N° d'ordre 143

50376 1969 37

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

Michel CATHELAIN

Maître ès-Sciences Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE

DES SYSTEMES Fe - Zn - O et Fe - Cd - O



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

MM. G. TRIDOT

Président

J. PROUVOST

J. M. LEROY

D. THOMAS

Examinateurs

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONOBAIRES

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 BEAUFILS Jean-Pierre BONNEMAN Pierre BECART Maurice BLOCH Vincent BONTE Antoine **BOUGHON** Pierre BOUISSER Simon BOURIQUET Robert CELET Paul CONSTANT Eugène **CORSIN** Pierre DECUYPER Marcel DEDECKER Paul DEFRETIN René DEHORS Roger DELATTRE Charles DELEAU Paul DELHAYE Charles DERCOURT J M. DESCOMBES Roger DURCHON Maurice FOURET René GABILLARD Robert GLACET Charles **GONTIER** Gérard

Astronomie et Calcul Numérique Catalyse Chimie Analytique Industrielle Spectroscopie moléculaire, Psychophysiologie Géologie Appliquée Mathématiques Physiologie Générale Physiologie Végétale Géologie Dynamique Hyperfréquences et semi-conducteurs Palynologie, Paléontologie Végétale Mathématiques Mathématiques Biologie Maritime Automatique et Calcul Analogique Géologie Régionale Sédimentologie Spectroscopie Raman Sciences de la Terre Mathématiques Endocrinologie des Invertébrés Physique des Solides Rayons X. Géopropagation et Résonances Magnétiques. Chimie Organique I Mécanique des Fluides

MM. HEIM DE BALSAC Henri HEUBEL Joseph HOCQUETTE Maurice LEBRUN André

Mlle LENOBLE Jacqueline MM. LINDER Robert LUCQUIN Michel MARTINOT-LAGARDE André

M1le MARQUET Simone MM. MONTARIOL Frédéric MONTREUIL Jean MORIAMEZ Michel MOUVIER Gérard PARREAU Michel PEREZ Jean-Pierre PHAM MAU QUAN **POUZET Pierre PROUVOST** Jean SAVARD Jean SCHILTZ René SCHALLER François Mme SCHWARTZ Marie-Hélène MM, TILLIEU Jacques TRIDOT Gabriel VAILLANT Jean VIDAL Pierre VIVIER Emile WATERLOT Gérard WERTHEIMER Raymond

Ecologie des Vertébrés Chimie Minérale I Botanique Spectrométrie des liquides et Mesures automatiques Optique atmosphérique Cvtogénétique Chimie de la Combustion Mécanique des Fluides Mathématiques Métallurgie Physico-chimie biologique Physique des Ultra-sons Chimie Mathématiques Mécanique des Cristaux Mathématiques Calcul Numérique Minéralogie Catalyse Spectroscopie Générale Entomologie Mathématiques Physique Théorique Chimie Minérale Appliquée Mathématiques Pures E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée Prostitologie et Microscopie Electronique Géologie Stratigraphique Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES.

MM. AUBIN Thierry BEGHIN Paul BELLET Jean BILLART Jean BOILLET Pierre BUI TRONG LIEU CAPURON Alfred CARREZ Christian CORTOIS Jean DEVRAINNE Pierre Mme DRAN Raymonde MM. GOUDMAND Pierre GUILBAULT Pierre GUILLAUME Jean

Mathématiques Pures Mécanique des Fluides Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quant ique Mathématiques Stases Amisotropes Spectroscopie Infra-Rouge Mathématiques Biologie Animale Calcul Numérique Physique Théorique Chimie Minérale II Chimie Organique II Photochimie Physiologie Comparée 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

MONTEL Marc PANET Marius PARSY Fernand PONSOLLE Louis RACZY Ladislas 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 MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

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

Hommages respectueux.

A MES PARENTS

Témoignage de reconnaissance

A MA FEMME

Témoignage d'affection

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

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans ses Laboratoires et de s'être intéressé à notre travail. Nous lui exprimons notre profonde gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur PROUVOST nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre Jury. Nous lui présentons toute notre respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous tenons à exprimer à Monsieur LEROY, Maître de Conférences, Directeur Adjoint à l'E.N.S.C.L., notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

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

Nous exprimons également notre reconnaissance à Monsieur PERROT, Chargé de Recherches au C.N.R.S. pour le soutien amical qu'il nous a toujours apporté.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur LEROI, Assistant au C.S.U. de Valenciennes, pour son active collaboration lors de la programmation de nos calculs cristallographiques et à Monsieur CONFLANT dont la juste compétence et l'amical dévouement ont toujours permis une collaboration efficace.

Tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

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

Dans le cadre des études entreprises au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille sur la réductibilité des systèmes contenant du plomb et du zinc, il nous a semblé intéressant d'approfondir et de compléter les données relatives au système ternaire Fe - Zn - O.

En effet, une meilleure connaissance dans ce domaine peut permettre d'expliquer certains phénomènes observés lors de la réduction du minerai, les oxydes de fer accompagnant le zinc dans les agglomérés de grillage.

Parmi les caractéristiques connues de ce système, il faut signaler l'existence d'une solution solide en toutes proportions entre $Fe_{3}0_{4}$ et $ZnFe_{2}0_{4}$. Malgré les travaux effectués, sa réduction et sa structure ne sont pas totalement éclaircies. Ainsi, seul JENCKEL (1), au cours d'un travail effectué en 1934, explore l'intérieur du diagramme ternaire Fe - Zn - 0. Il s'est donc avéré nécessaire de reprendre cette étude à l'aide des méthodes classiques d'étude de l'état solide : réactions d'oxydo-réduction sous atmosphère contrôlée, analyses chimique et cristallographique .

La mise en évidence d'une solubilité partielle de ZnO dans FeO et d'une surstructure des solutions solides résultantes a nécessité l'étude de la surstructure propre du protoxyde de fer, qui a déjà suscité de nombreuses mises au point.

Le système binaire $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$ étant difficile à aborder du point de vue diffraction des rayons X en raison des valeurs proches des facteurs de diffusion atomique du fer et du zinc, une étude comparative des solutions solides $CdFe_2O_4 - Fe_3O_4$ fut entreprise, nécessitant dès lors une connaissance précise du système Fe - Cd - O. En effet, le paramètre cristallin du ferrite de cadmium est notablement supérieur à celui de la magnétite. De plus, le cadmium possède un facteur de diffusion élevé, ce qui permet théoriquement une localisation plus facile des cations dans la structure spinelle adoptée par les solutions solides. L'analogie des ferrites de zinc et de cadmium permettait d'espérer une extrapolation améliorant nos connaissances de la structure des composés mixtes $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 . Le présent travail est divisé en 3 parties :

- la première traite des techniques expérimentales et des méthodes d'analyse.

- la deuxième, de l'étude des systèmes Fe - Zn - O et Fe - Cd - O.

- la troisième est réservée plus particulièrement à l'étude cristallographique des solutions solides spinelles.

- 2 -

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ЕТ

METHODES D'ANALYSE

I.1 - METHODES D'ETUDE DES DIAGRAMMES Fe - Zn - O ET Fe - Cd - O

Trois méthodes sont employées pour l'étude des diagrammes de phases :

- Réduction des mélanges $\text{Fe}_2^0_3$ - ZnO, $\text{Fe}_2^0_3$ - CdO par des mélanges hydrogène - vapeur d'eau formés dans un saturateur donnant un rapport H_2/H_2^0 défini pour une température.

- Chauffage de mélanges correspondant à un point du diagramme de phase en tubes de silice scellés sous vide.

- Réactions de transport d'oxygène en tubes de silice scellés sous vide.

Nous ne décrirons que la première méthode, la seconde se passant de commentaires, la troisième sera exposée ultérieurement.

I.1.1 - GENERALITES SUR LA PRODUCTION DES MELANGES H_/H_O PAR SATURATEUR.

A chaque mélange H_2/H_2^0 correspond une pression partielle d'oxygène calculable à partir de l'équation de formation de l'eau :

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$$

Pour cette réaction :

$$K_{\rm T} = \frac{{}^{P_{\rm H_2}O}}{{}^{P_{\rm H_2}}} \cdot {}^{P_{\rm O_2}}$$

c'est-à-dire

$$\log \frac{P}{O_2} = 2 \log \frac{H_2O}{H_2} - 2 \log K_{(T)} \text{ avec } P \text{ en atmosphères.}$$

Les mélanges (H_2, H_2O) peuvent être comparés aux mélanges (CO, CO_2) à l'aide de l'équation d'équilibre du gaz à l'eau :

$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{} CO + H_2 O$$

pour laquelle on a :

$$K'_{(T)} = \frac{H_2}{H_2O} \cdot \frac{CO_2}{CO}$$

d'où

$$\log \frac{H_2O}{H_2} = \log \frac{CO_2}{CO} + \log K'(T)$$

Si P_{H2}0 est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du saturateur et P la pression atmosphérique, on a :

$$\frac{{}^{P}_{H_{2}}O}{{}^{P}_{H_{2}}} = \frac{{}^{P}_{H_{2}}O}{{}^{P}_{P} - {}^{P}_{H_{2}}O}$$

Le rapport H_2/H_2^0 diminue d'autant que $\frac{\frac{P_H_0}{2}}{\frac{P_H_2}{P_H_2}}$ est grand et la pression partielle d'oxygène s'élève.

Cette méthode est assez limitée, pour obtenir des mélanges très riches en vapeur d'eau, il faut amener la température du saturateur vers 100° C ce qui est délicat ; de plus les variations de pression atmosphérique ont alors une grande influence. L'hydrogène est, dans ce cas, remplacé avantageusement par un mélange $H_2 - N_2$

$$\frac{1.1.2 - \text{DOMAINE DES}}{2} P_{O_2} \frac{\text{COUVERT PAR LES MELANGES H}}{2} - \frac{H_2O}{2}$$

Le tableau I donne la valeur de :

$$\log P_{0_2} = 2 \log \frac{H_2 0}{H_2} - 2 \log K_T$$

pour divers mélanges, aux températures de 700 et 900°C.

Т	$\frac{H_2^0}{H_2} = 100$	$\frac{\frac{H_2O}{H_2}}{H_2} = 10$	$\frac{H_2O}{H_2} = 1$	$\frac{\frac{H_0}{2}}{\frac{H_2}{H_2}} = 0,1$
700°C	- 17	- 19	- 21	- 23
900°C	- 12	- 14	- 16	- 18

Il est donc possible d'obtenir par ce procédé, dans un domaine de température compris entre 700 et 900°C, des P_{O_2} variant de 10^{-23} à 10^{-13} atmosphères. Ces P_{O_2} conviennent pour l'étude du système Fe - Zn - O ; dans le cas du système Fe - Cd - O, la grande réductibilité du CdO implique une température de réduction inférieure à 500°C. Dans ces conditions, l'équilibre de réduction est difficilement atteint.

I.1.3 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE.

L'hydrogène commercial circule dans l'appareil avec un débit régulé par une soupape à mercure. Il est désoxygéné par passage dans une colonne désoxygénante (O). Il traverse ensuite une colonne à garnissage remplie d'eau : le saturateur (S). La température est supérieure de quelques degrés à la température théorique définie par le rapport H_2O/H_2 recherché.

Un siphon assure un niveau d'eau constant dans le saturateur. Le mélange $H_2 - H_2O$ obtenu perd son excès de vapeur d'eau dans un condenseur (C) constitué par une suite de trois colonnes à garnissage. La température du condenseur définie par le rapport H_2/H_2O désiré, est régulée à 0,1°C près. Une quatrième colonne, vide, sert à éviter les entraînements d'eau dans la suite de l'appareillage.

Le saturateur et le condenseur plongent dans des bains eau-glycérine thermostatés. La régulation de la température se fait par un système thermomètre Vertex - relais à mercure. La pression partielle de vapeur d'eau du mélange gazeux ne dépend, à la sortie du condenseur, que de sa température.

- 7 -





Figure 2 : Saturateur et Condenseur

L'échantillon est placé à la suite du condenseur dans un four ADAMEL (F) à régulation (système CHEVENARD). La partie extérieure du tube laboratoire est maintenue à une température supérieure à 100°C, afin d'éviter toute condensation d'eau qui modifierait l'atmosphère du four.

La trempe des échantillons est effectuée en envoyant sur la partie extérieure du tube laboratoire (T) un jet d'air comprimé, refroidi par passage dans un serpentin de cuivre plongé dans l'azote liquide. La trempe est rapide et très efficace. Pendant ce temps, un fort contre-courant d'azote évite toute oxydation des produits de la réduction.

I.2 - DOSAGES.

DOSAGE DU FER METAL EN PRESENCE DE SES OXYDES.

La méthode de KRAFT et FISHER (2) est utilisée : le fer métal est attaqué par une solution de brome à 5 % dans l'alcool méthylique.

$$Fe^{\circ} + Br_2 \longrightarrow Fe^{++} + 2 Br_2$$

Seul le fer métal passe en solution. Il est séparé de ses oxydes par filtration. Le brome est éliminé du filtrat par chauffage en milieu acide et tout le fer est amené à l'état Fe (II) par action de la poudre de zinc. La réduction est contrôlée à la touche à l'aide de thiocyanate de potassium.

Le dosage potentiométrique avec une électrode de platine et une électrode de référence au calomel donne d'excellents résultats. Le point d'inflexion de la courbe E = f (v) cm³ est déterminé par le maximum de la courbe dérivée.

DOSAGE DES OXYDES DE FER.

Le résidu est attaqué par HCl au demi préalablement désoxygéné sous atmosphère de CO₂. Le fer (II) est titré par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum. Le fer (III) est réduit en fer (II) par le chlorure stanneux, puis titré comme précédemment. Le fer (III) s'obtient facilement par différence. Le rapport O/Fe s'écrit :

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

DOSAGE DU ZINC. DETERMINATION DU ZnO LIBRE.

Le zinc est dosé par polarographie en milieu KCl 0,1 M. Les échantillons sont dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Les solutions obtenues sont évaporées presqu'à sec et ajustées de manière à obtenir des solutions 10^{-3} à 10^{-4} M en zinc et 0,1 M en KCl. L'électrode indicatrice est une électrode à goutte de mercure, l'électrode de référence, une électrode au calomel.

La méthode de l'étalon interne est utilisée. Des quantités connues de solution étalon sont ajoutées à la solution à doser. Nous obtenons de cette façon plusieurs résultats qui permettent d'améliorer la précision du dosage.

L'oxyde de zinc libre est très soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, l'oxyde de zinc combiné l'est beaucoup moins. Une étude cinétique de la dissolution de l'oxyde de zinc dans l'acide chlorhydrique dilué permet de déterminer ZnO libre.

Des échantillons identiques sont agités uniformément pendant des temps croissants dans HCl au 1/100, puis dosés. La courbe % de ZnO dissous en fonction du temps (fig. 3) permet d'atteindre par extrapolation, la quantité de ZnO libre dans l'échantillon. La quantité combinée dans l'échantillon est alors obtenue par différence entre le ZnO total et le ZnO libre. Cette méthode est plus rapide et plus précise que l'attaque alcaline du ZnO libre (3).

DOSAGE DU CADMIUM. DETERMINATION DU COO LIBRE.

Le cadmium métal obtenu sous forme de globule est séparé des autres phases solides et dosé par polarographie en milieu KCl 0,1 M.

