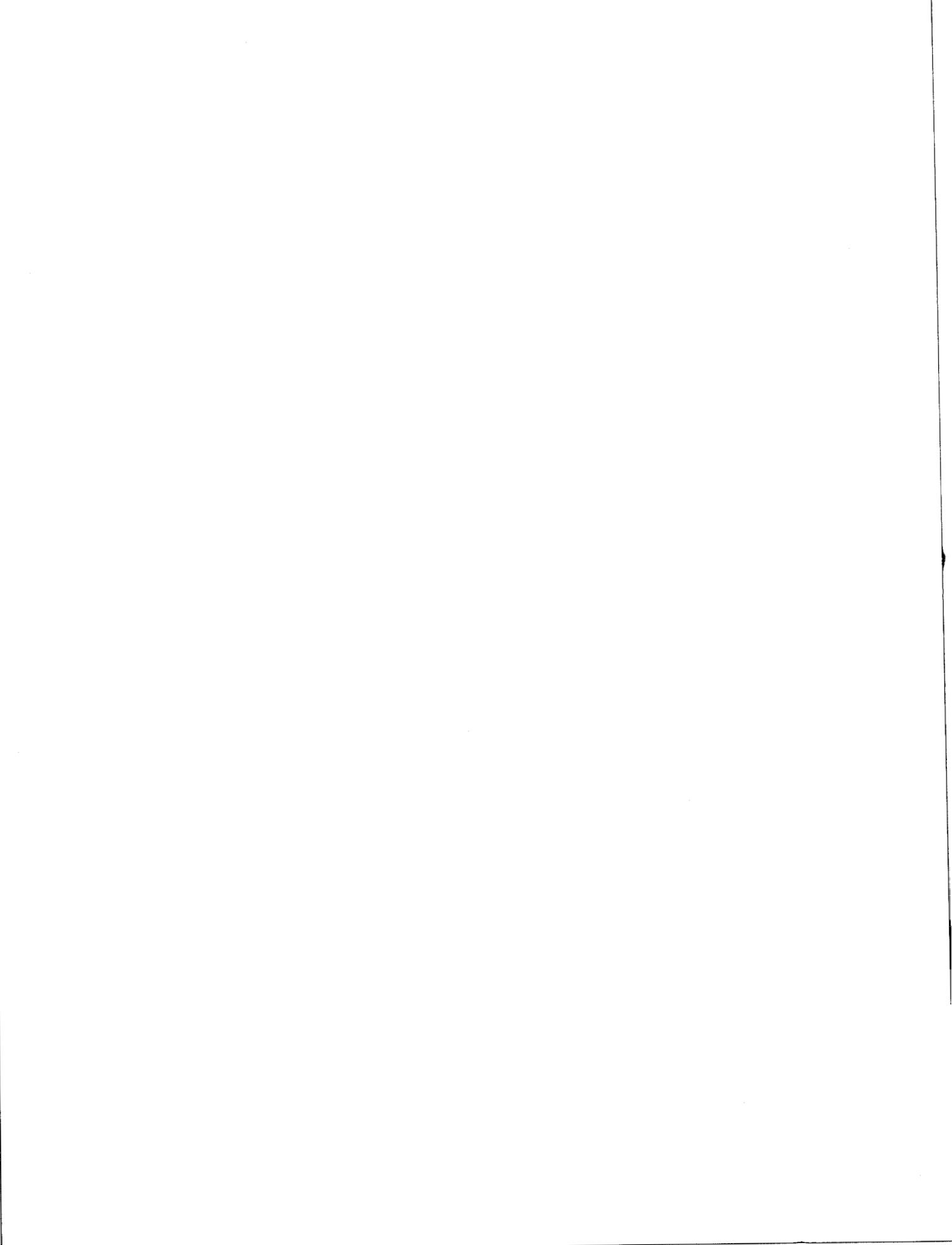
- Les solutions solides ternaires FeO - MgO - NiO situées sur le diagramme de la figure 16, dans la région A - NiO - MgO, sont en équilibre avec les solutions solides spinelles dont la composition est comprise entre Z et $MgFe_2O_4$, et ne contenant que très peu de nickel.

- Les solutions solides ternaires dont la composition est située sur le diagramme de la figure 16 dans la région A - MgO - FeO, sont en équilibre, du côté oxydé, avec les solutions solides spinelles Z - Fe_3O_4 .

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N S



RESUME ET CONCLUSIONS.

Notre but a été l'étude de l'équilibre des phases dans le diagramme quaternaire Fe - Mg - Ni - O, la détermination des pressions d'oxygène à l'équilibre et celle des propriétés thermodynamiques des diverses solutions solides.

La détermination des pressions d'oxygène relatives aux équilibres alliage/wüstite à l'aide d'atmosphères oxydo-réductrices $H_2 - H_2O$ a montré que les solutions solides Fe - Ni présentent un écart négatif à l'idéalité beaucoup plus important que celui que leur attribuaient les études antérieures de KUBASCHEWSKI (6) et de ORIANI (15). Dans la limite des erreurs expérimentales, ces solutions solides peuvent être considérées comme régulières.

