

50376
1970
75

50376
1970
75

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

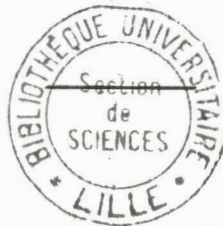
Mention Chimie Structurale

par

Denis TURPIN

Maître ès-Sciences.

DETERMINATION DES RELATIONS ACTIVITE-COMPOSITION
DANS LES SOLUTIONS SOLIDES A BASE DE MAGNETITE
PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES



soutenu le 17 juillet 1970 devant la Commission d'examen

MM. G. TRIDOT Président

J.M. LEROY
D. THOMAS Examineurs
P. PERROT

B.U. LILLE 1



D 030 119870 6

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

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

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale

M. WATERLOT Gérard
M. WERTHEIMER Raymond

Géologie et Minéralogie
Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean
M. LUCQUIN Michel
M. LEBRUN André
M. PARREAU Michel
M. SAVARD Jean
M. SCHALLER François
M. SCHILTZ René

Mathématiques
Chimie Physique
C.U.E.E.P.
Mathématiques
Chimie Générale
Biologie Animale
Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean
M. BODART Marcel
M. BOUISSET Simon
M. CELET Paul
M. CONSTANT Eugène
M. DELHAYE Michel
M. DERCOURT Jean-Michel
M. DEVRAINNE Pierre
M. GUILLAUME Jean
Mme LENOBLE Jacqueline
M. LINDER Robert
Mlle MARQUET Simone
M. MONTARIOL Frédéric
M. PROUVOST Jean
M. VAILLANT Jean

Physique
Biologie Végétale
Physiologie Animale
Géologie Générale
Electronique
Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
Géologie et Minéralogie
Chimie Minérale
Biologie Végétale
Physique
Biologie Végétale
Mathématiques
Chimie Minérale Appliquée
Géologie et Minéralogie
Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR
M. AUBIN Thierry
M. BEGUIN Paul
M. BILLARD Jean
M. BKOUCHE Rudolphe
M. BOILLET Pierre
M. BOILLY Bénoni
M. BONNOT Ernest
M. BRIDOUX Michel
M. CAPURON Alfred
M. CARREZ Christian
M. CHOQUET Marcel
M. CORTOIS Jean
M. COULON Jean-Paul

I.U.T. Amiens
Mathématiques Pures
Mécanique des Fluides
Physique
Mathématiques
Physique
Biologie Animale
Biologie Végétale
I.U.T. Béthune
Biologie Animale
Calcul Numérique
I.U.T. Lille
Physique
Électrotechnique

.../...

Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	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.

A Monsieur Pierre PERROT

Docteur ès-Sciences
Chargé de Recherches au C.N.R.S.

Hommages respectueux.

A MES PARENTS

Témoignage de profonde affection.

Ce présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur P. PERROT, Chargé de Recherches au C.N.R.S., au Laboratoire de Thermodynamique du solide du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L. dirigé par Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

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.

Nous remercions Monsieur J.M. LEROY, Maître de Conférences, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L. de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie de notre Jury. Nous le prions de croire à notre profond respect.

Nous tenons à exprimer à Monsieur D. THOMAS, Maître de Conférences au C.S.U. de Valenciennes notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Nous remercions très vivement Monsieur P. PERROT, Chargé de Recherches au C.N.R.S. pour toute sa bienveillante attention. Ses conseils et ses encouragements nous ont permis de résoudre nos difficultés et de mener à bien ce travail. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux.

Nous remercions également les Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais de nous avoir apporté leur aide matérielle. A cette occasion, nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur PLANQUE, Chargé du Service des Bourses.

Nous garderons le meilleur souvenir de nos camarades de Laboratoire.

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

Nous n'oublierons pas ce que nous devons au personnel technique et en particulier à Monsieur A. TRAISNEL pour la compétence avec laquelle il a su nous aider dans la résolution de nos problèmes pratiques.

Le présent travail se situe dans le cadre général des études entreprises au laboratoire sur les propriétés thermodynamiques des systèmes à base d'oxydes de fer, de nickel, de zinc et de plomb. Ces propriétés sont évaluées à partir d'équilibres sous atmosphères contrôlées $H_2 - H_2O$, $CO - CO_2$ ou $H_2 - CO_2$

Les pressions d'oxygène mises en oeuvre dans les équilibres d'oxydo-réduction faisant intervenir le protoxyde de fer peuvent être facilement obtenues à partir de ces mélanges dans des proportions comprises entre 10 % et 90 %. Les équilibres relatifs aux oxydes du type Fe_3O_4 , NiO ou PbO nécessitent quant à eux, des atmosphères beaucoup plus oxydantes que l'on peut obtenir dans certaines conditions.

L'adjonction d'une thermobalance à un générateur de pressions partielles d'oxygène présente un intérêt considérable, en exprimant directement les pertes de poids en fonction de la composition de l'atmosphère et permettant ainsi d'atteindre les équilibres tout en s'affranchissant de la nécessité de tremper.

Le but essentiel du travail a été d'adapter une thermobalance à ressort répondant à ces conditions particulières.

Le bon fonctionnement de l'ensemble a été vérifié sur les équilibres connus du protoxyde de fer seul ou en présence d'oxyde de chrome. Les résultats obtenus ont permis de proposer un modèle pour la solution solide $Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$

Le système $Fe - Zn - O$, d'abord étudié au laboratoire par CATHELAIN (12) du point de vue radiocristallographique a été repris par thermogravimétrie sous atmosphères $CO - CO_2$ pour déterminer les relations activité - composition des solutions solides de ce système aux températures de $900^\circ C$ et $1000^\circ C$.

Ce travail est exposé d'après le plan suivant :

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

- Thermogravimétrie sous atmosphères contrôlées
- Générateur de pressions partielles d'oxygène
- Méthodes analytiques

CHAPITRE II : LE SYSTEME FER-CHROME-OXYGENE

- Etablissement du diagramme
- Détermination des relations activité-composition dans la solution solide spinelle
- Conclusion et discussion des résultats.

CHAPITRE III : ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME FER - ZINC - OXYGENE

- Volatilisation et réduction de ZnO
- Réduction du ferrite de zinc à 900°C
- Représentation du diagramme Fe - Zn - O

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE Fe_3O_4 - $ZnFe_2O_4$

- Etude thermodynamique
- Etude magnétique

RESUME ET CONCLUSION.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

Pour étudier les équilibres de phases à l'intérieur d'un diagramme Fe - Me - O, une méthode de choix consiste à suivre les étapes de la réduction de mélanges ou de solutions solides soumises à diverses atmosphères oxydo-réductrices. Elle fournit les pressions d'oxygène et permet d'atteindre les propriétés thermodynamiques des composés des différents systèmes. Les principales techniques employées sont :

- la thermogravimétrie sous atmosphères contrôlées
- la réduction d'échantillons soumis à des pressions partielles d'oxygène fournies par un générateur adapté aux cas limites des fortes pressions d'oxygène (supérieures à 10^{-12} atmosphères).

Après réaction, l'identification et la caractérisation des phases se fait par analyse chimique, radiocristallographique, et dans certains cas magnétique.

T H E R M O G R A V I M E T R I E

S O U S A T M O S P H E R E S C O N T R O L E E S

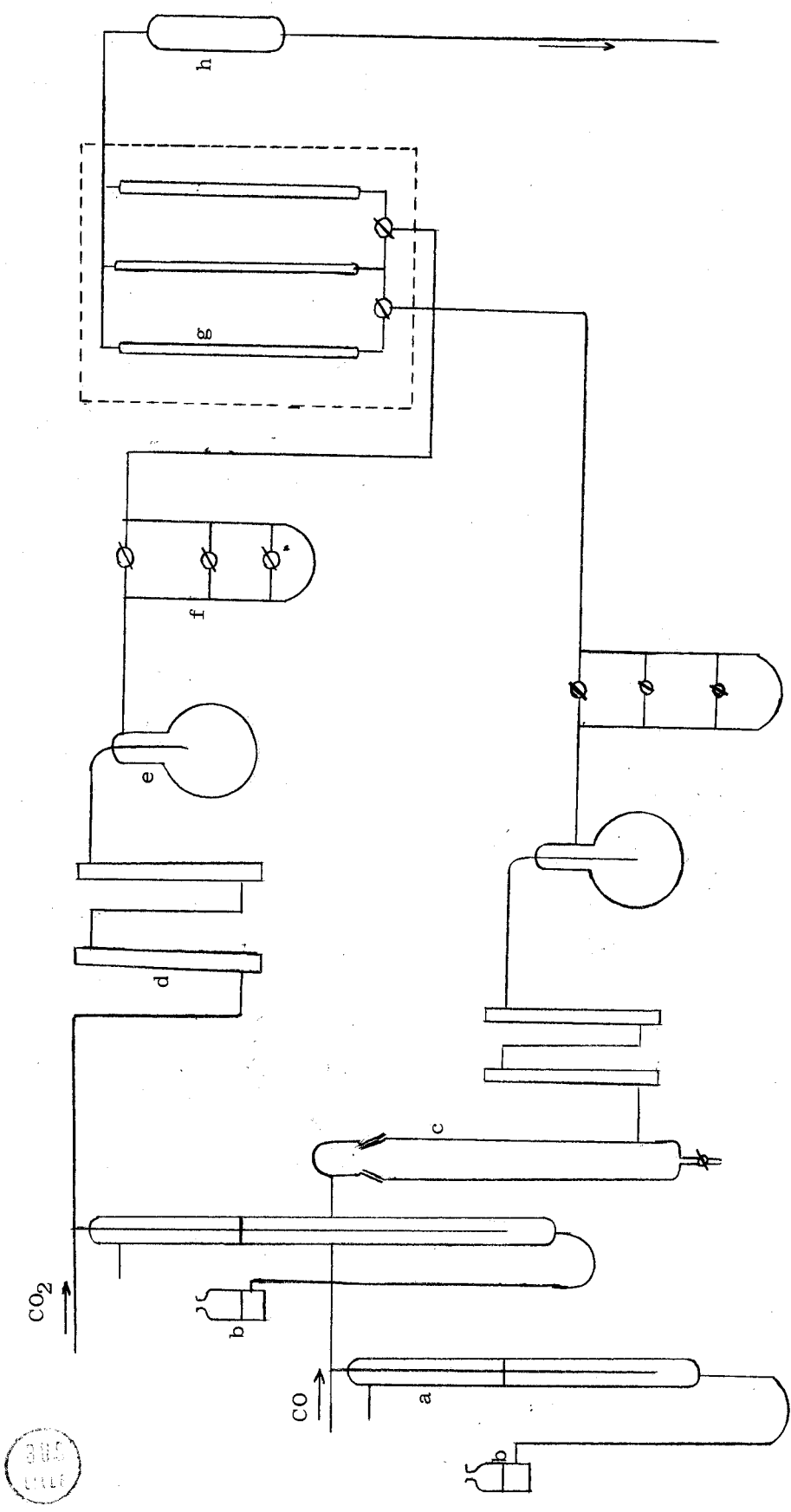
L'analyse thermogravimétrique sous atmosphères contrôlées représente une technique d'un grand intérêt, mais peu employée jusqu'à présent pour atteindre les propriétés thermodynamiques de nombreux oxydes ou sulfures mixtes et de leurs solutions solides que l'on rencontre dans les produits métallurgiques. La nécessité de conserver une bonne sensibilité tout en travaillant sur des prises d'essai relativement importantes jointe à l'utilisation d'atmosphères toxiques ou corrosives (H_2S , CO) ou de mélanges de gaz dont les propriétés physiques sont très différentes ($H_2 - H_2S$; $H_2 - CO_2$) pose des problèmes particuliers que l'on peut résoudre par la mise en oeuvre d'un dispositif original.

