

N° d'ordre 144

50376
1969
33

50.376
1969
33

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

Marie-Chantal DUFOUR

Licenciée ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DES OXYDES MIXTES

DANS LE SYSTEME Fe - Ca Pb - O.



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

MM.	G. TRIDOT	Président
	P. GOUDMAND	
	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
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. 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 Hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES.

MM. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
BELLETT Jean	Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quantique
BENABOU Jean	Mathématiques
BILLART Jean	Stases Anisotropes
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

JOLY Robert

LABLACHE COMBIER Alain

LACOSTE Louis

LAMBERT Gérard

LANDAIS Jean

LAURENT François

LEHMANN Daniel

Mme LEHMANN Josiane

MM. LOUCHEUX Claude

MAES Serge

MONSIGNY Michel

MONTEL Marc

PANET Marius

PARSY Fernand

PONSOLLE Louis

RACZY Ladislav

ROBERT François

SAADA Georges

SALMER Georges

SEGARD Emile

Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Calcul Numérique

Endocrinologie des Arthropodes

Chimie Organique Physique

Cryptogamie

Physique

Chimie Organique III

Automatique

Mathématiques

Mathématiques

Chimie Macromoléculaire

Spectroscopie Hertzienne et Electronique

Quantique

Chimie Biologique

Optique des Rayons X

Electrotechnique

Mathématiques

Chimie

Hyperfréquence et semi-conducteurs

Calcul Numérique

Défauts dans les cristaux

Radioélectricité et Electronique

Biochimie cellulaire

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 S

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

Témoignage de ma profonde affection.

Ce présent 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 G. 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 la formation qu'il nous a permis d'acquérir et nous l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Nous remercions Monsieur le Professeur P. GOUDMAND de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie de notre jury. Nous le prions de croire à notre profond respect.

Nous tenons à exprimer à Monsieur J.M. LEROY, Maître de Conférences, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L., notre très respectueuse gratitude pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Nous remercions très sincèrement Monsieur P. PERROT, Chargé de Recherches au C.N.R.S. pour toute la bienveillance qu'il nous a sans cesse témoignée. Sa constante attention, ses conseils et ses encouragements nous ont permis de résoudre nos difficultés et de réaliser ce travail. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux.

Nous garderons aussi le meilleur souvenir de Mademoiselle Nicole GUISEZ dont l'amitié nous a été si précieuse.

Nous n'oublierons pas les autres camarades du Laboratoire qui trouveront ici mention de l'immense 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. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Nous exprimons au personnel technique nos remerciements pour l'aide efficace qu'il nous a apportée dans la réalisation de nos problèmes pratiques.

Notre travail se situe dans le cadre plus général des recherches entreprises au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sur la réductibilité des systèmes à base de plomb et de zinc (1).

L'oxyde de plomb est très facilement réductible et 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. Cette situation, jointe aux difficultés inhérentes à la volatilité de PbO, explique le petit nombre d'études effectuées sur les combinaisons de l'oxyde de plomb et surtout l'extrême divergence des résultats obtenus.

Les méthodes empiriques ne sont plus concevables à l'heure actuelle et la nécessité d'expliquer l'extraction incomplète du plomb et du zinc de leurs minerais, c'est-à-dire de connaître les phases susceptibles de se former dans les agglomérés, se fait de plus en plus pressante.

Mises à part la silice et l'alumine, les oxydes qui accompagnent le plus souvent le plomb dans les minerais sont les oxydes de fer et de calcium. Avant d'entreprendre l'étude du système quaternaire Fe - Ca - Pb - O, il est nécessaire de préciser les points mal établis à l'intérieur des diagrammes ternaires et surtout de trouver une méthode de détermination des pressions d'oxygène qui puisse s'appliquer aux oxydes mixtes de fer, calcium et plomb.

Certains ferrites ont en effet des pressions de dissociation relativement élevées (de l'ordre de grandeur de celle de l'oxyde de nickel) et les méthodes d'étude des équilibres utilisant les atmosphères oxydo-réductrices $H_2 - H_2O$, $CO - CO_2$ ne peuvent convenir.

Ainsi pour étudier l'équilibre des phases dans la région riche en hématite du système Fe - Ca - O, une méthode originale basée sur les réactions de transport d'oxygène a dû être mise au point.

La réduction ménagée des échantillons a permis de calculer les enthalpies libres de formation des oxydes mixtes CaFe_3O_5 et CaFe_5O_7 .

L'utilisation de ces résultats et les déterminations classiques d'équilibre sous $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (2) conduisent à l'établissement définitif des potentiels oxygène relatifs au système Fe - Ca - O à l'état solide.

Ces techniques appliquées aux ferrites de plomb n'ont pas donné un résultat quantitatif en raison des pressions d'oxygène très élevées.

L'équilibre des phases à l'intérieur du système quaternaire Fe - Ca - Pb - O a d'autre part été établi.

La plan suivant a été adopté dans cette étude :

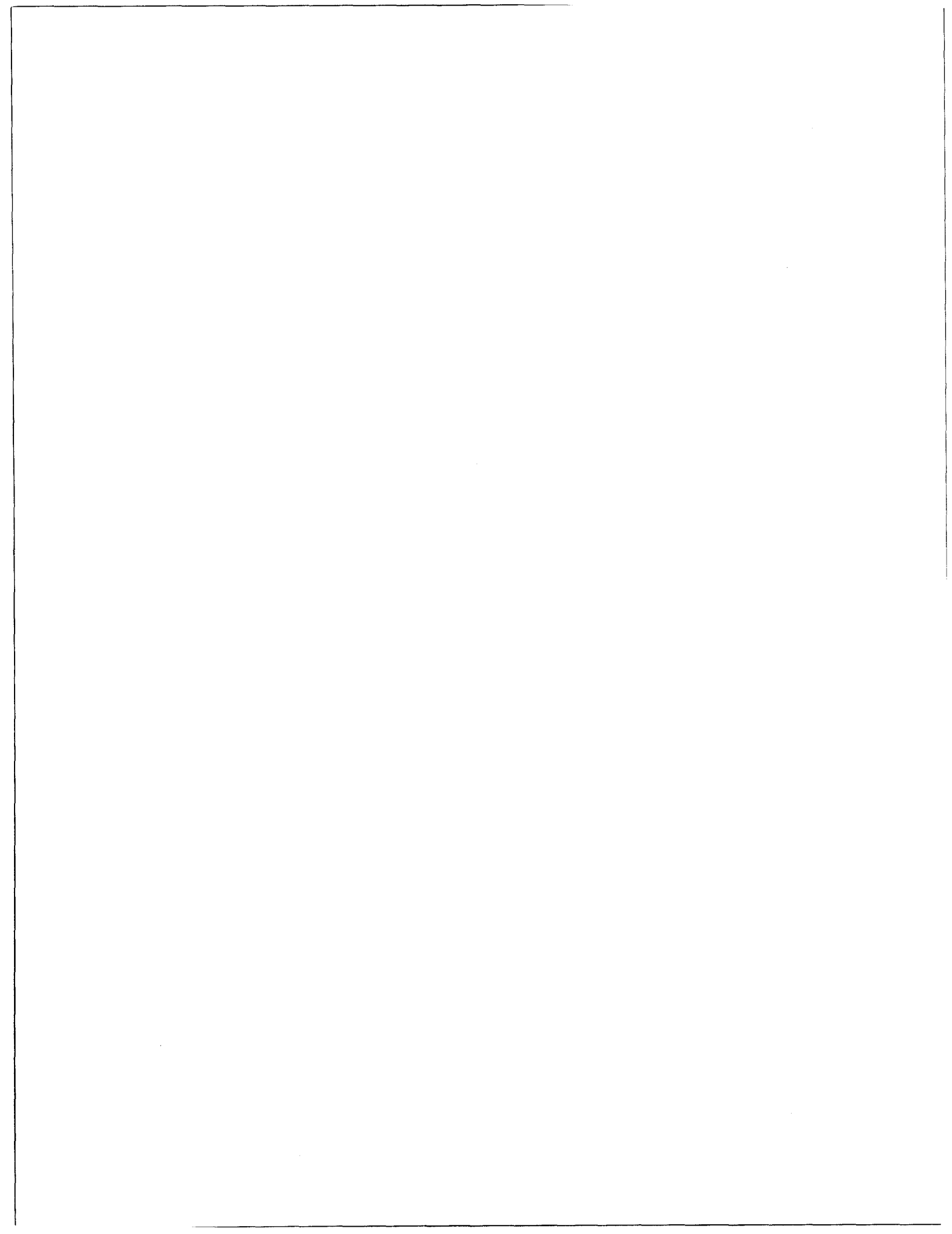
CHAPITRE I : Techniques Expérimentales
Méthodes Analytiques

CHAPITRE II : Equilibres à l'état solide du système Fe - Ca - O dans la
région riche en Fe_2O_3 .

- Données bibliographiques
- Préparation et domaines d'existence des composés du système Fe - Ca - O.
- Evaluation des enthalpies libres par réactions de transport chimique. Application aux oxydes mixtes de Fe(III) et de calcium.
- Propriétés thermodynamiques des oxydes ternaires CaFe_3O_5 et CaFe_5O_7 .
Diagramme complet des potentiels oxygène en fonction de la température.

CHAPITRE III : Détermination des lignes de phase du système quaternaire
Fe - Ca - Pb - O.

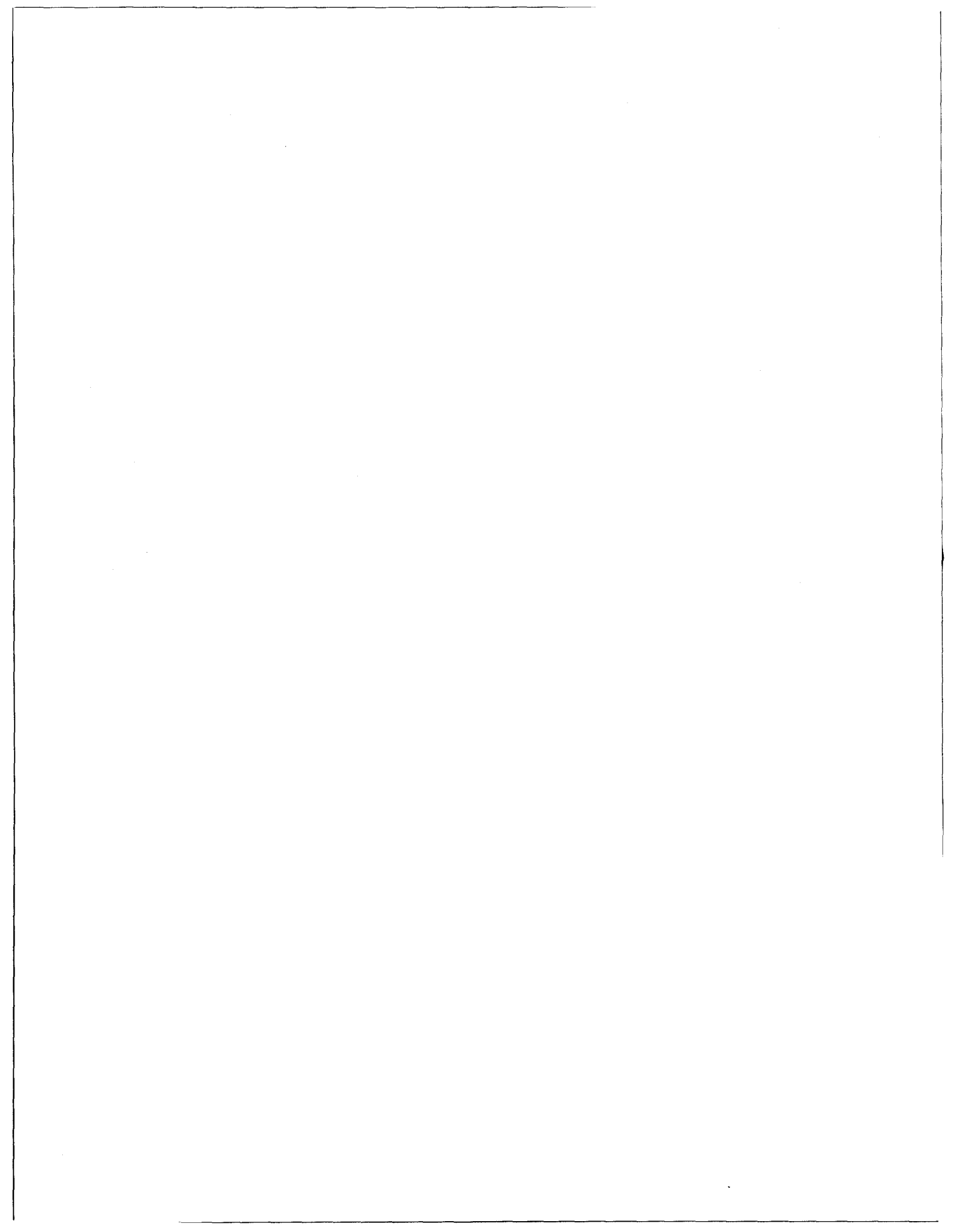
- Système Fe - Pb - O
- Etude des équilibres du système ternaire Fe_2O_3 - CaO - PbO.
- Etude qualitative et représentation du diagramme Fe - Ca - Pb - O.
- Solution solide $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

METHODES ANALYTIQUES.



A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Pour explorer l'intérieur d'un diagramme ternaire ou quaternaire deux méthodes sont utilisables :

- Les réactions entre oxydes en tubes scellés sous vide permettent de déterminer la nature des phases à l'équilibre en un point du diagramme mais ne donnent aucun renseignement sur les pressions d'oxygène.

- Les équilibres d'oxydo-réduction permettent aussi de déterminer la nature des phases en présence mais sous pression d'oxygène fixée. Les pressions d'oxygène contrôlées sont obtenues soit par l'intermédiaire d'atmosphères $H_2 - H_2O$, soit à l'aide d'un couple oxydo-réducteur M/MO choisi de façon convenable. Cette dernière méthode qui fait appel aux réactions de transport d'oxygène a été décrite par ailleurs (3).

Après réaction les phases en présence sont déterminées par analyses chimique et radiocristallographique.

REDUCTION SOUS $H_2 - H_2O$.

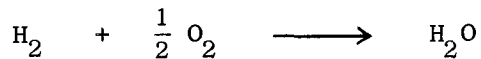
Principe.

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 d'eau un courant d'hydrogène. Si P_{H_2O} est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du saturateur et P la pression atmosphérique, le rapport :

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

est bien déterminé et ne dépend que de la température du saturateur.

A chaque mélange $H_2 - H_2O$ correspond une pression d'oxygène :



$$K(T) = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot (P_{O_2})^{-1/2}$$

soit :

$$\log P_{O_2} = 2 \log \frac{H_2O}{H_2} - 2 \log K(T)$$

Les valeurs de $\log K(T)$ utilisées par la suite ont été obtenues à partir des tables publiées par le National Bureau of Standards (4).

T°C	700	800	900	1000
log K (T)	10,44788	9,17908	8,13293	7,26670

Description de l'appareil H_2/H_2O .

Deux dispositifs ont été utilisés. Ils sont basés sur le même principe mais sont de construction différente.

Le premier (figures 1 et 2) est identique à celui décrit par PERROT (2) L'hydrogène industriel désoxygéné traverse un saturateur composé d'une colonne à garnissage remplie d'eau et dont la température est maintenue légèrement supérieure à celle définie par le rapport H_2/H_2O recherché. Le mélange obtenu perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur. Celui-ci est constitué par trois colonnes à garnissage dont la température T est définie à 0,1°C. Le condenseur et le saturateur sont plongés dans un bain eau-glycérine thermostaté. La température y est réglée par un système Vertex - Relais au mercure.

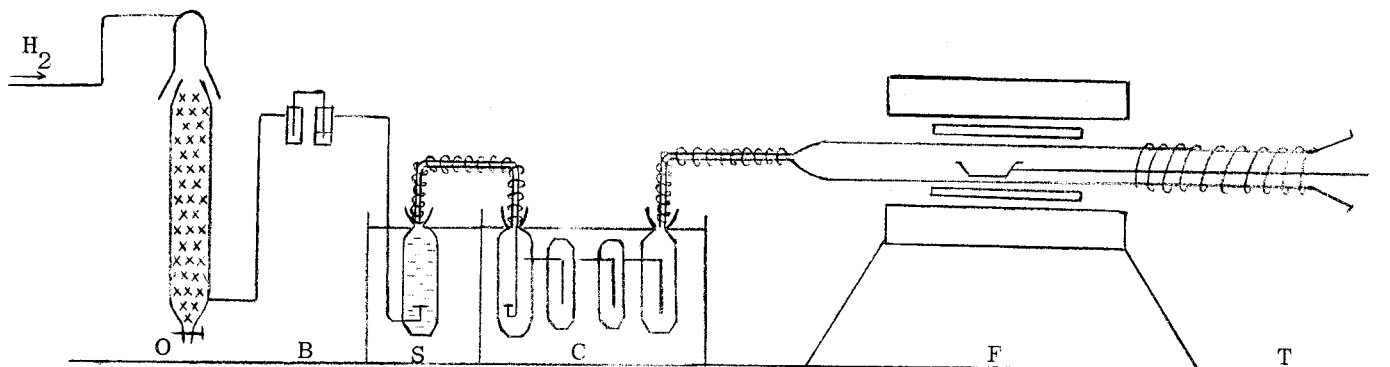


Figure 1 : Appareil de réduction H_2/H_2O

- O - Colonne désoxygénante
- B - Compte bulle
- S - Saturateur

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

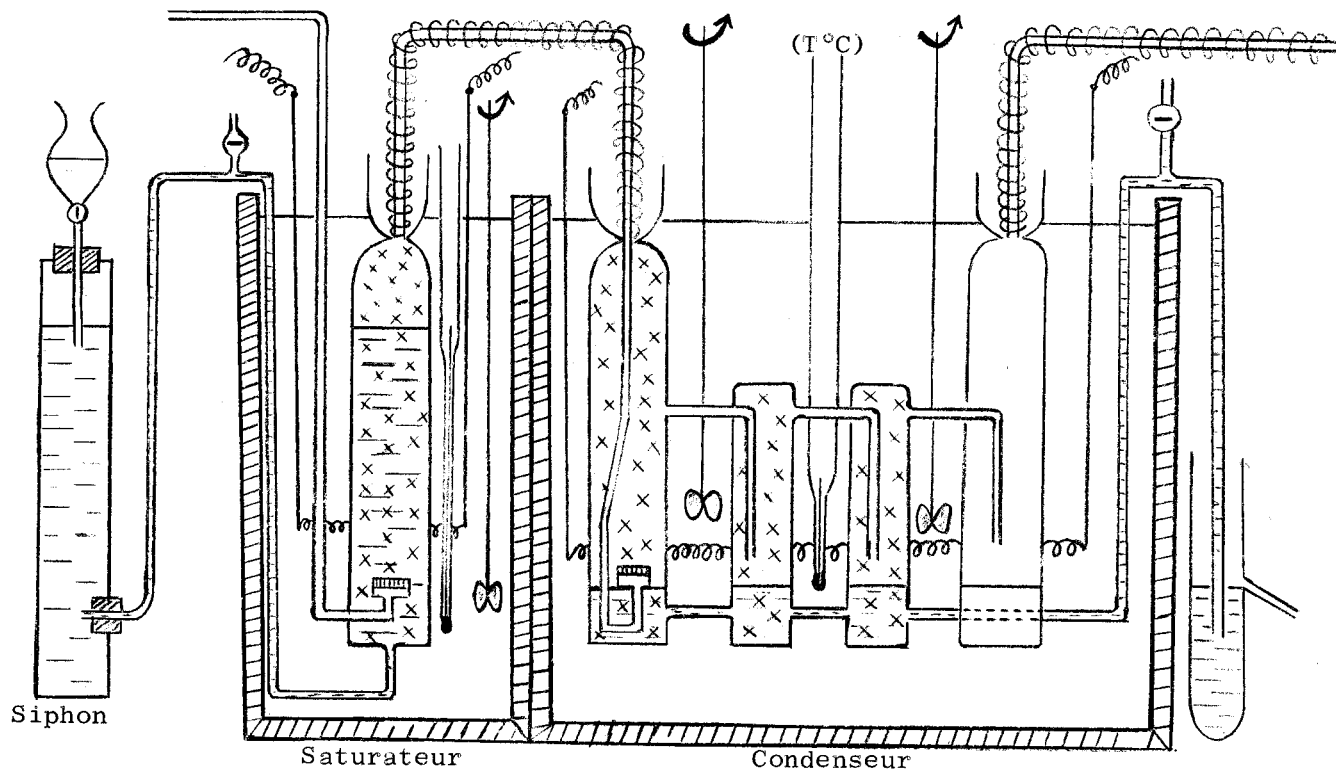


Figure 2 : Saturateur et Condenseur.

Le second dispositif (figure 3) dû à ZAITSEV et BULGAKOVA (5) est d'un fonctionnement très simple et assure une bonne précision aux tensions de vapeur d'eau élevées. L'hydrogène désoxygéné traverse un ballon rempli d'eau à l'ébullition (saturateur). Le mélange gazeux perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur constitué d'une colonne maintenue à la température désirée par circulation d'eau chaude. Le rapport H_2/H_2O est fonction de la température T du condenseur.

Le mélange $H_2 - H_2O$ obtenu au moyen de l'un ou l'autre des dispositifs ci-dessus, circule ensuite dans le four A.D.A.M.E.L. qui contient l'échantillon. Un cordon chauffant entoure la partie du tube en pythagoras située à l'extérieur du four. Ceci évite la condensation de vapeur d'eau qui entraînerait une modification de l'atmosphère oxydo-réductrice du four. La trempe des échantillons est effectuée en envoyant sur la partie extérieure du tube un jet d'air comprimé, refroidi par passage dans un serpentin de cuivre plongé dans l'azote liquide. Pendant ce temps il est nécessaire d'envoyer un contre-courant d'azote afin d'éviter toute oxydation parasite.