La distinction CdO libre - CdO lié est faite en utilisant la même méthode que pour le ZnO.



I.3 - METHODES D'ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

I.3.1. - METHODE DEBYE ET SCHERRER.

Très répandue, elle est utilisée comme moyen d'identification rapide des phases et pour la détermination des paramètres d'un composé de système cristallin connu.

Nous avons utilisé deux types de chambre : - Chambre DEBYE et SCHERRER classique.

La chambre utilisée est une chambre cylindrique "SIEMENS" de 360 mm de circonférence, chargée d'un film transparent KODIREX monocouche de 35 mm de large Nous avons utilisé une disposition symétrique du film :

- méthode normale pour les raies directes

- méthode de VAN ARKEL pour les raies en retour (4).

Une fraction de l'échantillon est réduite en poudre microcristalline par broyage au mortier d'agate. Elle est introduite dans un capillaire de Lindeman de 0,3 mm de diamètre, scellé après remplissage. La radiation utilisée est la radiation $K_{\overline{Y}}$ du chrome de longueur d'onde $\lambda_{K_{\overline{Y}}} = 2,2909$ Å. Le recours à la radiation du chrome de grande longueur d'onde est défavorable car le nombre de raies du spectre de diffraction se trouve alors très réduit par rapport à celui des spectres produits par des rayonnements de plus courte longueur d'onde ; par contre il est particulièrement favorable pour l'étude des solutions solides dont les composants ont des paramètres cristallins voisins (Le rayonnement plus usuel Kog du cuivre est proscrit du fait de la fluorescence obtenue avec les composés du fer).

Le pinceau de rayons X est issu d'un tube scellé à anticathode de chrome de 480 watts monté sur un générateur "SIEMENS" du type Kristalloflex IV. La raie K du chrome est éliminée en interposant sur le passage du faisceau un filtre de vanadium. La détermination des distances interréticulaires correspondant aux raies du spectre direct est faite pour une radiation incidente de longueur d'onde moyenne :

$$\lambda_{K} = \frac{0,515\lambda_{K}\lambda_{2} + \lambda_{K}\lambda_{1}}{1,515}$$

La détermination des distances interréticulaires correspondant aux raies du spectre en retour, pour lesquelles le doublet $K_{\mathbf{q}_1}$, $K_{\mathbf{q}_2}$ est résolu est effectuée pour les longueurs d'ondes : $\lambda_{K_{\mathbf{n}_1}} = 2,28962$

$$\lambda_{K_{\alpha_{2}}} = 2,29351$$

Le chlorure de sodium est utilisé comme étalon interne.

Dans le cas du montage de VAN ARKEL, la méthode d'extrapolation de BRADLEY et JAY (5) a donné de bons résultats.

- Chambre à focalisation "NONIUS".

La chambre utilisée est une chambre à focalisation "NONIUS" montée sur un générateur "SIEMENS" Kristallaflex IV. Elle présente plusieurs avantages :

- possibilité de faire 4 clichés à la fois
- focalisation diminuant le temps de pose
- rayonnement filtré par un monochromateur à lame de quartz courbe.

C'est ce dernier avantage qui est de loin le plus intéressant : bien qu'il entraîne une perte d'énergie X importante, ce système supprime une bonne partie du fond continu et il est possible d'apercevoir sur les clichés des raies aux angles Θ faibles, raies qui seraient invisibles dans le cas d'un filtre de vanadium.

L'inconvénient majeur de ce type de chambre est l'imprécision sur les mesures qui résulte surtout d'un manque de précision sur la position du film. C'est pourquoi nous ne l'avons pas utilisé pour la détermination des paramètres. Il est par contre, très utile pour suivre l'évolution d'une solution solide.

La poudre finement broyée au mortier d'agate est placée sur la plaquette support entre deux bandes de ruban adhésif.

- 14 -

I.3.2. - MESURES D'INTENSITE,

Nous avons utilisé un goniomètre horizontal "SIEMENS" équipé d'un compteur proportionnel à remplissage de Xénon. Le diffractomètre est destiné à l'examen radiocristallographique des poudres cristallines et des corps solides microcristallins. Le compteur détecte la position, la largeur et l'intensité des raies de diffraction issues de la préparation. Relié à une baie de mesure de rayonnement, il permet l'enregistrement direct de ces raies sur un enregistreur potentiométrique.

La diffractométrie à compteur implique, pour que les meilleures conditions soient réalisées, que le tube à rayons X soit alimenté par une tension continue filtrée et que son débit soit bien stabilisé.

Le rayonnement, issu du foyer linéaire du tube, est diffracté par la préparation plane et pénètre dans le compteur après avoir traversé un diaphragme à fente. Les photons absorbés par le compteur donnent naissance à des impulsions qui, une fois amplifiées dans la baie de mesure, sont comptées. La grandeur obtenue dans ce cas est enregistrée par le "Kompensograph" SIEMENS en fonction de l'angle de diffraction 2 Θ .

Afin qu'un nombre aussi grand que possible des grains cristallins de la préparation prenne part au phénomène de diffraction et pour que tout le faisceau diffracté soit focalisé dans le compteur, les grains doivent se trouver sur le cercle passant par le foyer du tube et le diaphragme du compteur (focalisation selon BRAGG - BRENTANO) (6).

Grâce à un mécanisme d'engrenages de précision dont est doté le goniomètre, le compteur se trouve toujours sous un angle de diffraction 2 Θ par rapport au faisceau incident correspondant à un angle de réflexion Θ .

Pour diminuer les effets de texture, la préparation est tamisée. La dimension des grains est inférieure à 50 microns. Les meilleures mesures d'intensité sont obtenues pour une vitesse de rotation du goniomètre de 1/16 de degré par minute. De nombreux diagrammes, à cette vitesse, donnent des valeurs moyennes bien définies. Les intensités sont ensuite mesurées par planimétrie.

- 15 -

Avec le rayonnement Cu $K_{\overline{d}}$ la fluorescence due au fer est éliminée par discrimination. Cependant la longueur d'onde du rayonnement Cu $K_{\overline{d}}$ se trouve près d'une discontinuité d'absorption du fer et les valeurs des facteurs de diffusion atomique généralement admises ne sont plus valables et conduisent à des résultats aberrants, ce qui nous a amené à utiliser le rayonnement du Cr $K_{\overline{d}}$

Les corrections géométriques (facteur de LORENTZ L) et de polarisation (facteur P) sont relevées sur les abaques. L'intensité I d'une réflexion prend alors la forme :

$$I = K L P m F_c^2$$

où m est le facteur de multiplicité caractéristique du système cristallin pour un type donné.

K le facteur de mise à l'échelle

F le facteur de structure calculé.

I.3.3. - METHODES UTILISANT DES MONOCRISTAUX.

Elles se sont révélées indispensables lors de l'étude de la surstructure de FeO. Elles sont classiques :

- méthode de Laüe en retour permettant l'orientation du monocristal sélectionné suivant un axe fondamental du réseau.

- méthode du cristal tournant conduisant à la période de répétition le long de cet axe.

- méthode de Weissenberg qui permet l'exploration des diverses sections du réseau réciproque perpendiculaires à l'axe choisi pour la rotation.

La méthode de précession s'est avérée inadaptée à notre problème car la faible valeur du paramètre de FeO (a $\simeq 4,30$ Å) et la grande longueur d'onde utilisée ($\lambda = 2,29$ Å) font que les réflexions sont situées hors du film, ce qui rend le réglage délicat.

CHAPITRE II

ETUDE DES SYSTEMES

Fe - Zn - O et Fe - Cd - O

$II_1 - GENERALITES$.

La partie réduite du diagramme Fe - Zn - O n'a fait l'objet que de travaux fort peu nombreux. JENCKEL (1) en 1934 met en évidence, par réduction de mélanges ZnO, Fe_2O_3 dans une atmosphère statique CO - CO₂ un composé d'addition des deux oxydes de formule FeO, ZnO. L'étude cristallographique de ce composé n'est pas effectuée.

DECROLY et GHODSI (7) s'intéressent au comportement de l'oxyde de zinc en présence de fer ou d'oxyde de fer aux températures élevées et sous diverses pressions. Ils sont conduits à envisager l'existence d'une association relativement stable de ces deux oxydes dans laquelle l'activité thermodynamique de l'oxyde de zinc se trouverait nettement abaissée. Aucune suite n'est donnée à cette étude.

Le ferrite de zinc se prépare par chauffage du mélange équimoléculaire d'oxyde ferrique et d'oxyde de zinc. Il se forme dès 600° (8). La réaction est totale en 24 heures à 1000°. Il est miscible en toutes proportions à la magnétite Les propriétés thermodynamiques de la solution solide spinelle sont étudiées par POPOV et ses collaborateurs (9) et par BENNER et KENWORTHY (3) à haute température.

D'autre part, les propriétés magnétiques des solutions solides spinelles $ZnFe_2O_4$ - M Fe₂O₄ (M = Cu, Mg, Mn, Ni) sont très étudiées (10, 11).

Le ferrite de cadmium s'obtient dans les mêmes conditions que le ferrite de zinc. PASCAL (12) mesure la susceptibilité magnétique moléculaire et KITTEL (13) le paramagnétisme des mixtes Fe₂O₃, CdO.

Quant au diagramme de phases Fe - Cd - O proprement dit, il n'a fait l'objet à notre connaissance d'aucune publication.

II.2 - LE SYSTEME Fe - Zn - O.

Il est commode pour la clarté de l'exposé de décomposer le système Fe - Zn - O en deux parties :

- le côté fer par rapport à la ligne de phase ZnO - FeO.

- le côté spinelle par rapport à cette même ligne de phase.

Néanmoins la réduction de l'oxyde de zinc pose des problèmes spécifiques justifiant une étude préalable.

II.2.1. - VOLATILISATION ET REDUCTION DE ZnO.

La réduction de ZnO n'est possible qu'à haute température en présence d'hydrogène très sec. A 700°C le rapport H_2/H_2O est d'environ 10^3 . La constante de dissociation de l'oxyde de zinc est négligeable, de l'ordre de 10^{-13} . Le chauffage prolongé de ZnO sous vide ou sous azote ne donne lieu à aucune variation de poids observable à la thermobalance, la tension de vapeur de l'oxyde étant très faible. Par contre, la tension de vapeur de zinc est de l'ordre de 90 mm de mercure à 700°C. Aussi, les essais de réduction par l'hydrogène ou les mélanges hydrogène - vapeur d'eau donnent-ils des résultats surprenants.

Des prises d'essais, d'environ 200 mg de ZnO ou de $ZnFe_2O_4$, séjournent pendant 24 ou 48 heures dans un réacteur, à 700°C, balayé par un courant de gaz réducteur. La nacelle, à la sortie du réacteur, est, selon le produit de départ, vide ou ne contient plus que du fer métal.

Sur les parois froides du réacteur se dépose un solide jaune vert adhérent qui se révèle être de l'oxyde de zinc radiocristallographiquement pur. La couleur jaune-vert est vraisemblablement due à une insertion dans le réseau cristallin de l'oxyde de zinc, phénomène analogue à l'insertion d'azote qui donne une couleur rouge à ZnO (14). La réduction de ZnO à 700°C selon ZnO + $H_2 \longrightarrow Zn + H_2^{0}$ est très faible, mais le zinc produit, vaporisé, se dépose hors du réacteur, dans les parties froides où il se réoxyde aux dépens de l'eau de réduction. La réaction est donc déplacée et nous sommes en présence d'un phénomène de transport chimique de l'oxyde de zinc.

VERHAEVEN et DELMON (15) ont étudié la cinétique de cette réduction. Ils ont montré que l'on pouvait réduire complétement l'oxyde de zinc en fixant le zinc formé par du nickel, du cuivre ou de l'argent.

DECROLY et GHODSI (7) ont étudié la sublimation de l'oxyde de zinc sous vide. Ils concluent qu'elle n'est appréciable qu'à partir de 1300°, conclusion en accord avec nos résultats à 700 et 900°C. Il convient de noter qu'à température égale la volatilisation de ZnO diminue lorsqu'il se trouve en présence d'oxyde ferreux ou d'oxyde magnétique, l'activité thermodynamique de l'oxyde de zinc diminuant vraisemblablement dans les deux cas.

II.2.2. - ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE PROTOXYDE DE FER - OXYDE DE ZINC.

La mise en évidence d'une solution solide entre FeO et ZnO nous a amenés à approfondir la structure du protoxyde de fer afin de préciser les liens existant entre la solubilité de ZnO dans FeO et la structure de ce dernier.

Structure du protoxyde de fer.

Après les travaux de CHAUDRON (16) relatifs au diagramme Fe - O, DARKEN et GURRY (17), MARION (18) et OFFROY (19) ont précisé le domaine de stabilité, les propriétés thermodynamiques, cristallographiques et électriques du protoxyde de fer.

Le domaine d'existence de la wüstite à 900°C s'étend de $\text{Fe}_{0,95}^{0}$ à $\text{Fe}_{0,88}^{0}$. FeO cristallise dans le système cubique faces centrées. Le paramètre cristallin varie de 4,310 à 4,290 Å et suit la loi de Végard.

- 21 -

Les mesures de densité montrent que la non stoechiométrie du protoxyde de fer est due à l'existence de lacunes dans le réseau des ions ferreux, compensées par des lacunes électroniques portant sur les ions Fe²⁺ restants. Ces dernières ont pour effet d'augmenter la valence moyenne du fer de telle sorte que la formule du protoxyde de fer peut s'écrire :

$$Fe_{1-3 x}^{II} Fe_{2 x}^{III} \Box_{x} O_{1}$$

Le symbole représente les lacunes de fer dans le réseau du protoxyde Fe_{1-x}^{0} . Les hypothèses relatives à la disposition de ces lacunes conduisent à de nombreux modèles de structure.

CAREL (20) a mis en évidence trois variétés de wüstite W_1 , W_2 , W_3 dont l'existence avait été prévue théoriquement par VALLET et RACCAH (21). Ces résultats sont confirmés en partie par les travaux de GERDANIAN (22) et de FENDER (23) (fig. 4). Néanmoins, l'incidence de ces trois variétés de wüstite n'apparaît pas sur les mesures cristallographiques habituelles. Elles peuvent cependant expliquer l'existence des différentes surstructures signalées pour Fe_{1-x} O et facilement observables sur un cliché de poudre du côté magnétite ainsi que sur les produits de décomposition du protoxyde de fer.

MANENC (24) a proposé d'indexer certains de ces clichés, correspondant à une wüstite W_3 , dans le système cubique avec une maille cinq fois plus grande que la maille élémentaire. Aucun élément déterminant n'est venu confirmer cette hypothèse ; en effet, lorsque le paramètre est grand (ici supérieur à 20 Å) la seule utilisation d'un cliché de poudre est insuffisante pour une indexation sûre.

L'étude par diffraction des neutrons permet à FENDER (23) de proposer trois modèles de FeO. La maille la plus vraisemblable est 125 fois plus grosse que celle du protoxyde de fer. Des mailles 27 et 64 fois plus grosses sont également possibles.

Nous avons tenté d'apporter notre contribution à ce problème en étudiant des monocristaux de protoxyde $Fe_{0,89}^{0}$ préparés dans le laboratoire du Professeur AUBRY à Nancy, par transport chimique à 900°C sous HCl.



température °C



Domaine d'existence du protoxyde de fer.