L'appareillage monté au laboratoire à cet effet se compose de trois parties :

- la ligne à gaz qui fournit un débit régulier d'un mélange dont la composition est connue et facilement contrôlée.
- la thermobalance proprement dite
- un dispositif permettant de faire varier la composition de l'atmosphère dans le temps.

LA LIGNE A GAZ

Le générateur d'atmosphères est branché directement sur la thermobalance. Il doit pouvoir fournir un mélange de gaz de composition connue avec précision mais modifiable à volonté, et permettre son introduction dans la thermobalance à débit déterminé mais réglable. Le schéma général de la ligne à gaz est représenté sur la figure 1.



a : soupapes à diphtalate de butyle
b : réserves de diphtalate
c : four à cuivre
d : colonnes desséchantes

e : self-capacité
f : perte de charge additionnelle
g : débitmètres
h : mélangeur

Figure 1.



Sa construction obéit à la nécessité de travailler en régime dynamique et d'assurer une circulation des gaz aussi rapide que possible, de manière à minimiser le phénomène de ségrégation thermique (11). La régulation des débits est assurée par les soupapes à phtalate de butyle, des pertes de charge variables et des ballons de grande capacité destinés à amortir les perturbations provoquées par les compte-bulles. La mesure des débits se fait à l'aide de rotamètres préalablement étalonnés.

Lorsque le générateur ainsi réalisé fonctionne avec des gaz très différents (par exemple H_2 et H_2S) et que le rapport des débits n'excède pas cinquante, l'incertitude sur l'expression :

$$\Delta G = + RT \text{ Log } \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} \right)$$

est inférieure à 100 calories (8).

Le montage dynamique utilisé permet de faire varier dans le temps la composition du mélange gazeux de manière régulière et continue. En effet, le débit d'un gaz dans le circuit est directement fonction de la hauteur de phtalate de butyle dans la soupape, et peut être modifié en changeant le niveau du fluide par un assemblage micromoteur - poulies. Si nécessaire, le débit global peut être maintenu constant en diminuant le débit de l'un des gaz et en accroissant celui de l'autre. Les changements de débit varient de 2 % à 10 % par heure.

LA THERMOBALANCE

La thermobalance, dont le schéma de principe se trouve sur la figure 2 est conçue de manière à satisfaire trois exigences fondamentales.

a) Travailler sur une prise d'essai quelconque tout en gardant une sensibilité élevée. Le minimum de détection a été fixé à 0,01 mg, les prises d'essais se situent aux environs de 300 mg, mais ces deux valeurs doivent pouvoir être modifiées à volonté.

b) la ségrégation thermique doit être minimisée. Ce phénomène se rencontre lorsqu'un mélange de gaz traverse une zone chauffée : les gaz les plus légers tendent à s'accumuler dans la partie chaude du four de telle sorte qu'au centre règne une atmosphère différente de celle de l'entrée et de la sortie. Ce phénomène est d'autant plus important que les propriétés physiques de chacun des gaz du mélange (densité, polarité) sont différentes. Il est également plus marqué dans un

- a : ressort
- b : enceinte thermostatee
- c : tige de suspension
- d : creuset
- e : tête d'A.T.D.
- f : manchon en acier réfractaire
- g : gaine Pythagoras 4 trous
- h : contrepoids
- i : fléau de la balance
- j : réglage grossier du zéro

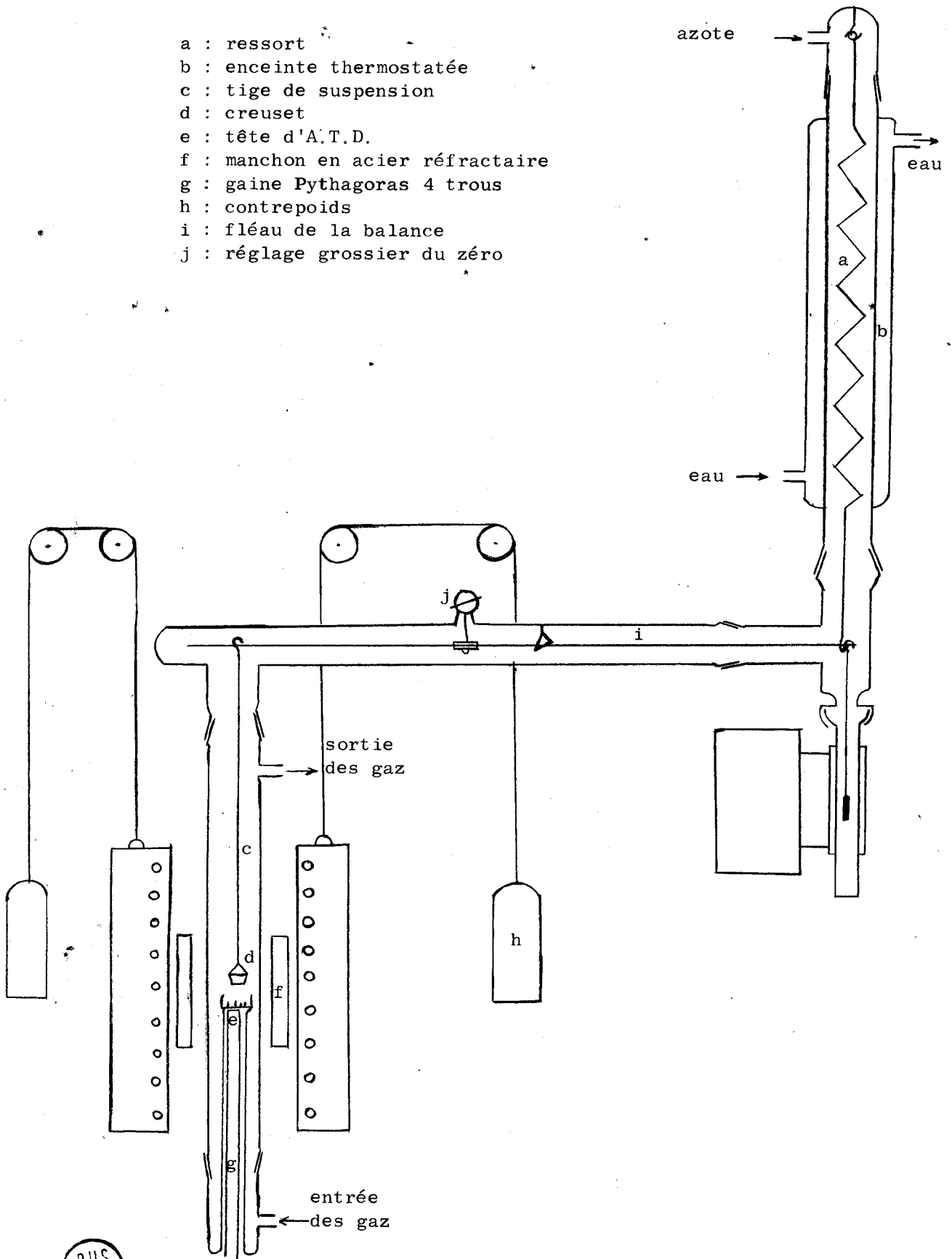


Figure 2.

four vertical que dans un four horizontal. Plusieurs formules permettant de tenir compte de cet effet ont été proposées (7). Il est néanmoins possible de le minimiser en faisant circuler les gaz à grande vitesse.

c) les courants de convection doivent être éliminés. Ce phénomène que l'on rencontre dans les thermobalances classiques de type Mac Bain est dû à "un effet de cheminée", la chaleur monte du four dans l'enceinte du ressort, ce qui provoque des oscillations dont l'amplitude augmente avec la vitesse du courant gazeux. La sensibilité de l'appareil se trouve ainsi fortement abaissée. L'interposition d'écrans diminue généralement cet effet (15), cependant il est possible de l'éliminer totalement en utilisant la disposition originale décrite ci-dessous.

Le ressort

La thermobalance se compose essentiellement d'un ressort, en acier inoxydable ou en silice, de longueur et diamètre adaptés à la sensibilité désirée. L'élasticité variant avec la température, l'enceinte doit être soigneusement thermostatée. Les tiges de suspension sont en silice de faible diamètre.

L'axe du ressort ne se situe pas dans le prolongement du four, mais est déplacé de cinquante centimètres. Cette disposition présente l'avantage d'éliminer totalement la diffusion thermique et permet l'utilisation de débits élevés. Le bruit de fond observé est nul, même pour la sensibilité maximum de 10^{-5} g.

La tension du ressort est maintenue constante par l'intermédiaire d'un fléau qui relie la nacelle au système de mesure. Celui-ci, reposant sur un système de couteaux, est maintenu en équilibre grâce à une masselotte munie d'une chaînette ce qui permet un réglage précis du zéro quelle que soit la charge initiale. Le poids de la prise d'essai n'intervient donc pas.

Le capteur magnétique

Les variations de poids sont transmises à un capteur de déplacement à variation d'inductance mutuelle. Il se compose de deux enroulements montés en opposition sur un support de verre de sorte que le champ créé par la bobine primaire s'annule. Un noyau de fer doux, placé au centre des deux bobines, est solidaire du fléau (figure 3).

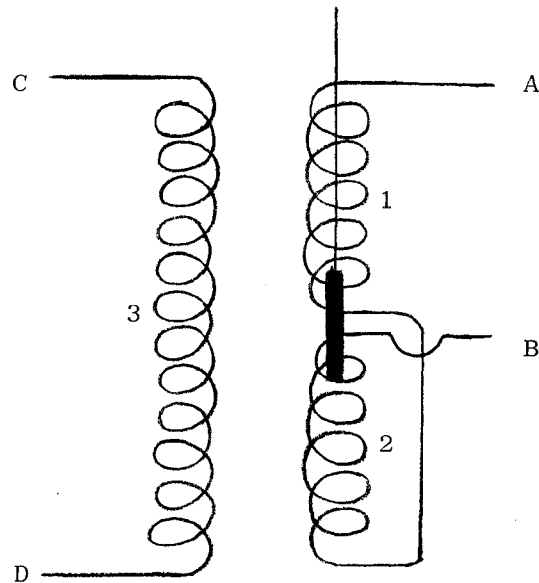


Figure 3.

Le transformateur différentiel variable ainsi réalisé est alimenté en courant alternatif de fréquence au moins dix fois supérieure à celle des oscillations du ressort. En pratique, elle reste comprise entre 5 et 10 kHz. L'alimentation se fait aux bornes CD de la bobine 3. Les bobines 1 et 2 étant identiques et opposées, le signal de sortie est nul lorsque le système est symétrique, c'est-à-dire lorsque le noyau est au centre des bobines. Si le noyau magnétique se déplace, rompant ainsi la symétrie, un signal de sortie apparaît, dont l'amplitude est proportionnelle au déplacement.

La tension d'alimentation est inférieure à 5 volts. Un accroissement de cette tension conduirait à une distorsion du signal de sortie trop importante par suite de la variation de résistance due à l'augmentation de la température. A la sortie des bornes A et B est placé un amplificateur, suivi d'un démodulateur. Le signal de sortie continu ainsi obtenu peut attaquer un enregistreur de grande impédance, au moins égale mais de préférence supérieure à celle de la bobine.

Un étalonnage préalable permet de vérifier que, pour une tension d'entrée donnée, la tension de sortie enregistrée varie linéairement avec la masse.