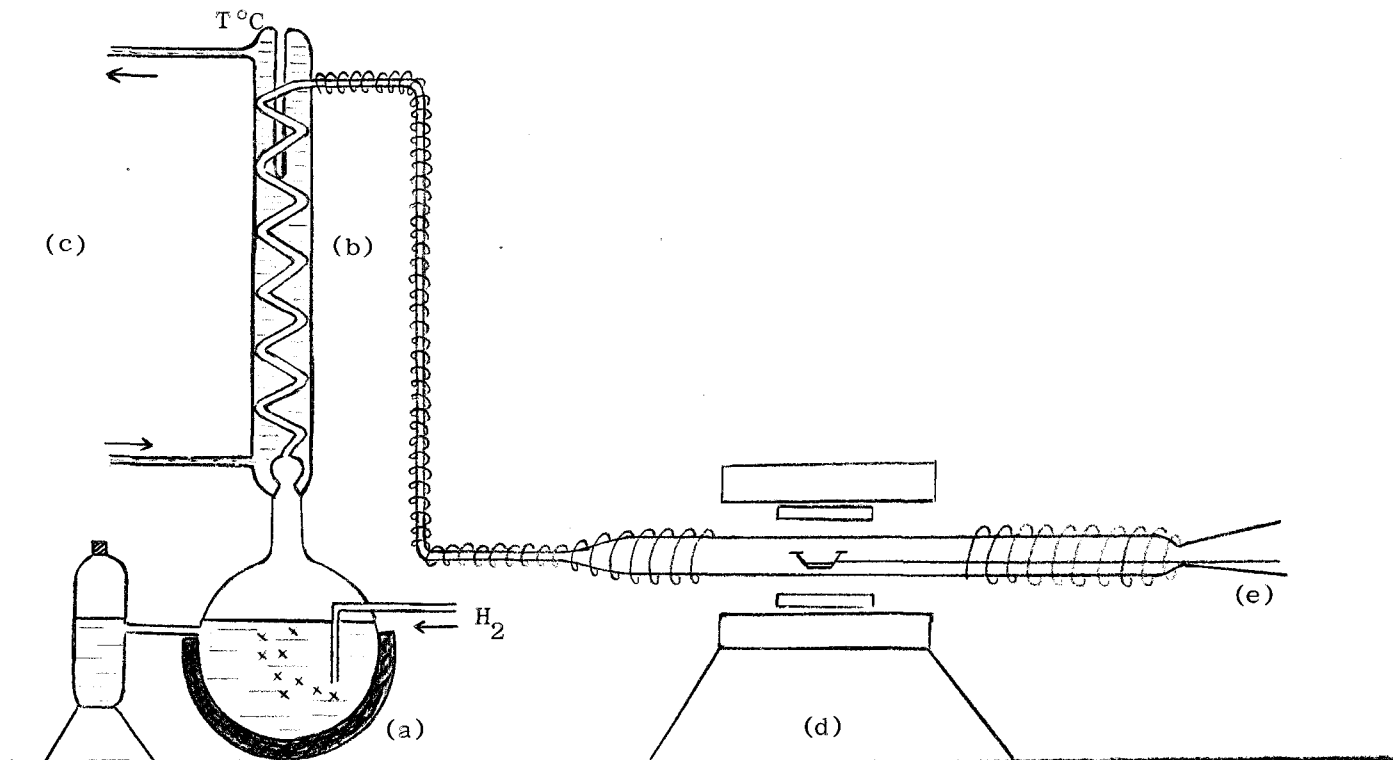


Figure 3 : Dispositif de ZAITSEV et BULGAKOVA.

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

B - METHODES ANALYTIQUES.

ANALYSE CHIMIQUE : DOSAGES.

L'analyse chimique d'un échantillon donné comprend :

- le dosage du fer (II) et du fer (III)
- le dosage par complexométrie soit du calcium, soit du plomb, soit de la somme (calcium + plomb).

Dosage du fer (II) et du fer (III).

L'échantillon est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique 1/1 sous atmosphère de gaz carbonique.

Sur une première prise d'essai le fer (II) est titré directement en milieu phosphosulfurique par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

Sur une seconde prise d'essai les ions fer (III) sont réduits à chaud par le chlorure stanneux dont l'excès est éliminé par le chlorure mercurique. Le fer qui se trouve alors totalement à l'état ferreux est titré par le bichromate.

Le rapport O/Fe d'un composé du diagramme Fe - Ca - O est le nombre d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer. On définit ce rapport par :

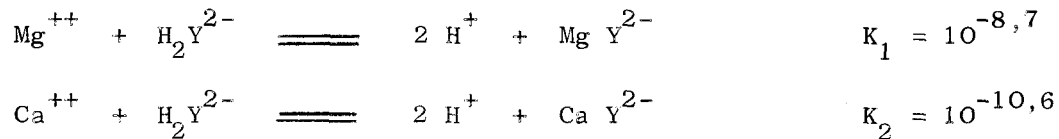
$$\frac{O}{Fe} = \frac{Fe(II) + 1,5 Fe(III)}{Fe \text{ total.}}$$

Dosage du calcium.

On ne peut dissocier le dosage du calcium de celui du magnésium. Tous les deux nécessitent l'élimination préalable du fer. Le fer est extrait en milieu acide chlorhydrique 6 N par un solvant organique : la méthyl isobutyl cétone

(hexone). Les ions Mg^{++} et Ca^{++} sont ensuite complexés par le sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A.) en milieu tampon ammoniacal (pH = 10).

Les réactions sont les suivantes :



Le complexe Ca - EDTA est plus stable que le complexe Mg - EDTA. Ainsi dans un mélange $Mg^{2+} - Ca^{2+}$, l'EDTA complexe d'abord les ions Ca^{2+} puis les ions Mg^{2+} . L'indicateur utilisé, le Noir Eriochrome T (N.E.T.) est un indicateur du magnésium. Il est donc nécessaire lorsqu'on se trouve en présence de calcium seul, d'ajouter dans la solution à doser une quantité connue de magnésium sous forme du complexe Mg - EDTA.

L'addition de rouge de méthyle dans la solution à doser, facilite la perception du virage de l'indicateur qui passe alors du rouge orangé au jaune vert.

Dosage du plomb.

L'échantillon de ferrite de plomb est attaqué par l'acide chlorhydrique 6 N. Après élimination du fer par l'hexone, les ions gênants sont complexés par l'acide tartrique. Les ions Pb^{2+} sont dosés par l'EDTA en milieu tampon ammoniacal et en présence de N.E.T. comme indicateur.

Le complexe Pb - EDTA est très stable :



Le virage du rouge au bleu est très net. La précision du dosage est de 1 %.

Dosage de la somme (Calcium + Plomb).

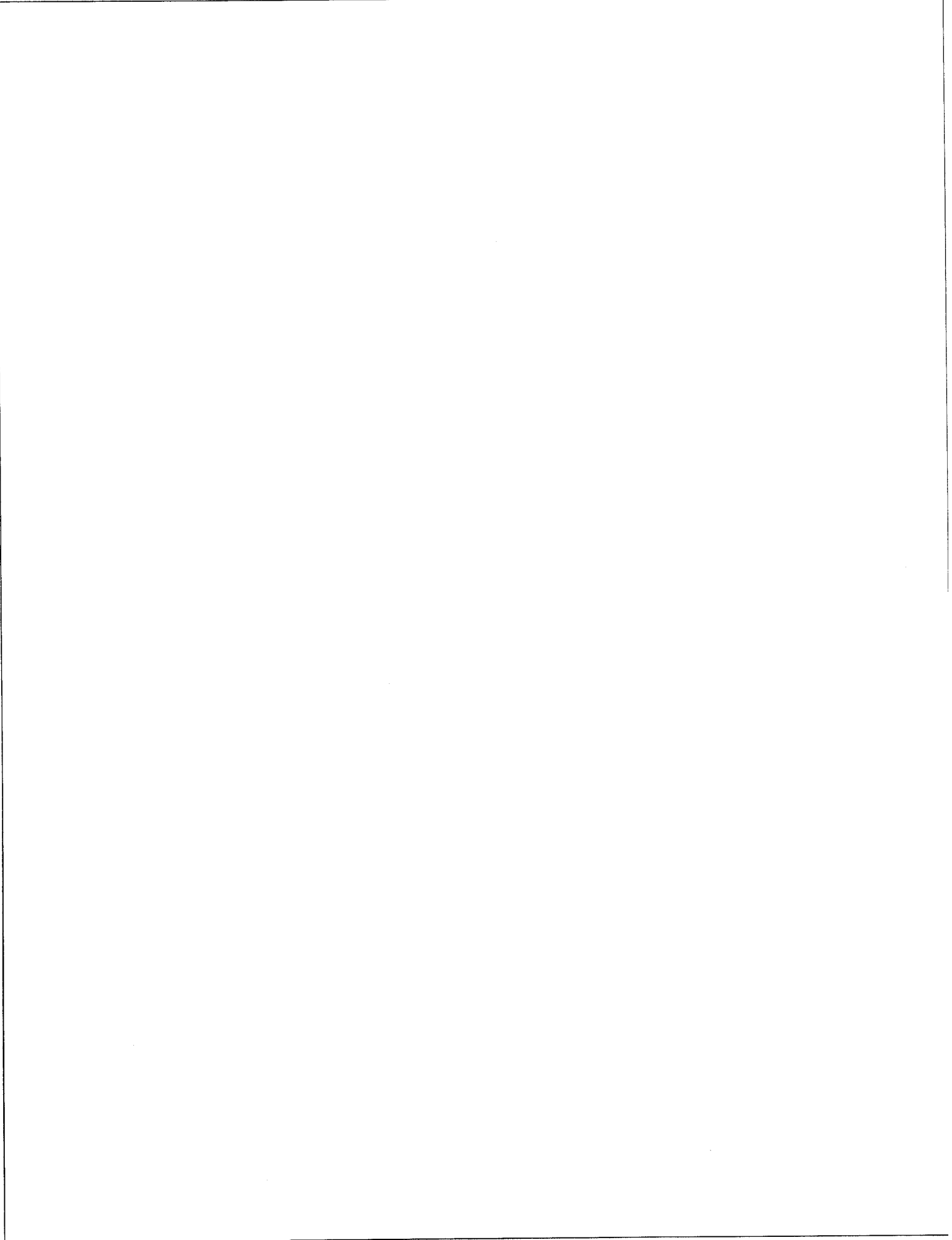
Quand il y a présence simultanée de calcium et de plomb il est impossible de dissocier les deux virages qui ont lieu dans les mêmes conditions : à pH 10 et en présence de N.E.T.

Ce problème n'est pas fondamental. En effet la connaissance de la somme $[Ca + Pb]$ suffit toujours à placer le point représentatif du mélange dans le diagramme quaternaire.

Le dosage se fait en présence de solution complexe Mg - EDTA. Le virage de l'indicateur est très perceptible.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE : CLICHES R.X.

Le générateur de rayons X est un Kristalloflex 4 SIEMENS avec anticathode de cuivre. L'échantillon finement broyé au mortier d'agate est placé sur une plaque entre deux bandes de ruban adhésif. Les phases solides sont identifiées par l'analyse des diagrammes de poudre SEEMAN BOHLING. Les clichés sont obtenus par la méthode de focalisation de GUINIER, le monochromateur isolant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$)

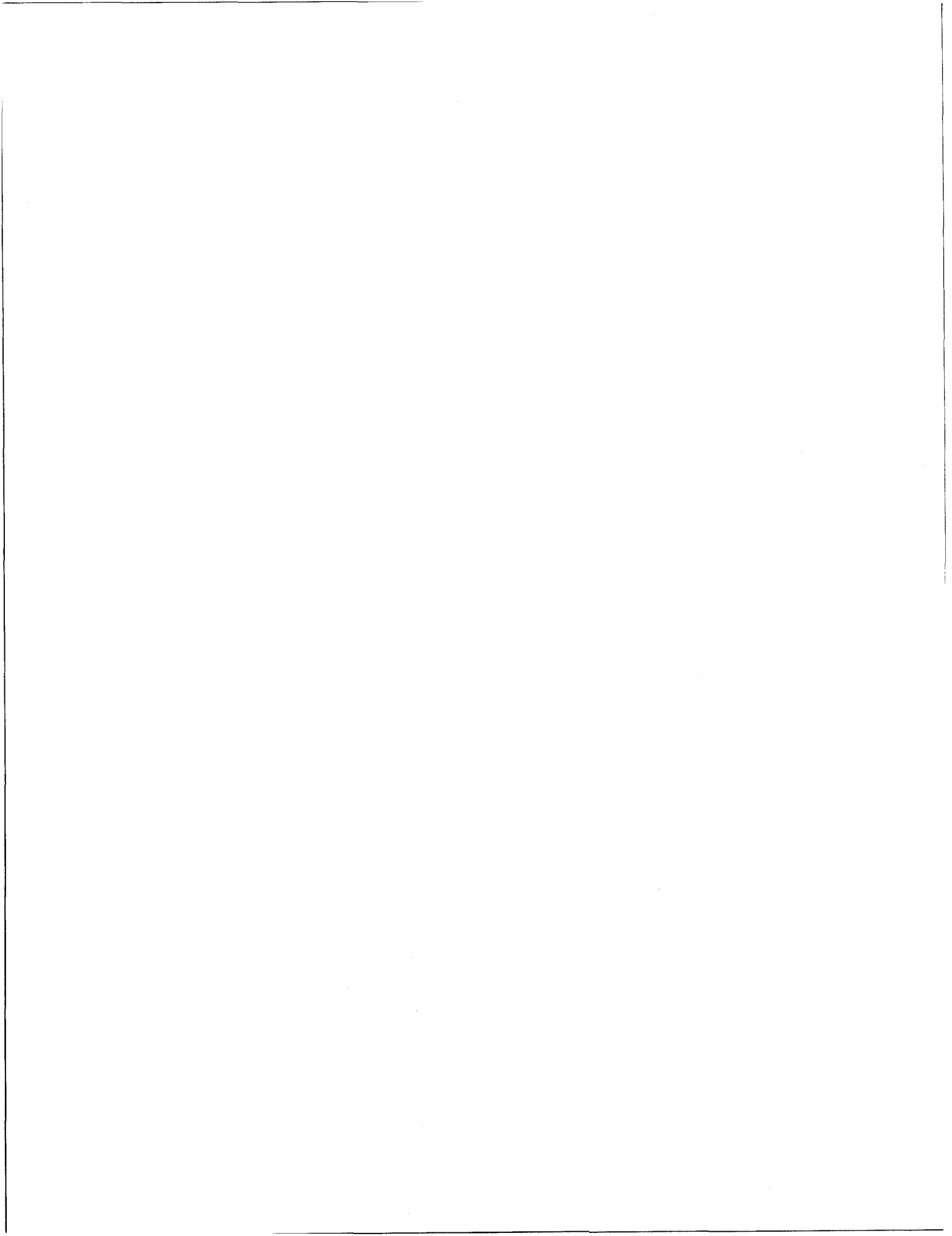


CHAPITRE II

EQUILIBRES A L'ETAT SOLIDE

DU SYSTEME Fe - Ca - O

DANS LA REGION RICHE EN Fe_2O_3



A - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.

Les études entreprises sur le système binaire $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ont mis en évidence l'existence de trois ferrites de calcium.

Dès 1916, SOSMAN et MERWIN (6) isolent d'une part le ferrite dicalcique $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, d'autre part le ferrite monocalcique $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

TRAVASCI (7), en 1936, étudie la partie du diagramme riche en Fe_2O_3 et identifie le ferrite hémicalcique $\text{CaO} \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$. Son existence est confirmée en 1956 par EDSTROM et BATTI (8 et 9).

Après 1945, le système ternaire $\text{Fe} - \text{Ca} - \text{O}$ fait l'objet de nombreux travaux. En particulier CIRILLI et BURDESE (10) isolent deux composés ternaires $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO} \cdot 3 \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

En 1960, HOLMQUIST (11) signale la présence de deux nouveaux oxydes mixtes de composition approximative $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $3 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7 \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Des résultats similaires sont obtenus en 1959 par PHILIPS et MUAN (12) qui donnent les distances réticulaires de $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$ et de $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$.

La structure des composés ternaires du système $\text{Fe} - \text{Ca} - \text{O}$ n'est pas connue. Les enthalpies libres de formation des ferrites monocalcique, hémicalcique et celle des oxydes ternaires de fer (II), de fer (III) et de calcium n'ont pas encore été déterminées.

En 1960, TURKDOGAN (13) fait la synthèse des équilibres étudiés dans le système $\text{Fe} - \text{Ca} - \text{O}$, ce qui lui permet de tracer un diagramme des potentiels oxygène en fonction de la température.

En 1966, PERROT (2) examine la disposition relative des différents domaines triphasés et propose une représentation des phases à l'intérieur du quadrilatère $\text{Fe} - \text{CaO} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ suivant la température considérée. Dans ce

travail, il suit par analyses chimique et radiocristallographique, les étapes de la réduction de mélanges $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ soumis à différentes atmosphères oxydo-réductrices $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Pour compléter et connaître définitivement les potentiels oxygène relatifs au système $\text{Fe} - \text{Ca} - \text{O}$, nous nous proposons, après avoir établi le diagramme des phases à l'intérieur du quadrilatère $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{CaFe}_3\text{O}_5 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, de déterminer les grandeurs thermodynamiques des ferrites de calcium et des oxydes mixtes. Les techniques ont été préalablement décrites (3).

B - PREPARATION ET DOMAINES D'EXISTENCE

DES COMPOSES DU SYSTEME Fe - Ca - O

FERRITES DE CALCIUM.

Ferrite bicalcique $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et ferrite monocalcique CaFe_2O_4 .

Ils se forment facilement à partir d'un mélange de CaCO_3 et de Fe_2O_3 à l'air à 1000°C ; mais il faut au minimum 9 jours pour les obtenir purs. Pour déterminer les domaines d'existence des ferrites de calcium il nous a semblé intéressant d'étudier leur formation par voie humide. (14).

Des solutions titrées de perchlorure de fer et de chlorure de calcium sont mélangées en proportions convenables. L'ensemble porté à l'ébullition est versé dans une solution concentrée bouillante de soude. Dans ces conditions les ions Fe^{3+} et Ca^{2+} coprécipitent réellement pour donner les ferrites et non pas le mélange des hydroxydes.

Les ferrites obtenus sous forme amorphe sont recristallisés par chauffage pendant 2 jours à différentes températures (400 à 1000°C)

Un échantillon dans lequel $\text{Ca}/\text{Fe} = 1$ donne après recristallisation et quelle que soit la température le ferrite dicalcique $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ radiocristallographiquement pur.

Par contre un échantillon qui contient globalement 1 Ca pour 2 Fe donne le ferrite correspondant CaFe_2O_4 si la température est supérieure à 500°C . Un chauffage modéré ($T < 500^\circ\text{C}$) conduit à un produit dont le cliché R X est caractéristique de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Ceci signifie que le ferrite monocalcique est instable à basse température. Ce résultat sera confirmé ultérieurement.

Ferrite hémicalcique CaFe_4O_7 .

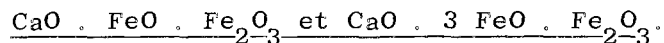
Son domaine de stabilité défini par EDSTROM et BATTI (8 et 9) se situe entre 1120°C et 1280°C . Sa formation à 1200°C est très délicate.

En tube scellé ou lorsque l'air arrive difficilement, le cliché du produit obtenu est caractéristique du composé ternaire $3 \text{CaO} - \text{FeO} - 7 \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Placé sous azote à 1200°C , le mélange $\text{CaO} + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ donne après réaction un diagramme de poudre très voisin de celui de Fe_3O_4 .

L'existence de CaFe_4O_7 ne peut être contestée. Les résultats obtenus semblent indiquer que le ferrite hémicalcique présente des écarts à la stoechiométrie : $\text{CaFe}_{4-x}\text{O}_7$.

COMPOSES TERNAIRES.



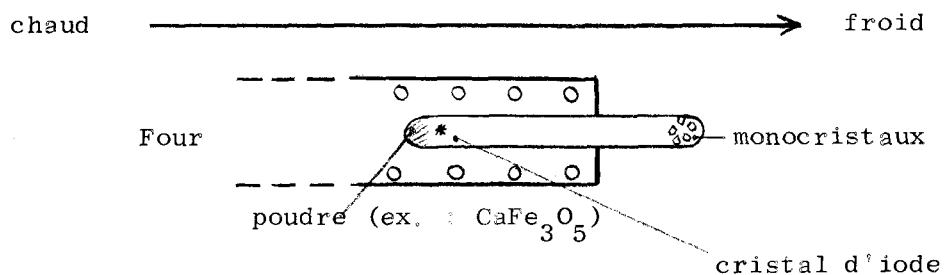
Ces composés ternaires se forment facilement en tubes scellés sous vide ou sous atmosphère contrôlée $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$, dans des conditions décrites par ailleurs (2).

Préparation de monocristaux.

Afin de déterminer le système cristallin des deux composés ternaires CaFe_3O_5 et CaFe_5O_7 , nous avons essayé d'en préparer des monocristaux.

Une petite quantité de produit à recristalliser est placée dans un tube en silice en présence d'un petit cristal d'iode.

Le tube est scellé sous vide et placé dans un four de telle façon qu'il existe un gradient de température entre ses deux extrémités. L'iode assure le transport des oxydes du point chaud au point froid du tube.



A partir de CaFe_3O_5 : on obtient des monocristaux cubiques de Fe_3O_4 et un reste de poudre contenant surtout CaFe_3O_5

A partir de CaFe_5O_7 : on obtient aussi des monocristaux de Fe_3O_4 et un reste de poudre contenant FeO et Fe_3O_4 .