- 23 -

Les diagrammes de Laüe ont montré que les échantillons étudiés sont monocristallins et que la symétrie de la structure fondamentale est cubique.

Les diagrammes de cristal tournant autour d'un axe |100| du réseau de FeO présentent nettement deux types de strates : des strates correspondant à la structure fondamentale et des strates de surstructure comportant un faible nombre de réflexions. Les strates fondamentales sont formées de deux types de taches : taches fondamentales et taches de surstructure nettement différenciées par leurs intensités respectives. La maille de la surstructure est donc multiple de la maille élémentaire du FeO.

La période de répétition le long de l'axe de rotation correspondant à la surstructure est égale à cinq fois le paramètre de FeO.

L'examen des clichés de Weissenberg des strates visibles sur le diagramme de cristal tournant (h = 0, 2, 3 et 5) permet la reconstruction des sections du réseau réciproque (figure 5). Il ressort que les paramètres du surréseau dans ces sections sont égaux à cinq fois le paramètre du réseau fondamental. De plus, l'indexation des réflexions révèle l'existence d'extinctions spécifiques traduites par la condition : h, k et l de parités différentes.

Ainsi, le protoxyde de fer étudié possède une surstructure cubique comme la structure fondamentale, de même orientation, de même réseau de Bravais à faces centrées, de paramètre $a_g = 5 a_p$ soit :

 $a_{g} = 4,294 \times 5 = 21,470 \text{ Å}$

De l'indexation des réflexions des différentes strates, il est possible de tirer quelques conclusions sur le groupe de symétrie (G.S.).

Les groupes représentés par le symbole Fd.., caractérisés par la loi : h + k + l = 4 n dans la zone 0 k l sont à éliminer en raison de la présence de taches du type (0, 8, 2) et (0, 8, 10). La surstructure n'appartient donc pas au même G.S. que la structure fondamentale (F d 3 m).

Le groupe F d 3 c ne convient pas pour les mêmes raisons. Enfin, F..C caractérisé par la loi 1 = 2 n dans la zone h k l est éliminé du fait de l'existence de réflexions telles que 553, 555, Restent la série F..., contenant cinq G.S. et F 4₁32 qu'il n'est pas possible de confirmer en raison du petit nombre de taches h O O. Cette ambiguité est un handicap pour la poursuite de l'étude de la structure.

La construction du réseau réciproque et l'estimation visuelle de l'intensité des taches de surstructure appellent deux remarques.

- dans les strates 0 et 5, ces réflexions ne sont visibles qu'au voisinage des taches fondamentales (disposition en croix).

- elles se répartissent en deux catégories : celles qui possèdent des indices h, k ou l multiples de 5, se projetant sur les réflexions fondamentales, sont intenses. Les autres sont beaucoup plus faibles.

Il est néanmoins difficile d'aller plus avant dans l'étude de la surstructure du protoxyde de fer, en raison du petit nombre de réflexions observées La confrontation de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres chercheurs, à l'aide de la diffraction des neutrons par exemple, et avec les hypothèses des théoriciens sera sans doute fructueuse.

Figure 5 a

STRATE O

(fondamentale et structure)





Figure 5.

Sections du réseau réciproque de FeO perpendiculaires à l'axe quaternaire.



Solution solide FeO - ZnO.

La présence de ZnO dans un échantillon élargit fortement le domaine d'existence de FeO, du côté fer métal comme du côté magnétite. Pour préciser ces observations, quatre nacelles contenant l'une Fe_2O_3 , les autres des mélanges Fe_2O_3 - ZnO, sont réduites simultanément dans des atmosphères H_2/H_2O convenables. Fe_2O_3 est réduit en fer ou en magnétite suivant les conditions opératoires. Les autres nacelles ne contiennent alors que FeO et ZnO. Le fer, peu visible aux rayons X, est identifié par réaction à la touche avec du salicylate de sodium en solution alcoolique après attaque au chlorure mercurique.

Une étude radiocristallographique préalable a montré qu'il est possible en utilisant la radiation Cr $K_{\overline{\alpha}}$, de détecter à l'aide d'un cliché de poudre 2 % de ZnO dans FeO. Certains clichés de poudre de mélanges FeO - ZnO (obtenus par réduction ou par préparation en tubes scellés sous vide) ne présentent plus les "raies" de ZnO. Nous avons donc été amenés à étudier la solubilité de ZnO dans FeO.

Solubilité de ZnO dans FeO - Conséquences.

Les échantillons où les raies de ZnO ont disparu sont dosés. Ils contiennent selon les cas de O à 12 % de ZnO à 700°C et de O à 17 % à 900°C.

La détermination de la limite de solubilité est effectuée sur des échantillons contenant un excès de ZnO, par attaque cinétique dans HCl dilué. La différence avec ZnO total indique une solubilité de 10 % à 700° et de 15 % à 900°C. La détermination du Fe^{II} et du Fe^{III} sur un échantillon ne contenant pas de ZnO en excès donne par différence 12 % à 700° et 17 % à 900°C. Enfin, signalons que des mesures magnétiques confirment ces résultats et indiquent une solubilité de 13 % à 850°C (25).

Il est donc possible de conclure que la limite de solubilité de l'oxyde de zinc dans le protoxyde de fer est approximativement de 10 % à 700°C et de 15 % à 900°C. Il convenait alors d'étudier les conséquences de cette solubilité sur la stoechiométrie et le paramètre cristallin du protoxyde de fer. La liaison zinc - oxygène dans ZnO a un caractère covalent plus marqué que la liaison fer - oxygène dans FeO. Les rayons ioniques des ions Fe²⁺ r = 0,78 Å et Zn^{2+} r = 0,83 Å sont voisins. Les deux oxydes ne cristallisant pas dans le même système cristallin, on pourrait s'attendre à une solubilité très faible. Le paramètre cristallin de la wüstite n'est que très légèrement affecté par la présence de ZnO. L'augmentation est toutefois proportionnelle à la quantité de ZnO présente dans la solution solide. A 700°C elle est, pour la solution solide limite, de 0,005 \mp 0,001 Å ; à 900°C elle est de 0,010 \mp 0 001 Å.

Du point de vue de la stoechiométrie, la présence de ZnO dans la phase wüstite a peu d'influence à 700°C. Deux échantillons, l'un de $\text{Fe}_2^{0}_3$, l'autre de $\text{ZnFe}_2^{0}_4$ par exemple, donnent, après réduction dans des conditions identiques, le même rapport Fe^{II}/Fe^{III}.

Enfin signalons que la solubilité de FeO dans ZnO est de l'ordre de 1 %.

Surstructures de la solution solide FeO - ZnO.

Des raies de surstructure de la solution solide sont observables avec une intensité croissante de $\text{Fe}_{0,95}^{0}$ à $\text{Fe}_{0,88}^{0}$. Elles ont été indexées pour des échantillons correspondants à une wüstite appartenant au domaine W_2 en prenant comme hypothèse un surréseau cubique.

d	h k l	a	a moyen	Δa	Δ a moyen
4,307	300	12,921		0,009	
3,0303	330 - 411	12,855		0,057	
2,9712	331	12,954		0,042	
2,8823	420	12,884	12,912	0,028	0,03
2,7608	332	12,948		0,036	
2,642	422	12,946		0,034	
2,5938	500 - 430	12,969		0,057	
2,5334	431 - 510	12,920		0,008	

TABLEAU II - Surstructure de la solution solide FeO - ZnO à 700°C.

 $a = 12,91 \pm 0,03 \text{ Å}$

Avec toutes les réserves qu'amène une indexation sur cliché de poudre, l'hypothèse d'un surréseau cubique se trouve vérifiée. Le paramètre de la maille est trois fois plus grand que celui de la maille primitive. $a_s = 4,297 \times 3 = 12,891 + 0,006 \text{ Å}$ ($a_{mesure} = 12,91 + 0,03 \text{ Å}$)

Nous n'avons pas obtenu de monocristaux de cette solution solide, dont l'étude aurait permis de vérifier l'hypothèse faite sur la symétrie et de la préciser.

Les distances interréticulaires correspondant à la surstructure présentée par une solution solide préparée à 900°C contenant 16 % de ZnO ont également été relevées. Il n'est pas possible de les indexer dans le système cubique.

d	1/d ²	d	1/d ²
3,107	0,1036	2,380	0,1765
2,793	0,1282	2,1955	0,2075
2,729	0,1343	2,1355 FeO (200)	0,2193
2,614	0,1463	2,0785	0,2315
2,511	0,1586	1,9775	0,2557
2,475 (FeO 111)	0,1632	1,8123	0,3044
2,465	0,1646	1,7931	0,3215

TABLEAU III - Surstructure de la solution solide FeO - ZnO à 900°C.

- 30 -

II.2.3. ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE.

Pour des compositions proches de celles de $\text{ZnFe}_2^{0}_4$, la réduction des mélanges $\text{Fe}_2^{0}_3$ - $\text{ZnFe}_2^{0}_4$ donne une solution solide spinelle, une solution solide FeO - ZnO et de l'oxyde de zinc libre, tandis que pour des compositions proches de celles de $\text{Fe}_2^{0}_3$, les raies de ZnO n'apparaissent plus sur le cliché de poudre.

D'après la règle des phases, la variance dans le système Fe - Zn - O est égale à 4 diminué du nombre de phases solides. En présence de la solution solide spinelle et de la solution solide d'oxyde, à température constante, le système devient monovariant. Nous ne sommes donc maîtres que d'un seul paramètre, en fixant la composition de l'une des phases, celle de l'autre est déterminée ainsi que la pression d'oxygène à l'équilibre. Chaque solution solide FeO - ZnO doit donc être en équilibre avec une solution solide spinelle de composition bien déterminée. La teneur en zinc des deux solutions solides à l'équilibre doit varier dans le même sens, sinon les lignes de conjugaison pourraient être sécantes.

La solution solide de FeO saturée en ZnO est en équilibre avec un spinelle de composition bien déterminée. Soit A le point représentatif de cette solution solide sur la ligne de phase $\operatorname{Fe}_{3}O_{4} - \operatorname{ZnFe}_{2}O_{4}$. La position de ce point A est naturellement fonction de la température. Si nous ajoutons un excès de ZnO au protoxyde de fer, la teneur en FeO de la solution solide ne change pas et le mélange (<u>Fe</u> - Zn)O - ZnO est en équilibre avec A. Les solutions solides spinelles de teneur en zinc supérieure à celle de A sont en équilibre avec ZnO.

Considérons l'équation d'oxydation des solutions solides d'oxyde de zinc dans le protoxyde de fer :

 $6 \text{ FeO} + 0_2 = 2 \text{ Fe}_3 0_4$

La constante de cet équilibre s'écrit :

$$K (T) = \left(\frac{1}{P_{0}}\right)_{0} = \left(\frac{1}{P_{0}}\right)_{S,S} \qquad \frac{a^{2} \operatorname{Fe}_{3}^{0} 4}{a^{6} \operatorname{Fe}_{0}}$$

Les indices O et S.S. se rapportent respectivement aux produits de la réaction purs et en solution solide. La température étant fixée, (P₀) est connu, c'est la pression d'oxygène relative à l'équilibre FeO/Fe₃O₄.
Les activités étant inférieures à 1, il est vraisemblable que le rapport $a_{Fe_30_4}^2 / a_{Fe0}^6$ est supérieur à 1, donc que $(P_{0_2})_{SS} > (P_{0_2})_0$; c'est-à-dire que la présence de ZnO dans le protoxyde de fer élargit le domaine d'existence du protoxyde. L'expérience montre effectivement un élargissement du domaine d'existence de FeO en présence de ZnO, ce qui confirme l'existence d'une solubilité importante de ZnO dans FeO.

Les résultats des expériences en tubes scellés sous vide rassemblés dans le tableau IV précisent la position du point A et la solubilité de ZnO dans FeO aux températures de 700 et 900°C. Ils sont, d'autre part, confirmés par ceux obtenus par réaction de transport d'oxygène et mesure de paramètre,

Principe des réactions de transport d'oxygène.

L'échantillon à étudier 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 la pression de dissociation du composé étudié. Le réducteur M (ici un métal ou un oxyde) et l'oxydant (par exemple ZnFe_2O_4), isolés dans des doigts de gant en alumine frittée, sont placés en tubes de silice scellés sous vide puis portés à température d'étude. Les pressions d'oxygène régnant au-dessus des deux systèmes tendent à s'égaliser et un équilibre s'établit dans le tube par transport d'oxygène vers le système réducteur (26).

Résultats.

Deux types de réactions de transport ont été effectués :

- transport entre fer métallique et ferrite de zinc : le fer est oxydé et donne de la wüstite, le ferrite se réduit en spinelle A avec libération de ZnO. En présence d'un excès de fer la wüstite se trouve à sa limite inférieure d'oxydation et le ferrite se réduit en un mélange ZnO + (Fe, Zn)O saturé.

- transport entre FeO et $z_nFe_2O_4$: FeO est oxydé en magnétite, le ferrite de zinc se réduit en spinelle A.

L'analyse chimique fournit le rapport O/Fe pour les spinelles obtenus et leur composition chimique, le zinc étant obtenu par différence. Les mesures du paramètre cristallin complètent cette analyse. A 900°C le point limite A correspond au spinelle $\text{Zn}_{0,27}\text{Fe}_{2,73}^{0}$, c'est-à-dire à un rapport Zn/Zn+Fe = 0,09 ; à 700°C il correspond au spinelle $\text{Zn}_{0,1}^{\text{Fe}}_{2,9}^{0}_{4}$.

- 32 -

Produits initiaux	Produits finals à 700°	Produits finals à 900°
0,10 Fe _{0,9} 0 - 0,90 ZnO	ZnO + Ox	ZnO + Ox
0,80 Fe _{0,9} 0 - 0,20 ZnO	ZnO + Ox	$Z_{nO} + Ox$
0,85 Fe _{0,9} 0 - 0,15 ZnO	ZnO + Ox	Ox
0,90 Fe _{0,9} 0 - 0,10 ZnO	Ох	Ox
0,95 Fe _{0,9} 0 - 0,05 ZnO	Ох	Ox
$0,6 \text{ Fe}_{3}^{0} - 0,4 \text{ ZnO}$	SpA + Ox + ZnO	SpA + Ox + ZnO
0,7 Fe ₃ 0 ₄ - 0,3 ZnO	SpA + Ox + ZnO	SpA + Ox + ZnO
0,8 Fe ₃ 0 ₄ - 0,2 ZnO	SpA + Ox + ZnO	SpA + Ox + ZnO
$0,875 \text{ Fe}_{3}0_{4} - 0,125 \text{ Zn}0$	SpA + Ox + ZnO	SpA + Ox + ZnO
0,923 Fe ₃ 0 ₄ - 0,077 ZnO	SpA + Ox + ZnO	Spentre $Fe_3^0_4$ et A + Ox.
0,964 Fe ₃ 0 ₄ - 0,036 ZnO	Sp entre A et $Fe_3^0 + 0x$	Spentre $Fe_{3}O_{4}$ et A + Ox.
$0,84 \text{ Fe}_{0,9}^{0} - 0,16 \text{ ZnFe}_{2}^{0}_{4}$	Sp entre $Fe_{3}0_{4}$ et A + Ox	Spentre Fe_3O_4 et A + Ox
$0,572 \text{ Fe}_{0,9}^{0} - 0,428 \text{ ZnFe}_{2}^{0}_{4}$	SpA + Ox + ZnO	SpA + Ox + ZnO
0,333 Fe _{0,9} 0 - 0,666 ZnFe ₂ 0 ₄	SpA + Ox + ZnO	SpA + Ox + ZnO
0,182 Fe _{0,9} 0 - 0,818 ZnFe ₂ 0 ₄	Sp entre A et $ZnFe_2O_4 + ZnO$	Sp entre A et $ZnFe_{2}O_{4} + ZnO$
0,077 Fe _{0,9} 0 - 0,923 ZnFe ₂ 0 ₄	Sp entre A et $ZnFe_2O_4 + ZnO$	Sp entre A et $ZnFe_2^0_4 + ZnO$

TABLEAU IV

avec SpA : solution solide spinelle A

Sp : solution solide spinelle

Ox : solution solide d'oxydes FeO - ZnO.