L'enceinte de thermopésée

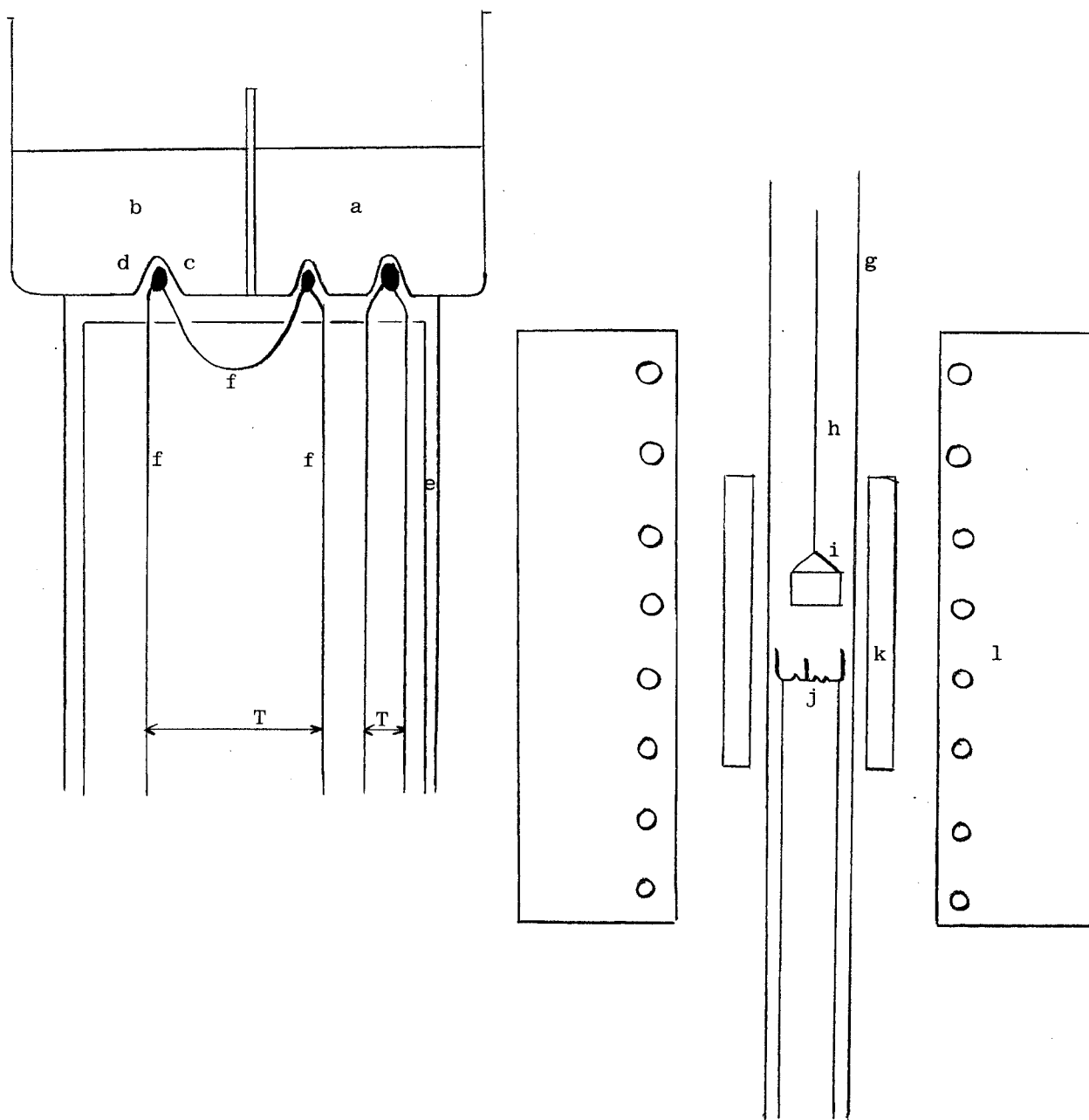
Le four ADAMEL, monté sur deux rails verticaux, est maintenu en position par un système de contrepoids.

Le tube laboratoire, en silice ou en mullite, est entouré par un manchon en acier réfractaire de 15 cm de long afin de réduire les gradients de température dans les trois directions de l'espace. L'enceinte réactionnelle est solidaire du four afin d'être manoeuvrée plus facilement.

Les creusets, en silice fine transparente, sont prévus pour des prises d'essai de 250 à 300 mg réparties sur une faible épaisseur. La nacelle immobilisée dans la partie médiane du four, juste au dessus d'une tête d'analyse thermique différentielle, provoque une accélération du courant gazeux et une turbulence au niveau de celle-ci qui contribuent à réduire les effets de thermodiffusion. Les fils du couple thermoélectrique différentiel et de la prise de température ne sont pas en contact avec l'atmosphère de l'enceinte. (figure 4).

VARIATION DE LA COMPOSITION DES GAZ.

Le montage dynamique utilisé permet de faire varier dans le temps la composition du mélange gazeux de manière régulière et continue. En effet, le débit de gaz dans le circuit est directement fonction de la hauteur de phtalate de butyle dans la soupape. En élevant le niveau du fluide par un assemblage micromoteur - poulies, on augmente le flux et inversement. Si nécessaire, le débit global peut être maintenu constant en diminuant le flux de l'un des gaz et en accroissant celui de l'autre.



a : référence
b : échantillon
c : silice transparente étirée
d : soudures thermocouples
e : baguette Pythagoras
f : fils du thermocouple

g : tube en silice
h : tige de suspension en silice
i : creuset
j : tête d'A.T.D.
k : manchon réfractaire
l : four A.D.A.M.E.L.



Figure 4.

G E N E R A T E U R D E P R E S S I O N S

P A R T I E L L E S D ' O X Y G E N E

La réalisation de mélanges gazeux oxydo-réducteurs, tels CO - CO₂ ou H₂ - H₂O permet d'obtenir des pressions d'oxygène directement fonction des rapports CO₂ / CO et H₂O / H₂. Cependant, la précision diminue notablement quand ces rapports sont très élevés ou très faibles. C'est pourquoi l'emploi d'un générateur de pressions partielles d'oxygène adapté aux cas limites, c'est-à-dire fortes pressions d'oxygène (supérieures à 10⁻¹² atmosphère) est nécessaire. De telles pressions d'oxygène "élevées" si on les compare à celles fournies par des mélanges CO - CO₂ classiques sont malgré tout beaucoup trop faibles pour être obtenues par dilution d'oxygène dans un gaz inerte.

Le dispositif utilisé a été mis au point par MARION (1).

PRINCIPE

La résistance d'un fil d'oxyde cobalteux chauffé à 1000°C est très sensible à la pression d'oxygène puisqu'elle varie de quelques ohms dans l'oxygène pur à 10⁵ ohms sous 10⁻¹² atmosphère d'oxygène.

Ces variations suivent la loi

$$\log \frac{R_{CoO}}{R_{(CoO)_O}} = - 0,266 \log P_{O_2} - 0,0042 (\log P_{O_2})^2 \quad (1)$$

R_{(CoO)_O} représente la résistance du fil d'oxyde de cobalt en équilibre avec une pression d'oxygène de une atmosphère et R_{CoO} la résistance du fil dans les conditions de l'expérience.

La mesure de la résistance du fil de CoO fournit donc directement la pression d'oxygène qui règne dans un gaz non combustible.

La désoxygénation (addition d'hydrogène) ou l'oxygénation (addition d'oxygène) sont obtenues par une électrolyse de l'eau dont le débit et la polarité sont régulés en fonction de l'écart entre la pression réelle d'oxygène du gaz et celle désirée. L'oxygène (ou l'hydrogène) introduit en quantités déterminées maintient constante la pression partielle d'oxygène dans le gaz (après réaction éventuelle à 1000°C de l'hydrogène sur l'oxygène en excès).

Un ohmmètre est relié au fil résistant. Associé à une règle étalonnée à double échelle (1 Atm - 10⁻⁶Atm ; 10⁻⁶Atm. - 10⁻¹²Atm.), il indique en permanence la teneur en oxygène du gaz.

APPAREILLAGE (figure 5).

Il comprend essentiellement :

- un tube laboratoire en alumine recristallisée maintenu à 1000°C balayé à débit constant par le gaz non combustible ; il contient un fil d'oxyde de cobalt qui sert d'analyseur continu de la pression d'oxygène.

- une cuve à électrolyse : elle renferme une solution d'acide sulfurique N/10 et fonctionne en génératrice d'oxygène ou d'hydrogène.

- un système de régulation.

Une tension stabilisée V alimente une résistance variable r placée en série avec le fil d'oxyde de cobalt ; la différence de potentiel v prise aux extrémités du fil de CoO a pour valeur :

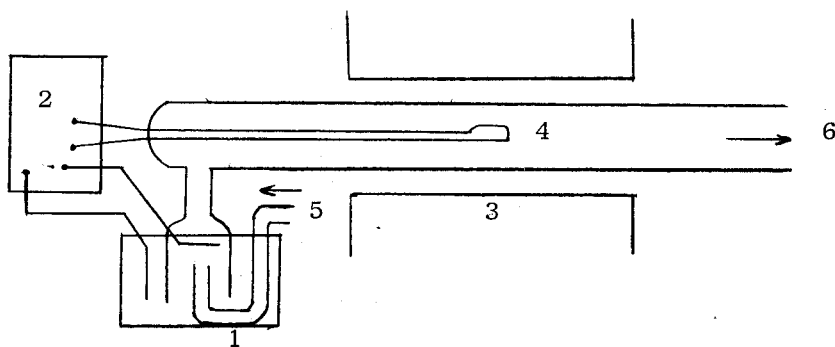
$$v = \frac{R_{\text{CoO}}}{r + R_{\text{CoO}}} V$$

On choisit $r = R_{\text{CoO}}$ calculée pour la pression d'oxygène désirée d'après la relation (1). Il s'ensuit que $v = \frac{V}{2}$ quand cette pression d'oxygène est atteinte. Un régulateur de tension monté en tout ou rien commande l'électrolyse tant que v est différent de V/2.

Quand la pression partielle d'oxygène à atteindre est inférieure à celle du gaz non combustible, la résistance du fil d'oxyde cobalteux R_{CoO} est inférieure à r. L'électrolyse fournit de l'hydrogène tant que $R_{\text{CoO}} < r$. Lorsque $R_{\text{CoO}} > r$, l'électrolyse est interrompue.

Quand la pression d'oxygène à atteindre est supérieure à celle du gaz inerte, l'électrolyse fonctionne en générateur d'oxygène.

Dans les deux cas, la pression partielle d'oxygène obtenue oscille autour de la valeur désirée.