Nos essais de préparation de monocristaux se sont donc soldés par un demi échec, en ce sens que nous n'avons pas réussi à transporter le ferrite mais seulement la magnétite.

Les résultats obtenus sont toutefois encourageants : ils permettent d'espérer que l'utilisation des réactions de transport d'oxydes et plus généralement d'oxygène constitue une méthode de choix.

Mesure des distances réticulaires.

Les oxydes ternaires CaFe_3O_5 et CaFe_5O_7 possèdent des diagrammes de poudre très nets. En utilisant NaCl comme étalon interne, il est facile de déterminer avec précision les distances réticulaires d des deux composés.

● Dans le cas de CaFe_3O_5 Chaque raie du cliché peut être indexée dans le système quadratique proposé par PERROT (2) et dont les paramètres sont les suivants :

$$\underline{a = 8,445 \text{ \AA} \quad c = 15,79 \text{ \AA}}$$

Les d obtenus sont reportés dans le tableau 1 et sont en bon accord avec les mesures précédentes (2).

La densité de CaFe_3O_5 calculée à 20°C dans CCl_4 est :
densité = $5,04 \pm 0,05$

On en déduit le nombre de molécules de CaFe_3O_5 par maille soit
Z # 12 (11,96)

L'ensemble des résultats incitent à conclure que l'hypothèse du système quadratique peut être considérée comme certaine.

4 θ	d	$\frac{1}{d^2}$ mesuré	$\frac{1}{d^2}$ calculé	h k l	Intensités
28,92	6,120	0,0267	0,0280	1 1 0	f
36,54	4,851	0,0425	0,0440	1 1 2	tf
54,46	3,272	0,0934	0,0922	1 1 4	f
63,26	2,826	0,1252	0,1262	3 0 0	F
67,08	2,666	0,1403	0,1402	3 1 0	F
67,92	2,638	0,1437	0,1443	0 0 6	f
70,67	2,538	0,1552	0,1562	3 1 2	tf
71,46	2,511	0,1586	0,1584	1 0 6	f
75,25	2,389	0,1752	0,1762	3 1 3	f
79,96	2,253	0,1970	0,1965	0 0 7	f
81,60	2,210	0,2048	0,2044	3 1 4	F
85,34	2,117	0,2231	0,2242	4 0 0	F
91,52	1,981	0,2548	0,2544	4 1 2	f
93,66	1,938	0,2662	0,2665	2 1 7	f
107,71	1,701	0,3456	0,3446	4 2 4	mf
113,75	1,617	0,3822	0,3827	4 1 6	f
116,94	1,577	0,4020	0,4010	0 0 10	f
118,63	1,557	0,4126	0,4146	5 0 4	f
120,67	1,533	0,4256	0,4248	4 2 6	f
122,06	1,517	0,4346	0,4348	4 1 7	f
125,43	1,480	0,4565	0,4571	2 0 10	mf
132,64	1,408	0,5044	0,5047	6 0 0	mf

Tableau 1 : Diagramme de diffraction X de CaO . FeO . Fe₂O₃

• CaFe₅O₇ est un oxyde ternaire plus complexe et son système cristallin est sans doute plus compliqué. Aucune hypothèse valable n'a pu être retenue. Le tableau 2 indique les d mesurés et traduit les intensités relatives des différentes raies.

4 θ	d mesuré	Intensités	4 θ	d mesuré	Intensités
61,22	2,92	f	80,82	2,23	tf
64,58	2,77	f	82,67	2,18	F
67,24	2,66	tf	86,83	2,08	F
68,44	2,62	mf	88,43	2,04	tf
69,80	2,57	mf	89,89	2,01	tf
71,50	2,51	mf	111,71	1,64	tf
72,40	2,48	mf	117,52	1,57	f
73,51	2,44	mf	121,78	1,52	mF
78,78	2,28	tf	132,98	1,40	tf

Tableau 2. Diagramme de diffraction X de CaO . 3 FeO . Fe₂O₃

4 CaO . FeO . 4 Fe₂O₃

Ce composé ternaire n'a été mis en évidence qu'aux températures supérieures à 1100°C.

4 CaO . FeO . 8 Fe₂O₃ ou 3 CaO . FeO . 7 Fe₂O₃

A 1200°C, la préparation en tubes scellés de ces composés est relativement facile. Un mélange (CaFe₄O₇ + ε Fe) placé à cette température donne un diagramme de diffraction X très voisin des précédents.

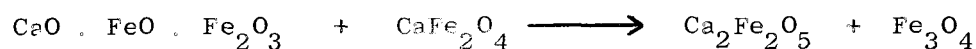
Les clichés R X donnés par HOLMQUIST (11) pour 3 CaO . FeO . 7 Fe₂O₃ ou par PHILIPS et MUAN (12) pour 4 CaO . FeO . 8 Fe₂O₃ présentent une forte ressemblance avec le cliché du ferrite hémicalcique CaFe₄O₇.

CHESSIN et TURKDOGAN (15) émettent l'hypothèse que ce composé ternaire est en réalité la limite d'une solution solide partielle de Fe₃O₄ dans CaFe₄O₇. Les résultats de nos expériences conduisent à penser que ce composé représente la limite inférieure d'oxydation CaFe₄O_{6,9} du ferrite hémicalcique non stoechiométrique.

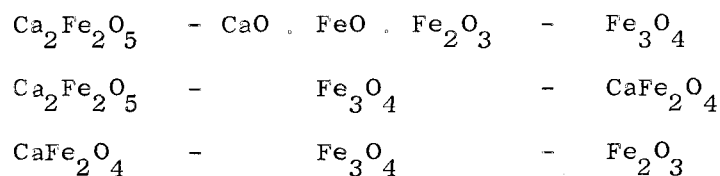
EQUILIBRE DES PHASES.

Dans le quadrilatère $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{CaFe}_3\text{O}_5 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

En faisant réagir en tube scellé un mélange équimoléculaire $\text{CaO} \cdot \text{FeO}$, Fe_2O_3 et CaFe_2O_4 il y a formation de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et Fe_3O_4 . La réaction s'effectue dans le sens :



Ce résultat joint aux essais négatifs de préparation des composés ternaires $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ aux températures inférieures à 1100°C nous ont permis de mettre en évidence les trois domaines triphasés :



Réaction des ferrites de Ca sur MgO. (figures 4 et 5).

BRAUN (16) signale l'existence d'un oxyde double de fer (III) et de calcium stabilisé par MgO de formule $\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$. Le diagramme de poudre de ce composé présente de grandes analogies avec celui de CaFe_4O_7 . Nous n'avons pas réussi à obtenir ce composé dans les conditions indiquées par BRAUN.

L'étude cristallographique de mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ chauffés entre 800°C et 1000°C a donné les résultats ci-dessous, concordant avec les conclusions d'une étude antérieure (2).

Mélanges initiaux	Produits finals
1 MgO - 2 CaFe_2O_4 (x)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
1 MgO - 1 CaFe_2O_4	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$
3 MgO - 1 CaFe_2O_4	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$
1 MgO - 4 CaFe_2O_4	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
1 MgO - 4'' $\text{CaFe}_{4/7}\text{O}_7$	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

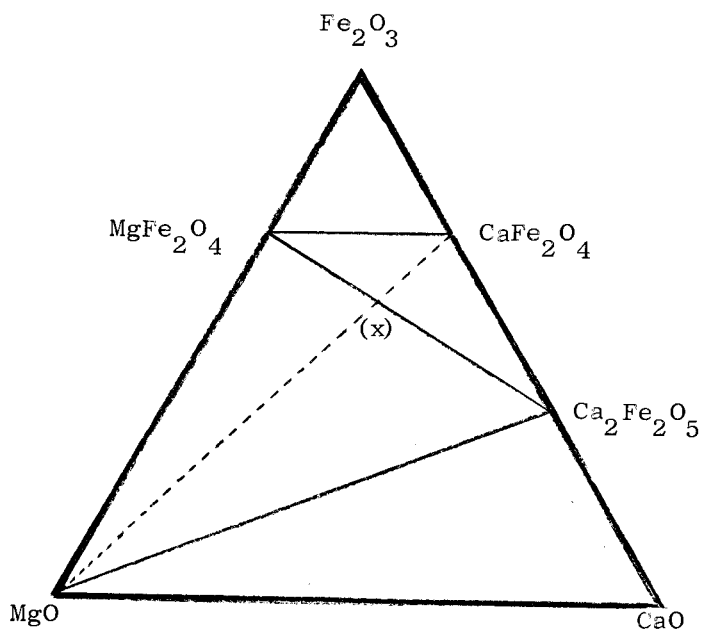


Figure 4
Diagramme des phases à l'intérieur
du système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ (à 1000°C)

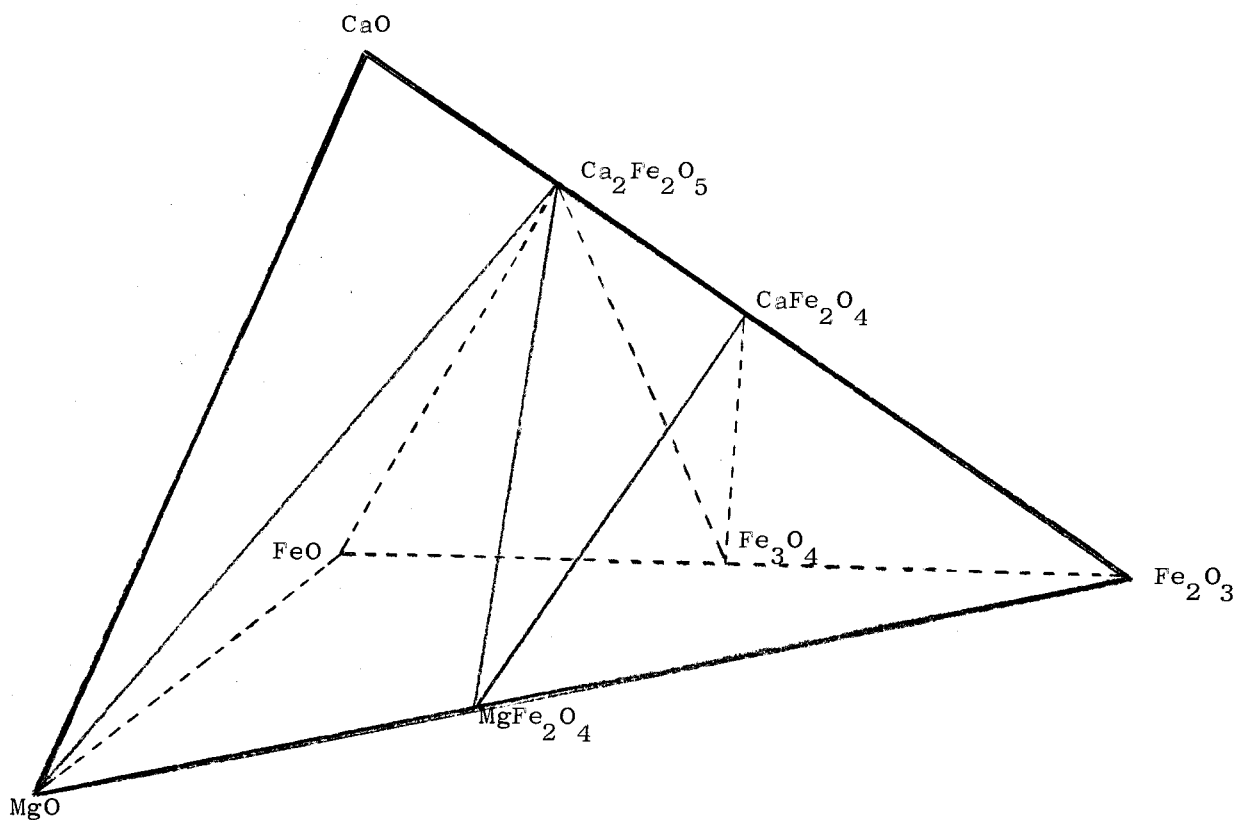


Figure 5
Diagramme partiel des phases
dans le système $\text{Fe} - \text{Ca} - \text{Mg} - \text{O}$

C - EVALUATION DES ENTHALPIES LIBRES PAR

REACTIONS DE TRANSPORT CHIMIQUE

Application aux oxydes mixtes de Fer (III) et de Calcium.

La meilleure méthode d'étude de l'équilibre des phases à l'intérieur d'un système à base d'oxygène et de plusieurs métaux dont l'un au moins possède différentes valences, consiste à suivre, par analyses chimique et radiocristallographique, les étapes de la réduction de mélanges soumis à diverses atmosphères oxydo-réductrices $H_2 - H_2O$. Il est ainsi possible d'obtenir l'enthalpie libre de formation de $Ca_2Fe_2O_5$ avec une excellente précision.

Malheureusement la plupart des oxydes mixtes à base de fer (III), et en particulier $CaFe_2O_4$, ont des pressions d'oxygène beaucoup trop élevées pour être atteintes à l'aide de telles atmosphères même très riches en vapeur d'eau.

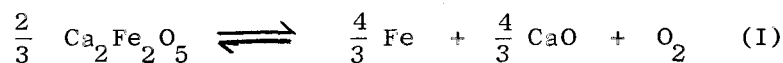
Nous nous proposons donc d'atteindre ces équilibres par une nouvelle méthode qui fait appel aux réactions de transport d'oxygène effectuées à température constante. Nous avons évalué de cette manière l'enthalpie libre de formation de $CaFe_2O_4$ et $Ca_2Fe_2O_5$.

Pour ce dernier composé nous disposons, comme moyen de contrôle de la validité de la méthode, des mesures directes d'équilibre très précises effectuées par ailleurs sous atmosphères oxydo-réductrices $H_2 - H_2O$ (2).

REDUCTIBILITE DES FERRATES (III) DE CALCIUM

Réduction de $Ca_2Fe_2O_5$.

Le ferrite bicalcique $Ca_2Fe_2O_5$ se réduit directement en fer métallique et chaux suivant la réaction (I) :



L'étude des équilibres de réduction de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ sous atmosphères contrôlées $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ fournit ΔG_1 entre 973°K et 1373°K (2), avec une précision de ± 100 cal/mole O_2

$$\Delta G_1 = - RT \text{ Log } p_{\text{O}_2} = 132300 - 34,3 T \quad (\text{cal/mole } \text{O}_2)$$

Cette expression permet de calculer l'enthalpie libre de formation du ferrite dicalcique à partir de ses oxydes :



$$\Delta G_2 = - 8000 - 6 T$$

Ce résultat est en bon accord avec les mesures calorimétriques de NEWMAN et OFFMAN (17) qui donnent une enthalpie de formation de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ à partir de ses oxydes de $- 7,4 \pm 1$ kcal/mole. Il est par contre en désaccord avec celui de KOEHLER, BARANY et KELLEY (18) qui donnent $\Delta H_f = - 10560 \pm 720$ cal/mole .

Cette dernière valeur est toutefois inacceptable, car elle conduit à attribuer à $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, une stabilité sous atmosphère réductrice que l'on n'observe pas expérimentalement.

Réduction de CaFe_2O_4

Les mêmes techniques ne sont malheureusement pas utilisables dans le cas du ferrite monocalcique CaFe_2O_4 .

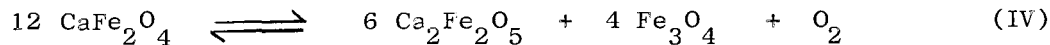
Ce composé est, en effet, difficilement attaqué par les acides, ce qui rend illusoire, comme nous allons le montrer, toute mesure calorimétrique précise de sa chaleur de formation.

De plus, sa pression d'oxygène très élevée ne peut pas être obtenue à partir de mélanges $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. CaFe_2O_4 soumis à une atmosphère très riche en vapeur d'eau ($> 90\%$ à 1000°C) perd son oxygène et il y a formation du composé ternaire $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$:



Cette réaction est la première étape de la réduction de CaFe_2O_4 sous atmosphère $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (2) mais elle ne représente pas un véritable équilibre.

Une réduction ménagée de CaFe_2O_4 montre que la réaction (III) s'effectue en deux étapes avec formation intermédiaire de magnétite, ce que confirme l'examen du diagramme de la figure 6.



La pression d'oxygène relative à cet équilibre est calculée à partir des enthalpies libres de formation des ferrites de calcium et de celle de la réaction (V).



$$\Delta G_5 = 119200 - 67,2 T$$

Nous discuterons ensuite la validité de cette expression obtenue par RICHARDSON et JEFFES (19).

Les seules déterminations de l'enthalpie de formation de CaFe_2O_4 à partir des oxydes sont dues à KOEHLER, BARANY et KELLEY (18) qui ont mesuré la chaleur de dissolution du ferrite dans l'acide fluorhydrique. Ces mesures jointes aux capacités calorifiques rassemblées par KUBASCHEWSKI et EVANS (20) permettent d'évaluer ΔG_6 .



$$\Delta G_6 = - 14580 - 4,3 T$$

D'où

$$\Delta G_4 = 6 \Delta G_2 + \Delta G_5 - 12 \Delta G_6$$

$$\Delta G_4 = - RT \text{Log } p_{\text{O}_2} = + 246200 - 51,6 T$$

Cette expression est à rejeter, car elle signifie que CaFe_2O_4 possède vis-à-vis de l'hydrogène une stabilité comparable à celle de TiO_2 ou de V_2O_3 .

Elle signifie de plus que $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ n'est pas stable par rapport au ferrite monocalcique et à la chaux.

L'erreur ne peut provenir que de la chaleur de formation de CaFe_2O_4 vraisemblablement beaucoup trop élevée.

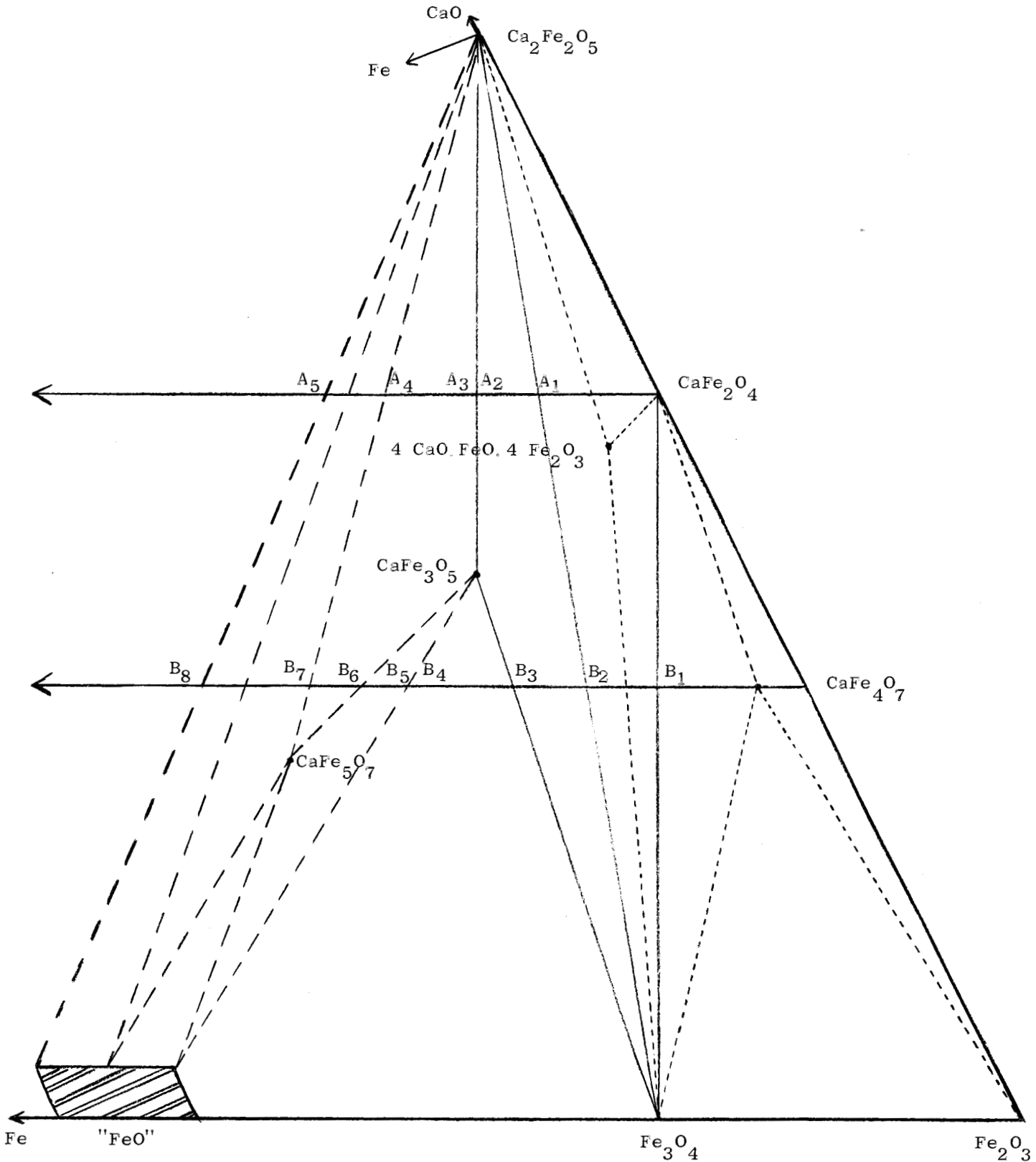


Figure 6 - Equilibre des phases dans le triangle $Ca_2Fe_2O_5 - Fe_2O_3 - FeO$.

- lignes d'équilibre déterminées dans une étude antérieure (2)
- lignes d'équilibre établies à 1000°C
- lignes limitant les domaines qui apparaissent à $T > 1100^\circ C$
- ▨ Solubilité partielle de CaO dans FeO.

ETUDE DES REACTIONS DE TRANSPORT D'OXYGENE.

Etude expérimentale.