- 33 -

II.2.4. REPRESENTATION DU SYSTEME Fe - Zn - O.

Le mode de représentation couramment employé au laboratoire a été adopté. Le rapport oxygène/fer figure en abscisse et le rapport Zn/Zn+Fe en ordonnée. L'oxygène dans ce mode de représentation est renvoyé à l'infini.

L'allure générale du diagramme de phases est la même à 700° et à 900° C. Seule la solubilité de ZnO dans la wüstite (10 % à 700° C, 16 % à 900° C) et la position du point limite de la solution solide spinelle Zn/Zn+Fe = 0,09 à 900° et Zn/Zn+Fe = 0,033 à 700°) varient.

Le diagramme Fe - Zn - O se décompose donc en plusieurs domaines (figure 6).

(a)	triphasé	Fe, Zn, ZnO
(b)	triphasé	Fe, ZnO, solution solide FeO - ZnO
(c)	biphasé	Fe, solution solide FeO - ZnO
(d)	biphasé	solution solide FeO - ZnO, ZnO
(e)	monophasé	solution solide FeO - ZnO
(f)	biphasé	ZnO, solution solide spinelle entre $2^{nFe}_{2}^{0}_{4}$ et A.
(g)	triphasé	ZnO, solution solide FeO - ZnO saturée en ZnO, solution
		spinelle A
(h)	biphasé	solution solide FeO - ZnO, solution solide spinelle entre
		Fe ₃ O ₄ et A

(i) biphasé Fe_20_3 , solution solide spinelle.



- 35 -

II.2.5 - CONCLUSION.

Les études de réductibilité des solutions solides oxyde de zinc oxyde de fer ont montré que ZnO a pour effet d'augmenter le domaine de stabilité du protoxyde de fer. La réduction de la magnétite en protoxyde de fer est donc facilitée par la présence d'oxyde de zinc ; par contre, la réduction du protoxyde de fer en fer métallique est retardée. Dans tous les cas, les produits de la réduction contiennent de l'oxyde de zinc.

La réduction directe de l'oxyde de zinc par le fer suivant la réaction

Fe + $ZnO \longrightarrow FeO + Zn$

est difficile car l'enthalpie libre est positive. Une réduction est cependant observable en abaissant suffisamment la pression de vapeur du zinc au moyen d'une paroi froide, c'est effectivement ce que l'on observe dans une atmosphère $H_2 - H_2 O$. Nos expériences effectuées en tubes scellés sous vide ont montré qu'au contraire la réduction de FeO par le zinc s'observe très facilement. Aux températures d'étude les oxydes de fer sont donc plus réductibles que ZnO, même lorsque leur activité est abaissée. La présence d'oxydes de fer dans les minerais ne constitue donc pas un problème majeur de la métallurgie du zinc.

Les principales difficultés résident probablement dans la présence de silice en raison de la réductibilité du silicate de zinc, plus faible que celle de l'oxyde. L'étude du diagramme Fe - Zn - O qui n'a jamais été entreprise est néanmoins intéressante, elle permettra ultérieurement de comparer les affinités de l'oxyde de zinc vis-à-vis des oxydes de fer et de la silice.

II.3. - LE SYSTEME Fe - Cd - O.

L'oxyde de cadmium est infusible mais se volatilise au rouge. Il commence alors à se dissocier de façon appréciable pour se reformer dans les parties froides. La tension de dissociation a été mesurée par GILBERT et KITCHENER (27). La pression d'équilibre de la vapeur de cadmium en équilibre avec CdO est de 10 mm de Hg à 900°C.

A 600° CdO est entièrement réduit par l'hydrogène, ce qui permet de le séparer de ZnO. Le cadmium bout à 727°C. Aussi, lorsqu'il apparaît dans les réactions en tube scellé, il impose une pression de vapeur importante et, à 900°, le tube de silice se brise couramment.

La grande réductibilité de CdO et du ferrite de cadmium impose, pour étudier le système à l'aide des mélanges H_2/H_2O , une température inférieure à 600°C. Dans ce domaine de température l'équilibre réactionnel est difficilement atteint. Cette même difficulté a déjà été rencontrée au laboratoire lors de l'étude de la réduction des ferrites de plomb (28). Aussi notre étude a-t-elle été essentiellement effectuée en tubes scellés sous vide à 700 et à 900°C.

Les résultats rassemblés dans le tableau V nous permettent de proposer une représentation du système Fe - Cd - O.

La pression d'oxygène de l'équilibre Cd/CdO est supérieure à celle de l'équilibre FeO/Fe₃O₄. En présence du protoxyde de fer l'oxyde de cadmium n'est donc pas stable et se réduit en cadmium métal. Une légère solubilité de CdO dans la wüstite n'est cependant pas à exclure, ses conséquences sur les propriétés électriques et magnétiques du protoxyde sont certainement intéressantes.

La solution solide spinelle possède comme dans le système Fe - Zn - O un point limite variable avec la température. Dans le système Fe - Zn - O le spinelle est en équilibre avec ZnO et la solution solide FeO - ZnO, ici il est en équilibre avec CdO et le cadmium, sa pression d'oxygène est donc celle de

TABLEAU V.

Produits de départ		art	Produits finals à 900°C	Produits finals à 700°C		
0,2	CdO		0,8	Fe	Cd + Fe _{0,95} 0 + Fe	Cd + Fe _{0,95} 0 + Fe
0,4	CdO	-	0,6	Fe	Cd + Fe _{0,95} 0 + Fe	Cd + Fe _{0,95} 0 + Fe
0,52	CdO	-	0,48	Fe	$Cd + Fe_{x}O$	Cd + Fe O
0,54	CdO	-	0,46	Fe	$Cd + Fe_{0,88}^{0} + Fe_{3}^{0}_{4}$	$Cd + Fe_{0,88}^{0} + Fe_{3}^{0}4$
0,573	CdO	-	0,427	Fe	$Cd + Fe_30_4$	$Cd + Fe_{3}O_{4}$
0,58	CdO	-	0,42	Fe	Sp entre B et $Fe_{3}0_{4}$ + Cd	SpB + CdO + Cd
0,60	CdO	-	0,40	Fe	SpB + Cd + CdO	SpB + CdO + Cd
0,70	CdO	-	0,30	Fe	SpB + Cd + CdO	SpB + CdO + Cd
0,80	CdO	-	0,20	Fe	SpB + Cd + CdO	SpB + CdO + Cd
0,4	CdFe ₂ 0 ₄	-	0,6	Fe	Fe + Cd + Fe _{0,95} 0	Fe + Cd + Fe $0,95^{\circ}$
0,63	$CdFe_2O_4$	-	0,37	Fe	Cd + Fe _{0,95} 0	$Cd + Fe_{0,95}O$
0,7	CdFe ₂ 0 ₄	-	0,3	Fe	$Cd + Fe_{0,88}^{0} + Fe_{3}^{0}_{4}$	$Cd + Fe_{0,88}^{0} + Fe_{3}^{0}_{4}$
0,8	CdFe204	-	0,2	Fe	Cd + Sp entre B et $Fe_3^0_4$	$Cd + \cdots CdO + SpB$
0,88	CdFe ₂ 0 ₄	_	0,12	Fe	Cd + CdO + SpB	Cd + CdO + SpB
0,96	CdFe ₂ 04	-	0,04	Fe	CdO + Sp entre B et $CdFe_2O_4$	CdO + Sp entre B et $CdFe_2O_4$

- 38 -

	Produit	s de départ	Produits finals à 909°C	Produits finals à 700°C
0,1	Cd0 -	0,9 Fe _{0,9} 0	$Cd + Fe_{0,88}^{0} + Fe_{3}^{0}_{4}$	$Cd + Fe_{0,88} + Fe_{3} $
0,2	CdO -	0,8 Fe _{0,9} 0	Cd + Sp entre B et $Fe_{3}O_{4}$	Cd + Sp entre B et Fe $_{34}^{0}$
0,4	°Cd0 –	0,6 Fe _{0,9} 0	Cd + CdO + SpB	Cd + CdO + SpB
0,7	CdO -	0,3 Fe _{0,9} 0	Cd + CdO + SpB	Cd + CdO + SpB
	<u> </u>	·		
0,1	Cd0 -	0,9 Fe ₃ 0 ₄	Cd + Sp entre B et $Fe_{3}O_{4}$	Cd + CdO + SpB
0,2	CdO -	0,8 Fe ₃ 0 ₄	Cd + CdO + SpB	Cd + CdO + SpB
0,3	Cd0 -	0,7 Fe ₃ 0 ₄	Cd + CdO + SpB	Cd + CdO + SpB
0,6	CdO -	$0,4 \ \text{Fe}_{3}^{0}_{4}$	Cd + CdO + SpB	Cd + CdO + SpB
0,5	CdO -	$0,5 \begin{cases} 0,8 & CdFe_2O_4 \\ + \\ 0,2 & Fe_3O_4 \end{cases}$	Cd O + S pinelle de départ	CdO + Spinelle de départ

Avec Sp Solution Solide Spinelle.

- 39 -



l'équilibre Cd/CdO. La position de ce point a été déterminée par mesure du paramètre cristallin du spinelle. Le point B à 900° correspond au spinelle 0,3 CdFe₂O₄, 0,7 Fe₃O₄ c'est-à-dire Cd/Cd+Fe = 0,1 ; à 700° au spinelle 0,1 CdFe₂O₄, 0,9 Fe₃O₄ soit Cd/Cd+Fe = 0,033.

Nous avons utilisé la même représentation que pour le système Fe - Zn - O (fig. 7). Le diagramme se décompose en plusieurs domaines.

(a) biphasé $Fe_{2}0_{3}$ - solution solide spinelle

- (b) biphasé CdO solution solide spinelle comprise entre B et CdFe $_{2}O_{4}$
- (c) triphasé solution solide spinelle B, CdO, Cd
- (d) biphasé solution solide spinelle entre B et Fe_3O_4 , Cd.
- (e) triphasé Fe_{0,88}0, Fe₃0, Cd.
- (f) biphasé Fe $(1-x)^0$, Cd
- (g) triphasé Fe, Cd, Fe_{0.95}0

En conclusion, l'oxyde de cadmium se distingue de l'oxyde de zinc par une réductibilité supérieure à celle des oxydes de fer. Les produits finals des réactions oxyde de cadmium - oxyde de fer contiennent toujours du cadmium métal.

CHAPITRE III

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

DES SOLUTIONS SOLIDES SPINELLES.

- 44 -

Le caractère normal des ferrites de zinc et de cadmium est admis. BERTAUT (29) a précisé la valeur du paramètre d'inversion λ dans le cas du ferrite de zinc. Par contre aucune valeur précise de λ n'est proposée pour le ferrite de cadmium.

La connaissance précise des paramètres cristallins des ferrites, seuls ou en solution solide avec Fe_30_4 , rendue nécessaire pour l'établissement des diagrammes de phase nous a conduits à entreprendre une étude paramétrique de ces composés.

D'autre part, il nous a semblé intéressant de préciser les paramètres de la structure spinelle dans le cas du $CdFe_2O_4$ et des solutions solides $CdFe_2O_4 - Fe_3O_4$.

III.1.- STRUCTURE CRISTALLINE DES SPINELLES. CAS DES FERRITES.

La structure spinelle est un type de structure cubique possédant une distribution particulière des ions. L'unité asymétrique contient 4 atomes d'oxygène et 3 cations. Les ferrites des métaux bivalents du type spinelle admettent donc comme formule brute Fe_2O_3 , MO ou MFe_2O_4 .

La maille élémentaire (fig. 8) est un cube qui contient 8 molécules (56 atomes). La structure d'un spinelle peut être représentée par un empilement d'ions oxygène entre lesquels viennent s'intercaler les cations métalliques. Dans ce réseau d'ordre oxygène, les centres des ions oxygène ont la même ordonnance spatiale que les centres d'un empilement de sphères présentant une symétrie cubique et où les espaces vides entre les sphères sont aussi petits que possible (assemblage cubique compact). Un ferrite sera de structure spinelle dans la mesure où les cations pourront s'insérer dans les interstices sans trop faire gonfler l'empilement des ions oxygène. Ces interstices sont de deux types : tétraédrique et octaédrique.

La symétrie de la structure s'interprète bien dans le groupe d'espace F d 3 m. Plaçant l'origine au centre de symétrie, les positions des ions sont fixées par les coordonnées suivantes :

> 8 a $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ 16 d $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

32 e (u, u, u)

Les 32 oxygènes en assemblage compact cubique à faces centrées déterminent 64 sites formés de 4 oxygènes en position tétraédrique (A) et 32 sites formés de 6 oxygènes en position octaédrique (B). Sur les 64 sites A, 8 sont occupés ; sur les 32 sites B, 16 sont occupés. L'existence de sites cristallographiques amène deux

- 45 -



- 46 -



- 47 -

positions possibles pour les deux cations M et Fe qui s'y répartiront suivant divers critères tels leur rayon atomique, leur charge électrique, leur caractère covalent... Il y a en conséquence possibilité de plusieurs types de répartitions.

Forme	Sites A	Sites B		
Directe	2+ M	Fe ³⁺	Fe ³⁺	
Inverse	Fe ³⁺	2+ M	Fe ³⁺	
Intermédiaire	$\operatorname{Fe}_{2}^{3+}\lambda = M(1-2\lambda)$	^M 2λ ¹	$F^{e^{3+}}(2 - 2\lambda)$	

hightarrow représente le taux d'inversion du spinelle c'est-à-dire la fraction des ions Fe³⁺ occupant les sites A par rapport au nombre total d'ions Fe³⁺. Ainsi :

- እ	= 0.33	spinelle statistiquement désordonné
ר -	= 0,5	pour le spinelle inverse
- N	= 0	pour le spinelle direct

Le terme u est le paramètre de position de l'oxygène. En théorie u = 0,250 ; en fait, les ions oxygènes peuvent s'écarter quelque peu de la position idéale selon une direction 1.1.1. (figure 10). La variation du paramètre de position de l'oxygène est caractérisée par δ = u - 0,250.

Les tétraèdres d'oxygène (site A) restent réguliers pour toutes les valeurs de δ , par contre les octaèdres (sites B), réguliers pour $\delta = 0$, se déforment pour $\delta > 0$.

L'étude des ferrites mixtes, nécessite l'introduction d'un paramètre de composition x. Leur formule brute s'écrit :

x $Fe_2^{0}4$, $(1-x)^{M^{\dagger}}Fe_2^{0}4$





Déformation d'un site B dans la structure spinelle.