- 1 - cuve à électrolyse
- 2 - régulation
- 3 - four à 1000°C
- 4 - fil d'oxyde de cobalt
- 5 - arrivée du gaz non combustible
- 6 - départ du gaz

- R - régulateur de tension
- I - inverseur
- B - bobine électromagnétique fermant ou non l'inter-rupteur K de l'électrolyse

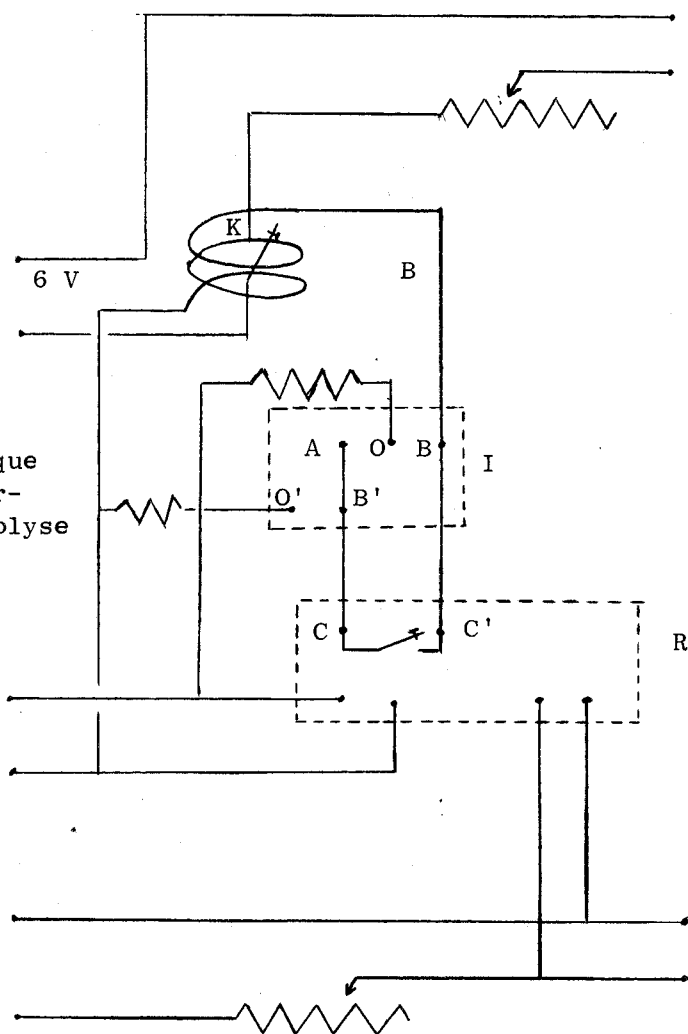


Figure 5.

INTERPRETATION DES MESURES FOURNIES PAR L'APPAREIL

a) Correction due à la température

L'appareil fournit une pression partielle d'oxygène constante mesurée à 1000°C. Comme le gaz est saturé en vapeur d'eau à 20°C par passage dans la cuve à électrolyse, sa pression partielle est due en partie à la dissociation de l'eau.

Or à 1000°C, celle-ci est de 10^{-6} atmosphère.

Deux cas sont à considérer : pour les pressions partielles d'oxygène supérieures à 10^{-6} Atmosphère, la quantité d'oxygène libre est supérieure à la quantité d'hydrogène introduite par le générateur, le gaz ne contient alors que de l'eau et de l'oxygène libre.

La pression partielle d'oxygène mesurée à 1000°C est la somme de deux termes :

P_1 : pression partielle d'oxygène libre indépendante de la température

P_2 : pression partielle d'oxygène due à la dissociation de l'eau, fonction de la température.

Aux températures inférieures à 1000°C, P_2 est négligeable devant P_1 et la pression partielle d'oxygène est pratiquement celle mesurée à 1000°C.

Aux températures supérieures à 1000°C, et dans un domaine compris entre 10^{-6} Atm. et 10^{-5} Atm., les termes P_1 et P_2 sont du même ordre de grandeur ; il faut alors calculer la pression partielle d'oxygène réelle à la température d'utilisation à partir de celle mesurée à 1000°C.

Pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-6} atmosphère, la quantité d'hydrogène fournie par le générateur est suffisante pour éliminer totalement l'oxygène libre du gaz sous forme d'eau. Le terme P_1 est alors nul et le gaz ne contient plus qu'un mélange oxydo-réducteur $H_2 - H_2O$ de composition constante.

L'ensemble des calculs est résumé par les abaques de la figure 6.

b) Obtention des faibles pressions d'oxygène

La figure 7 indique, pour des gaz neutres contenant au départ différentes quantités d'oxygène, les courants d'électrolyse nécessaires pour arriver à la teneur en oxygène recherchée. Pour obtenir une pression d'oxygène déterminée, il faut ou désoxygéner un gaz à pression partielle d'oxygène relativement élevée, ou oxygéner un gaz dont la pression partielle d'oxygène est très faible.

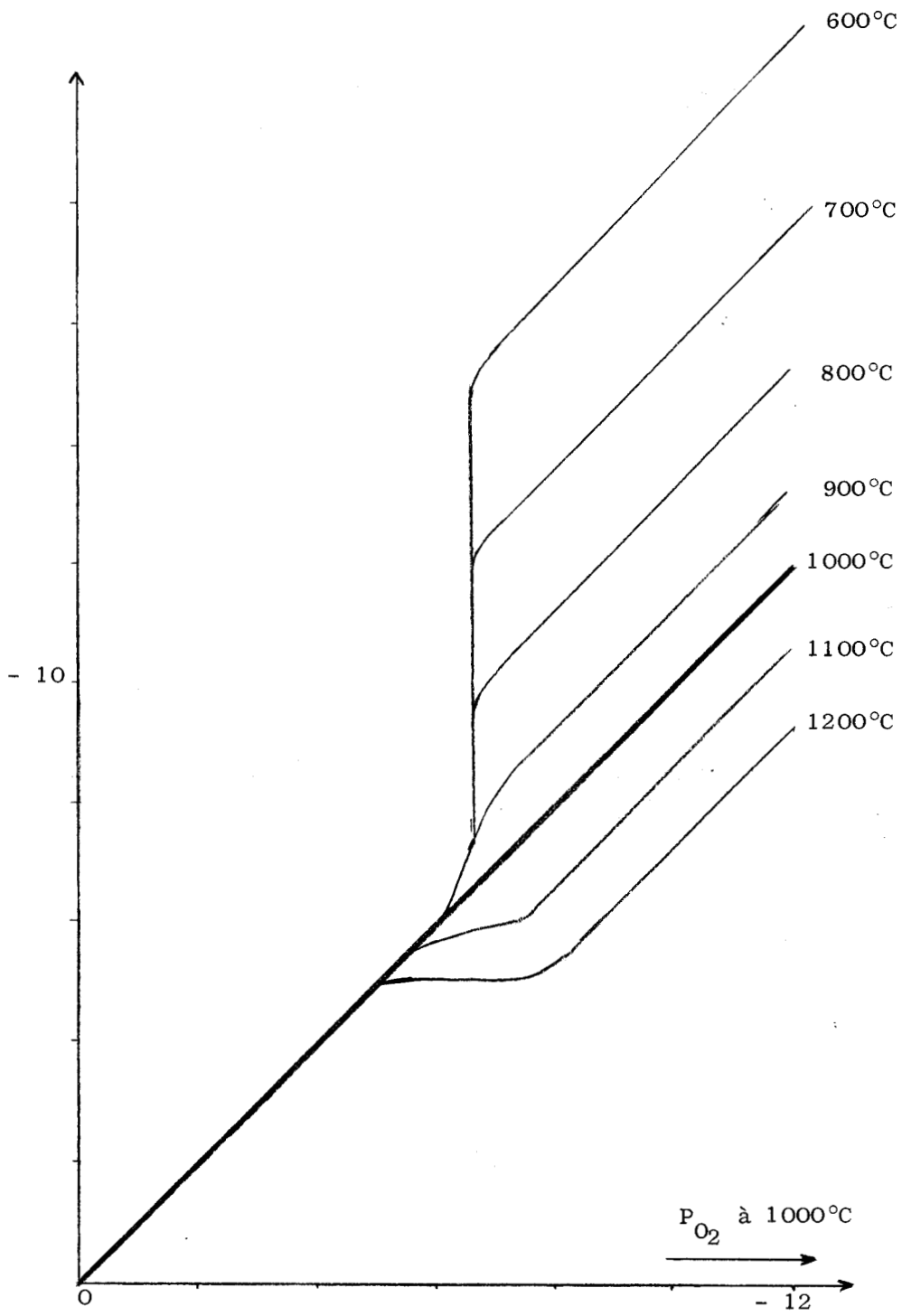
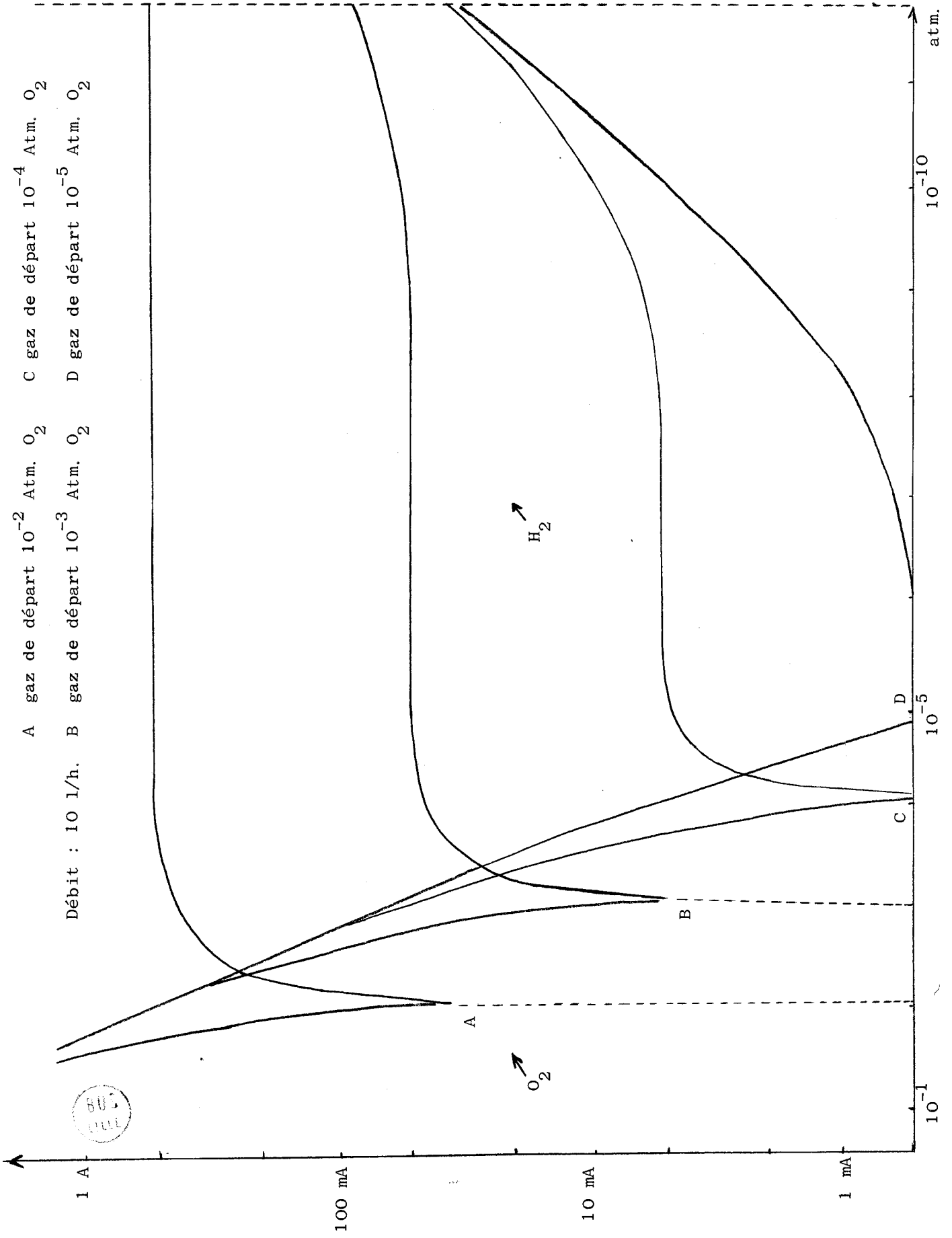


Figure 6.