Principe.

L'échantillon étudié est mis en présence d'un agent réducteur M choisi de telle façon que la pression d'oxygène relative à l'équilibre M/MO soit inférieure à sa pression de dissociation.

Le réducteur M (métal ou alliage) et l'oxydant (par exemple CaFe_2O_4) isolés dans une enveloppe d'argent sont placés en tube de silice scellé sous vide, puis portés à température constante (entre 700°C et 900°C).

Les pressions d'oxygène régnant au-dessus des deux systèmes s'égalisent et un équilibre s'établit dans le tube par transport d'oxygène vers le système métallique.

En présence d'un excès de réducteur, le transport d'oxygène se poursuit jusqu'à ce que les produits de la réduction du ferrite soient stables sous l'atmosphère qui règne dans le tube, atmosphère dont la pression d'oxygène est celle relative à l'équilibre M/MO.

Par exemple, si on utilise, dans le cas de CaFe_2O_4 , un excès de fer métallique comme "piège à oxygène" les produits finals de la réduction sont $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et Fe_{1-x}O à sa limite inférieure d'oxydation. Si par contre, on utilise le protoxyde de fer, la réduction s'arrête au stade $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaFe}_3\text{O}_5$.

En présence d'un excès de ferrite, le transport d'oxygène cesse après oxydation complète du métal. Il est ainsi possible d'effectuer une réduction ménagée d'un échantillon donné, mais dans ce cas, la pression d'oxygène qui règne à l'intérieur du tube scellé n'est pas connue.

Réducteur utilisé : Fe.

Les premières expériences ont été réalisées, à l'aide d'un fil de clavecin comme agent réducteur dans le but de vérifier si les réactions de transport thermodynamiquement possibles sont réalisables dans la pratique.

Les pressions d'oxygène mises en jeu sont en effet très faibles, inférieures à 10^{-12} atmosphère à 800°C et les réactions de transport doivent, pour être exploitables, conduire à un équilibre en un temps raisonnable, de l'ordre de 24 heures.

La figure 7 donne le résultat des expériences de réduction de CaFe_2O_4 et d'un mélange équimoléculaire ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$).

Nous avons porté le rapport O/Fe, c'est-à-dire le nombre moyen d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer dans les produits de la réduction, en fonction de la quantité de métal utilisé. Les points $A_1 \dots A_5$, $B_1 \dots B_8$ reportés également sur le diagramme de la figure 6 correspondent à des équilibres (tableaux 3 et 4) et représentent ainsi les points particuliers pour lesquels le mélange réduit final est biphasé.

Les courbes se composent de plusieurs segments qui correspondent chacun à un état d'oxydation différente du fil de clavecin. Les différentes branches sont rectilignes, sauf lorsque Fe s'oxyde en Fe_{1-x}O non stoechiométrique.

Les réactions de transport d'oxygène effectuées dans ces conditions sont totales. Les rapports O/Fe déterminés expérimentalement diffèrent de 0,01 de ceux calculés par la théorie.

Le transport est d'autant plus rapide que les pressions d'oxygène à l'équilibre sont plus élevées. Lorsqu'elles sont voisines de celles de FeO, l'équilibre n'est atteint qu'au bout de quelques jours à 900°C .

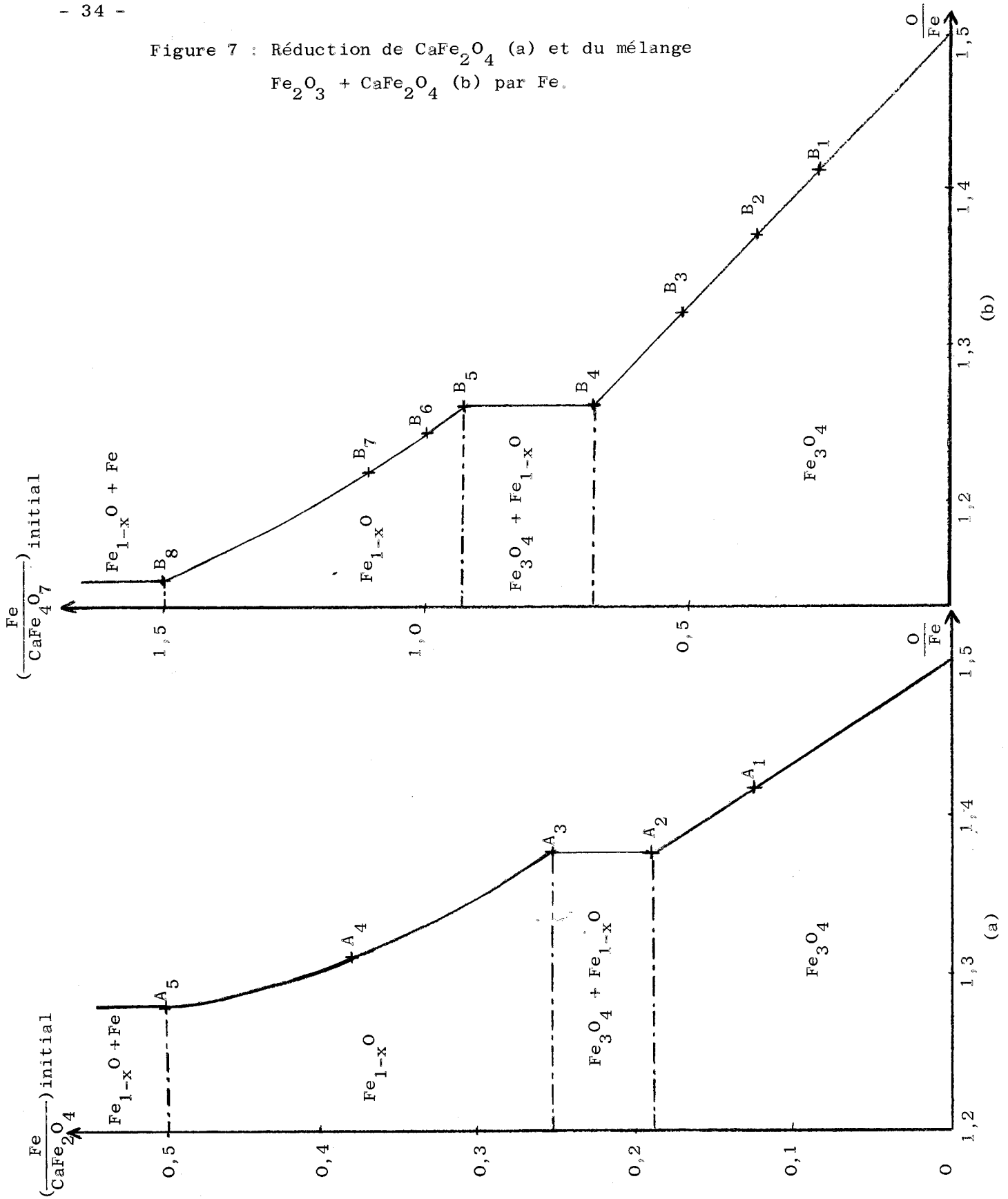
	Equilibre étudié	Cliché R X de l'échantillon réduit	Analyse chimique	
			$\frac{O}{Fe}$ théor.	$\frac{O}{Fe}$ expér.
A ₁	$6 CaFe_2O_4 \rightleftharpoons 3 Ca_2Fe_2O_5 + 2 Fe_3O_4 + \frac{1}{2} O_2$ $\frac{3}{4} Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons \frac{1}{4} Fe_3O_4$	2 phases Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - Fe ₃ O ₄	1,41	1,42
A ₂	$4 CaFe_2O_4 \rightleftharpoons 2 CaFe_3O_5 + Ca_2Fe_2O_5 + \frac{1}{2} O_2$ $\frac{3}{4} Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons \frac{1}{4} Fe_3O_4$	2 phases CaFe ₃ O ₅ - Ca ₂ Fe ₂ O ₅	1,375	1,38
A ₃	$4 CaFe_2O_4 \rightleftharpoons 2 CaFe_3O_5 + Ca_2Fe_2O_5 + \frac{1}{2} O_2$ $Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons FeO$	2 phases CaFe ₃ O ₅ - Ca ₂ Fe ₂ O ₅	1,375	1,37
A ₄	$8 CaFe_2O_4 \rightleftharpoons 2 CaFe_5O_7 + 3 Ca_2Fe_2O_5 + \frac{3}{2} O_2$ $3 Fe + \frac{3}{2} O_2 \rightleftharpoons 3 FeO$	2 phases CaFe ₅ O ₇ - Ca ₂ Fe ₂ O ₅	1,31	1,32
A ₅	$2 CaFe_2O_4 \rightleftharpoons Ca_2Fe_2O_5 + 2 "FeO" + \frac{1}{2} O_2$ $Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons FeO$	2 phases Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - FeO	1,27	1,28

Tableau 3 : Réduction ménagée de CaFe₂O₄ par Fe.

Equilibre étudié.		Cliché R X de l'échantillon réduit	Analyse chimique	
			$\frac{O}{Fe}$ théor.	$\frac{O}{Fe}$ expér.
B ₁	$3 CaFe_4O_7 \longrightarrow 3 CaFe_2O_4 + 2 Fe_3O_4 + \frac{1}{2} O_2$	2 phases		
	$\frac{3}{4} Fe + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow \frac{1}{4} Fe_3O_4$	CaFe ₂ O ₄ - Fe ₃ O ₄	1,41	1,41
B ₂	$2 CaFe_4O_7 \longrightarrow Ca_2Fe_2O_5 + 2 Fe_3O_4 + \frac{1}{2} O_2$	2 phases		
	$\frac{3}{4} Fe + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow \frac{1}{4} Fe_3O_4$	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - Fe ₃ O ₄	1,375	1,37
B ₃	$3 CaFe_4O_7 \longrightarrow 3 CaFe_3O_5 + Fe_3O_4 + O_2$	2 phases		
	$\frac{3}{2} Fe + O_2 \longrightarrow \frac{1}{2} Fe_3O_4$	CaFe ₃ O ₅ - Fe ₃ O ₄	1,33	1,32
B ₄	$CaFe_4O_7 \longrightarrow CaFe_3O_5 + "FeO" + \frac{1}{2} O_2$	2 phases		
	$\frac{3}{4} Fe + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow \frac{1}{4} Fe_3O_4$	CaFe ₃ O ₅ - "FeO"	1,27	1,26
B ₅	$CaFe_4O_7 \longrightarrow CaFe_3O_5 + "FeO" + \frac{1}{2} O_2$	2 phases		
	$Fe + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow FeO$	CaFe ₃ O ₅ - "FeO"	1,27	1,26
B ₆	$2 CaFe_4O_7 \longrightarrow CaFe_3O_5 + CaFe_5O_7 + O_2$	2 phases		
	$2 Fe + O_2 \longrightarrow 2 FeO$	CaFe ₃ O ₅ - CaFe ₅ O ₇	1,25	1,25
B ₇	$8 CaFe_4O_7 \longrightarrow Ca_2Fe_2O_5 + 6 CaFe_5O_7 + \frac{9}{2} O_2$	2 phases		
	$9 Fe + \frac{9}{2} O_2 \longrightarrow 9 FeO$	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - CaFe ₅ O ₇	1,22	1,23
B ₈	$2 CaFe_4O_7 \longrightarrow Ca_2Fe_2O_5 + 6 "FeO" + \frac{3}{2} O_2$	2 phases		
	$3 Fe + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow 3 FeO$	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - "FeO"	1,125	1,14

Tableau 4 : Réduction ménagée de (CaFe₂O₄ + Fe₂O₃) par Fe.

Figure 7 : Réduction de CaFe_2O_4 (a) et du mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$ (b) par Fe.



Agent réducteur : alliage Ni_{1-x}Cu_x

Lorsqu'on remplace le fil de clavecin par du nickel métallique, les produits finals de la réduction du ferrite monocalcique sont Ca₂Fe₂O₅ et Fe₃O₄.

Ce résultat expérimental est intéressant en ce sens qu'il montre que la pression d'oxygène relative à l'équilibre CaFe₂O₄ / Ca₂Fe₂O₅ + Fe₃O₄ (notée P_{CaFe₂O₄}) doit se situer au-dessus de celle P_{NiO} relative à l'équilibre NiO/Ni.

On vérifie de plus qu'elle est inférieure à P_{Fe₂O₃} pression d'oxygène Fe₂O₃/Fe₃O₄. S'il n'en était pas ainsi, cela signifierait que le ferrite monocalcique n'est pas stable par rapport à (Fe₂O₃ + Ca₂Fe₂O₅).

Nous situons donc la pression de dissociation de CaFe₂O₄ entre deux limites relativement serrées P_{NiO} et P_{Fe₂O₃}.

Il est possible d'évaluer la limite inférieure en diminuant l'activité thermodynamique du nickel ce que l'on fait aisément en utilisant un alliage Ni - Cu comme agent réducteur. Cela devient évident si l'on considère l'enthalpie libre de formation de NiO :



$$\Delta G_7 = RT \text{ Log } P_{\text{O}_2} + 2 RT \text{ Log } a_{\text{Ni}}$$

Comme ΔG_7 ne dépend que de la température, une diminution de a_{Ni} doit avoir pour conséquence une augmentation de la pression d'oxygène à l'équilibre NiO/Ni_{1-x}Cu_x.

Des expériences qualitatives effectuées aux températures de 700°C et 900°C montrent que les alliages Ni - Cu contenant plus de 20 % en moles de Ni réduisent le ferrite monocalcique en (Fe₃O₄ + Ca₂Fe₂O₅). A 900°C on observe également un transport avec des alliages contenant 10 % de nickel.

Ces expériences ont été reprises dans le but d'atteindre l'équilibre en opérant avec un excès de ferrite.

Les alliages à 10 % et 20 % de Ni utilisés à cet effet sont préparés par réduction sous hydrogène à 1150°C de mélanges NiO + CuO. Leur homogénéité est vérifiée par diffraction des rayons X.

Le transport est ensuite réalisé pendant des temps variables pouvant aller jusqu'à 8 jours, aux températures de 700 et 900°C.

La détermination par analyse chimique des rapports Ni^O/Ni^{II} dans la phase métallique et Fe^{II}/Fe^{III} dans la phase oxyde, permet d'obtenir avec précision la quantité d'oxygène transporté d'où la composition de l'alliage pour laquelle la pression d'oxygène relative à l'équilibre $NiO/Ni_{1-x}Cu_x$ est égale à $p_{CaFe_2O_4}$ à la température considérée.

Les résultats expérimentaux obtenus sont :

à 700°C	$p_{CaFe_2O_4}$	=	$p_{NiO/Ni_{0,10}Cu_{0,90}}$
à 900°C	$p_{CaFe_2O_4}$	=	$p_{NiO/Ni_{0,08}Cu_{0,92}}$

Calcul des enthalpies libres.

Enthalpie libre de formation de $CaFe_2O_4$

Des résultats précédents nous déduisons $\Delta G_4 = - RT \text{ Log } p_{CaFe_2O_4}$ en fonction de la température puis ΔG_6 , enthalpie libre de formation de $CaFe_2O_4$ à partir des oxydes.

Nous avons utilisé à cet effet, l'expression de $\Delta G_7 = RT \text{ Log } p_{NiO}$ donné par CHIPMAN (21) $\Delta G_7 = - 112000 + 40,6 T$ en désaccord avec les mesures de RICHARDSON et JEFFES (19) mais en bon accord avec les déterminations par voie électrochimique de TRETYAKOV et SCHMALZRIED (22) : $\Delta G_7 = - 112000 + 40,8 T$ et avec les études à l'équilibre sous atmosphères $H_2 - H_2O$ (2)

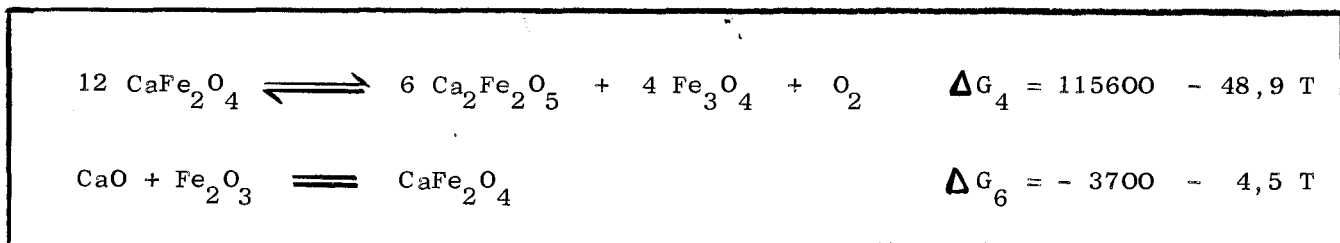
$$\log \frac{H_2O}{H_2} = \frac{860}{T} + 1,42$$

Les enthalpies et entropies molaires partielles de mélange ont été rassemblées par KUBASCHEWSKI et EVANS (20) pour divers alliages Cu - Ni, ce qui permet d'en déduire l'activité du nickel. Les activités ainsi calculées concordent avec celles de VECHER et GERASIMOV (23) déterminées par piles galvaniques avec électrolyte solide.

c_{Ni}	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20
a_{Ni}	0,18	0,27	0,32	0,42	0,53

Sur la figure 8 ont été représentées, en fonction de la température les pressions d'oxygène relatives à divers équilibres NiO/Ni_{1-x}Cu_x, Fe₂O₃/Fe₃O₄ CaFe₂O₄/Ca₂Fe₂O₅ + Fe₃O₄.....

Les expressions de ΔG_4 et ΔG_6 obtenues sont les suivantes :



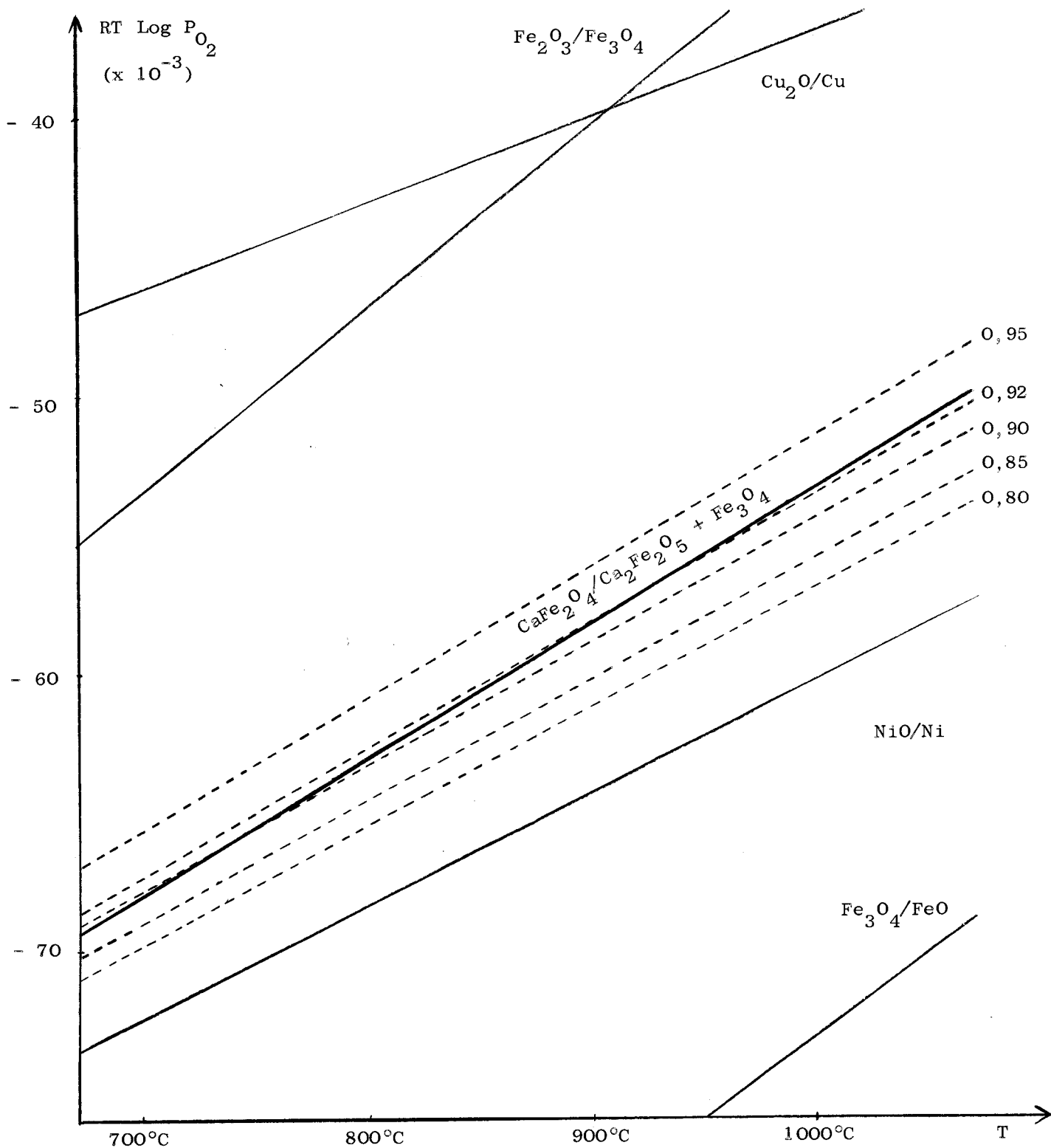


Figure 8 : Diagramme des potentiels oxygène des alliages $Ni_{1-x}Cu_x$ en fonction de la température.

Enthalpie libre de formation de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Il est possible d'utiliser ces réactions de transport chimique dans un tout autre domaine de pressions d'oxygène, par exemple en retrouvant ΔG_1 , pression d'oxygène du ferrite bicalcique par une méthode analogue.

$p_{\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5}$ est très faible, inférieur à $p_{\text{FeO/Fe}}$. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ stable en présence de fer métallique n'est pas réduit par le fil de clavecin, ni, à plus forte raison par du nickel.