VERVEY et HEILMANN (30), ROMEIJN (31) ont étudié la préférence des ions pour les sites tétraédriques ou octaédriques. Ils concluent sur la base du principe de neutralisation à charge maximale que l'arrangement le plus stable est celui dans lequel les cations ayant la plus grande charge occupent les interstices ayant la plus grande coordinence.

A partir de cela, il est plausible que tous les spinelles de Fer, sauf ceux de Zinc et de Cadmium, aient une structure spinelle inverse. L'explication de ce comportement anormal tient au fait que, les structures de ces spinelles ne sont pas totalement ioniques. D'importantes contributions homopolaires doivent être considérées. Apparemment les ions Fe³⁺ montrent une certaine préférence pour une telle contribution s'ils sont entourés par 4 oxygènes. Le caractère normal des ferrites de zinc et de cadmium est dû à la concurrence que font les ions Cd⁺⁺ et Zn⁺⁺ aux ions Fe³⁺ vis-à-vis de l'occupation des interstices tétraédriques. La préférence des ions Zn²⁺ et Cd²⁺ pour un environnement tétraédrique est bien connue (ZnO, ZnS, Zn₂SiO₄, CdS, CdS₂....) et a été attribuée aux contributions homopolaires de la liaison chimique. Zn²⁺ et Cd²⁺ ont une bande d remplie, mais la distance entre la bande d et la bande s inoccupée est très faible. En conséquence il y a une possibilité d'hybridation d³s, donnant 4 liaisons tétraédriques équivalentes. La même explication est certainement valable pour In³⁺ et Ga³⁺ qui ont la même configuration électronique que Cd²⁺ et Zn²⁺.

D'après ces considérations les cations intervenant généralement dans la structure spinelle peuvent se classer en 3 catégories :

- ions ayant une préférence pour les sites tétraédriques

$$Zn^{++}$$
, Cd^{++} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{4+}

- ions ayant une préférence pour les sites octaédriques

 Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}

- ions indifférents

 Mg^{2+} , A1³⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺

- 50 -

ZnO et CdO sont ioniques, mais la contribution covalente à la liaison est importante, sinon ZnO cristalliserait dans une structure type NaCl. Si le rayon ionique est trop grand, la coordinence est octaédrique ainsi, CdO cristallise dans le réseau cubique à faces centrées. Les ions divalents, en position tétraédrique déterminent un paramètre de position d'oxygène voisin de 0,262, et pour cette valeur de u les deux interstices ont sensiblement la même taille, ce qui est une explication supplémentaire de la préférence des ions Zn^{2+} et Cd²⁺ pour les sites tétraédriques (31)

III.2. - ETUDE PARAMETRIQUE.

III.2.1. SOLUTION SOLIDE ZnFe 0 - Fe 0

Au cours de notre étude, la mesure précise des paramètres de solutions solides de diverses compositions, préparées à 900° et trempées à l'air est effectuée par la méthode d'extrapolation à Θ = 90° de BRADLEY et JAY. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VI à XIV. Leur comparaison avec ceux de BENNER et KENWORTHY d'une part, de POPOV d'autre part, (courbes de la figure 11) montre que la variation obtenue dans nos mesures est identique à celle annoncée par POPOV. En particulier, la discontinuité signalée par ce dernier apparaît nettement : il est possible de la situer mais à une teneur en Fe_30_4 légèrement plus faible. Dans la mesure où le paramètre cristallin d'un spinelle dépend principalement de la nature des cations occupant les sites tétraédriques et octaédriques, il est permis de prévoir que la variation du paramètre d'inversion, fonction du degré d'occupation des sites ne sera pas linéaire. Il est néanmoins hasardeux de tirer de la seule mesure du paramètre des conclusions définitives : les mesures d'intensité des réflexions pourraient apporter les renseignements nécessaires mais la proximité des facteurs de diffusion atomique du Fer et du Zinc rend cette étude très aléatoire.

Il convient de noter que le point limite signalé dans le diagramme Fe - Zn - O correspondant à la composition $Zn_{O,27}Fe_{2,73}O_4$ n'a aucun rapport direct avec la solution solide correspondant à la cassure observée sur la courbe a = f(x), la réductibilité ne dépendant pas directement de la structure cristalline.



- 53 -

hkl	4 θ mesuré	d mesuré	d calculé	a mesuré	a extrapolé
333 - 511	K _e 180,65	1,61444	1,6160	8,3889	
440	K√ ₁ 202,00	1,48363	1,4844	8,3927	
620	K <mark>√1</mark> 238,37	1,32738	1,3277	8,3951	
500	$\int K_{\alpha_1} 253,61$	1,28029		8,3954	
533	$\left\{ \mathbf{K}_{\mathbf{a}_{2}} 254, 46 \right\}$	1,28010	1,2805	8,3941	8,3970
C 00	$\int K_{\alpha_1} 259,00$	1,26576		8,3960	
622	$\left\{ K_{q_2} 259,85 \right.$	1,26569	1,2659	8,3956	
	$(Kq_1 283, 43)$	1,21179		8,3955	
444	(K ₀₁₂ 284,59	1,21174	1,2120	8,3952	
UILE	 	<u></u>	<u> </u>	1	<u> </u>

TABLEAU VI Fe_30_4 (Anticathode de Cr).