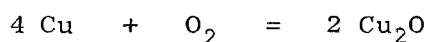


A gaz de départ 10^{-2} Atm. O_2 C gaz de départ 10^{-4} Atm. O_2
Débit : 10 l/h. B gaz de départ 10^{-3} Atm. O_2 D gaz de départ 10^{-5} Atm. O_2



Dans le premier cas, il apparaît qu'une variation peu importante de l'intensité du courant dans la zone où les courbes présentent un palier, entraîne une forte variation de la pression d'oxygène, ce qui donne une précision médiocre quand on travaille dans ce domaine. Il est beaucoup plus intéressant d'oxygéner un gaz à pression partielle d'oxygène plus faible comme l'indique l'allure des courbes correspondant à l'oxygénation du gaz de départ.

C'est pourquoi une colonne désoxygénante contenant du cuivre a été mise en série entre le générateur de gaz non combustible et l'électrolyseur : en effet, le gaz, par passage sur le cuivre à 500°C, perd son oxygène pour atteindre la pression partielle de l'équilibre Cu - Cu₂O qui peut être calculée aisément d'après l'enthalpie libre de la réaction



$$\Delta G = - 79\,700 + 30,12 T \quad (16)$$

ce qui correspond à une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{-16} atmosphère.

La valeur du courant d'électrolyse permettant d'obtenir la pression d'oxygène désirée s'obtient en traçant la courbe d'oxygénation correspondant à un gaz qui a une pression partielle d'oxygène de 10^{-16} atmosphère.

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

ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique doit permettre :

- le dosage du fer (II) et du fer (III)
- le dosage du Cr (III)
- le dosage du zinc.

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

L'échantillon est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique sous atmosphère de CO₂. Le fer (II) est titré directement en milieu phosphosulfurique par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

Le fer (III) est réduit à chaud en fer (II) par le chlorure stanneux. Le fer qui se trouve alors totalement à l'état ferreux est titré comme précédemment. Le fer (III) s'obtient par différence. Le rapport O/Fe, c'est-à-dire le nombre moyen d'atomes d'oxygène reliés à un atome de fer s'écrit :

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

Dosage du chrome (III)

Le chrome (III) est d'abord oxydé en chrome (VI) par l'acide perchlorique à la température d'ébullition du mélange azéotropique. La solution perchlorique ainsi obtenue est alors titrée par le sel ferreux (sel de Mohr) en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

Dosage du zinc

L'oxyde de zinc est dissous dans l'acide chlorhydrique. Les ions Fe³⁺ qui gênent sont complexés par du fluorure de sodium. Les ions Zn²⁺ sont alors complexés

par le sel disodique de l'E.D.T.A. ajouté en excès, en milieu acétique (pH = 4,5).

L'excès d'E.D.T.A. est ensuite dosé par une solution de Zn (II) à 3 grammes/litre en présence de dithizone.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

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

MESURES MAGNETIQUES

L'appareil consiste en un électroaimant BEAUDOUIN du type 107 alimenté par un redresseur fournissant un courant continu de 40 A sous 110 V.

Une balance METTLER modèle 16, d'une fidélité $\pm 0,05 \text{ mg}$ permet une mesure de la force exercée par le champ magnétique sur la substance.

C H A P I T R E I I

L E S Y S T E M E

F E R - C H R O M E - O X Y G E N E

La thermogravimétrie sous atmosphères contrôlées constitue une méthode de choix pour l'étude des équilibres, et qui a permis notamment de mettre en évidence la formation d'un sous-sulfure d'argent Ag_2S dont le domaine de stabilité a été délimité (18) ainsi que de déterminer les propriétés thermodynamiques des solutions solides $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$ (8) stables aux températures élevées. Nous nous proposons de montrer ici son application à l'étude de la réduction des solutions solides $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ sous atmosphères $\text{CO} - \text{CO}_2$. Le système $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$, dont l'intérêt métallurgique n'est plus à démontrer, a fait l'objet de nombreuses études (2 à 7) parmi lesquelles il convient de signaler tout particulièrement celles de SCHMAHL et DILLENBURG (6) sous atmosphères $\text{CO} - \text{CO}_2$ et celles de CHUFAROV et coll. (5, 7) sous atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$; toutefois, ces derniers auteurs travaillaient en statique, sous une pression de vapeur d'eau constante correspondant à celle de la glace à 0°C .

L'utilisation de la thermobalance, jointe à la possibilité de faire varier la composition des gaz présente l'avantage de fournir directement la variation de la composition de l'atmosphère à l'équilibre en fonction du degré de réduction de la solution solide de départ.

ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME

Le système Fe - Cr - O est représenté sur le diagramme de la figure 8 dans lequel le point figuratif de l'oxygène est renvoyé à l'infini. En abscisse, on porte le rapport $\frac{O}{Cr + Fe}$ et en ordonnée le rapport $\frac{Cr}{Cr + Fe}$.

Les produits de départ sont des solutions solides $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ préparées par coprécipitation des nitrates (il faut alors doser le produit final) ; ou mieux par mélange direct des deux oxydes chauffés à 1100°C.

La réduction de ces solutions solides aboutit à la formation de solutions solides $Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$ de structure spinelle. Par diminution de la pression d'oxygène, ces solutions solides spinelles se réduisent à leur tour ; de la wüstite apparaît pour des compositions proches de Fe_3O_4 , et une phase métallique riche en fer pour les compositions proches de $FeCr_2O_4$.

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



L'enthalpie libre de la réaction est donnée par :

$$\Delta G = - RT \text{ Log } K = + RT \text{ Log } (P_{O_2})_o$$

où l'indice o est relatif à la magnétite pure. Lorsque Fe_3O_4 entre en solution solide dans $FeCr_2O_4$, la valeur du ΔG ne varie pas, mais la pression d'oxygène à l'équilibre se trouve déplacée :

$$\Delta G = + RT \text{ Log } \frac{(P_{O_2})_{s.s.} \times a_{FeO}^6}{a_{Fe_3O_4}^2} = RT \text{ Log } (P_{O_2})_o$$

d'où :

$$(P_{O_2})_{s.s.} = (P_{O_2})_o \times a_{Fe_3O_4}^2$$

en considérant que $a_{FeO} = 1$ (ce qui, en toute rigueur n'est pas exact, l'activité du FeO variant en fonction de la composition).

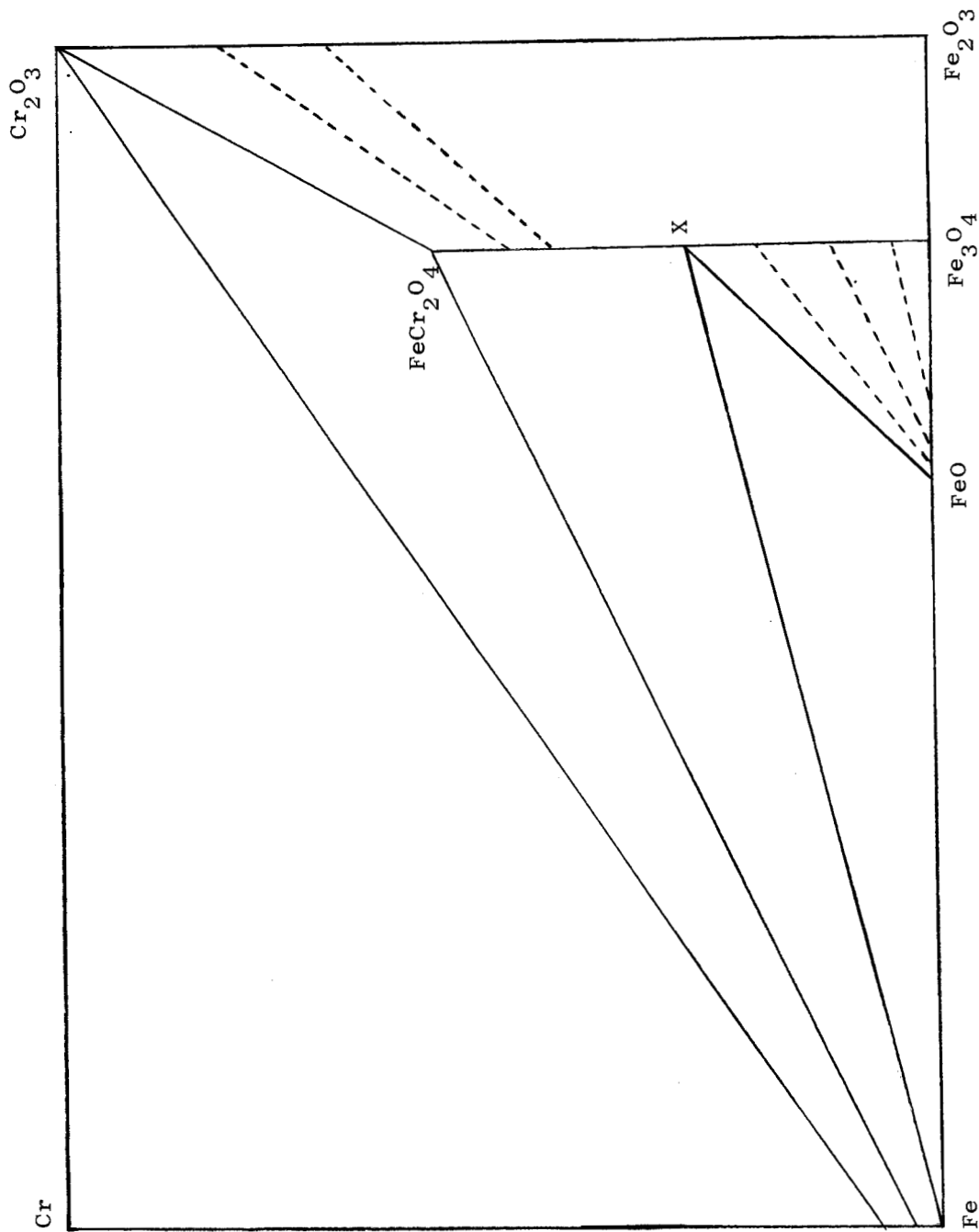
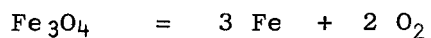


Figure 8.



Comme $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2 < 1$, $(P_{\text{O}_2})_{\text{s.s.}}$ est inférieure à la pression d'oxygène relative à l'équilibre $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ et tend vers une limite correspondant à une solution solide de composition X pour laquelle la pression d'oxygène est celle de l'équilibre $\text{FeO} - \text{Fe}$.

Entre X et FeCr_2O_4 , la solution solide n'est plus en équilibre avec la wüstite, mais avec la phase métallique. La détermination de l'activité dans ce domaine se fait donc par l'intermédiaire de l'équilibre :



qui est métastable aux températures supérieures à 570°C lorsque le fer et la magnétite sont purs.

Le diagramme $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$ a donc l'allure de la figure 8.

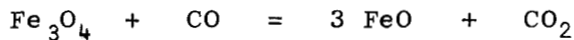
. D E T E R M I N A T I O N D E S R E L A T I O N S

A C T I V I T E - C O M P O S I T I O N

D A N S L A S O L U T I O N S O L I D E S P I N E L L E

EQUILIBRE SOLUTION SOLIDE SPINELLE - WÜSTITE

L'activité de Fe_3O_4 dans la solution solide $Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$ est déterminée à partir de l'équilibre :



$$K = \left(\frac{CO_2}{CO} \right)_o (a_{FeO})_o^3 = \left(\frac{CO_2}{CO} \right)_{s.s.} \times \frac{a_{FeO}^3}{a_{Fe_3O_4}}$$

d'où :

$$a_{Fe_3O_4} = \frac{(CO_2/CO)_{s.s.}}{(CO_2/CO)_o} \times \left(\frac{a_{FeO}}{(a_{FeO})_o} \right)^3$$

$(a_{FeO})_o$ représente ici l'activité du protoxyde de fer à sa limite supérieure d'oxydation. Si l'on prend cette limite comme état de référence $(a_{FeO})_o = 1$. L'activité du protoxyde de fer diminue avec sa teneur en oxygène et on calcule aisément (9) qu'à la température de 900°C, $a_{FeO} = 0,86$ lorsque FeO est à sa limite inférieure d'oxydation.