Le problème posé par $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ consiste à établir dans un tube scellé une pression d'oxygène suffisamment faible.

D'autre part le domaine d'existence du protoxyde de fer s'élargit lorsqu'il entre en solution solide, par exemple dans l'oxyde de magnésium.

$p_{\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O/Fe}}$ décroît lorsque x, teneur en magnésie de la solution solide croît.

Nous connaissons (2) pour chaque température quelle est la teneur en MgO au-dessus de laquelle se trouve vérifiée l'égalité :

$$p_{\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O/Fe}} < p_{\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5}$$

En utilisant comme agent réducteur de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ le fer métallique en présence d'une solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, la pression d'oxygène qui règne au-dessus du système réducteur se trouve abaissée et, si la solution solide est suffisamment riche en magnésie, il y a transport d'oxygène du ferrite bicalcique vers le fer métal.

Les expériences effectuées à 700 et 900°C montrent qu'il y a bien réaction de transport dans ces conditions. Le fer métallique s'oxyde en protoxyde de fer qui entre en solution solide dans la magnésie.

Le transport se poursuit jusqu'à réduction complète de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ en $\text{CaO} + \text{Fe}$ (si le ferrite bicalcique est en défaut) ou jusqu'à ce que la composition de la solution solide atteigne la valeur x pour laquelle

$$p_{\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5} = p_{\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O/Fe}}$$

Les résultats expérimentaux obtenus :

à 700°C	$P_{Ca_2Fe_2O_5}$	=	$P_{Fe_{0,3}Mg_{0,7}O/Fe}$
à 900°C	$P_{Ca_2Fe_2O_5}$	=	$P_{Fe_{0,5}Mg_{0,5}O/Fe}$

rejoignent ceux calculés à partir de l'expression de ΔG_1 et des activités de FeO dans diverses solutions solides de MgO (2).

L'intérêt de ces dernières expériences ne réside pas dans la possibilité de calculer l'enthalpie libre de formation de $Ca_2Fe_2O_5$ puisque ΔG_1 s'obtient facilement par les études classiques d'équilibres.

Elles sont remarquables en ce sens qu'elles montrent que le fer métallique qui, seul, n'est pas capable de piéger l'oxygène du ferrite bicalcique peut le faire lorsqu'il se trouve en présence d'une solution solide $Fe_{1-x}Mg_xO$ bien qu'il n'y ait aucune réaction entre Fe et $Fe_{1-x}Mg_xO$.

Le transport se produit uniquement parce que FeO sitôt formé entre dans la solution solide où son activité thermodynamique est fortement diminuée.

DISCUSSION-PRECISION DES RESULTATS.

Evaluation des enthalpies libres.

Les dosages effectués situent avec précision les grandeurs thermodynamiques relatives aux ferrites de calcium par rapport à celles des solutions solides prises comme référence.

En valeur absolue, la précision des grandeurs obtenues est fonction de celle des grandeurs prises comme référence. Si les activités sont dignes de confiance, les enthalpies libres ne sont généralement connues qu'à ± 1 kcal/mole d' O_2 .

Les ΔG utilisés sont calculés à partir des chaleurs de formation, des entropies standard et des capacités calorifiques. Les expressions sont simplifiées et représentées par une fonction linéaire de la température.

Ce calcul appliqué à la réaction (V) de réduction de l'hématite en magnétite conduit à :

$$\Delta G_5 = - RT \text{ Log } p_{O_2} = 111.100 - 63 T$$

Nous avons utilisé de préférence à cette expression, celle de RICHARDSON et JEFFES (19) qui permet de placer sur le diagramme de la figure 8 l'équilibre Fe_2O_3/Fe_3O_4 au-dessous de l'équilibre Cu_2O/Cu , ce qui est confirmé par nos expériences. Le cuivre en effet, aux températures inférieures à $1000^\circ C$, ne piège pas l'oxygène de Fe_2O_3 .

D'autre part l'expression de RICHARDSON et JEFFES est entachée d'une incertitude de ± 8 kcal/mole ce qui est considérable, mais ce qui traduit bien la dispersion des résultats donnés par la littérature.

L'erreur de 8 kcal/mole se répercute d'ailleurs faiblement sur ΔG_6 à cause du coefficient 12 qui intervient dans la relation :

$$\Delta G_4 = 6 \Delta G_2 + \Delta G_5 - 12 \Delta G_6$$

Stabilité du ferrite monocalcique.

$\Delta G_4 = \Delta G_5$ à la température de $200^\circ K$ soit à $-73^\circ C$. Cette valeur est imprécise à cause de l'incertitude qui règne sur ΔG_5 mais elle constitue une évaluation minimum : le ferrite monocalcique n'est pas stable à basse température.

Le calcul de l'enthalpie libre de formation de $CaFe_2O_4$ à partir de Fe_2O_3 et de $Ca_2Fe_2O_5$ conduit naturellement au même résultat.

Les essais de préparation de $CaFe_2O_4$ par voie humide indiquaient son instabilité aux faibles températures.

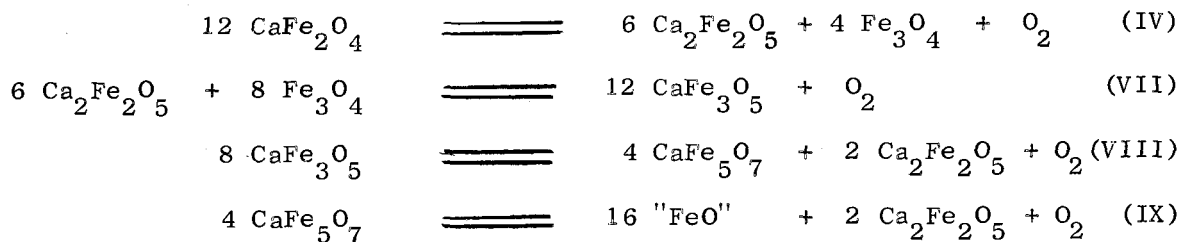
D - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES OXYDES TERNAIRES CaFe_3O_5 ET CaFe_5O_7

Diagramme complet des potentiels oxygène en fonction de la température.

Cette étude a fait l'objet d'une publication (24) dont nous ne donnons ici que les conclusions.

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE CaFe_3O_5 ET CaFe_5O_7

Les étapes de la réduction du ferrite monocalcique CaFe_2O_4 sont représentées à 1000°C par les réactions suivantes :



Les équilibres (VIII) et (IX) ont été étudiés sous atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (2) et les résultats obtenus ont permis de calculer :

$$\Delta G_8 = 148850 - 53,8 T \quad (\pm 100 \text{ cal/mole } \text{O}_2)$$

$$\Delta G_9 = 165800 - 66,6 T \quad (\pm 100 \text{ cal/mole } \text{O}_2)$$

L'équilibre (IV) exige des pressions d'oxygène très élevées supérieures à celle de dissociation de la vapeur d'eau. Nous avons décrit plus haut les réactions de transport chimique qui ont fourni :

$$\Delta G_4 = 115600 - 48,9 T \quad (\text{cal/mole } \text{O}_2)$$

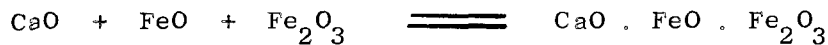
L'équilibre (VII) demande des pressions d'oxygène supérieures à celle de l'équilibre $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ qui ne peuvent être atteintes que sous atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ très riches en vapeur d'eau. Le dispositif utilisé est celui de ZAITSEV et de BULGAKOVA (5). L'équilibre s'obtient pour 14,5 , 9, 7,5 % de H_2 aux températures respectives 800, 900 et 950°C.

$$\underline{\Delta G_7} = 144050 - 57,3 T$$

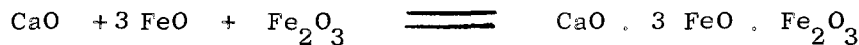
Ces résultats joints aux données thermodynamiques relatives à FeO , Fe_3O_4 et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (2) permettent le calcul :

- d'une part des enthalpies libres de formation de $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et de $\text{CaO} \cdot 3 \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ à partir de leurs oxydes

- d'autre part des entropies à 298°K.



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G_f (\text{CaFe}_3\text{O}_5) = - 3300 - 6,5 T \text{ (cal/mole)} \\ S_{298} (\text{CaFe}_3\text{O}_5) = 50,3 \text{ (cal/mole - } 0^\circ\text{C)} \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G_f (\text{CaFe}_5\text{O}_7) = - 4900 - 4,3 T \text{ (cal/mole)} \\ S_{298} (\text{CaFe}_5\text{O}_7) = 74,9 \text{ (cal/mole - } 0^\circ\text{C)} \end{array} \right.$$

DIAGRAMME DES POTENTIELS OXYGENE DU SYSTEME Fe - Ca - O EN f(T).

Représentons sur la figure 9, les courbes $\Delta G = f(T)$ relatives aux équilibres monovariants du système Fe - Ca - O (Tableau 5).

Le point invariant de CHAUDRON (25) dans ce système correspond à l'équilibre entre les phases $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CaFe}_3\text{O}_5$.

Equilibre considéré	$- RT \log \frac{H_2O}{H_2} \quad (2)$	$\Delta G = - RT \log p_{O_2}$
$12 \text{ CaFe}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 6 \text{ Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$		$- 48,9 T + 115.600$
$6 \text{ Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 8 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 12 \text{ CaFe}_3\text{O}_5 + \text{O}_2$		$- 57,3 T + 144.050$
$8 \text{ CaFe}_3\text{O}_5 \rightleftharpoons 4 \text{ CaFe}_5\text{O}_7 + 2 \text{ Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$- 13,2 T + 14.660$	$- 53,8 T + 148.850$
$2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 6 \text{ FeO} + \text{O}_2$	$- 17 T + 16.350$	$- 61,6 T + 152.560$
$4 \text{ CaFe}_5\text{O}_7 \rightleftharpoons 16 \text{ FeO} + 2 \text{ Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$- 19,5 T + 22.970$	$- 66,6 T + 165.800$
$2 \text{ FeO} \rightleftharpoons 2 \text{ Fe} + \text{O}_2$	$- 2,4 T + 4.120$	$- 32,4 T + 128.100$
$\frac{4}{9} \text{ CaFe}_5\text{O}_7 \rightleftharpoons \frac{2}{9} \text{ Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \frac{16}{9} \text{ Fe} + \text{O}_2$	$- 4,3 T + 6.220$	$- 36,2 T + 132.300$
$\frac{2}{3} \text{ Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{ CaO} + \frac{4}{3} \text{ Fe} + \text{O}_2$	$- 3,07 T + 5.920$	$- 34,3 T + 132.300$
$4 \text{ CaFe}_3\text{O}_5 \rightleftharpoons 8 \text{ FeO} + 2 \text{ Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$- 16,35 T + 18.810$	$- 60,30 T + 157.480$

Tableau 5 : Equilibres monovariants du système Fe - Ca - O.

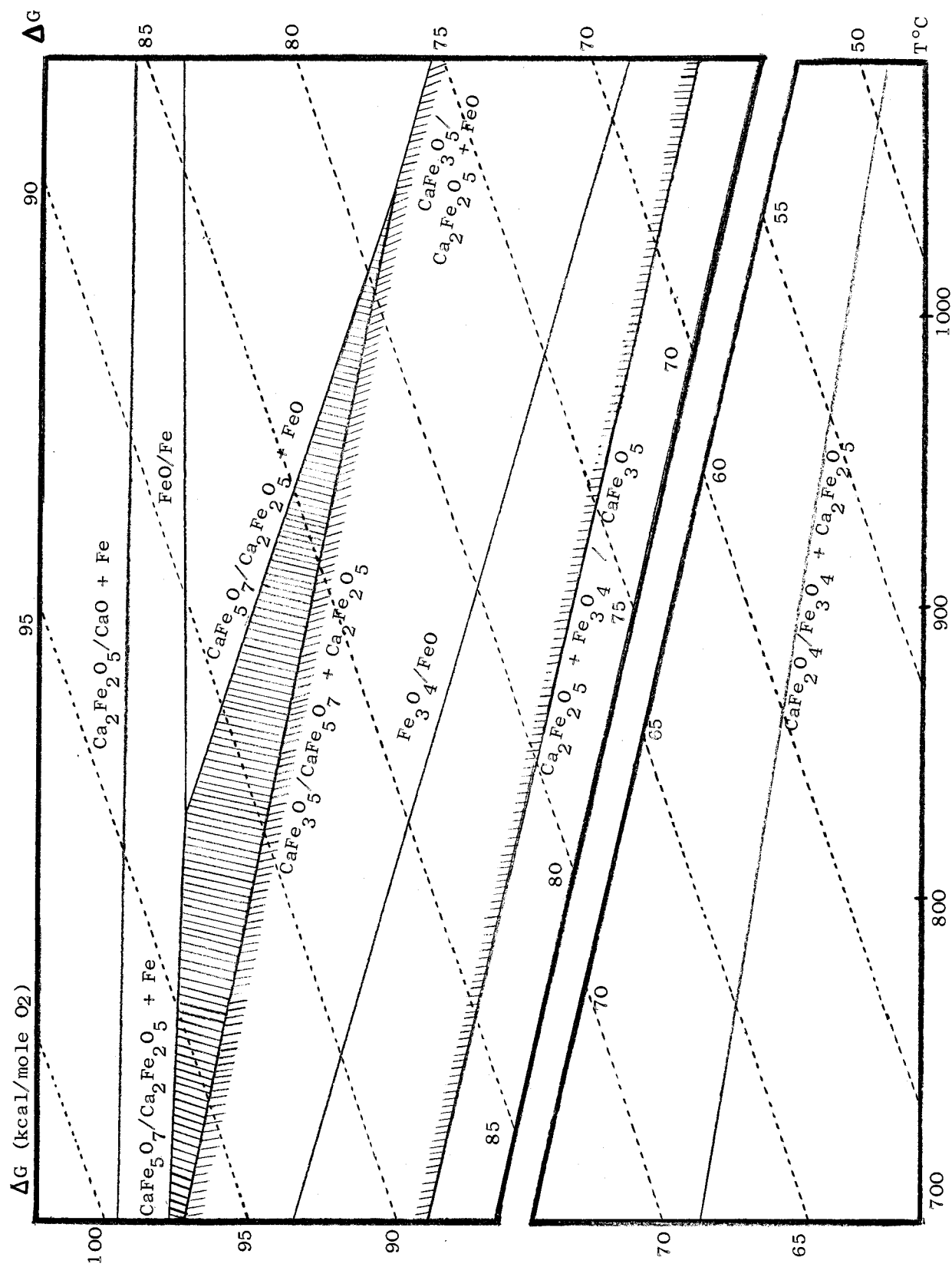


Figure 9 : Diagramme - $RT \log P_{O_2} = f(T)$ dans le système Fe - Ca - O

Domaine d'existence de $CaFe_5O_7$

 Domaine d'existence de $CaFe_3O_5$

Notre étude a mis en évidence un nouveau point invariant (295°C 111,5 kcal/mole O₂) constitué des quatre phases à l'équilibre : Ca₂Fe₂O₅ - Fe - Fe₃O₄ - CaFe₃O₅).

Les courbes $\Delta G = f(T)$ déterminent le domaine d'existence du composé ternaire CaFe₅O₇ (700 à 1045°C) confirmé par des expériences en tubes scellés.

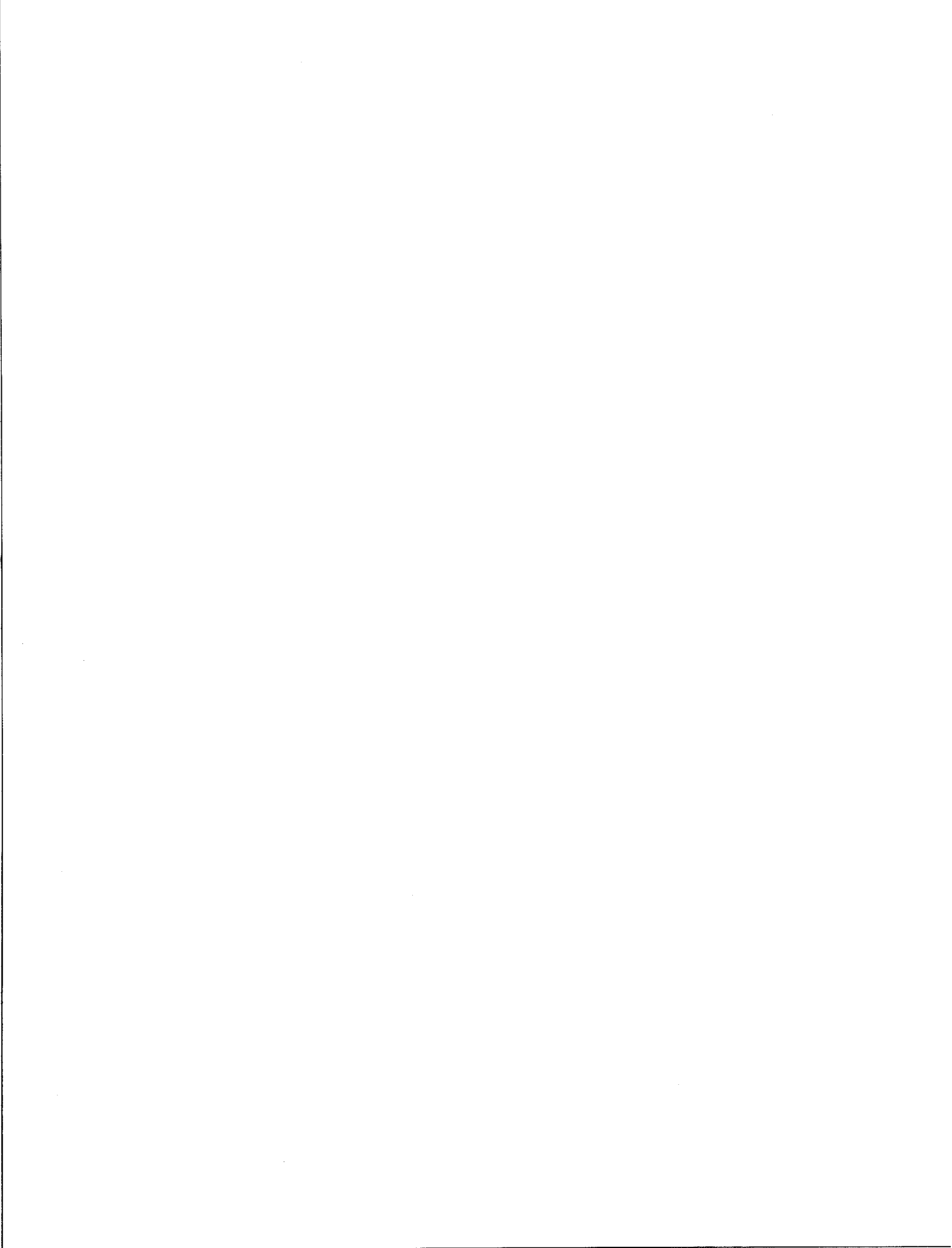
De plus les expressions de ΔG_f montrent l'instabilité de CaFe₅O₇ par rapport à CaFe₃O₅ + 2 FeO : le mélange CaFe₃O₅ + Fe_{1-x}O constitue l'une des étapes intermédiaires de la réduction de Fe₂O₃ + CaFe₂O₄ (Ca/Fe < 0,33). La phase CaFe₅O₇ peut cependant être préparée à partir de CaFe₃O₅ et Fe_{1-x}O à condition d'utiliser un protoxyde de fer suffisamment proche de sa limite inférieure d'oxydation, ou mieux, un mélange x Fe + Fe_{1-x}O afin de maintenir dans l'enceinte une pression d'oxygène en dehors de la limite de stabilité de CaFe₃O₅.

CHAPITRE III

DETERMINATION DES LIGNES

DE PHASE DU SYSTEME QUATERNAIRE

Fe - Ca - Pb - O



A - SYSTEME TERNAIRE Fe - Pb - O

FORMATION DES FERRITES DE PLOMB.

Le système ternaire Fe - Pb - O a été étudié par CARON (1) qui a donné une représentation complète des équilibres de phases à l'intérieur du diagramme en fonction de la température.

Nous avons été amenés à préparer les ferrites de plomb et donc à confirmer l'existence de $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, PbFe_4O_7 et $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ signalés respectivement par COCCO (26) HILPERT et LINDER (27), W. BERGER et F. PAWLEK (28). Les diagrammes de poudre obtenus coïncident avec ceux établis par CARON (1).

La préparation des ferrites par voie humide selon la méthode classique (14) a permis d'isoler les trois oxydes mixtes précédemment cités. Les ferrites ainsi formés sont réactifs et radiocristallographiquement purs. L'analyse chimique donne en effet des rapports Pb/Fe expérimentaux (0,92 - 0,28 - 0,09) très voisins des rapports théoriques (1 - 0,25 - 0,08). Malheureusement les résultats obtenus ne sont pas reproductibles et de nombreux essais conduisent au mélange ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{PbFe}_4\text{O}_7$) ou encore ($\text{PbFe}_4\text{O}_7 + \text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$).

EQUILIBRE DES PHASES.

La considération du diagramme Fe - Pb - O (figure 10) permet de classer les pressions d'oxygène relatives aux différents domaines triphasés 1.....6.