Sur la ligne Fe - Ni, on définit un point intermédiaire X. Les alliages dont la composition est comprise entre X et Fe sont en équilibre avec la wüstite ; ceux dont la composition est comprise entre X et Ni sont en équilibre avec une solution solide spinelle.

Les relations activité - composition dans la solution solide spinelle $Fe_3O_4 - NiFe_2O_4$ ont été obtenues connaissant la position des droites de conjugaison alliage - spinelle et les propriétés thermodynamiques des alliages Fe - Ni. Les solutions solides sont également régulières, mais présentent un écart négatif à l'idéalité moins prononcé que celui des alliages.

Le protoxyde de fer et l'oxyde de nickel ne peuvent donner que des solutions solides limitées. En effet, dans le plan $RT \log p_{O_2}$ vs T, leurs domaines de stabilité ne se coupent pas. La solubilité du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel est faible de 5 % à 10 % vers 1000°C ; la solubilité inverse est nulle. Le protoxyde de fer, en présence d'oxyde de nickel se dismute avec formation de fer métallique et de magnétite. Le fer métallique réduit à son tour l'oxyde de nickel et rentre en solution solide avec le nickel formé. Les produits finals de la réaction sont l'alliage et un protoxyde de fer enrichi en oxygène, ou l'alliage et une solution solide spinelle suivant les proportions de départ.

La solubilité de la magnésie dans le protoxyde de fer et dans l'oxyde de nickel est totale. Sauf dans le cas de solutions solides très riches en magnésie, la solubilité de l'oxyde de nickel dans la solution solide FeO - MgO est très faible ; elle croît avec la teneur en magnésium. La solubilité du protoxyde de fer dans la solution solide MgO - NiO est également très faible. Elle passe par un minimum au voisinage de 75 % MgO. Ce comportement singulier peut être attribué à l'augmentation de l'activité du protoxyde de fer lorsque la solution solide MgO - NiO s'enrichit en magnésie.

En dehors du domaine d'existence de la solution solide ternaire FeO - MgO - NiO, le protoxyde de fer se dismute de la même manière qu'en présence d'oxyde de nickel seul. L'étude des réactions entre les solutions solides FeO - MgO et MgO - NiO jointes aux déterminations des pressions d'oxygène aboutit à la représentation des phases à l'équilibre dans le diagramme quaternaire Fe - Mg - Ni - O.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 - BALABANOFF L., SCHMIDT E., SEEGER B. Zt. Anal. Chem., 204, 1964, p. 107-10.
- 2 - TSCHUGAEFF, C.R. Acad. Sc., 145, 1907, p. 679.
- 3 - CHAUDRON G., Ann. Chim., 16, 1921, p. 221.
- 4 - BRABERS M.J., HEIDEGER W.J., BIRCHENALL C.E., J. Chim. Phys., Chim. Biol., 53, 1956, p. 810-6.
- 5 - MORRIS L.A., SMELZER W.W., Acta. Met., 15, 1967, p. 1591-6.
- 6 - KUBASCHEWSKI O., VON GOLDBECK O., Trans. Farad. Soc., 45, 1949, p. 948-60
- 7 - OWEN, SULLY, Phil. Mag., 31, 1941, p. 314.
- 8 - JETTE, FOOTE, Trans. Met. Soc. AIME, 120, 1936, p. 259.
- 9 - POPOV G.P., Dokl. Ak. Nauk. S.S.S.R., 140, 1961, p. 1338-40.
- 10 - VALLET N., MARION F., C.R. Acad. Sc., 256, 1963, p. 1790-2.
- 11 - GORDEEV I.V., TRET'YAKOV Yu. D., Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim., 18, 1963, p. 3214.
- 12 - POPOV G.P., CHUFAROV G.I., Dokl. Ak. Nauk. S.S.S.R., 141, 1961, p. 877-9.
- 13 - POPOV G.P., CHUFAROV G.I., Zh. Fiz. Khim., 37, 1963, p. 586-94.
- 14 - PALADINO A.E., J. Am. Ceram. Soc., 43, 1960, p. 182.
- 15 - ORIANI R.A., Acta Metall., 1, 1953, p. 448-54.
- 16 - SEETHARAMAN S., ABRAHAM K.P., Indian J. of Technology, 6, 1968, p.123-4.
- 17 - BERTHET A., Thèse Nancy, 1963.
- 18 - SHASHKINA A.V., GUERACIMOV Ya.I., Zhur. Fiz. Khim., 27, 1953, p. 399-410.
- 19 - HAHN W.C., MUAN A., Trans. AIME, 224, 1962, p. 416.
- 20 - SCHMALL W., FRISCH B., STOCK C., Arch. Eisenhüttenw., 32, 1961, p. 297-302.
- 21 - KORNEEV Yu. A., BALAKIREV V.F., MEN A.N., CHUFAROV G.J., Zhur. Fiz. Khim., 39, 1965, p. 2625-8.
- 22 - BERTHET A., PERROT P., AUBRY J., Travail non publié.
- 23 - La démonstration de cette proposition sort du cadre de cet exposé.