.

~~~

| hkl       | 4 0 mesuré                                                           | d mesuré           | d calculé | a mesuré              | a <b>extra</b> polé |
|-----------|----------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|-----------------------|---------------------|
| 333 - 511 | K <sub>ਕ</sub> 180,52                                                | 1,61622            | 1,61695   | 8,3982                |                     |
| 440       | K <sub>Q1</sub> 201,77                                               | 1,48486            | 1,48526   | 8,3997                |                     |
| 620       | K <sub>d1</sub> 238,10                                               | 1,32830            | 1,32846   | 8,4010                |                     |
| 533       | $ \begin{cases} K_{q_1} & 253, 28 \\ K_{q_2} & 254, 10 \end{cases} $ | 1,28120<br>1,28112 | 1,28130   | 8 , 401 3<br>8 , 4008 | 8,4020              |
| 622       | Ka <sub>1</sub> 258,70                                               | 1,26685            | 1,26665   | 8,4013                | + 0,0005            |
| 444       | $\begin{cases} K_{Q_1} 283,00 \\ K_{Q_2} 284,18 \end{cases}$         | 1,21262<br>1,21250 | 1,21272   | 8,4013<br>8,4004      |                     |
|           |                                                                      |                    |           |                       | (B)                 |

TABLEAU VII (10 %  $Fe_2O_4Zn - 90$  %  $Fe_3O_4$ )

(anticathode de Chrome)

| 4 0 mesuré             | d mesuré                                                                                                                                                               | d calculé                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | a mesuré                                              | a extrapolé                                           |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Kaj 237,70             | 1,32969                                                                                                                                                                | 1,33017                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 8 , 4097                                              |                                                       |
| (Koli 252,77           | 1,28267                                                                                                                                                                | 1 000 05                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 8,4110                                                |                                                       |
| K <sub>d2</sub> 253,56 | 1,28263                                                                                                                                                                | 1,28295                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 8,4107                                                | 8,4128                                                |
| K <sub>41</sub> 258,16 | 1,26795                                                                                                                                                                | 1,26828                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 8,4106                                                | + 0,0004                                              |
| K <sub>01</sub> 282,19 | 1,21414                                                                                                                                                                | 1 01 49 9                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 8,4110                                                |                                                       |
| K <sub>42</sub> 283,35 | 1,21403                                                                                                                                                                | 1,21420                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 8,4117                                                |                                                       |
|                        | 4 θ mesuré<br>Ko <sub>1</sub> 237,70<br>Ko <sub>1</sub> 252,77<br>Ko <sub>2</sub> 253,56<br>Ko <sub>1</sub> 258,16<br>Ko <sub>1</sub> 282,19<br>Ko <sub>2</sub> 283,35 | $\begin{array}{c cccc} 4 & \Theta & mesure & d & mesure \\ \hline K_{O_1} & 237,70 & 1,32969 \\ \hline K_{O_1} & 252,77 & 1,28267 \\ \hline K_{O_2} & 253,56 & 1,28263 \\ \hline K_{O_1} & 258,16 & 1,26795 \\ \hline K_{O_1} & 282,19 & 1,21414 \\ \hline K_{O_2} & 283,35 & 1,21403 \\ \hline \end{array}$ | $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |

TABLEAU VIII (70 %  $\text{Fe}_{3}0_{4}$  - 30 %  $\text{Fe}_{2}0_{4}$ Zn) Anticathode de chrome.

| hkl | 4 θ mesuré                                 | d mesuré | d calculé | a mesuré | a extrapolé     |
|-----|--------------------------------------------|----------|-----------|----------|-----------------|
| 620 | Kd 237,15                                  | 1,33155  | 1,33194   | 8,4215   |                 |
| 522 | $ K_{X_1}  252, 17$                        | 1,28437  | 1 00 405  | 8,4221   |                 |
| 555 | K 252,94                                   | 1,28435  | 1,28465   | 8,4220   | 8,4240          |
| 622 | Ky 257,50                                  | 1,26968  | 1,26997   | 8,4221   | <u>+</u> 0,0002 |
| 444 | $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{281,31}{2}$ | 1,21576  | 1 91500   | 8,4230   |                 |
| 444 | K <sub>42</sub> 282,41                     | 1,21574  | 1,21590   | 8,4229   |                 |
| aus |                                            |          |           |          |                 |

×,

TABLEAU IX (50 %  $\text{Fe}_3^0_4$  - 50 %  $\text{Fe}_2^0_4^{\text{Zn}}$ ) Anticathode de chrome.

| - 57 | ′ – |
|------|-----|
|------|-----|

| hkl | 4 Θ mesuré             | d mesuré | d calculé | a mesuré | a extrapolé     |
|-----|------------------------|----------|-----------|----------|-----------------|
| 620 | Ka <sub>1</sub> 236,79 | 1,33282  | 1,33342   | 8,4295   |                 |
| 500 | K 251,71               | 1,28569  | 1 00000   | 8,4308   |                 |
| 533 | K <sub>K2</sub> 252,49 | 1,28563  | 1,28609   | 8 , 4304 | 8,4334          |
| 622 | K <sub>41</sub> 256,99 | 1,27105  | 1,27139   | 8,4311   | <u>+</u> 0,0004 |
| 444 | K <sub>A1</sub> 280,65 | 1,21703  | 1 01706   | 8,4318   |                 |
| 444 | K <sub>42</sub> 281,80 | 1,21692  | 1,21720   | 8,4310   |                 |
|     |                        |          |           |          |                 |

TABLEAU X (30 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - 70 %  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Zn}$ ) Anticathode de chrome.

| hkl | 4 0 mesuré                | d mesuré | d calculé | a mesuré | a extrapolé |
|-----|---------------------------|----------|-----------|----------|-------------|
| 731 | Ка( <sub>1</sub> 178,38   | 1,09709  | 1,09852   | 8,4269   |             |
| 931 | K <sub>1</sub> 242,46     | 0,883989 | 0,88453   | 8,4327   |             |
| 844 | $\int^{K_{N_{1}}} 253,98$ | 0,86071  | 0 86118   | 8,4333   | 8,4379      |
| 011 | $K_{42}$ 255,07           | 0,86081  | 0,000.00  | 8,4342   | ± 0,0005    |
| 773 | $\int K_{1}^{K} 283,30$   | 0,815502 | 0.81572   | 8,4356   |             |
|     | $(K_{d_2} 284, 90)$       | 0,815557 | .,        | 8,4362   |             |
|     |                           |          |           |          | ( ôy        |

TABLEAU XI (24 %  $\text{Fe}_{3}^{0}0_{4}^{0}$  - 76 %  $\text{Fe}_{2}^{0}0_{4}^{2}$  Anticathode de cuivre.

| hkl  | 4 θ mesuré                | d mesuré | d calculé | a mesuré | a extrapolé |
|------|---------------------------|----------|-----------|----------|-------------|
| 555  | K <sub>41</sub> 209,02    | 0,97409  | 0,97449   | 8,4359   |             |
| 021  | (K. 242,24                | 0,88446  | 0.88460   | 8,4372   |             |
| 931  | K 2 243,26                | 0,88444  | 0,88469   | 8,4370   |             |
| 0.44 | $\binom{K_{1}}{253,75}$   | 0,86115  | 0.96124   | 8,4375   | 8,4394      |
| 844  | $\binom{K_{q_2}}{254,91}$ | 0,86113  | 0,86134   | 8,4373   | + 0,0002    |
| 862  | Ko(1 274,30               | 0,82743  | 0,82755   | 8,4381   |             |
| 770  | K. 283,07                 | 0,81577  | 0.91597   | 8,4384   |             |
| 173  | K <sub>d2</sub> 284,75    | 0,81575  | 0,81587   | 8,4382   |             |
| BUS  |                           |          |           |          |             |

TABLEAU XII (17 % Fe $_{3}^{0}$  - 83 % Fe $_{2}^{0}$  Zn) Anticathode de cuivre.

| hkl | 4 0 mesuré                                 | d mesuré | d calculé | a mesuré  | a extrapolé     |
|-----|--------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------------|
| 440 | Kor 200,60                                 | 1,49118  | 1 , 49207 | 8,4355    |                 |
| 620 | K <sub>K√1</sub> 236,47                    | 1,33393  | 1,33455   | 8,4366    |                 |
| 533 | ∫ <sup>K</sup> ≪1 251,32                   | 1,28678  | 1 28717   | 8,4379    | 8,4405          |
|     | K <sub>42</sub> 252,10                     | 1,28673  |           | 8,4376    | <u>+</u> 0,0005 |
| 622 | $\begin{cases} K_{1} & 256,59 \end{cases}$ | 1,27210  | 1,27246   | 8,4381    |                 |
|     | $(K_{2} 257, 42)$                          | 1,27206  | ,         | 8,4378    |                 |
| 444 | $\int K_{\alpha_1} 280,11$                 | 1,218064 | 1.21828   | 8 , 43 90 |                 |
|     | (K <sub>d</sub> <sub>2</sub> 281,21        | 1,21802  | -,        | 8,4387    |                 |
|     |                                            | 4        |           |           | Bus             |

TABLEAU XIII (10 %  $\text{Fe}_{304}^{0}$  - 90 %  $\text{Fe}_{204}^{0}$ Zn) Anticathode de chrome

| hkl | 4 Θ mesuré             | d mesuré | d calculé | a mesuré  | a extrapolé     |
|-----|------------------------|----------|-----------|-----------|-----------------|
| 620 | Ka 236,41              | 1,33415  | 1,33480   | 8,4380    |                 |
| 500 | K. 251,22              | 1,28709  | 1.00740   | 8,4400    |                 |
| 533 | K <sub>K2</sub> 252,00 | 1,28705  | 1,28742   | 8,4397    | 8,4421          |
| 622 | KJ 256,53              | 1,27231  | 1,27270   | 8 , 43 95 | <u>+</u> 0,0005 |
|     | (K. 280,00             | 1,21828  | 1 01051   | 8,4405    |                 |
| 444 | K <sub>2</sub> 281,10  | 1,21821  | 1,21851   | 8,4400    |                 |
|     |                        |          |           |           |                 |

TABLEAU XIV  $Fe_2O_4Zn$  Anticathode de chrome.

## III.2.2. - SOLUTION SOLIDE CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La méthode est identique à celle utilisée pour  $\text{ZnFe}_2O_4 - \text{Fe}_3O_4$ . Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux XV à XX , où apparaissent les réflexions utilisées, la valeur de a calculée pour chaque raie et la valeur du paramètre après extrapolation. La figure 12 donne la variation de a en fonction de la composition. Elle est linéaire. Il est donc possible d'affirmer que le paramètre d'inversion variera linéairement ; la suite de notre travail a permis de confirmer cette conclusion.



| h k l | 4 θ mesuré                     | d mesuré | d calculé   | a mesuré | a extrapolé |
|-------|--------------------------------|----------|-------------|----------|-------------|
| 440   | Koj 192,50                     | 1,53748  | 1,53858     | 8,6974   |             |
| 620   | ка <sub>1</sub> 225,33         | 1,37551  | 1,37615     | 8,6995   |             |
| 522   | (Kd <sub>1</sub> 238,55        | 1,32677  | 1 22720     | 8,7002   |             |
| 555   | (Koj <sub>2</sub> 239,20       | 1,32680  | 1,32729     | 8,7004   | 8 7026      |
| 622   | K <b>4</b> <sub>1</sub> 243,13 | 1,31166  | 1,31213     | 8,7005   | ± 0,0004    |
| C 49  | <b>κφ</b> <sub>1</sub> 319,38  | 1,16302  | 1 1 6 2 0 7 | 8,7032   |             |
| 642   | κα <sub>2</sub> 321,62         | 1,16303  | 1,16307     | 8,7033   |             |
|       |                                |          |             |          |             |

V  $Fe_2^0 Q_4^{Cd}$  (Anticathode de chrome)

|       | h k l    | 4 Θ mesuré              | d mesuré | d calculé | a mesuré | a extrapolé               |
|-------|----------|-------------------------|----------|-----------|----------|---------------------------|
|       | 620      | ка <sub>1</sub> 227,7   | 1,36618  | 1,36763   | 8,6405   |                           |
|       | 500      | (Kd, 241,20             | 1,31793  | 1 01007   | 8,6422   |                           |
|       | 533      | (Ka <sub>2</sub> 241,87 | 1,31798  | 1,31907   | 8,6425   | 9 6 4 0 7                 |
|       | 622      | Ka <sub>1</sub> 245,95  | 1,30281  | 1,30400   | 8,6418   | 8,6497<br><u>+</u> 0,0009 |
|       | C 49     | (Kd <sub>1</sub> 329,16 | 1,15525  | 1 15507   | 8,6451   |                           |
|       | 642      | (KQ <sub>2</sub> 332,18 | 1,15525  | 1,15587   | 8,6451   |                           |
| ĭv\$_ | <u>}</u> |                         |          |           |          |                           |

Ŷ,

TABLEAU XVI (80 %  $Fe_2O_4Cd - 20 \% Fe_3O_4$ ) Anticathode de chrome.

| hkl       | 4 0 mesuré                                                                                     | d mesuré           | d calculé | a mesuré         | a extrapolé               |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|------------------|---------------------------|
| 333 - 511 | Ka <sub>1</sub> 175,86                                                                         | 1,64905            | 1,64997   | 8,5688           |                           |
| 440       | Ka 196,37                                                                                      | 1,51480            | 1,51560   | 8,5691           |                           |
| 600       | Ka <sub>1</sub> 230,60                                                                         | 1,35512            | 1,35560   | 8,5706           | 8,5736<br><u>+</u> 0,0005 |
| 533       | $ \begin{cases} {}^{\text{Ke}_{1}} {}^{244,57} \\ {}^{\text{Ke}_{2}} {}^{245,29} \end{cases} $ | 1,30712<br>1,30707 | 1,30747   | 8,5713<br>8,5710 |                           |
|           |                                                                                                |                    |           |                  |                           |

TABLEAU XVII (60 %  $Fe_2O_4Cd - 40$  %  $Fe_3O_4$ ) Anticathode de chrome

| hkl        | 4 Θ mesuré                                                                                                     | d mesuré                      | d calculé            | a mesuré                   | a <b>extra</b> polé |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------|---------------------|
| 620<br>533 | $ \begin{cases} \mathbf{Ka}_{1} & 232,74 \\ \mathbf{Ka}_{1} & 246,95 \\ \mathbf{Ka}_{2} & 247,72 \end{cases} $ | 1,34725<br>1,29977<br>1,29962 | 1 ,34839<br>1 ,30051 | 8,5208<br>8,5231<br>8,5221 | 8,5280              |
| 622        | Kaj 251,89                                                                                                     | 1,28515                       | 1,28565              | 8,5246                     | ± 0,0010            |
| 444        | Кч <sub>1</sub> 273,96                                                                                         | 1,23050                       | 1 ,23091             | 8,5251                     | BUS                 |

TABLEAU XVIII (40 %  $Fe_2 0_4 Cd - 60 \% Fe_3 0_4$ ) Anticathode de chrome.

| - 64 | - |
|------|---|
|------|---|

| hkl | 4 0 mesuré              | d mesuré   | d calculé | a mesuré | a extrapolé               |
|-----|-------------------------|------------|-----------|----------|---------------------------|
| 440 | К¢(1 199,88             | 1,49510    | 1 , 49527 | 8,4576   |                           |
| 620 | Kq <sub>1</sub> 235,51  | 1,33728    | 1,33741   | 8,4578   |                           |
| 533 | (Ka <sub>1</sub> 250,26 | 1,28987    | 1 28993   | 8,4582   | 8,4586<br><u>+</u> 0,0005 |
| 000 | $(Kq_2 251, 05)$        | 1,28976    | 1,20000   | 8,4575   |                           |
| 444 | Kq <sub>1</sub> 278,66  | 1,22090    | 1,22090   | 8,4586   |                           |
|     |                         | l <u> </u> |           |          |                           |

TABLEAU XIX (20 %  $Fe_2^0 Cd - 80 \% Fe_3^0 Q_4$ ) Anticathode de chrome

| hkl         | 4 θ mesuré                     | d mesuré | d calculé | a mesuré | a extrapolé     |
|-------------|--------------------------------|----------|-----------|----------|-----------------|
| 333 - 511   | Ka( <sub>1</sub> 180,65        | 1,61444  | 1,6160    | 8,3889   |                 |
| 440         | K <b>d</b> <sub>1</sub> 202,00 | 1,48363  | 1,4844    | 8,3927   |                 |
| 620         | Kol <sub>1</sub> 238,37        | 1,32738  | 1,3277    | 8,3951   |                 |
| 500         | $\int^{Ka}_{1} 253,61$         | 1,28029  | 1 9905    | 8,3954   | 8,3970          |
| 233         | (Koj <sub>2</sub> 254,46       | 1,28010  | 1,2805    | 8,3941   | <u>+</u> 0,0008 |
| <b>C</b> DD | Ka <sub>1</sub> 259,00         | 1,26576  | 1 9650    | 8,3960   |                 |
| 622         | (Kq <sub>2</sub> 259,85        | 1,26569  | 1,2039    | 8,3956   |                 |
| 4.4.4       | (Kd <sub>1</sub> 283,43        | 1,21179  | 1 0100    | 8,3955   |                 |
| 444         | Kd <sub>2</sub> 284,59         | 1,21174  | 1,2120    | 8,3952   |                 |
| US          |                                |          |           |          |                 |

TABLEAU XX

 $Fe_{3}O_{4}$  Anticathode de chrome.

# L'OXYGENE DANS LES SOLUTIONS SOLIDES SPINELLES CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

# III.3.1 - CALCUL DU FACTEUR DE STRUCTURE D'UN SPINELLE x CdFe $_2O_4$ , (1-x) Fe $_3O_4$ .

Il est possible d'envisager à priori trois comportements possibles pour les ions  $Cd^{2+}$  et Fe<sup>2+</sup> vis-à-vis de l'occupation des interstices du réseau :

- préférence marquée du Cd pour les sites tétraédriques, les ions Fe $^{2+}$ restant toujours dans les sites octaédriques.

- comportement identique des ions  $Fe^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  vis-à-vis des sites tétraédriques et octaédriques.

- comportement intermédiaire (une partie des ions  $Cd^{2+}$  ainsi qu'une partie des ions Fe<sup>2+</sup> vont dans les sites tétraédriques). Dans ce cas l'introduction d'un nouveau paramètre s'impose.

La première solution, la plus logique, a été retenue comme hypothèse de travail. Les résultats positifs de notre étude ont confirmé la justesse de ce choix. En conséquence, la formule développée d'un spinelle quelconque sera de la forme :

$$\begin{bmatrix} \operatorname{Fe}_{2\lambda}^{3+} & \operatorname{Cd}_{(1-2\lambda)}^{2+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \operatorname{Fe}_{(2-2\lambda)}^{3+} & \operatorname{Fe}_{(1-x)}^{2+} & \operatorname{Cd}_{(x+2\lambda-1)}^{2+} \end{bmatrix} = 0_{4}$$

$$\operatorname{avec} \lambda \leqslant \frac{x}{2}$$

En prenant l'origine au centre de symétrie, le facteur de structure s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_{i} f_{i} \cos 2\pi (h x_{i} + k y_{i} + 1 z_{i})$$

h, k, l indices de la réflexion étudiée

x y, z coordonnées des ions.

- 66 -

Les ions métalliques étant en position particulière :

$$F_{hk1} = T \cdot f_A + T' \cdot f_B + F_{hk1}^{0^{2-}}$$
 (u, u, u)

T et T' sont des facteurs numériques simples caractérisant respectivement la contribution maximale en module et en signe des sites A et B pour une réflexion donnée.

 $f_{\rm A}$  et  $f_{\rm B}$  sont les moyennes des facteurs de diffusion des cations situés respectivement dans les sites A et B.

 $F_{hkl}^{O^{2-}}$  (u, u, u) est le facteur de structure des ions oxygène. Sa contribution est variable suivant les réflexions étudiées et les valeurs de u.

Contribution des Sites A.

$$\Delta F_A = T \cdot f_A$$

En utilisant les coordonnées des positions équivalentes 8 a :

 $T = \cos 2\pi \left(\frac{h+k+1}{8}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{7(h+k+1)}{8}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{h+5k+51}{8}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{7h+3k+31}{8}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{5h+5k+1}{8}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{3h+3k+71}{8}\right) + \cos \left(\frac{3h+3k+71}{8}\right) + \cos \left(\frac{3h+3k+71}{8}\right) + \cos \left(\frac{3h+3k+71}{8}\right) +$ 

Tous les termes sont égaux à  $\cos 2\pi (\frac{h+k+1}{8})$ , d'où :

$$T = 8 \cos \left( 2\pi \left( \frac{h+k+1}{8} \right) \right)$$

$$\begin{cases}
- \text{Maximum si } h+k+1 = 8 \text{ n} & T = +8 \\
- \text{Nul} & \text{si } h+k+1 = 2 \text{ n} & T = 0 \\
- \text{Minimum si } h+k+1 = 4 \text{ n} & T = -8
\end{cases}$$

Contribution des Sites B.

 $\Delta F_B = T'$ ,  $f_B$ 

En utilisant les coordonnées des positions équivalentes 16 d :

$$T' = \cos 2\pi \left(\frac{h+k+1}{2}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{k+1}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{k}{2} + \frac{h+1}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} + \frac{h+k}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{h+k}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{3}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{h}{4} + \frac{3}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{h}{4} + \frac{3}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{h}{4} + \frac{3}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{k}{4} + \frac{3}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4}\right) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4}\right) + \cos \left$$

En groupant les termes semblables, il vient :

 $T^{*} = 4 \begin{bmatrix} h+k+1 & h+\frac{k+1}{2} & k+\frac{h+1}{2} \\ (-1) & + & (-1) & + & (-1) \end{bmatrix} + \begin{pmatrix} h+k \\ 2 & + & (-1) \end{pmatrix}$ 

Contribution des ions oxygène.

$$\Delta F_0^{2-}$$
 (u, u, u) = T" f\_0^{2-}

En remplaçant u par  $(0,250 + \mathbf{b})$  et en groupant les termes identiques :  $T'' = 8 \left[ \cos 2\pi \left[ (h + k + 1) \mathbf{b} + (\frac{h + k + 1}{4}) \right] + \cos 2\pi \left[ (h - k - 1) \mathbf{b} + \frac{h}{4} + \frac{\pi}{2} \right] + 2 \right]$ - Pour les raies paires, l'expression de  $T''_{p}$  s'écrit :

 $T''_{p} = 8 \left[ (-1)^{\frac{h+k+1}{2}} \cos 2\pi (h+k+1) \delta + ((-1)^{\frac{h}{2}} \cos 2\pi (h-k-1) \delta ) + 2 \right]$ et montre que la variation est du deuxième ordre et passe par des maxima (+ 32) ou des minima (- 32) pour  $\delta = 0$ . - 68 -

- Pour les raies impaires :

$$T''_{i} = 8 \left[ (-1)^{\frac{h+k+1+1}{2}} \sin 2\pi (h+k+1) \delta - ((-1)^{\frac{h-1}{2}} \sin 2\pi (h-k-1) \delta) - \bigcap \right]$$

est nul pour  $\delta = 0$  et passe par un point d'inflexion. La variation est du premier ordre et l'intensité de ces réflexions est très sensible au déplacement des oxygènes.

Expression générale du facteur de structure.

$$\begin{split} F_{hkl} &= \Delta F_{A} + \Delta F_{B} + \Delta F_{O}^{2-} \text{ soit } : \\ F &= T \left( 2\lambda Fe^{3+} + (1 - 2\lambda) Cd^{2+} \right) + T' \left( (2-2\lambda)Fe^{3+} + (1-x)Fe^{2+} + (x+2\lambda-1)Cd^{2+} \right) \\ &+ T'' f_{O}^{2-} \end{split}$$

BERTAUT (32) a proposé un classement rationnel des plans diffractants et donné les valeurs des contributions des ions des sites A et B et de l'oxygène. TABLEAU XXI - Classement des plans diffractants.

| Catégorie | $h^2 = k^2 + 1^2$ | А             | В   | Oxygène |
|-----------|-------------------|---------------|-----|---------|
|           |                   |               |     |         |
| а         | 32 n              | + 1           | + 2 | + 4     |
| b         | 16 n + 11         | $+\sqrt{2}/2$ | + 1 | 0       |
| с         | 16(2n + 1)        | - 1           | + 2 | + 4     |
| d         | 32 n + 12         | 0             | + 2 | - 4     |
| e         | 16 n + 8          | 1             | о   | 0       |
|           |                   |               |     |         |
Pour une maille complète il faut multiplier les coefficients du tableau précédent par 8. La somme des carrés des indices de MILLER permet de déterminer la classe du plan étudié.