Désignons par $p_1 \dots p_6$ les pressions d'oxygène à l'équilibre des systèmes suivants :

$$p_1 = P_{\text{PbO/Pb}}$$

$$p_4 = P_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}}$$

$$p_6 = P_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

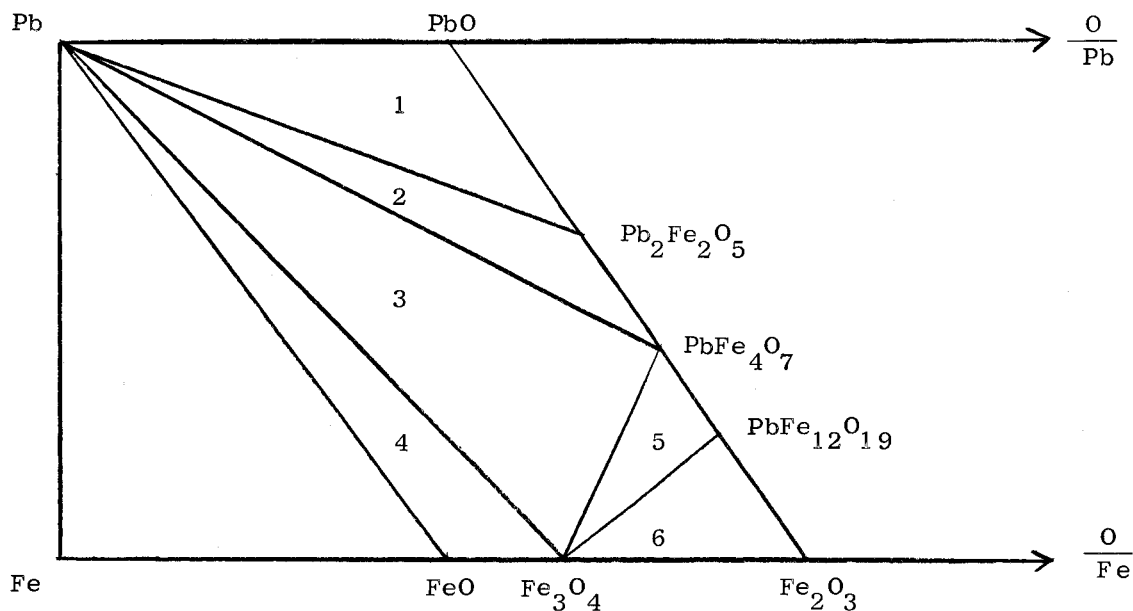
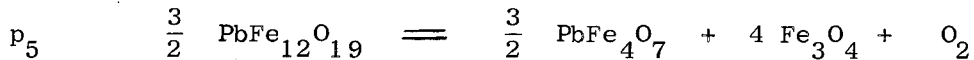
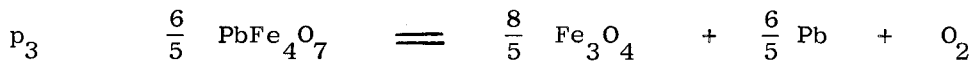
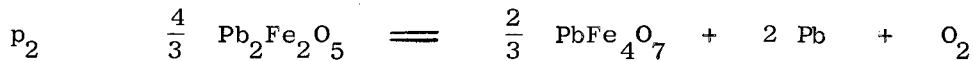


Figure 10

Diagramme des phases du système Fe - Pb - O (1)



Entre p_1 et p_6 existent les relations ci-dessous :

$$p_1 \neq p_6$$

$$p_6 > p_5 > p_3 > p_4$$

$$p_1 > p_2 > p_3 > p_4$$

Les pressions d'oxygène à l'équilibre des ferrites sont très élevées puisqu'elles admettent comme limite supérieure (très voisine) soit $P_{PbO/Pb}$, soit $P_{Fe_2O_3/Fe_3O_4}$.

Par suite l'évaluation de leurs enthalpies de formation est très problématique. Il faut, en plus, tenir compte de deux difficultés dues à la présence de PbO : sa volatilité et sa grande réactivité vis-à-vis de tous les matériaux utilisés.

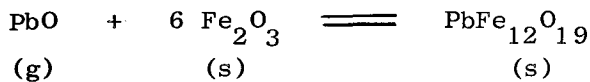
Deux techniques totalement différentes ont été utilisées pour atteindre les chaleurs de formation des ferrites :

Réduction sous atmosphère contrôlée H_2/H_2O

Les essais effectués par CARON (1) ont montré que les réactions de réduction ne s'effectuent pas selon des étapes successives mais sont simultanées et, de ce fait, s'influencent mutuellement. Aucun résultat positif n'a pu en être déduit.

Réaction de transport de PbO.

Ces expériences ont été entreprises par analogie avec les réactions de transport d'oxygène. Considérons l'équation de formation d'un ferrite de plomb, par exemple $PbFe_{12}O_{19}$, à partir de ses oxydes :



La tension de l'oxyde de plomb n'est pas négligeable ; il existe une pression partielle de PbO à l'équilibre soit p_{PbO}

$$\Delta G^\circ = - RT \text{ Log } K = + RT \text{ Log } p_{PbO}$$

p_{PbO} doit être inférieur à la tension de vapeur de PbO au-dessus du solide (ou du liquide) pur.

Deux nacelles distinctes contenant l'une PbO, l'autre Fe₂O₃ sont juxtaposées dans un tube de silice scellé sous vide puis porté à 1000°C pendant 10 jours. La tension de vapeur de PbO qui règne dans le tube est supérieure à p_{PbO} à l'équilibre. En théorie, on peut espérer que PbO va réagir sur Fe₂O₃ pour former un ferrite de plomb, vraisemblablement Pb₂Fe₂O₅. L'expérience montre que rien ne se produit. Un résultat positif aurait ouvert la voie à la détermination directe de la chaleur de formation des ferrites à partir de leurs oxydes PbO et Fe₂O₃.

Ces deux méthodes d'investigation classiques ne nous ont pas conduits à la connaissance des ΔG. Toutefois un résultat intéressant a été acquis. L'étude des équilibres à l'intérieur du triangle Fe₂O₃ - CaO - PbO permet, comme nous allons le montrer, de fixer la limite inférieure des pressions d'oxygène relatives à Pb₂Fe₂O₅, PbFe₄O₇ et PbFe₁₂O₁₉.

B - ETUDE DES EQUILIBRES DU SYSTEME TERNAIRE Fe₂O₃ - CaO - PbO.

ETUDE EXPERIMENTALE.

Pour mettre en évidence les domaines triphasés du diagramme Fe₂O₃ - CaO - PbO de nombreuses réactions en tubes scellés ont été réalisées (à 750° - 850° - 1000°C).

Les phases en présence sont ensuite identifiées par diffraction X. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant (6) et les points représentatifs sont portés sur la figure 11.

Mélanges (ferrite de Ca + PbO) A₁.....A₄, B₁.....B₄.

Mélange initial	Point représentatif	Cliché R X du produit obtenu
CaFe ₂ O ₄ + x PbO x = 1, 2, 3, 5.	A ₁ A ₄	2 phases CaFe ₂ O ₄ et PbO
Ca ₂ Fe ₂ O ₅ + y PbO y = 1, 2, 4, 6.	B ₁ B ₄	2 phases Ca ₂ Fe ₂ O ₅ et PbO

Tableau 6 (1)

Réactions entre CaO, Fe₂O₃ et PbO en tubes scellés sous vide.

- a) mélanges tels que $\frac{Ca}{Pb} = 1$ (C₁.....C₁₀)
- b) mélanges tels que $\frac{Ca}{Pb} = 3$ (D₁.....D₈)
- c) mélanges tels que $\frac{Ca}{Pb} = \frac{1}{3}$ (E₁.....E₉)

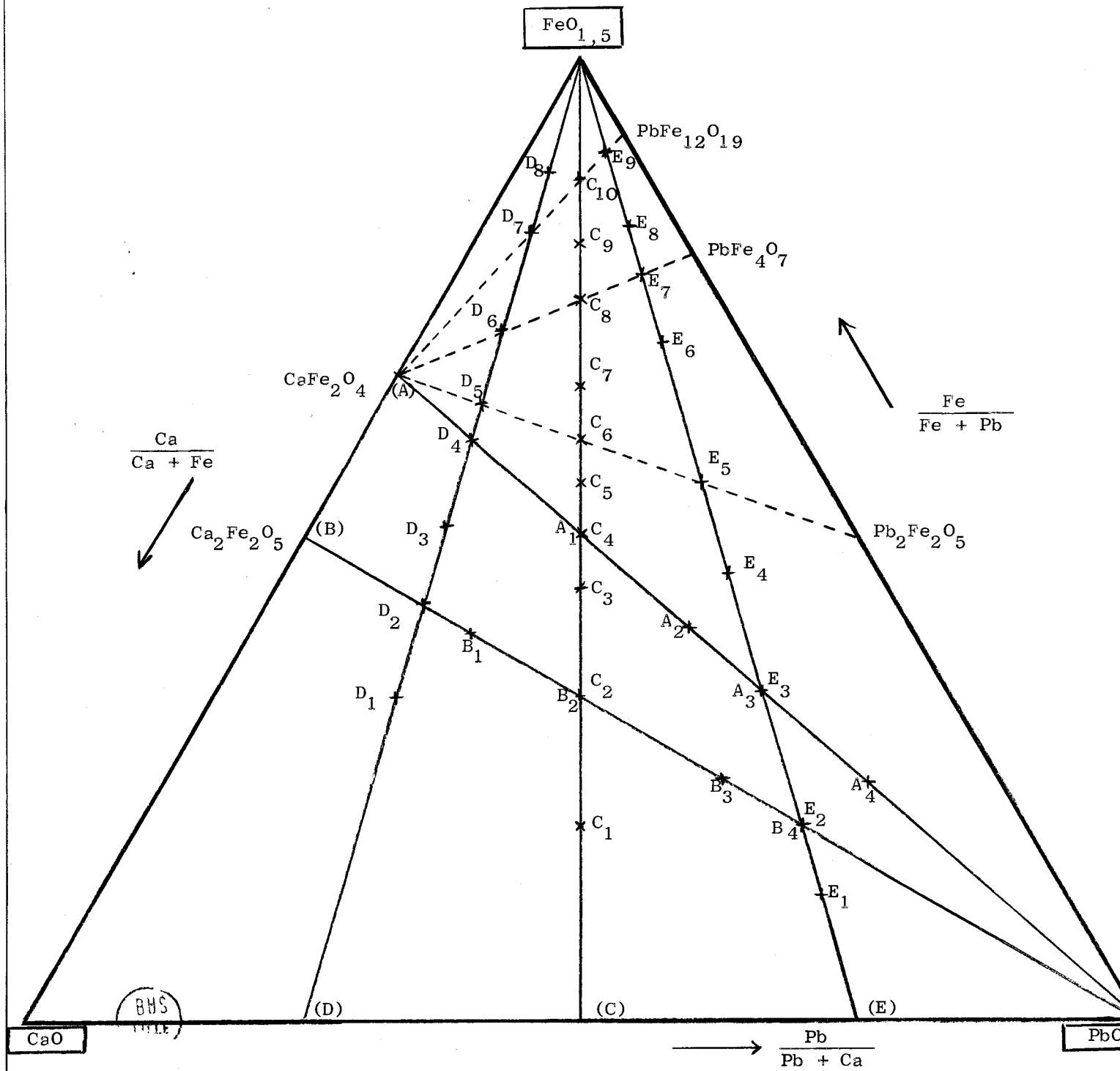


Figure 11.

Mise en évidence des domaines triphasés du système ternaire $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{PbO}$.

Mélange initial	C	% Pb = % Ca	Phases en présence à		
			750°C	850°C	1000°C
(1 CaO + 1 PbO) + 0,25 Fe ₂ O ₃	C ₁	40	PbO - (CaO) - Ca ₂ Fe ₂ O ₅		
" + 0,50 Fe ₂ O ₃	C ₂	33	PbO - Ca ₂ Fe ₂ O ₅		
" + 0,75 Fe ₂ O ₃	C ₃	28	PbO - Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - CaFe ₂ O ₄		
" + 1 Fe ₂ O ₃	C ₄	25	PbO - CaFe ₂ O ₄		
" + 1,25 Fe ₂ O ₃	C ₅	22	PbO - CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅	PbO-CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇	
" + 1,50 Fe ₂ O ₃	C ₆	20	CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅	PbO-CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇	
" + 2 Fe ₂ O ₃	C ₇	16,6	CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃	CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅ PbFe ₄ O ₇	PbO-CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇
" + 3 Fe ₂ O ₃	C ₈	12,5	CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃	CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇	
" + 4 Fe ₂ O ₃	C ₉	10	CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃	CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇ Fe ₂ O ₃	PbFe ₄ O ₇ - PbFe ₁₂ O ₁₉ Fe ₂ O ₃
" + 7 Fe ₂ O ₃	C ₁₀	6,25	CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃	CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇ Fe ₂ O ₃	PbFe ₁₂ O ₁₉

Tableau 6 (II - a)

Mélange initial		% Pb	% Ca	Phases en présence à		
				750°C	850°C	1000°C
(3 CaO . 1 PbO) + 1 Fe ₂ O ₃	D ₁	16,6	50	PbO - (CaO) - Ca ₂ Fe ₂ O ₅		
" + 1,5 Fe ₂ O ₃	D ₂	14,3	43	PbO - Ca ₂ Fe ₂ O ₅		
" + 2 Fe ₂ O ₃	D ₃	12,5	37,5	PbO - Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - CaFe ₂ O ₄		
" + 3 Fe ₂ O ₃	D ₄	10	30	PbO - CaFe ₂ O ₄		
" + 3,5 Fe ₂ O ₃	D ₅	9,1	27,3	CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅ CaFe ₂ O ₄ - PbO - PbFe ₄ O ₇		
" + 5 Fe ₂ O ₃	D ₆	7,1	21,3	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ - CaFe ₂ O ₄ CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇ Fe ₂ O ₃		
" + 9 Fe ₂ O ₃	D ₇	4,5	13,6	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ - CaFe ₂ O ₄ CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₁₂ O ₁₉		
" + 13 Fe ₂ O ₃	D ₈	3,3	10	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ - CaFe ₂ O ₄ CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ PbFe ₁₂ O ₁₉ - Fe ₂ O ₃		

Tableau 6 (II b)

Mélange initial		% Pb	% Ca	Phases en présence à		
				750°C	850°C	1000°C
(1 CaO . 3 PbO) + 0,25 Fe ₂ O ₃	E ₁	66,6	22,2	PbO - (CaO) - Pb ₂ Fe ₂ O ₅		
" + 0,50 Fe ₂ O ₃	E ₂	60	20	PbO - CaFe ₂ O ₅		
" + 1 Fe ₂ O ₃	E ₃	50	16,6	PbO - CaFe ₂ O ₄		
" + 1,75 Fe ₂ O ₃	E ₄	40	13,3	PbO - CaFe ₂ O ₄ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅	PbO-CaFe ₂ O ₄ -PbFe ₄ O ₇	
" + 2,5 Fe ₂ O ₃	E ₅	33,3	11,1	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - Pb ₂ Fe ₂ O ₅	PbO-CaFe ₂ O ₄ -PbFe ₄ O ₇	
" + 5 Fe ₂ O ₃	E ₆	21,4	7,1	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ -CaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ -CaFe ₂ O ₄ PbFe ₄ O ₇	PbO-CaFe ₂ O ₄ -PbFe ₄ O ₇
" + 7 Fe ₂ O ₃	E ₇	16,6	5,5	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ -CaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	CaFe ₂ O ₄ - PbFe ₄ O ₇	
" + 10 Fe ₂ O ₃	E ₈	12,5	4,1	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ -CaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	PbFe ₄ O ₇ -CaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	PbFe ₄ O ₇ - PbFe ₁₂ O ₁₉
" + 19 Fe ₂ O ₃	E ₉	7,1	2,4	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ -CaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	PbFe ₄ O ₇ -CaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	PbFe ₁₂ O ₁₉

Tableau 6 (II c)

INTERPRETATION DES RESULTATS - CONCLUSION

Equilibre des phases.

Les expériences réalisées permettent de donner une représentation du diagramme ternaire suivant la température (figure 12).

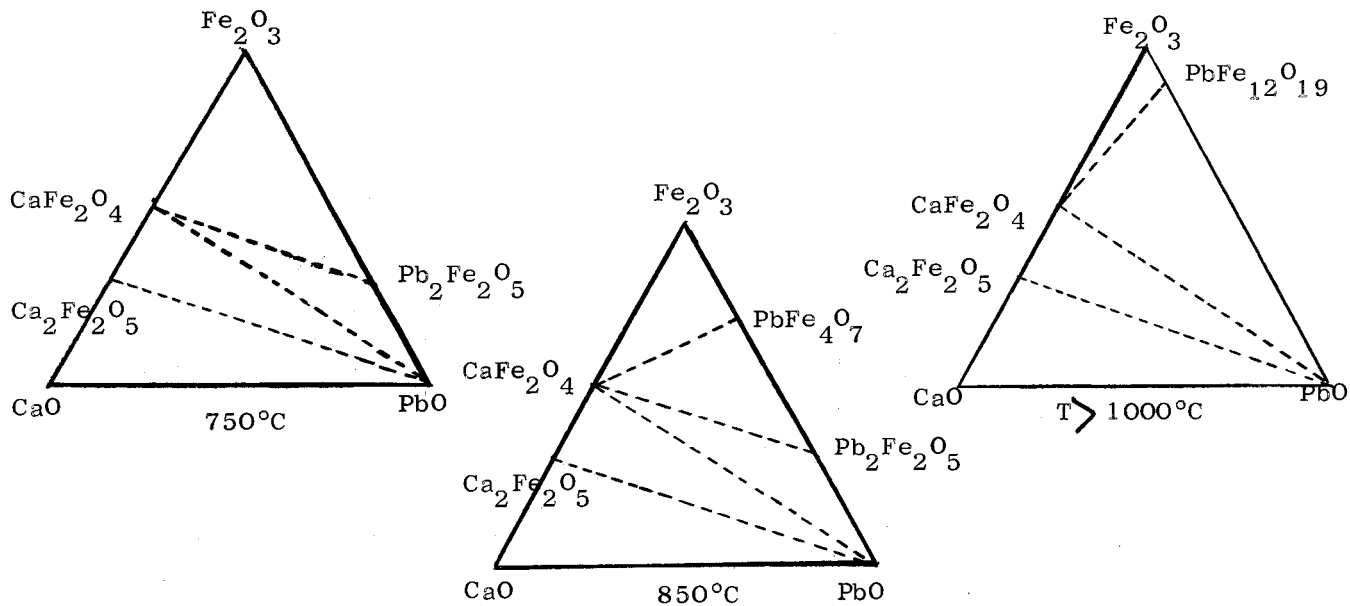


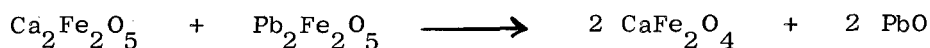
Figure 12. Equilibres des phases du système Fe₂O₃ - CaO - PbO en fonction de T°C

Cinq lignes de phases séparant six domaines triphasés sont ainsi mises en évidence :

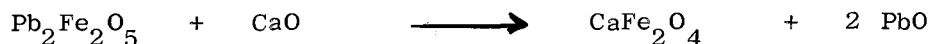


Conséquences.

En faisant réagir un mélange équimoléculaire de $Pb_2Fe_2O_5$ et de $Ca_2Fe_2O_5$ à $750^\circ C$, il y a formation de $CaFe_2O_4$ et de PbO . La réaction s'effectue dans le sens :



De même



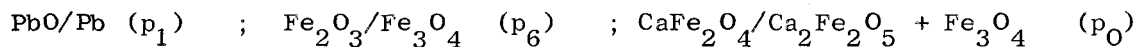
Les enthalpies libres de ces réactions sont donc négatives.

L'étude des équilibres entre Fe_2O_3 , CaO et PbO a fait apparaître deux faits nouveaux :

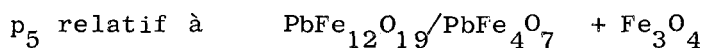
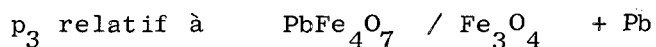
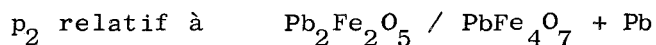
- Les ferrites de plomb sont stabilisés par $CaFe_2O_4$ et se forment très rapidement en sa présence. Une solubilité partielle de $CaFe_2O_4$ dans $Pb_2Fe_2O_5$ et $PbFe_4O_7$ est sans doute à l'origine de ce phénomène.

- Les ferrites de plomb sont plus faciles à réduire que $CaFe_2O_4$. Par suite, la pression d'oxygène relative à l'équilibre $CaFe_2O_4 / Ca_2Fe_2O_5 + Fe_3O_4$ constitue la limite inférieure du domaine de stabilité des oxydes mixtes de plomb et de fer.