Donc :

$$\text{pour } C_{Fe_3O_4} = 1 \quad \left(\frac{a_{FeO}}{(a_{FeO})_o} \right)^3 = 1$$

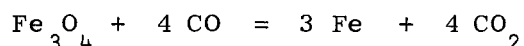
$$\text{pour } C_{Fe_3O_4} = X \quad \left(\frac{a_{FeO}}{(a_{FeO})_o} \right)^3 = \left(\frac{0,86}{1} \right)^3$$

Ce terme correctif est assez important pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte dans le calcul de l'activité.

L'activité du protoxyde de fer en équilibre avec une solution solide spinelle de composition comprise entre Fe_3O_4 et X varie linéairement avec sa composition. A la précision des expériences, sa composition peut être considérée comme fonction linéaire de celle de la solution solide spinelle en équilibre. Le terme correctif est donc une fonction cubique de la composition de la solution solide.

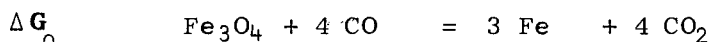
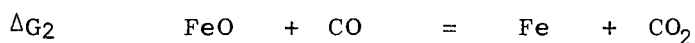
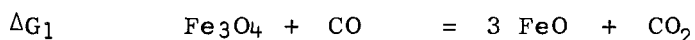
EQUILIBRE SOLUTION SOLIDE SPINELLE - METAL

La solution solide de composition X est en équilibre avec FeO et Fe. Entre X et $FeCr_2O_4$, elle est en équilibre avec une phase métallique riche en fer. L'activité se calcule donc d'après la relation :



$$K = \left[\left(\frac{CO_2}{CO} \right)_o \right]^4 = \left[\left(\frac{CO_2}{CO} \right)_{s.s.} \right]^4 \times \frac{1}{a_{Fe_3O_4}}$$

$$a_{Fe_3O_4} = \left[\frac{(CO_2/CO)_{s.s.}}{(CO_2/CO)_o} \right]^4$$



$$\Delta G_o = \Delta G_1 + 3 \Delta G_2$$

d'où :

$$\left(\frac{CO_2}{CO} \right)_1 \cdot \left(\frac{CO_2}{CO} \right)_2^3 = \left(\frac{CO_2}{CO} \right)_o^4$$

La précision obtenue dans ce cas est médiocre; en effet, la puissance élevée du rapport des pressions d'oxygène élargit le domaine d'erreur. D'autre part, les solutions solides ne sont pas en équilibre avec le fer pur, mais avec un alliage Fe - Cr (4) ; il faut donc tenir compte de l'activité du fer dans l'alliage.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 9.

PROPRIETES DE LA SOLUTION SOLIDE $Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$.

Ayant tracé la courbe activité - composition dans la solution solide spinelle, il est intéressant d'en rechercher une expression analytique, ce qui dans le meilleur des cas, permettra l'élaboration de modèles.

Le plus simple des modèles est celui de la solution solide régulière, développé par HILDEBRAND (10). Une solution solide régulière est définie par son enthalpie de mélange de la forme $\Delta H = -\alpha x_1 x_2$; son entropie d'excès est nulle.

Les coefficients d'activité sont alors donnés par :

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

Pour voir si la solution solide est régulière, il suffit de vérifier que la relation donnant $\text{Log } \gamma_{Fe_3O_4}$ en fonction de $(1 - c_{Fe_3O_4})^2$ est linéaire, ce qui n'est pas le cas ici (figure 10).

Par contre, si on trace la courbe $\text{Log } \gamma_{Fe_3O_4} = f(c_{Fe_3O_4})$, on obtient une droite (figure 11), ce qui est remarquable car absolument inhabituel. En effet, lorsqu'une solution solide n'est pas régulière, il arrive que l'on puisse développer $\text{Log } \gamma$ en série de la forme :

$$\text{Log } \gamma = \sum \exp \beta_n (1 - c)^n \qquad \text{avec } \beta_1 = 0$$

Ici, seul β_1 est différent de zéro, tous les autres termes de la série sont nuls.

De ce résultat, on peut calculer l'activité du chromite de fer par intégration de la relation GIBBS-DUHEM.

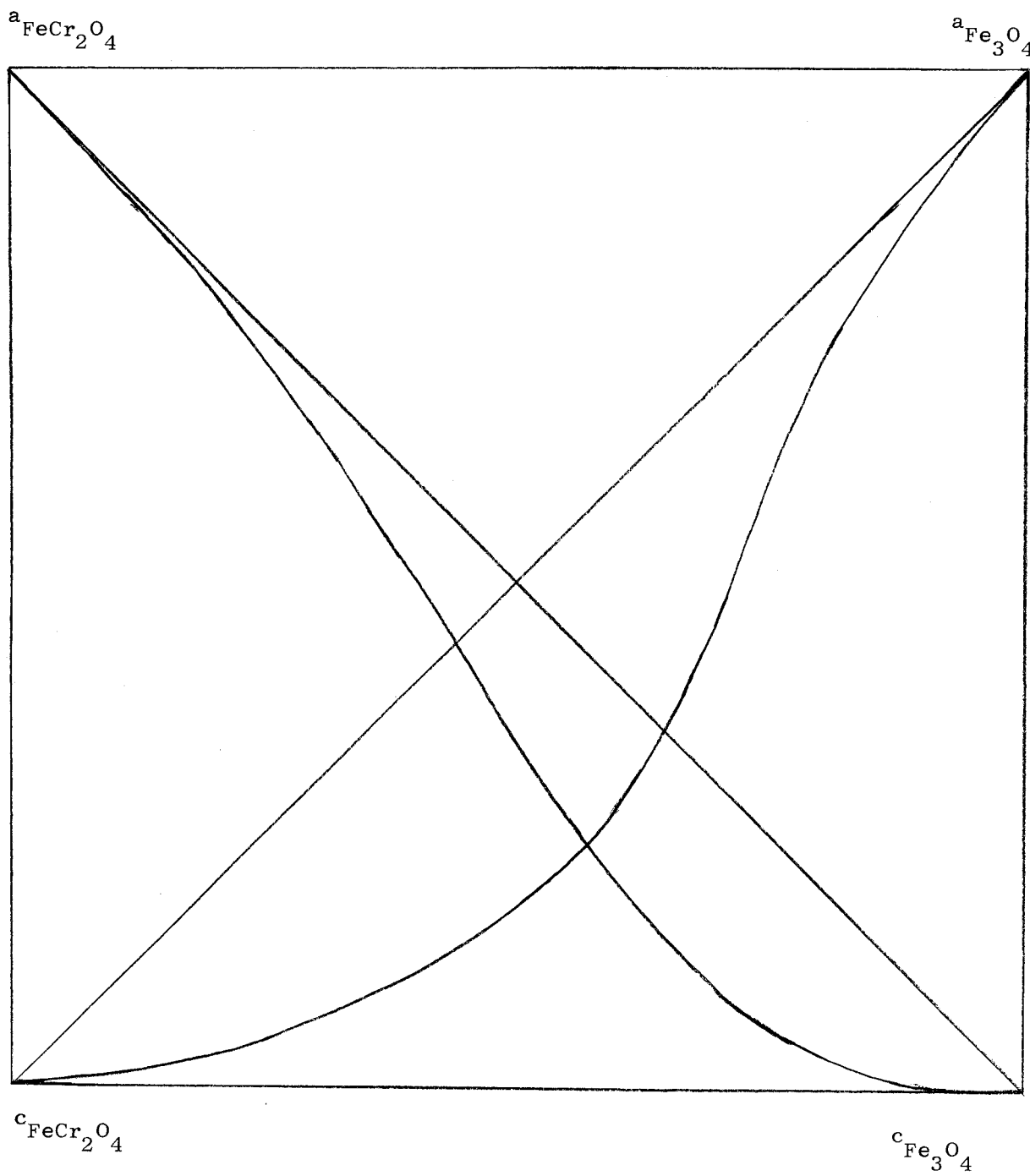


Figure 9.