D'une façon générale, les facteurs de structure des plans de la :

- classe a ne dépendent pas de  $\lambda$ - classe b sont peu sensibles aux variations de  $\lambda$ - classe c sont très sensibles à  $\lambda$ - classe d sont sensibles à  $\lambda$ - classe e sont très sensibles à  $\lambda$ 

Des méthodes d'exploitation des mesures d'intensité ont été proposées en particulier par HUBER (33), elles ne peuvent être utilisées avec succès que lorsqu'on dispose d'un nombre de réflexions suffisant. Comme ce n'est pas le cas nous avons repris les principes exposés par DRIFFORD (34) : choix de couples de raies voisines dont l'une est très sensible au paramètre à déterminer. L'influence des facteurs d'absorption et d'agitation thermique difficiles à apprécier, est ainsi minimisée

#### III.3.2 - RESULTATS.

La mesure des intensités de diffraction permet le calcul du facteur de structure observé.

$$|F_{obs.}| = \sqrt{I_{obs.}}$$

Le plan de référence choisi est le plan 440 (plan de la classe a). Les mesures sont faites pour une série de 7 spinelles appartenant à la solution solide  $CdFe_2O_4 - Fe_3O_4$ .

Les facteurs de structure sont calculés à l'aide d'un calculateur électronique BULL GE 235 utilisant le système "TIME-SHARING".

Parmi le petit nombre de plans de diffraction à notre disposition, nous avons retenu les rapports suivants :

| 220, | 220, | 311, | 222, | 222, | 400, | 400, | 422      | 422, | 511+333, | 620, | 620 |
|------|------|------|------|------|------|------|----------|------|----------|------|-----|
| 311  | 440  | 440  | 400  | 440  | 422  | 440  | 511+333' | 440  | 440      | 533  | 440 |

Les valeurs observées de ces rapports permettent de fixer des bornes au calculateur qui fournit les combinaisons de valeurs de  $\lambda$  et  $\delta$  donnant des rapports théoriques convenables. En reserrant les bornes et en diminuant le pas sur  $\lambda$ , un nouveau calcul précise les valeurs acceptables des variables. Ces résultats conduisent à proposer pour  $\lambda$  et  $\delta$  une série de valeurs rassemblées dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII-Paramètres de la structure spinelle.

| Composition                                                                                    | λ     | 8      | Répartition                                                                                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $x = 1$ $CdFe_{2}O_{4}$                                                                        | 0,04  | 0,012  | $Cd_{0,92}^{2+} Fe_{0,08}^{3+} (Fe_{1,92}^{3+} Cd_{0,08}^{2+}) O_{4}$                                                                                                 |
| $\mathbf{x} = 0.8$<br>0.8 CdFe <sub>2</sub> 0 <sub>4</sub> -0.2 Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> | 0,120 | 0,010  | $Cd_{0,76}^{2+} Fe_{0,24}^{3+} \left( Fe_{1,76}^{3+} Fe_{0,2}^{2+} Cd_{0,04}^{2+} \right) o_4$                                                                        |
| x = 0,6<br>0,6 CdFe $_{2}^{0}$ -0,4 Fe $_{3}^{0}$ 4                                            | 0,22  | 0,009  | $Cd_{0,56}^{2+} Fe_{0,44}^{3+} \left( Fe_{1,56}^{3+} Fe_{0,4}^{2+} Cd_{0,04}^{2+} \right) O_{4}$                                                                      |
| x = 0,4<br>0,4 CdFe $_{2}^{0}_{4}$ -0,6 Fe $_{3}^{0}_{4}$                                      | 0,315 | 0,0075 | $\operatorname{Cd}_{0,37}^{2+}\operatorname{Fe}_{0,63}^{3+}\left(\operatorname{Fe}_{1,37}^{3+}\operatorname{Fe}_{0,6}^{2+}\operatorname{Cd}_{0,03}^{2+}\right) O_{4}$ |
| x = 0,2<br>0,2 CdFe <sub>2</sub> 0 <sub>4</sub> -0,8 Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub>            | 0,40  | 0,006  | $Cd_{0,2}^{2+} Fe_{0,8}^{3+} (Fe_{1,2}^{3+} Fe_{0,8}^{2+}) O_4$                                                                                                       |
| x = 0,1<br>0,1 CdFe ${}_{2}^{0}{}_{4}^{-0,9}$ Fe ${}_{3}^{0}{}_{4}^{0}$                        | 0,457 | 0,005  | $Cd_{0,086}^{2+}Fe_{0,914}^{3+}$ { $Fe_{1,086}^{3+}Fe_{0,9}^{2+}Cd_{0,014}^{2+}$ } 0                                                                                  |
| x = 0<br>Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub>                                                        | 0,485 | 0,004  | $Fe_{0,03}^{2+}Fe_{0,97}^{3+}$ ( $Fe_{1,03}^{3+}Fe_{0,97}^{2+}$ ) $O_4$                                                                                               |

#### III.3.3. - ANALYSE DES RESULTATS.

Il importe de préciser que les spinelles ont été préparés à 900°C en tube de silice scellé sous vide et trempés brutalement à l'air. Ce traitement a une influence certaine sur la migration des cations entre les sites A et B, mais tous les produits étudiés ont été traités de façon identique.

Pour le ferrite de Cadmium, spinelle considéré comme normal, les résultats obtenus sont très proches de ceux que BERTAUT (29) proposait pour le ferrite de zinc ( $\lambda$  = 0,05).

La magnétite est un spinelle totalement inverse, de paramètre d'inversion d'oxygène u = 0,254. Notre valeur de u est correcte mais nous avons un taux d'inversion  $\lambda = 0,483$  alors que nous devrions obtenir une valeur de très voisine de 0,500. La différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique s'explique facilement par le fait que la différence entre les facteurs de diffusion atomique du Fe<sup>2+</sup> et du Fe<sup>3+</sup> est très faible et mal définie, de plus la présence du Fe<sup>2+</sup> ou du Fe<sup>3+</sup> a peu d'influence sur les intensités de diffraction. Ie paramètre d'inversion de la magnétite ne peut pas être déterminé avec précision par les méthodes de diffraction X ; elle nécessite le recours à d'autres techniques expérimentales.

Les variations de  $\lambda$  et de  $\delta$  en fonction de la composition des solutions solides sont linéaires ainsi que le montrent les figures 13 et 14.

La précision obtenue est suffisante, l'erreur sur  $\lambda$  étant du même ordre que l'imprécision sur la composition d'un spinelle. Les variations de  $\delta$  étant du deuxième ordre, la connaissance de  $\delta$  à 10 % près est satisfaisante.

Ainsi est confirmé à postériori le choix de l'hypothèse de départ : en première approximation, le cadmium chasse les ions ferriques des sites tétraédriques et la solution solide évolue de manière linéaire d'un état totalement inverse (Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>) à un état pratiquement normal (CdFe<sub>2</sub>0<sub>4</sub>).





÷



TABLEAU XXIII Intensités de diffraction.

| 533   | 620   | 440      | 511+333   | 422   | 400   | 222           | 311 | 220    |                   | h k l    |
|-------|-------|----------|-----------|-------|-------|---------------|-----|--------|-------------------|----------|
| 23    | 14    | 3<br>9   | 42        | 20    | 4,5   | 3,5           | 100 | 59     | Iobs.             | ×        |
| 19    | 12    | 41       | 35        | 18    | 4     | 4             | 100 | 57     | Ical.             | - 1      |
| 21    | 11    | 41       | 38,5      | 19    | ი     | 3, 5          | 100 | 54,5   | Iobs.             | x<br>= 0 |
| 19    | 10,9  | 41,25    | 33<br>,35 | 16,25 | 5,25  | <b>4</b> , 05 | 100 | 51,5   | Ical.             | ő        |
| 19    | 9,5   | 43       | ເມ<br>ບາ  | 16,5  | 7,5   | 3,7           | 100 | 48     | Iobs,             | × = 0    |
| 19,75 | 10,30 | 43,65    | 33,25     | 14,70 | 7,5   | 4,35          | 100 | 47,75  | Ical.             | 6        |
| 19    | œ     | 45       | 33        | 14    | 10,5  | 3,7           | 100 | 44     | Iobs.             | x = 0    |
| 20    | 9,4   | 42 , 60  | 32,45     | ŝ     | 10,45 | 4,57          | 100 | 42,25  | Ical,             | ,4       |
| 19    | 7     | 46       | 29        | 10    | 14    | 4,25          | 100 | ຜ<br>ຽ | Iobs.             | X = 0    |
| 20,35 | 8,15  | 48,25    | 32,10     | 11,15 | 14,45 | 4,85          | 100 | 37,75  | Ical.             | ,2       |
| 18,5  | 7     | 48       | 29        | 9,5   | 15,5  | U             | 100 | 31     | Iobs.             | x = 0    |
| 20,6  | 7,5   | 50       | 31,75     | 10    | 17    | 5,3           | 100 | 33,75  | Ical.             | ,1       |
| 19    | 6     | បា<br>បា | 28        | 9     | 22    | បា<br>ូបា     | 100 | 29,5   | I obs.            | x = 0    |
| 21    | 6,75  | 52<br>52 | 28,5      | 9     | 20,5  | 6             | 100 | 30     | <sup>I</sup> cal. |          |

#### III.3.4 - DEFORMATION MOYENNE ET LOCALE.

Les distances moyennes anion-cation  $d_A$  et  $d_B$  dans les sites A et B sont données par DRIFFORD (34) :

$$d_{A} = \frac{a\sqrt{3}}{8} (1 + 8\delta)$$

$$d_{B} = \frac{a}{4} (1 - 8 \delta + 48 \delta^{2})^{1/2} \simeq \frac{a}{4} (1 - 4 \delta)$$

POIX (35) a développé la notion d'ion fictif et démontré le principe d'additivité des distances cation - oxygène. En appliquant ce principe, on peut expliciter  $d_A$  et  $d_B$ :

$$d_A = \sum x_i (Me_i - 0)_4$$
 x proportion de Me<sub>i</sub> dans le site A (i = Cd<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>)

$$2 d_{B} = \sum y_{i} (Me_{i} - 0)_{6} y_{i}$$
 proportion de Me<sub>i</sub> dans le site B (i = Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>ou Fe<sup>2+</sup>)

Dans ces 2 relations les indices 4 et 6 indiquent simplement que les distances considérées sont relatives aux coordinences 4 ou 6.

Nous pouvons donc calculer les distances moyennes anion-cation pour les spinelles x  $CdFe_2O_4$ ,  $(1-x)Fe_3O_4$  de deux manières différentes :

- en fonction du paramètre cristallin et du paramètre de position d'oxygène.

- en fonction du paramètre d'inversion du spinelle et des distances
Cd - O ou Fe - O calculées dans le cas du ferrite de cadmium ou données par la littérature :

$$(\text{Fe}^{3+} - 0)_6 = 2,02 \text{ Å}$$
  $(\text{Fe}^{3+} - 0)_4 = 1,855 \text{ Å}$   $(\text{Fe}^{2+} - 0)_6 = 2,154 \text{ Å}$ 

$$- \underline{\text{Calcul de } (\text{Cd}^{2+} - 0)}_{4}$$
  
a) au moyen de a et  $\delta$   

$$d_{A} \text{ moyen} = \frac{a\sqrt{3}}{8} (1 + 8\delta) = \frac{8,7036}{8} (1 + 0,096)$$
  

$$\overline{d}_{A} = 2,065 \text{ Å}$$
  
b) au moyen de  $\lambda$   

$$(1 - 2\lambda)d_{A \text{ Cd}}^{2+} + 2\lambda d_{A \text{ Fe}^{3+}} = d_{A} \text{ moyen}$$

$$0,92 d_{A Cd}^{2+} + 0,08 \cdot 1,855 = 2,065$$

d'où

$$d_{A} = 2,083 \text{ Å}$$

- Calcul de 
$$(Cd^{2+} - 0)_{6}$$

Le calcul donne une distance anion-cation supérieure à 3 Å, c'est-à-dire supérieure à la somme des rayons ioniques  $r_{Cd}^{2+}$  +  $r_{O}^{2-}$ . Cette incohérence est due vraisemblablement à la faible proportion de Cd<sup>2+</sup> dans les sites B.

Nous avons donc retenu la distance  $Cd^{2+}$  - 0 dans CdO soit :

$$d_B C d^{2+} = 2,35 \text{ Å}$$

Compte tenu de l'imprécision sur les distances anion-cation, l'ensemble des données cristallographiques obtenues est cohérent. Il apparaît que la distance anion-cation croît notablement avec la proportion de cadmium dans les sites A alors qu'elle varie peu dans les sites B. (Tableau XXIV). Le calcul du volume moyen des sites va permettre d'expliciter ces résultats.

|     | Х     | δ      | а      | d <sub>A</sub>   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | d <sub>B</sub> |                |  |
|-----|-------|--------|--------|------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|--|
| X   |       |        |        | f(a, <b>\$</b> ) | f ()                                  | f(a,\$)        | f ( <b>λ</b> ) |  |
|     |       |        |        |                  |                                       |                |                |  |
| 1   | 0,04  | 0,012  | 8,7036 | 2,065            | 2,065                                 | 2,071          | 2,033          |  |
| 0,8 | 0,13  | 0,010  | 8,642  | 2,028            | 2,024                                 | 2,070          | 2,043          |  |
| 0,6 | 0,22  | 0,009  | 8,581  | 1 , 991          | 1,978                                 | 2,068          | 2,053          |  |
| 0,4 | 0,31  | 0,0075 | 8,520  | 1,948            | 1,942                                 | 2,070          | 2,064          |  |
| 0,2 | 0,40  | 0,006  | 8,458  | 1,912            | 1 , 901                               | 2 , 068        | 2,074          |  |
| 0,1 | 0,455 | 0,005  | 8,428  | 1,898            | 1,876                                 | 2,065          | 2,082          |  |
| о   | 0,50  | 0,004  | 8,397  | 1,876            | 1,855                                 | 2,066          | 2,087          |  |
|     | i i   | 1      |        |                  |                                       | 1              |                |  |

## TABLEAU XXIV - Distances moyennes anion-cation.

#### Déformation des Sites A

Chaque ion tétraédrique a un environnement immédiat de 4 oxygènes constituant son tétraèdre spécifique. Pour un spinelle parfaitement ordonné, ces tétraèdres sont rigoureusement identiques. Dans le cas d'une distribution intermédiaire, chaque ion A conserve son environnement individuel, constituant ainsi des groupements (Fe<sup>3+</sup> - 0<sub>4</sub>) et (Cd<sup>2+</sup> - 0<sub>4</sub>). Les données de diffraction X, a et  $\delta$ , sont alors des valeurs moyennes qui déterminent la géométrie d'un tétraèdre moyen et en particulier son volume :

$$\bar{v}_{A} = \frac{a^{3} (1 + 8\delta)^{3}}{192} \simeq \frac{a^{3} (1 + 24\delta)}{192}$$
(1)

ou en fonction de  $\bar{d}^{}_{A}$ 

$$\bar{v}_{A} = \frac{8\sqrt{3} (\bar{d}_{A})^{3}}{27}$$
 (11)

- 78 -

Si  $\overline{v}_A$  est la moyenne pondérée des valeurs "propres" des deux types de tétraèdres, elle peut s'exprimer en fonction de  $\lambda$  par :

$$\bar{v}_{A} = (1 - 2\lambda) v_{A \ Cd}^{2+} + 2\lambda v_{A \ Fe}^{3+}$$
 (III)

 $V_{A}$  Cd<sup>2+</sup> et V <sup>3+</sup> sont tirés de l'expression (II).

Nous avons donc ici encore deux méthodes de calcul dont les résultats sont rassemblés dans le tableau XXV.

TABLEAU XXV - Volume moyen des Sites A.

| · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Composition                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $\bar{v}_{A} = f(a, \delta) \text{ en } (\tilde{A})^{3}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $\bar{v}_A = f(\lambda) \text{ en } (A)^3$ |
| and a constant                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | n 1990 - English Angelon († 1990)<br>1991 - Angelon († 1990)<br>1991 - Angelon († 1990)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                            |
| $\mathbf{x}^{\dagger} = 1^{\dagger}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 4,42                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | ≥                                          |
| x = 0,8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 4,21                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 4,29                                       |
| x = 0, 6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 4,035                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 4,045                                      |
| x = 0, 4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 3,76                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | fri taradila <b>3380</b> 555 festavatea    |
| $\mathbf{x} = 0, 2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 3,57                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3,53                                       |
| uturan a <b>x ≓ 0,1</b> d un transceren                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 3,49                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                            |
| $\mathbf{x} = 0^{11} \mathbf{x}^{11} \mathbf{x}^{1$ | n and a the same same same same same same same sam                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                            |
| <ul> <li>Box and additionation</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | the standard state of the second state of the | and the second of the second states of the |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                            |

化化学学 网络花花树 化橡胶 网络拉拉马拉拉拉拉马拉马马拉马拉马拉马拉马拉马马拉马拉马马

La figure 15 montre que les valeurs expérimentales de  $\overline{V}$  déduites de l'expression (I) sont correctement représentées par la moyenne pondérée des volumes des deux types de tétraèdres, tirée de l'expression (III).



- 79 -

## Déformation des Sites B.

Les Sites B sont définis par 6 proches voisins oxygènes qui appartiennent à 6 tétraèdres A différents. Il y a donc une certaine prise de moyenne sur les distances locales (Me - O)<sub>6</sub>. Le calcul montre que les distances moyennes varient peu avec la composition du spinelle, ce qui conduit à admettre que les ions tétraédriques imposent des déformations spécifiques locales que les sites octaédriques subissent passivement.

En conclusion, dans le cadre de nos hypothèses, il apparaît que les groupements (Cd -  $O_4$ ) et (Fe -  $O_4$ ) gardent leur individualité et ne sont pas in-fluencés par les groupements voisins. Leur influence sur les groupements octaé-driques n'est pas mesurable et les sites octaédriques gardent un volume sensiblement constant.

## III.4 - CONCLUSION SUR LE CHAPITRE III.

L'étude qui précède permet de vérifier que les variations du paramètre cristallin et du paramètre d'inversion de la structure spinelle sont effectivement liées puisque linéaires dans le cas de CdFe<sub>2</sub>0<sub>4</sub> - Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>.

Le paramètre cristallin de la solution solide  $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$  ne variant pas linéairement, la distribution cationique doit présenter une anomalie.

- 80 -

# RESUME.

## ΕТ

# CONCLUSION

## RESUME ET CONCLUSION.

Notre contribution à l'étude des systèmes ternaires Fe - Zn - O et Fe - Cd - O permet de préciser un certain nombre de points demeurés dans l'obscurité.

Dans le premier l'utilisation des réactions d'oxydo-réduction sous atmosphère contrôlée met en évidence une solution solide non encore signalée FeO - ZnO. Deux types de surstructure observés suivant la température, indiquent l'existence d'un ordre. Le même phénomène est précisé dans le cas du protoxyde de fer, à l'aide d'un examen cristallographique sur monocristal : la maille du surréseau est cubique à faces centrées (a = 21,5 Å), comme la maille fondamentale, mais de groupe de symétrie différent.

Les mesures précises des paramètres de la solution solide spinelle  $\operatorname{ZnFe}_2^{O_4}$  - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> permettent d'évaluer la variation de a qui s'étend de 8,397 Å (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) à 8,442 Å (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Elles confirment l'existence d'un point singulier sur la courbe a = f(composition) correspondant à un ferrite mixte contenant 23 % de magnétite.

L'ensemble des résultats nous conduit à proposer une représentation inédite du diagramme de phases Fe - Zn - O aux températures de 700° et 900°C. L'oxyde de zinc en solution solide dans FeO élargit le domaine d'existence du protoxyde de fer, tant du côté magnétite que du côté fer. Il apparaît que les oxydes de fer associés à l'oxyde de zinc sont réduits avant ZnO.

Le phénomène inverse se produit dans le système Fe - Cd - O exploré pour la première fois par les mêmes méthodes. Le diagramme de phases proposé met en relief la grande réductibilité de l'oxyde de cadmium : les oxydes mixtes de fer et de cadmium se réduisent, cette fois, après CdO. L'étude cristallographique des solutions solides  $CdFe_2O_4 - Fe_3O_4$  précise quelques unes de leurs caractéristiques :

- la variation du paramètre cristallin suit la loi de Végard : a varie de 8,397 Å (Fe $_3O_4$ ) à 8,703 Å (CdFe $_2O_4$ )

- la variation du paramètre d'inversion calculée à partir de mesures d'intensité précises réalisées au diffractomètre, est linéaire : les ions Cd<sup>2+</sup> introduits dans la magnétite prennent la place des ions Fe<sup>3+</sup> dans les sites tétraédriques, confirmant par là un comportement usuel du cadmium,

- l'estimation du volume moyen des tétraèdres et des octaèdres donne une indication de la déformation locale subie par les sites : importante pour les premiers, en raison de l'introduction d'un ion Cd<sup>2+</sup> de volume important, elle reste faible et difficilement appréciable pour les seconds, indiquant que leur géométrie est essentiellement influencée par les tétraèdres voisins.

En conclusion, si l'étude cristallographique apporte des informations quantitatives sur la répartition des cations dans le cas des ferrites mixtes de fer et de cadmium, il n'en est pas de même pour ce qui est des spinelles de zinc : des études complémentaires sont nécessaires, utilisant par exemple les méthodes magnétiques susceptibles d'élargir nos connaissances dans ce domaine.

- 84 -

# BIBLIOGRAPHIE.

| 1  | -       | JENCKEL, Z. Anorg. Chem., 220, 1934, p. 377-88.                               |
|----|---------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 2  | -       | KRAFT et FISHER, Zt. Anal. Chem., 21, 1963, p. 197-217.                       |
| 3  | -       | BENNER et KENWORTHY, U.S. Bur. of Mines, Rept. Insert., N° 6754, 1966.        |
| 4  | -       | A.E. VAN ARKEL, Physica, 6, 1926, p. 64.                                      |
| 5  | -       | BRADLEY et JAY, Proc. Phys. Soc. London, 44, 1932, p. 563.                    |
| 6  | 8       | BRENTANO, J. App. Phys., 17, 1946, p. 420.                                    |
| 7  | -       | DECROLY et GHODSI, Mem. Sci. Rev. Metallurg., 12, 1962, p. 829.               |
| 8  | -       | HUTTING, EHRENBERG et KITTEL, Z. Anorg. Chem., 228, 1936, p. 112.             |
| 9  | -       | POPOV, SIMONOVA, UGOL'NIKOVA, CHUFAROV, Doklady Akademii Nauk, SSSR, Vol 148, |
|    |         | 1963, p. 357-60.                                                              |
| 10 | -       | SNOEK, Development of new magnetic materials, Amsterdam, 1947.                |
| 11 | -       | GORTER, Philips. Res. Rep., 9, 1954, p. 403.                                  |
| 12 | -       | PASCAL, C.R., 177, 1923, p. 765.                                              |
| 13 | -       | KITTEL, Z. Anorg. Chem., 221, 1934, p. 49.                                    |
| 14 |         | KUTZELNIGG, Z. Anorg. Chem., 221, 1934, p. 46.                                |
| 15 | -       | VERHOEVEN et DELMON, Bull. Soc. Chim., 1966, p. 3073-9.                       |
| 16 | <b></b> | CHAUDRON, Ann. Chim., 16, 1921, p. 465.                                       |
| 17 | ~       | DARKEN et GURRY, J. Am. Chem. Soc., 68, 1946, p. 798.                         |
| 18 | -       | MARION, Thèse Nancy, 1955.                                                    |
|    |         | La Docum. Metall., 24, 1955, p. 87.                                           |
| 19 | -       | OFFROY, Thèse Nancy, 1962.                                                    |
| 20 | -       | CAREL, Thèse Rennes, 1966.                                                    |
| 21 | -       | VALLET et RACCAH, C.R. hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris, 253, 1961, p. 2682.    |
|    |         | Mem. Sci. Rev. Met., 62, 1965, p. 1.                                          |
| 22 | -       | GERDANIAN, J. de Chimie Physique, 62, 1965, p. 1018-22.                       |
| 23 | -       | FENDER, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 30, p. 793-8, Congrès du FeO, Paris,      |
|    |         | mars 1969.                                                                    |
| 24 | -       | MANENC, J. de Phys., 24, 1963, p. 447.                                        |
| 25 | -       | O. EVRARD, Communication privée, Chim. Minérale, Nancy.                       |
| 26 | -       | M.C. DUFOUR et P. PERROT, Rev. Chim. Miner., t. 6, 1969, p. 427-39.           |
|    |         |                                                                               |

27 - KITCHENER et GILBERT, J. Chem. Soc., 1956, p. 3919.

28 - CARON, Thèse Lille, 1968

29 - BERTAUT, Journal de Physique et le Radium, Tome 12, 1951, p. 252-55.

30 - VERVEY et HEILMANN, The Journal of Chemical Physics, 15, 1947, p. 174-80.

31 - ROMEIJN, Philips Res. Rep., 8, 1953, p. 304-20.

32 - BERTAUT, C.R. 230, 1950, p. 213.

33 - HUBER, Thèse Paris, 1958.

34 - DRIFFORD, Thèse Orsay, 1967.

35 - POIX, Bulletin de la Société Chimique de France, 4, 1965, p. 1085-7.