Sur la figure 13 sont représentés $\Delta G = - RT \log p_{O_2}$ relatifs aux équilibres suivants :



Soient :



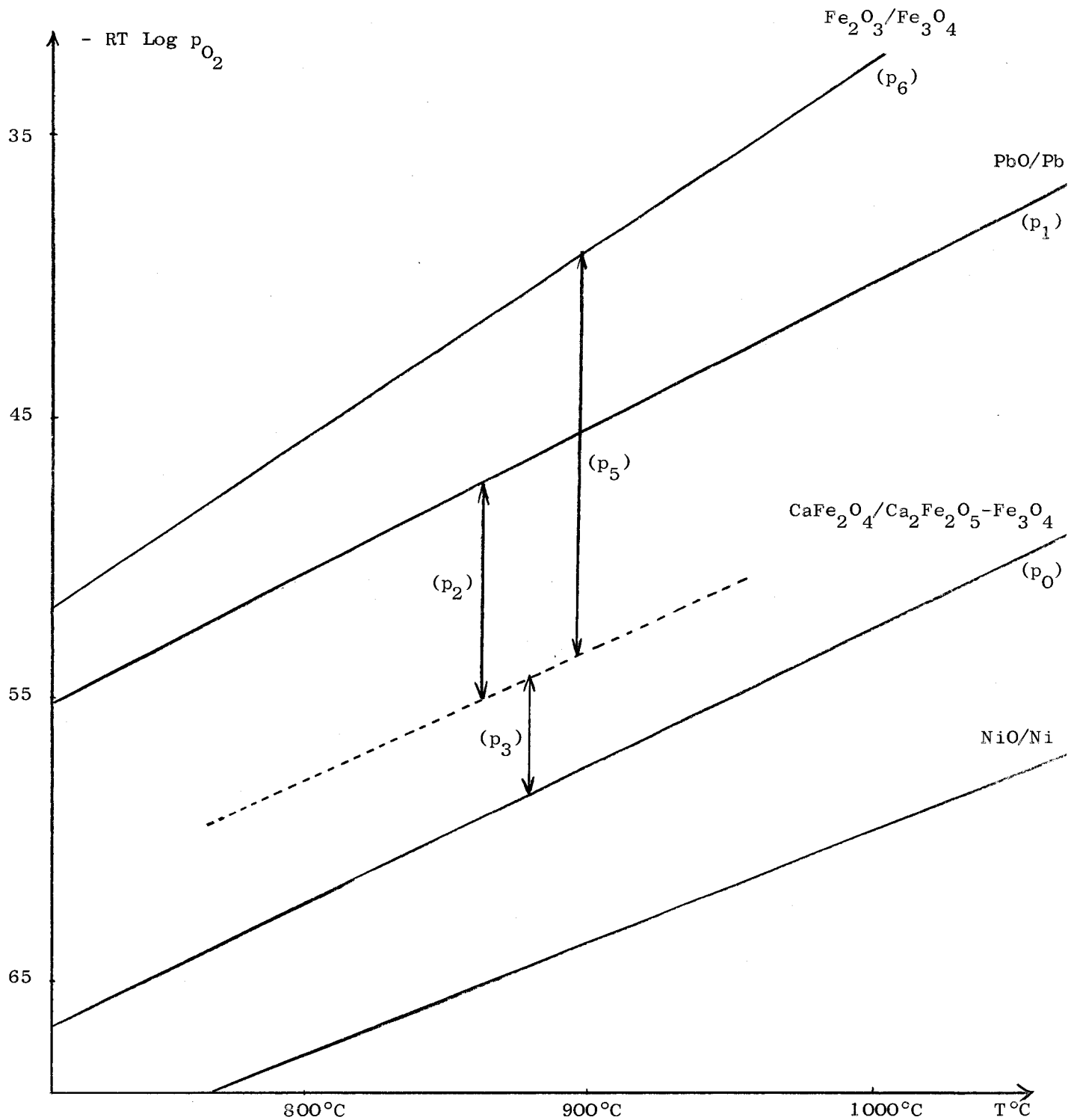


Figure 13.

Situation des potentiels oxygène des ferrites de plomb par rapport à ceux de quelques systèmes connus.

L'examen du diagramme des phases (figures 10 et 12) permet de classer p_2 , p_3 et p_5 par rapport à p_1 , p_6 et p_0 .

$$p_0 < p_3 < p_2 < p_1$$

$$p_0 < p_3 < p_5 < p_6$$

Le ferrite de plomb le plus difficile à réduire est PbFe_4O_7 . Il n'est théoriquement pas possible d'après les résultats précédents de placer dans le diagramme $\Delta G = -RT \text{Log } p_{\text{O}_2}$ en fonction de la température, les courbes relatives à PbFe_4O_7 et $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ l'une par rapport à l'autre. Mais la limite supérieure de p_5 (qui est l'équilibre $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) se situe au-dessus de celle de p_2 (qui est l'équilibre Pb/PbO).

L'enthalpie de formation de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ à partir de ses oxydes n'est pas connue mais par comparaison avec les ferrites analogues $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ il est vraisemblable qu'elle est faible, de l'ordre de 3 kcal/mole (2). En conséquence p_5 se situerait très peu au-dessous de p_6 et serait donc supérieur à p_2 .

C - ETUDE QUALITATIVE ET REPRESENTATION

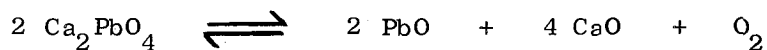
DU DIAGRAMME Fe - Ca - Pb - O

La connaissance des trois systèmes ternaires Fe - Ca - O, Fe - Pb - O et Fe_2O_3 - CaO - PbO permet de tracer le diagramme d'équilibre des phases à l'intérieur du système quaternaire Fe - Ca - Pb - O, côté Pb - PbO (figure 14). Quelques expériences complémentaires ont confirmé l'absence d'oxydes mixtes dans lesquels le plomb(II) et le fer(II) coexistent, ce qui s'explique par la très grande réductibilité de PbO.

Nous avons ensuite mis en évidence les différents domaines triphasés et tétraphasés du même diagramme, côté PbO - PbO₂ (figure 15).

Le cation Ca^{2+} possède en effet la propriété de stabiliser l'ion Pb^{4+} KASSNER (29) a préparé l'orthoplombate de calcium Ca_2PbO_4 en calcinant à l'air un mélange de PbO et de $CaCO_3$ en proportions stoechiométriques : l'oxygène de l'air suffit pour oxyder PbO. WEISS (30) utilise le même procédé et opère à 800°C.

L'orthoplombate de calcium est stable et très connu. LE CHATELIER (31) a étudié sa dissociation thermique dès 1893 :



Des échantillons contenant $CaCO_3$, PbO et Fe_2O_3 dans différentes proportions sont calcinés à 900°C en présence d'oxygène de l'air. Après réaction les phases sont identifiées par diffraction X.

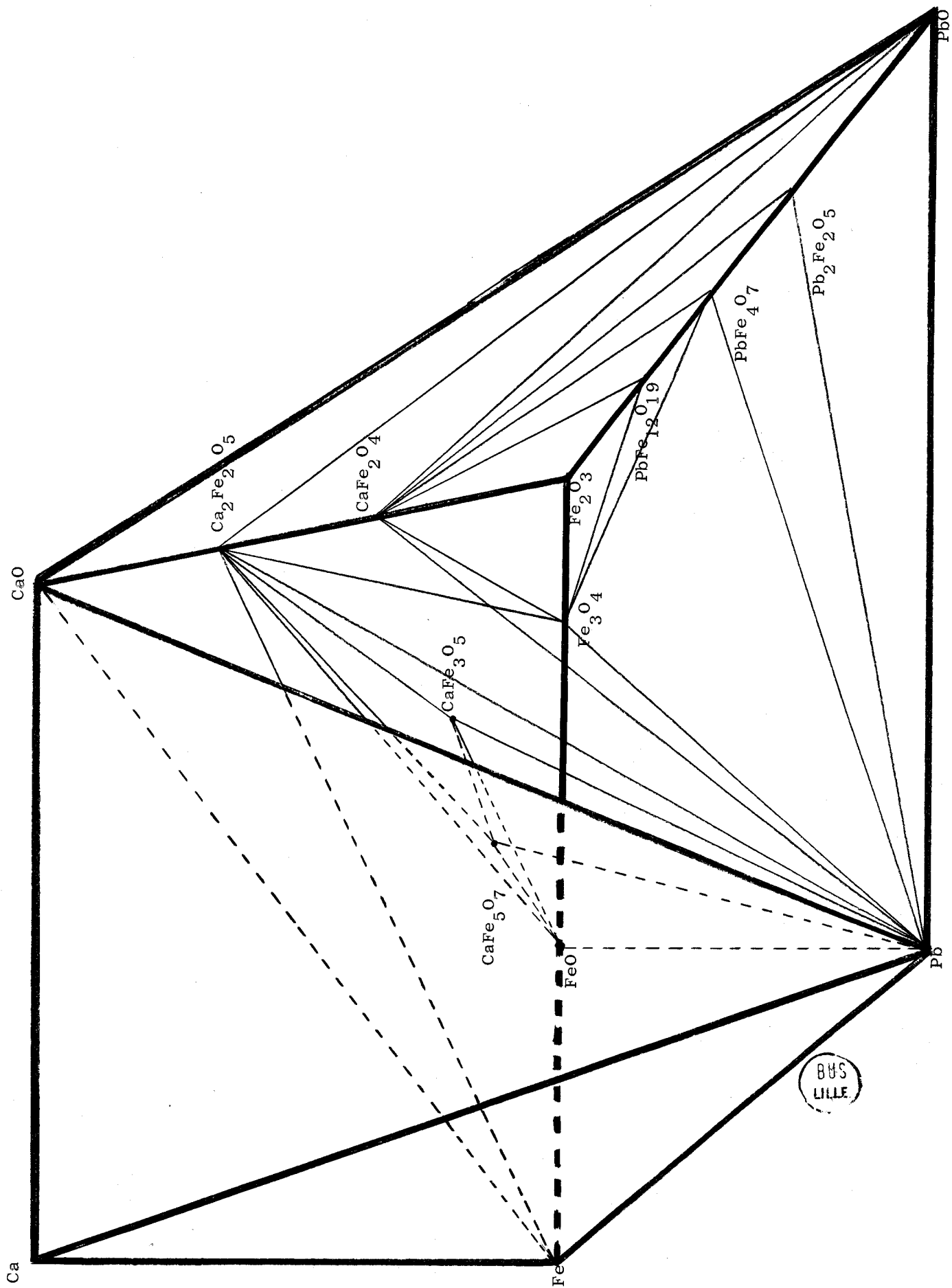


Figure 14 - Système Fe - Ca - Pb - O (côté Pb - PbO)

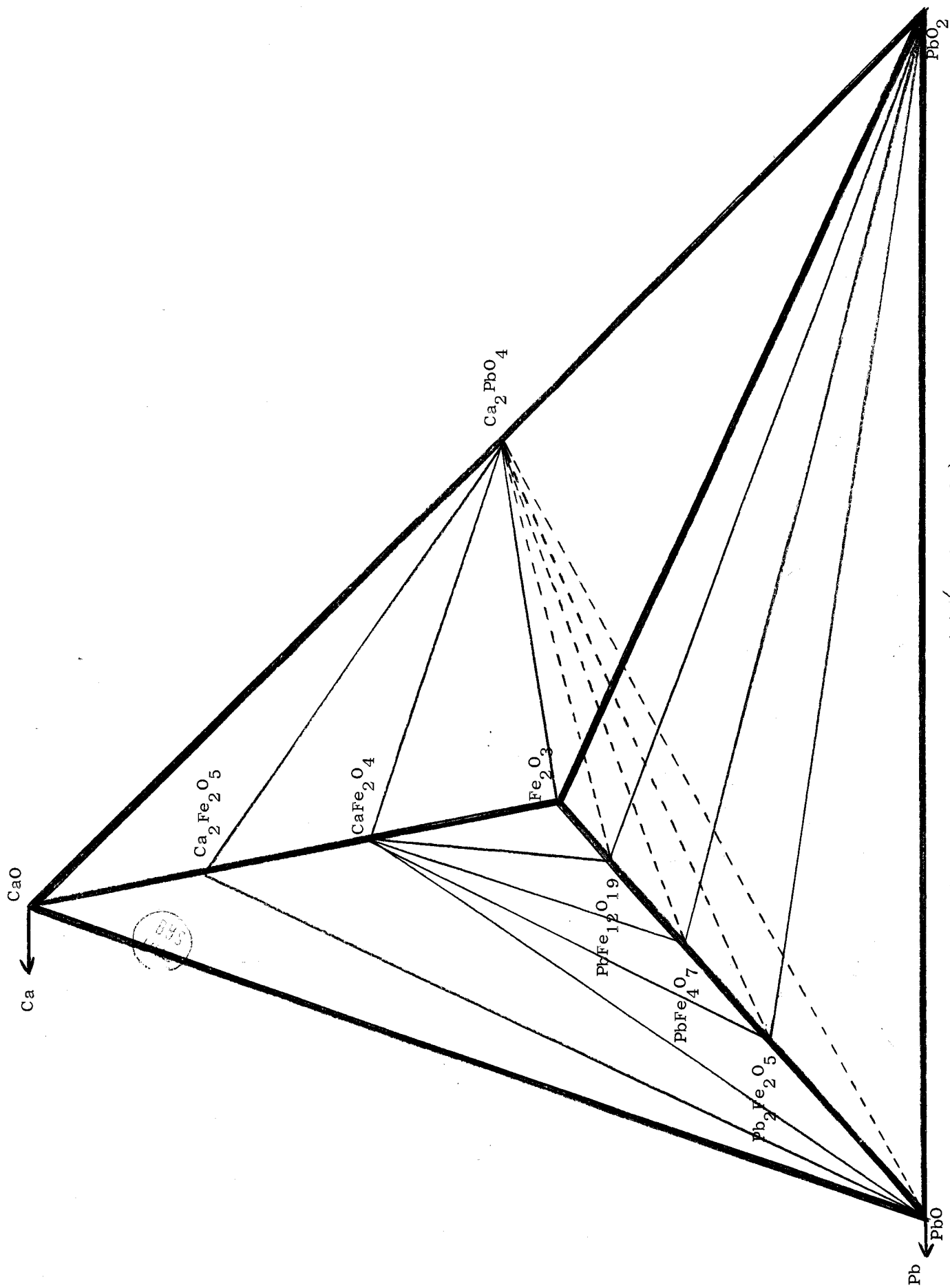


Figure 15 - Système Fe - Ca - Pb - O (côté $\text{PbO} - \text{PbO}_2$)

Les mélanges correspondant à D_1 D_8 représentés sur la figure 11 conduisent à $(Ca_2PbO_4 + Fe_2O_3)$

D'autres mélanges par exemple E_1 ou C_1 donnent $(Ca_2PbO_4 + Fe_2O_3 + PbO)$

Ca_2PbO_4 est stable en présence des ferrites de Ca et de Pb, contrairement à PbO_2 qui n'est stable qu'en présence des ferrites de Pb.

D - SOLUTION SOLIDE $Pb_2Fe_2O_5$ - $Ba_2Fe_2O_5$

- Les figures 14 et 15 représentent le diagramme des phases à l'intérieur du système quaternaire Fe - Ca - Pb - O. Il serait intéressant maintenant de calculer les potentiels oxygène relatifs aux surfaces et aux volumes délimités par les lignes d'équilibre. Malheureusement nous ne possédons pas toutes les données nécessaires. En effet, si les grandeurs thermodynamiques des ferrites de calcium sont connues, les enthalpies libres relatives aux équilibres du système Fe - Pb - O sont encore indéterminées.

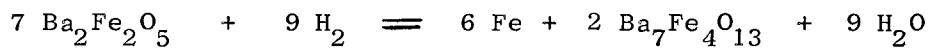
Les pressions d'oxygène des ferrites de plomb sont très élevées donc difficiles à évaluer. Les moyens d'investigation classiques (réduction ménagée H_2 - H_2O , réaction de transport de PbO) n'ont pas fourni de résultat quantitatif.

Pour résoudre ce problème fondamental, une nouvelle méthode a été expérimentée. Nous en indiquons ci-dessous le principe et les premières conclusions.

- Si un ferrite de plomb forme une solution solide avec un composé très difficile à réduire, il doit exister un domaine de composition pour lequel les pressions d'oxygène à l'équilibre pourront être atteintes en utilisant les équilibres de dissociation de l'eau ou du gaz carbonique.

Il existe de nombreux oxydes mixtes de plomb et de baryum susceptibles de donner des solutions solides en toutes proportions : $BaTiO_3$ - $PbTiO_3$, $BaZrO_3$ - $PbZrO_3$, $BaNb_2O_6$ - $PbNb_2O_6$ par exemple. Il est donc raisonnable de penser qu'il en sera de même des ferrites de plomb et de baryum. Les premiers essais ont donc été réalisés à partir de $Pb_2Fe_2O_5$ et $Ba_2Fe_2O_5$.

L'orthoferrite de baryum possède une structure quadratique ; son cliché de diffraction X est voisin de celui de $Pb_2Fe_2O_5$. Une étude antérieure (2) le signale comme très facile à réduire. La première étape ne se produit que sous atmosphère H_2 - H_2O contenant plus de 97 % H_2 à 900°C. Il y a formation de fer métallique et du diferrite heptabarytique



Nos premières expériences ont eu pour objet de vérifier si les deux ferrites considérés entrent en solution solide malgré la grande différence de valeur des pressions d'oxygène à l'équilibre.

FORMATION DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Les ferrites de baryum et de plomb ainsi que les produits intermédiaires sont obtenus à partir de BaCO_3 , Fe_2O_3 et PbO . Ils se forment facilement en quelques heures à 800°C sous courant d'azote désoxygéné, ce qui évite l'oxydation du ferrite de baryum en ferrate (IV). Les clichés de diffraction X des produits obtenus sont représentés sur les figures 16 et 18. L'analyse radiocristallographique montre que les deux ferrites forment bien une solution solide : il y a déplacement continu des raies et évolution progressive des intensités.

REDUCTION SOUS $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Les différents mélanges ainsi préparés sont soumis à une réduction ménagée ($770^\circ\text{C} - 34\% \text{H}_2$). Les diagrammes de poudre obtenus (figures 17 et 19) sont beaucoup plus complexes à analyser. Les phases identifiées sont les suivantes :

% $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	% $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Clichés R X
100		Pb + FeO
87,5	12,5	
75,0	25,0	
62,5	37,5	Pb + solution solide A
50,0	50,0	
37,5	62,5	
25,0	75,0	Solution solide A
12,5	87,5	

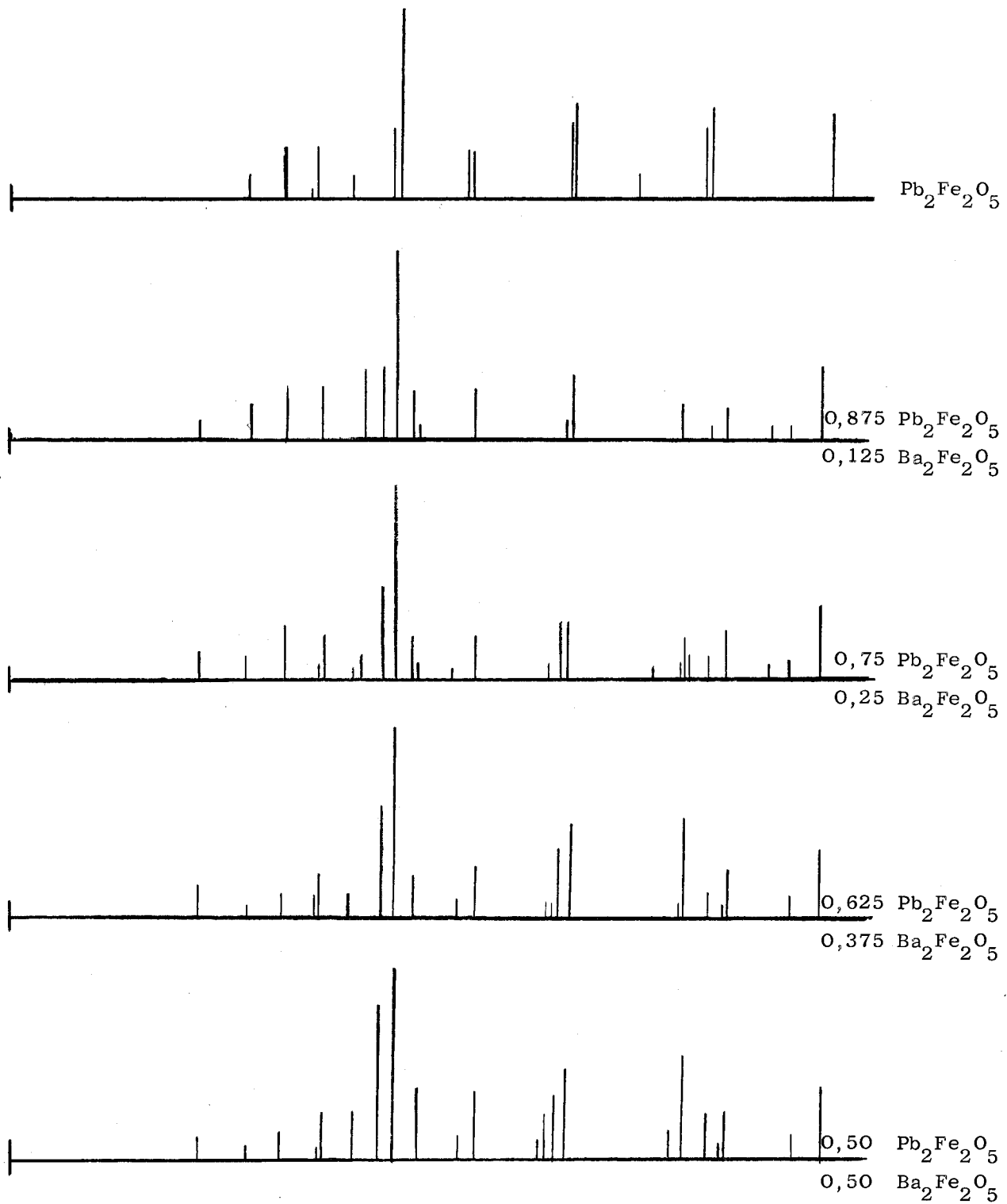


Figure 16.

Clichés de diffraction X des mélanges $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
préparés sous azote à 800°C.