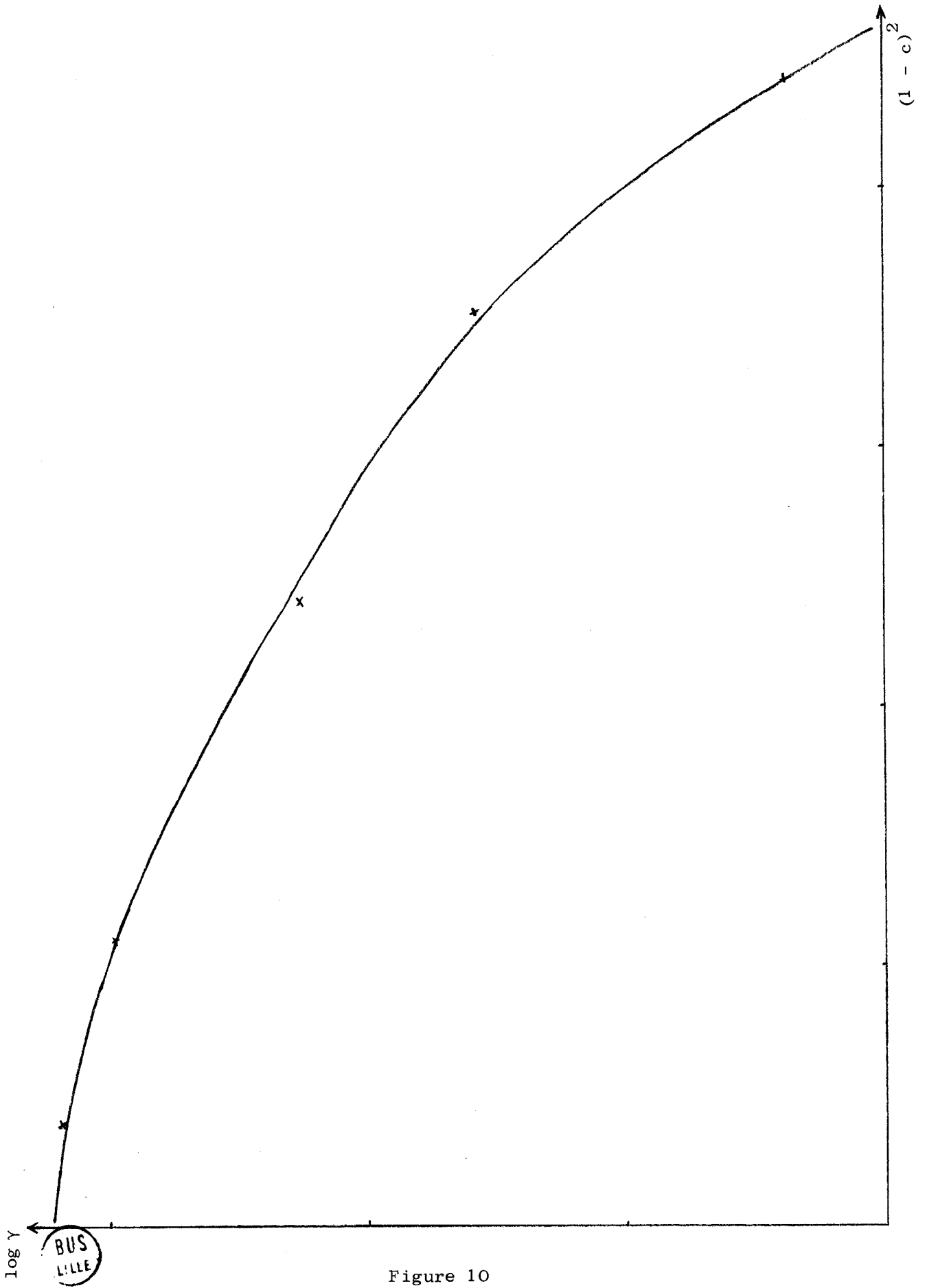


Figure 10

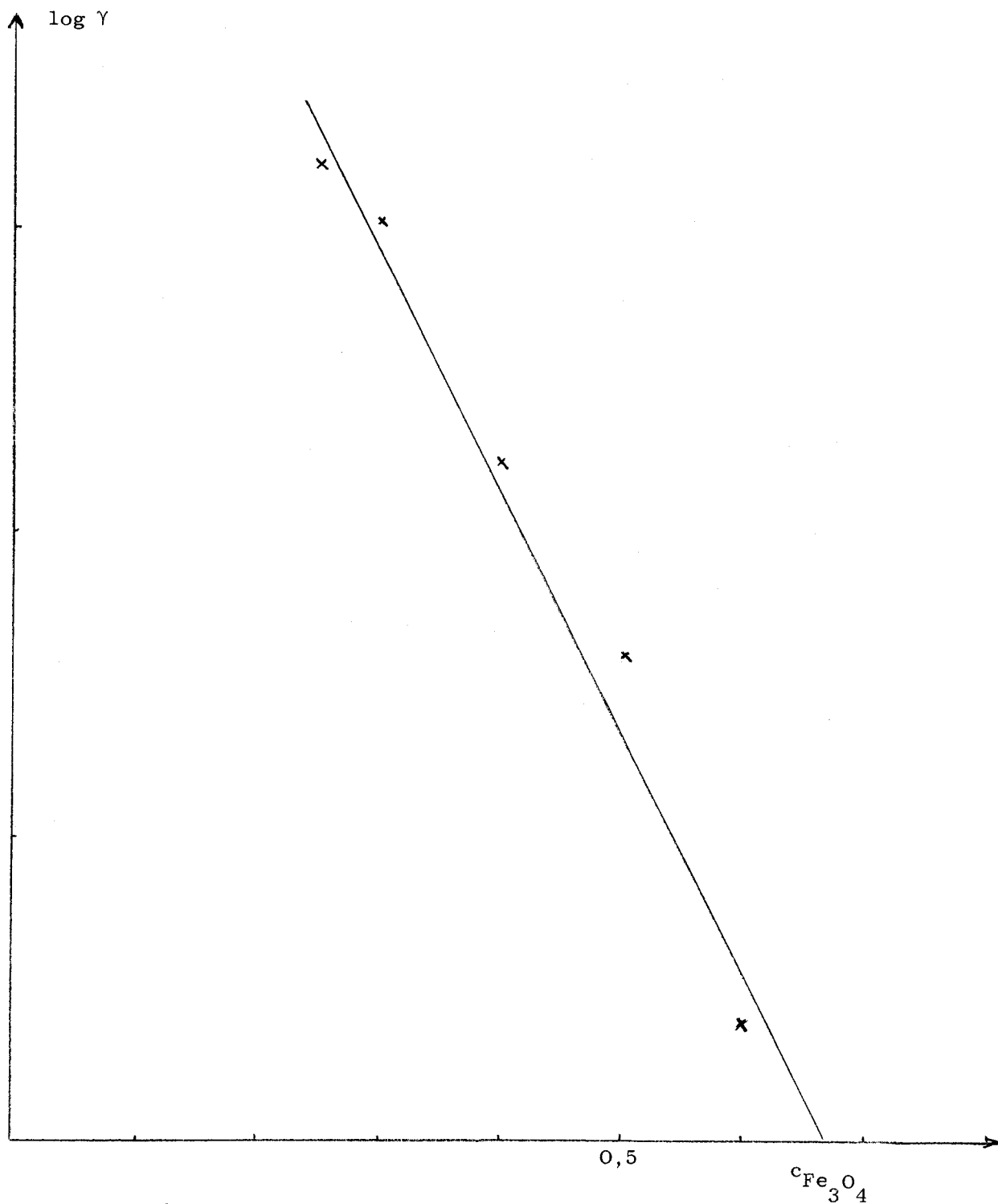


Figure 11.



$$x_1 d \text{Log } \gamma_1 + x_2 d \text{Log } \gamma_2 = 0$$

L'indice 1 correspond à Fe_3O_4

L'indice 2 correspond à FeCr_2O_4

$$\text{Ici } \text{Log } \gamma_1 = A x_2 \text{ avec } A = - 2$$

D'où :

$$\text{Log } \gamma_2 = + 2 (x_1 + \text{Log } x_2)$$

De γ_1 et de γ_2 on tire l'enthalpie libre de formation de la solution solide :

$$\Delta G = RT (x_1 \text{Log } x_1 + x_2 \text{Log } x_2) - \alpha x_2 \text{Log } x_2$$

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{avec :}$$

$\Delta H = -\alpha x_2 \text{Log } x_2$: enthalpie de mélange

$\Delta S = - R(x_1 \text{Log } x_1 + x_2 \text{Log } x_2)$: entropie de mélange dont l'expression est identique à l'entropie de mélange d'une solution idéale. L'entropie d'excès des solutions solides $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ est donc nulle.

C O N C L U S I O N E T

D I S C U S S I O N D E S R E S U L T A T S

Les relations activité - composition pour les solutions solides Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 ont été calculées par CHUFAROV et coll. (5, 7) puis par SCHMAHL et DILLENBURG (6). Les diverses courbes sont rassemblées sur la figure 12.

Nos résultats, en bon accord avec ceux de SCHMAHL et DILLENBURG s'écartent sensiblement de ceux de CHUFAROV. Celui-ci donne une courbe qui présente plusieurs cassures que l'on ne peut expliquer que par l'existence d'une solution de continuité entre le chromite de fer et la magnétite. De plus, l'activité du chromite de fer, inférieure à 10^{-9} lorsque $c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ est supérieure à 0,3 semble anormalement faible.

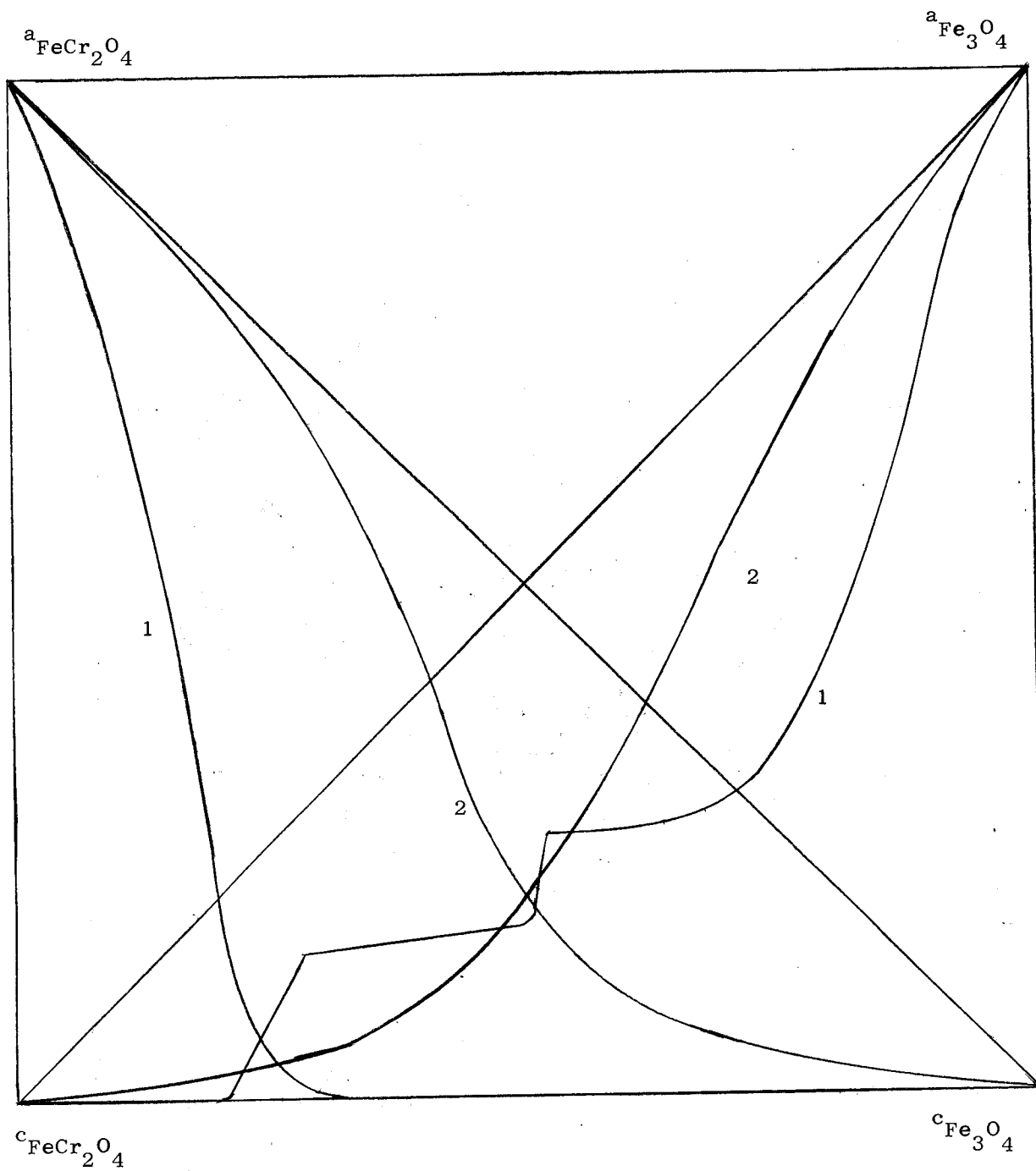
D'après SCHMAHL et DILLENBURG, la solution solide Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 serait régulière. Un tel modèle ne constitue toutefois qu'une approximation car il semble difficilement compatible avec le fait que cette solution solide ne suive pas la loi de VEGARD et que de plus, son paramètre cristallin ne varie pas de façon monotone avec la concentration comme le montre la figure 13. (16).

Notre représentation s'en rapproche dans la mesure où l'entropie d'excès est également nulle. Toutefois, l'expression que nous proposons pour l'enthalpie de mélange : $\Delta H = - \alpha x_2 \text{Log } x_2$ présente des inconvénients car elle signifie que l'enthalpie molaire partielle de dissolution de FeCr_2O_4 dans Fe_3O_4 donnée par

$$\Delta h_2 = - \alpha (x_1 + \text{Log } x_2)$$

est infinie pour la magnétite pure.

Il serait donc nécessaire de compléter cette étude en opérant à diverses températures, principalement au-dessus de 1000°C .



- 1 - CHUFAROV et Coll. (5)
- 2 - SCHMAHL et DILLENBURG (6)

Figure 12.