```
STRUC 1
```

```
510 FUNCTION F(I,ANDA,X,M)
520 CØMMØN ØMEGA (10,20), CØNST (6,10)
530 A = C \emptyset NST(1, I)
540 B=CONST(2, I)
550 C=CØNST (3, I)
560 D=CONST(4, I)
570 T = CONST(5, 1)
580 TP=C\emptysetNST(6, I)
590 F=T \times (2 \times A \times C + (1 - 2 \times A \times D A) \times A)
600 \text{ F}=F+TP/2*((2-2*ANDA)*C+(1-X)*B+(X-1+2*ANDA)*A)+8*D*ØMEGA(I,M)
610 RETURN
620 END
625 CØMMØN ØMEGA (10,20), CØNST (6,10)
630 DIMENSION HKL (10)
640 READ, (HKL(I), I=1, 10)
650 DØ 20 I=1,10
660 IH=HKL(I)/100
670 IK=(HKL(I)-IH*100)/10
680 IL=HKL(I)-IH*100-IK*10
690 J=1
700 DØ 20 DEL=0,0.019,0.001
710 
\emptyset MEGA(I,J) = C \emptyset S(3.14159 \times (IH+IK+IL) \times (2 \times DEL+0.5))

720 \emptysetMEGA (I,J)=\emptysetMEGA (I,J)+C\emptysetS (3.14159*(2*(IH-IK-IL)*DEL+IH/2))
730 ØMEGA(I,J)=ØMEGA(I,J)+CØS(3.14159*(2*(IK-IL-IH)*DEL+IK/2))
740 \emptysetMEGA(I,J)=\emptysetMEGA(I,J)+C\emptysetS(3,14159*(2*(IL-IH-IK)*DEL+IL/2))
750 J=J+1
760 20 CØNTINUE
780 READ ,X
790 READ, YMIN, YMAX
800 DØ 70 J=1,10
810 70 READ, (CØNST(I,J), I=1,6)
811 PRINT 100,X
812 200 READ, M1, M2, TMIN, TMAX
813 PRINT 110, HKL(M1), HKL(M2)
820 DØ 40 ANDA=YMIN, YMAX, 0.004
822 PRINT 120, ANDA
823 PRINT 130
830 M=1
840 DØ 40 DEL=0.004,0.008,0.001
850 RAP=F (M1, ANDA, X, M)/F (M2, ANDA, X, M)
860 R = ABS(RAP)
865 IF (R-TMIN) 45, 45, 50
870 50 IF(R-TMAX)60,45,45
880 60 PRINT 140 , DEL, RAP
890 45 M=M+1
900 40 CØNTINUE
905 GØ TØ 200
910 100 FØRMAT(4H X= ,F3.1)
911 110 FØRMAT (2X, F3.0, 1H/, F3.0)
912 120 FØRMAT (1X, 8HLANDA = , F5.3)
913 130 FØRMAT (3X, 5HDELTA, 3X, 7HRAPPØRT)
914 140 FØRMAT (3X, F5.3, 3X, F6.4)
920 SDATA
```

| ~ | INTRODUCTION |                                                              |    |    |
|---|--------------|--------------------------------------------------------------|----|----|
| - | CHAPITRE I   | - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSE            | p. | 3  |
|   | I.1 Méthod   | es d'étude des diagrammes Fe - Zn - O et Fe - Cd - O         | p. | 5  |
|   | I.1.1.       | Généralités sur la production des mélanges $H_2^-H_2^-0$ par |    |    |
|   |              | saturateur                                                   |    |    |
|   | I.1.2.       | Domaine des pressions d'oxygène couvert par les mélan-       |    |    |
|   |              | ges $H_2 - H_2 O$                                            |    |    |
|   | I.1.3.       | Description de l'appareillage utilisé.                       |    |    |
|   |              |                                                              |    |    |
|   | I.2 Dosage   | S                                                            | p. | 10 |
|   | I.3 Méthod   | es d'analyse radiocristallographique                         | p. | 13 |
|   | I.3.1.       | Méthode Debye et Scherrer                                    |    |    |
|   | 1.3.2.       | Mesures d'intensité                                          |    |    |
|   | 1.3.3.       | Méthodes utilisant des monocristaux                          |    |    |
|   |              |                                                              |    |    |
| - | CHAPITRE II  | - ETUDE DES SYSTEMES Fe - Zn - O et Fe - Cd - O              | p. | 17 |
| 1 | [] - Cánára  | litás                                                        | n  | 19 |
| - | unit. Genera | 11005                                                        | р. | 10 |
| ] | [I.2 Systèm  | e Fe - Zn - O                                                | p. | 20 |
|   | 11.2.1       | . Volatilisation et réduction de ZnO.                        |    |    |
|   | 11.2.2       | . Etude de la solution solide protoxyde de fer - oxyde       |    |    |
|   | •            | de zinc.                                                     |    |    |
|   |              | . Structure du protoxyde de fer                              |    |    |
|   |              | . Solution solide FeO - ZnO.                                 |    |    |
|   | 11.2.3       | . Etude de la solution solide spinelle                       |    |    |
|   | 11.2.4       | . Représentation du système Fe - Zn - O                      |    |    |
|   | 11,2,5       | . Conclusion                                                 |    |    |
|   |              |                                                              |    |    |

p. 37

-

- CHAPITRE III - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES SPINELLES p. 43

III.1. - Structure cristalline des spinelles. Cas des Ferrites

III.2. - Etude paramétrique

III.2.1. Solution solide  $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$ III.2.2. Solution solide  $CdFe_2O_4 - Fe_3O_4$ 

III.3. - Détermination du paramètre d'inversion et du paramètre de position de l'oxygène dans les solutions solides spinelles  $CdFe_2O_4 - Fe_3O_4$  p. 65

III.3.1. Calcul du facteur de structure d'un spinelle

 $x \ CdFe_2^{0}_4$ , (1-x)  $Fe_3^{0}_4$ 

III.3.2. Résultats

III.3.3. Analyse des résultats

III.3.4. Déformation moyenne et locale

III.4. - Conclusion

- RESUME ET CONCLUSION



p. 80

p. 45

p. 52

p. 83