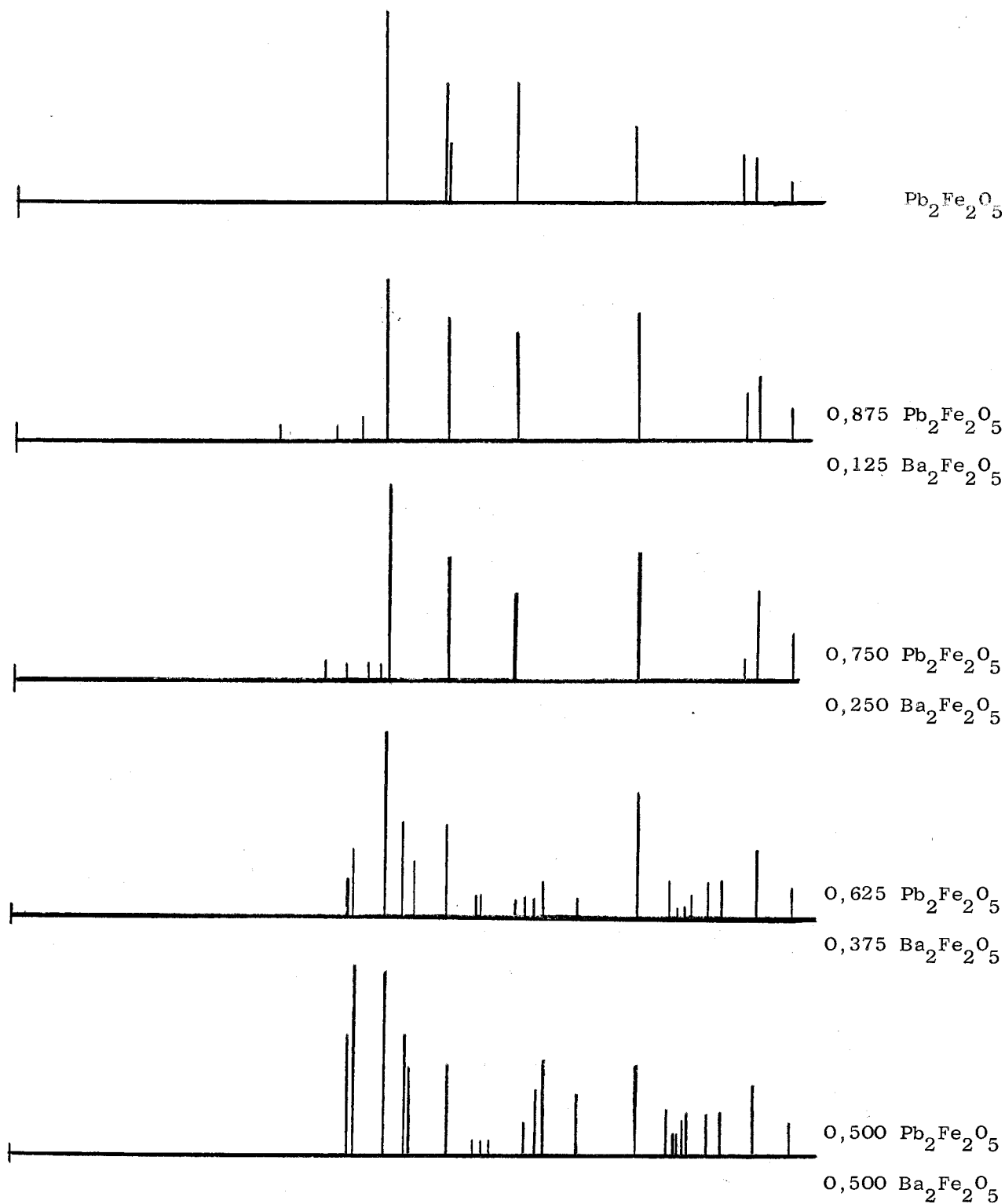


Figure 17

Clichés de diffraction X des mélanges $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
soumis à une réduction ménagée par $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

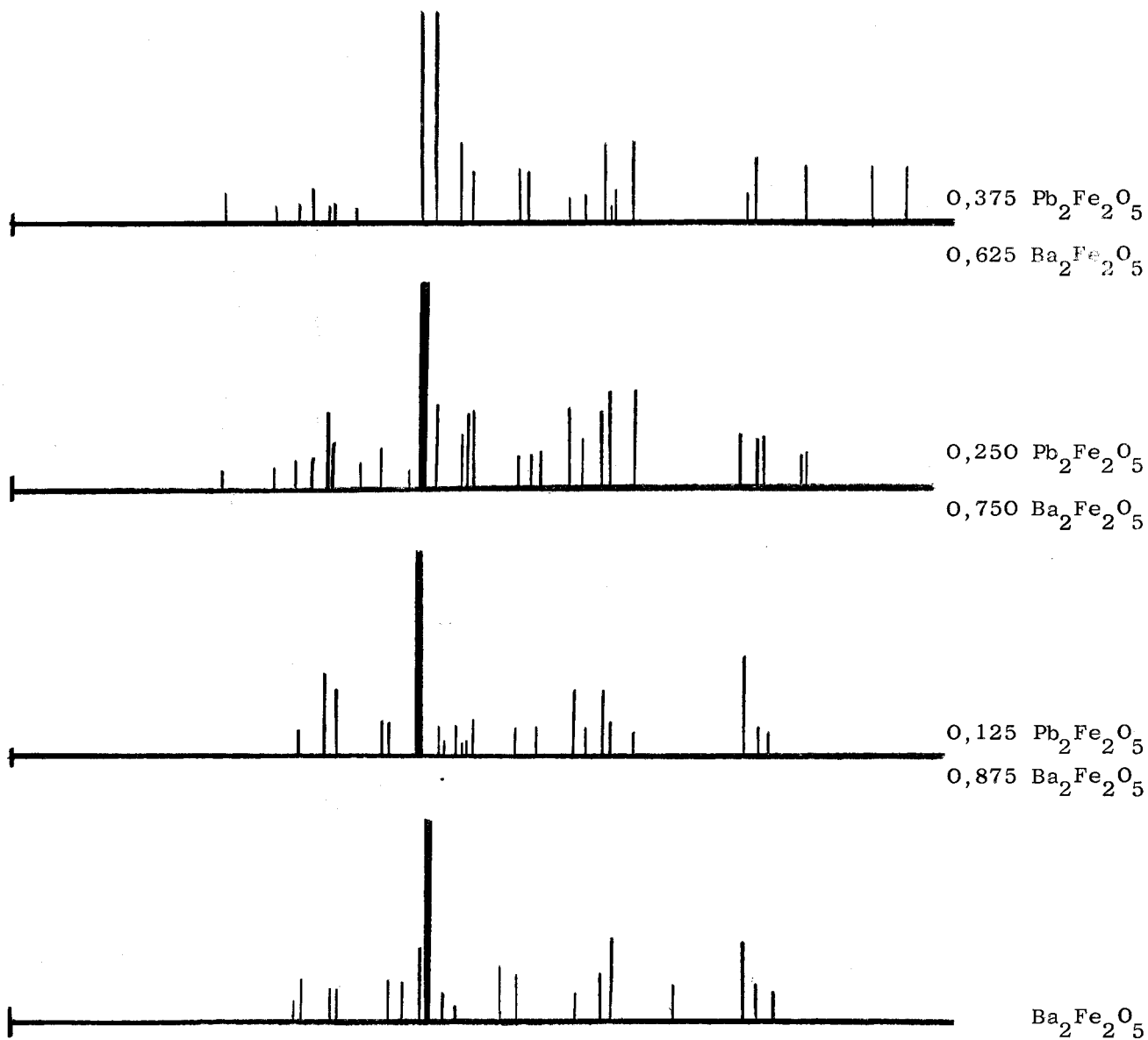


Figure 18.

Clichés de diffraction X des mélanges $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

préparés sous azote à 800°C .

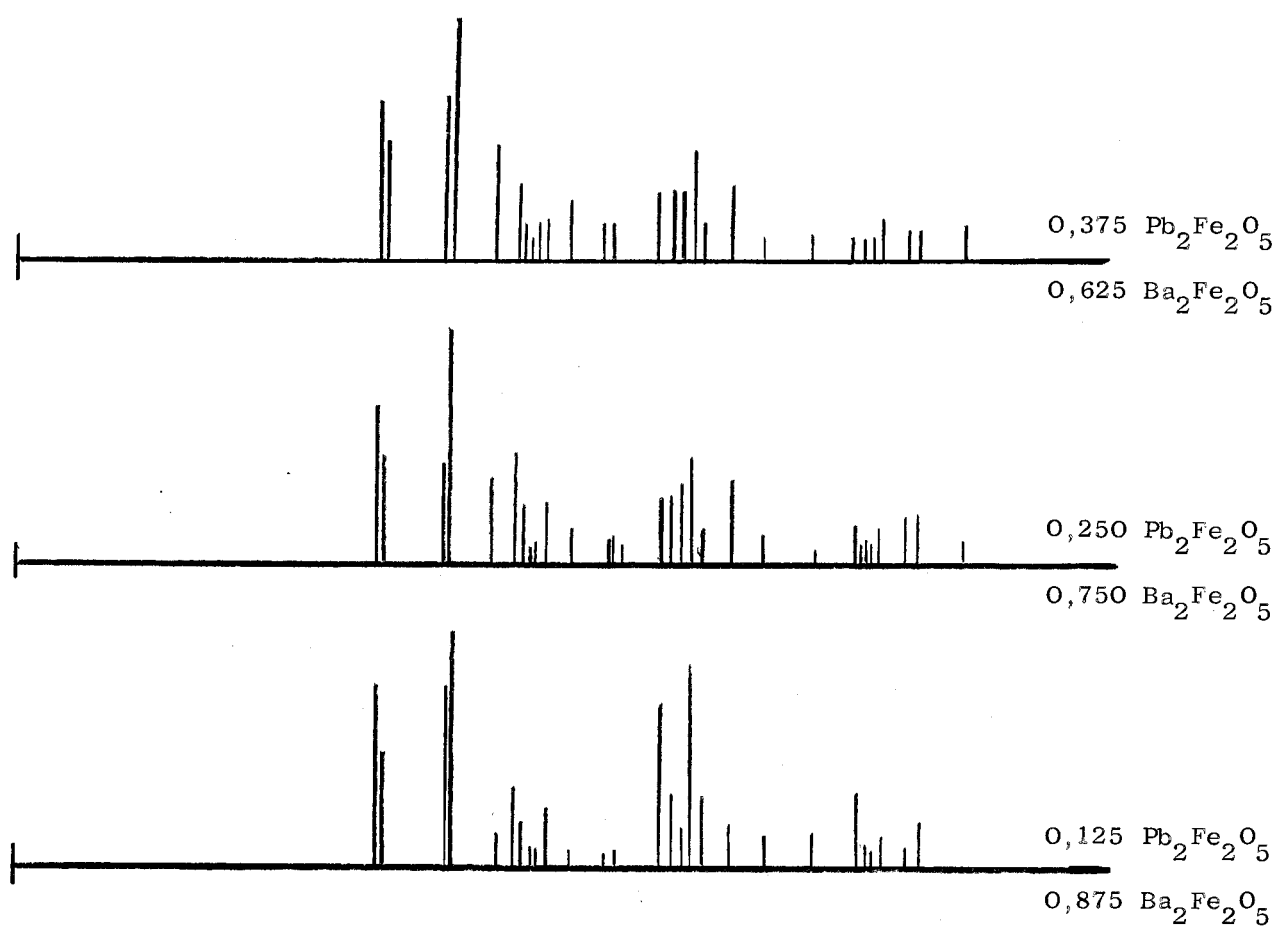


Figure 19.

Clichés de diffraction X des mélanges $Pb_2Fe_2O_5 - Ba_2Fe_2O_5$
soumis à une réduction ménagée par $H_2 - H_2O$.

CONCLUSIONS.

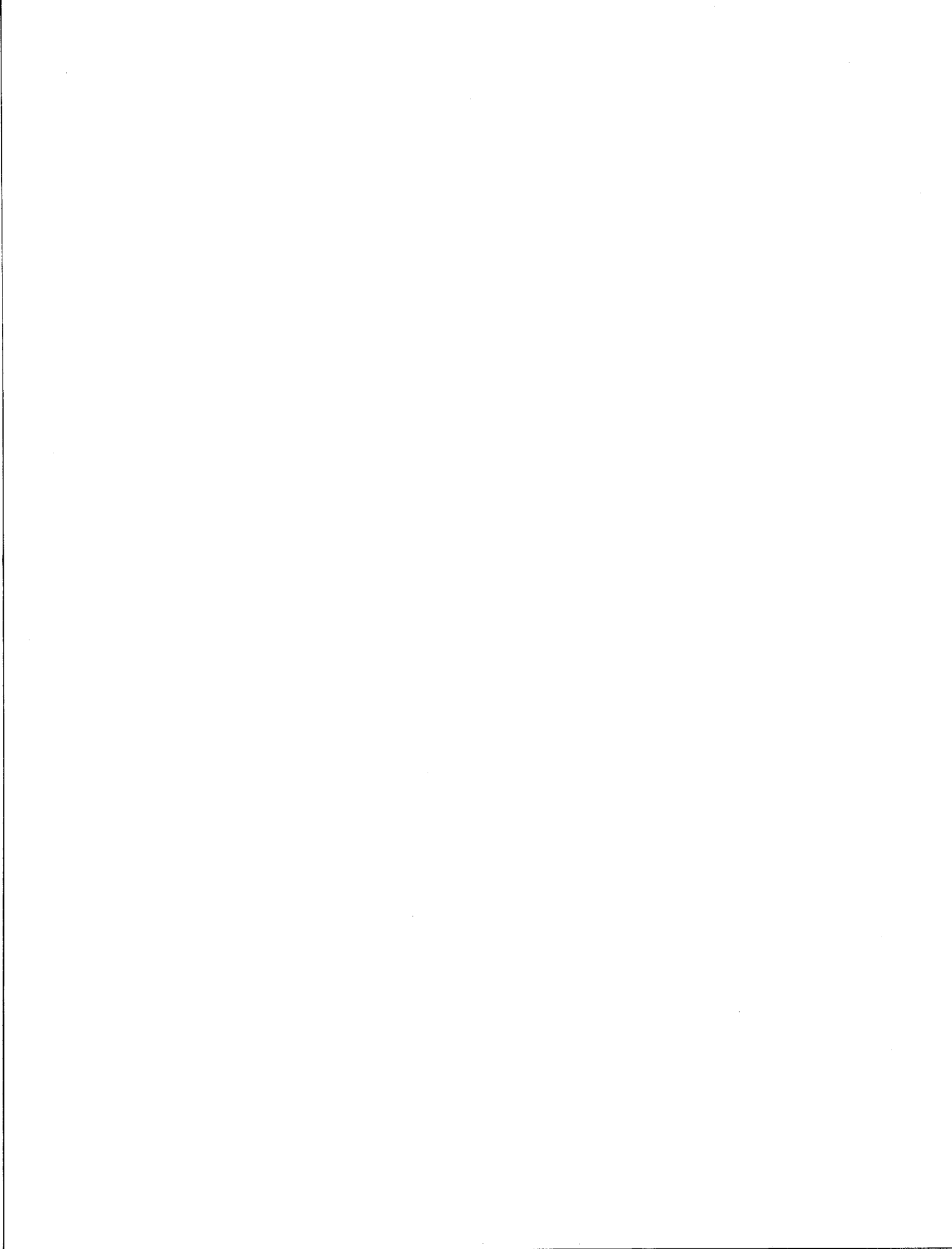
Le cliché R X de la solution solide A est très voisin de celui du produit $0,125 \text{ Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - 0,875 \text{ Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ préparé sous azote. Les solutions solides les moins riches en $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ne sont pas réduites à 770°C sous 34 % H_2 . Leurs domaines de stabilité sont donc voisins de celui du protoxyde de fer.

Il sera possible à l'avenir d'évaluer les pressions d'oxygène relatives à chaque solution solide, de calculer ses propriétés thermodynamiques et d'en déduire celles du ferrite de plomb pur. Pour cela de nouvelles expériences seront réalisées sous différentes atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ et pour plusieurs températures. Les phases en présence seront déterminées par analyses radiocristallographique et chimique. Avant de poursuivre cette étude il faudra mettre au point une technique de dosage du fer et du plomb en présence de baryum car l'analyse des clichés R X ne donne pas un résultat suffisamment précis.

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N



CONCLUSION.

Le diagramme Fe - Ca - O est caractérisé par une complexité particulière en raison de la présence des oxydes ternaires de fer (II), de fer (III) et de calcium. Il est d'un grand intérêt pour les métallurgistes et a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

Une étude préliminaire a permis d'établir l'équilibre des phases à l'intérieur du quadrilatère $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - CaFe_3O_5 - Fe_3O_4 - Fe_2O_3 aux températures inférieures à 1000°C . Le ferrite hémicalcique CaFe_4O_7 n'est stable qu'à partir de 1120°C . Il perd facilement de l'oxygène pour donner $\text{CaFe}_{4-x}\text{O}_{7-x}$ dont le cliché de diffraction X s'identifie à celui du composé $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ de PHILIPS et MUAN(12). L'existence du composé ternaire $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$ décrit par HOLMQUIST (11) est confirmée mais seulement aux températures supérieures à 1100°C .

La détermination des pressions d'oxygène relatives aux domaines triphasés dans la partie riche en hématite a nécessité la mise au point d'une technique originale basée sur les réactions de transport d'oxygène. Deux équilibres encore ignorés ont été atteints ; le premier sous atmosphère H_2 - H_2O , le second à l'aide d'un couple oxydo-réducteur $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x/\text{NiO}$. Les grandeurs thermodynamiques des oxydes mixtes CaFe_3O_5 et CaFe_5O_7 ont été calculées. Ces résultats joints à ceux précédemment acquis permettent de donner la représentation complète des potentiels oxygène en fonction de la température pour le système Fe - Ca - O .

Les oxydes de fer et de calcium sont très souvent associés au protoxyde de plomb dans les minerais. Pour déterminer les composés susceptibles de se former dans les agglomérés, il est nécessaire d'étudier l'équilibre des phases du système Fe_2O_3 - CaO - PbO. Les diagrammes tracés situent les potentiels oxygène des ferrites de plomb entre deux limites très voisines.

La connaissance des systèmes ternaires Fe - Ca - O et Fe - Pb - O fournit une représentation qualitative du diagramme quaternaire Fe - Ca - Pb - O. Le calcul des pressions d'oxygène relatives aux surfaces et aux volumes délimités est conditionné par l'évaluation des grandeurs thermodynamiques des ferrites de plomb. Les moyens d'investigation classiques tels que la réduction ménagée sous $H_2 - H_2O$, la réaction de transport de PbO se sont soldés par des échecs.

Une nouvelle méthode a été expérimentée. Elle a pour objet de définir les pressions d'oxygène à l'équilibre des solutions solides $Pb_2Fe_2O_5 - Ba_2Fe_2O_5$, et d'en déduire indirectement celle du ferrite de plomb. Les premiers résultats obtenus encore incomplets sont encourageants. Nos recherches actuelles sont poursuivies dans cette direction.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 - J.L. CARON, Thèse 3ème cycle, Lille 1968.
- 2 - P. PERROT, Rev. Chim. Minér., t. 4, 1967, p. 465-493.
Thèse Nancy, 1966.
- 3 - M.C. DUFOUR, P. PERROT, Rev. Chim. Minér., t. 6, 1969, p. 427-439.
- 4 - F.D. ROSSINNI et Coll. Selected values of thermodynamic Properties,
N.B.S. Circular 500 (1952).
- 5 - O.S. ZAITSEV et J.J. BULGAKOVA, Zh. Fiz. Khim., 39, 1965, p. 245.
- 6 - R.B. SOSMAN et H.E. MERWIN, J. Wash. Acad. Science, 6, 1916, p. 532-7.
- 7 - B. TRAVASCI, Ann. Chim. Appl., 26, 1936, p. 291-300.
- 8 - J.O. ESTROM, Jerkonnt. Ann, 140, 1956, p. 101-115.
- 9 - P. BATTI, Chim. e. Ind. (Milan), 38, 1956, p. 864-6.
- 10 - V. CIRILLI, A. BURDESE, La Metallurgia Italiana, 44, 1952, p. 371-5.
- 11 - S.B. HOLMQUIST, Nature, 185, 1960, p. 604.
- 12 - B. PHILIPS, A. MUAN, Trans. A.I.M.E., 218, 1960, p.1112-8
- 13 - E.T. TURKDOGAN, Trans. A.I.M.E., 221, 1961, p. 546-553.
- 14 - P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, t. 17, fasc. 1, p. 702.
- 15 - H. CHESSIN, E.T. TURKDOGAN, J. Am. Ceram. Soc., 45, 1962, p. 597-9.
- 16 - P.B. BRAUN, K. KWESTROO, Philips Res. Rept. 15, 1960, p. 394.
- 17 - E.S. NEWMAN, R.H. OFFMAN, J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 1956, p. 313.
- 18 - M.F. KOEHLER, R. BARANY, K.K. KELLEY U.S. Bur. of Mines, Rept. Invest.
n° 5711, 1961, 14 pp.
- 19 - F.O. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES, J. Iron and Steel Inst., t. 160, 1948, p. 261.
- 20 - O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, La thermochimie en Métallurgie Ed. Gauthier-Villars
1964.
- 21 - J. CHIPMAN, J.pure. appl. chem., t. 5, 1962, p. 361.
- 22 - Yu. D. TRETYAKOV, H. SCHMALZRIED, Ber. Bunsenges Physik Chem., t. 69, 1965,
p. 396-402.
- 23 - A.A.VECHER, Ya. I. GERASIMOV, Russian J. of Phys. Chem. (traduction de Zh. Fiz.
Khim.) t. 37, 1963, p. 254-8.
- 24 - M.C. DUFOUR, P. PERROT, G. TRIDOT, C.R. 268, 1969, p. 831-3.

- 25 - G. CHAUDRON, Ann. Chim., 16, 1921, p. 221.
- 26 - A. COCCO, Ann. Chim. Rome, 45, 1955, p. 737-53.
- 27 - S. HILPERT, A. LINDER, Z. Phys. Chem., B 22, 1933, p. 395-405.
- 28 - W. BERGER, F. PAWLEK, Arch. Eisen, 28, 1957, p. 101-8.
- 29 - KASSNER, Arch. Pharm., 228, 1890, p. 109.
- 30 - LE CHATELIER, C.R., 117, 1893, p. 109.
- 31 - WEISS, Thèse Nancy, 1959.