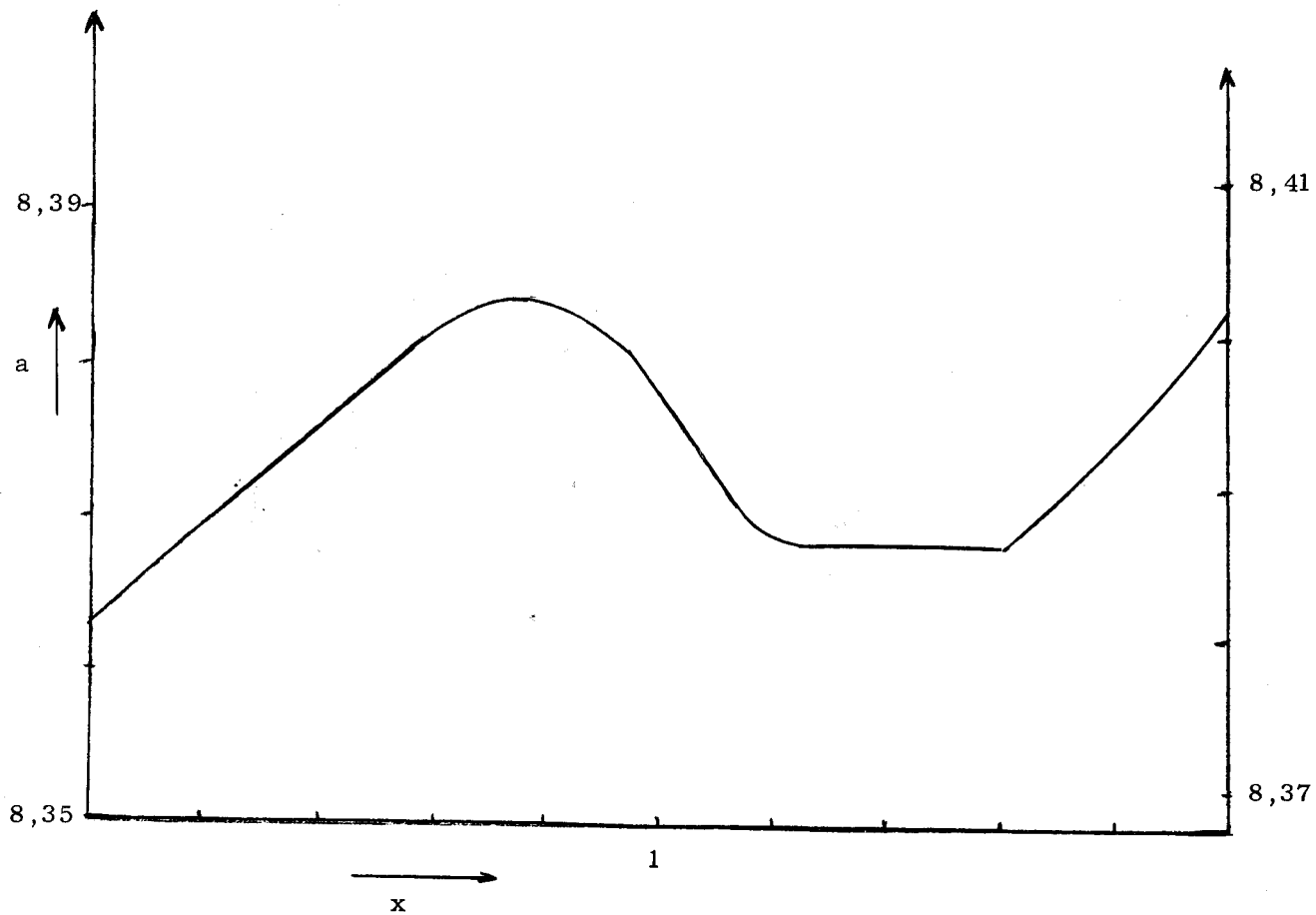


Figure 13.

Solution solide $\text{FeCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$.



CHAPITRE III

ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME

FER - ZINC - OXYGENE

Dans le cas général des systèmes Fe - Me - O, l'interprétation des courbes de réduction ne présente pas de difficultés importantes. En effet, la perte de poids observée n'est imputable qu'au départ d'oxygène et permet de ce fait la détermination facile du rapport $\frac{O}{Fe + Me}$ à l'équilibre. On peut ainsi en déduire les propriétés intéressantes du système telles que les relations activité - composition des solutions solides ou les enthalpies libres de formation des composés définis.

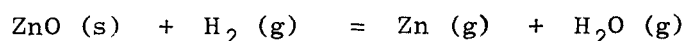
Dans le cas particulier du système Fe - Zn - O, la volatilisation de l'oxyde de zinc ne permet pas d'attribuer uniquement au départ d'oxygène la perte de poids enregistrée. Il convient donc de déterminer au préalable les contributions respectives de l'oxyde de zinc et de l'oxygène en se basant sur les différences dans les cinétiques d'évolution.

V O L A T I L I S A T I O N E T R E D U C T I O N

D E L ' O X Y D E D E Z I N C

Le chauffage prolongé sous vide ou sous azote de l'oxyde de zinc pur ou combiné (sous forme de ferrite de zinc) ne donne lieu à aucune variation de poids à la thermobalance, la tension de vapeur du ZnO étant très faible.

Cependant, lors des essais de réduction à 700°C de ces mêmes produits sous hydrogène ou sous des mélanges H₂ - H₂O, CATHELAIN (12) a remarqué qu'il se produisait un transport chimique de l'oxyde de zinc. La réduction de ZnO selon la réaction :



est très faible, mais le zinc produit se vaporise facilement (sa tension de vapeur est de l'ordre de 90 mm de Hg à 700°C) et se dépose sur les parties froides du réacteur où il se réoxyde immédiatement aux dépens de l'atmosphère de l'enceinte. VERHAEVEN et DELMON (13) ont montré que l'on pouvait fixer le zinc produit par divers métaux tels que le nickel, le cuivre ou l'argent.

Le même phénomène est observé sous atmosphères CO - CO₂



La courbe de la figure 14 montre que l'oxyde de zinc ne se volatilise qu'après une période d'induction d'autant plus brève que la température est plus élevée et que l'atmosphère est plus riche en oxyde de carbone.

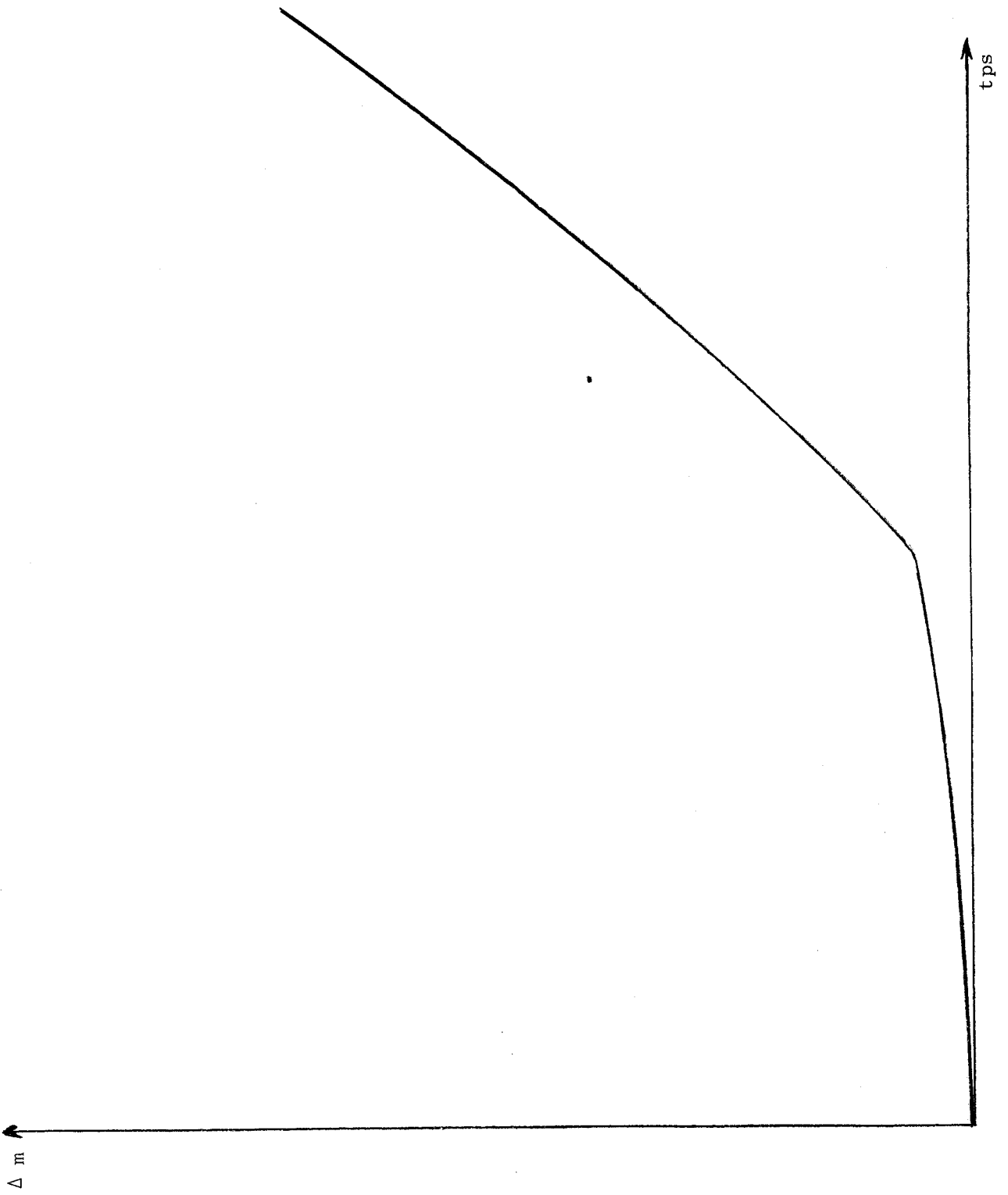


Figure 14.

R E D U C T I O N D U

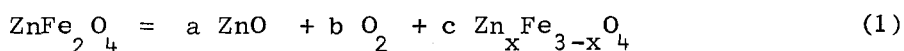
F E R R I T E D E Z I N C A 9 0 0 ° C

Le ferrite de zinc (préparé par mélange direct de ZnO et de Fe₂O₃ chauffés à 1000°C pendant 48 heures) est soumis à diverses atmosphères CO - CO₂. La réduction se fait avec formation d'une solution solide Zn_xFe_{3-x}O₄ et de ZnO qui se volatilise.

Les courbes correspondant au domaine d'existence de la solution solide spinelle ont l'allure de celles représentées sur la figure 15.

Au début de la réaction, l'oxyde de zinc et l'oxygène s'éliminent en même temps de telle sorte qu'il n'est pas possible d'évaluer leurs contributions respectives (partie AB). Lorsque la réduction est terminée, ce qui correspond au départ d'une quantité d'oxygène bien définie, la perte de poids observée n'est alors due qu'à la volatilisation de l'oxyde de zinc (partie BC). Il suffit d'extrapoler cette partie de la courbe jusqu'à l'origine pour déterminer la quantité d'oxygène effectivement disparue. Chacune de ces courbes est tracée pour une composition de l'atmosphère bien définie. Leur ensemble permet donc de connaître les pressions d'oxygène en équilibre avec les solutions solides Zn_xFe_{3-x}O₄ en fonction de leur composition.

Les mêmes résultats peuvent être obtenus en calculant théoriquement les différents paramètres de l'équation de réduction à partir de la perte de poids totale enregistrée suivant :



La perte de poids Δm est reliée aux différents paramètres par :

$$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 = \frac{\Delta m}{(M_{\text{ZnO}} + M_{\text{O}_2})} \text{ZnO} + \frac{\Delta m}{6(M_{\text{ZnO}} + M_{\text{O}_2})} + \left[1 - \frac{2 \Delta m}{6(M_{\text{ZnO}} + M_{\text{O}_2})} \right] \text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$$

avec $x = 3 - \frac{2}{c}$.

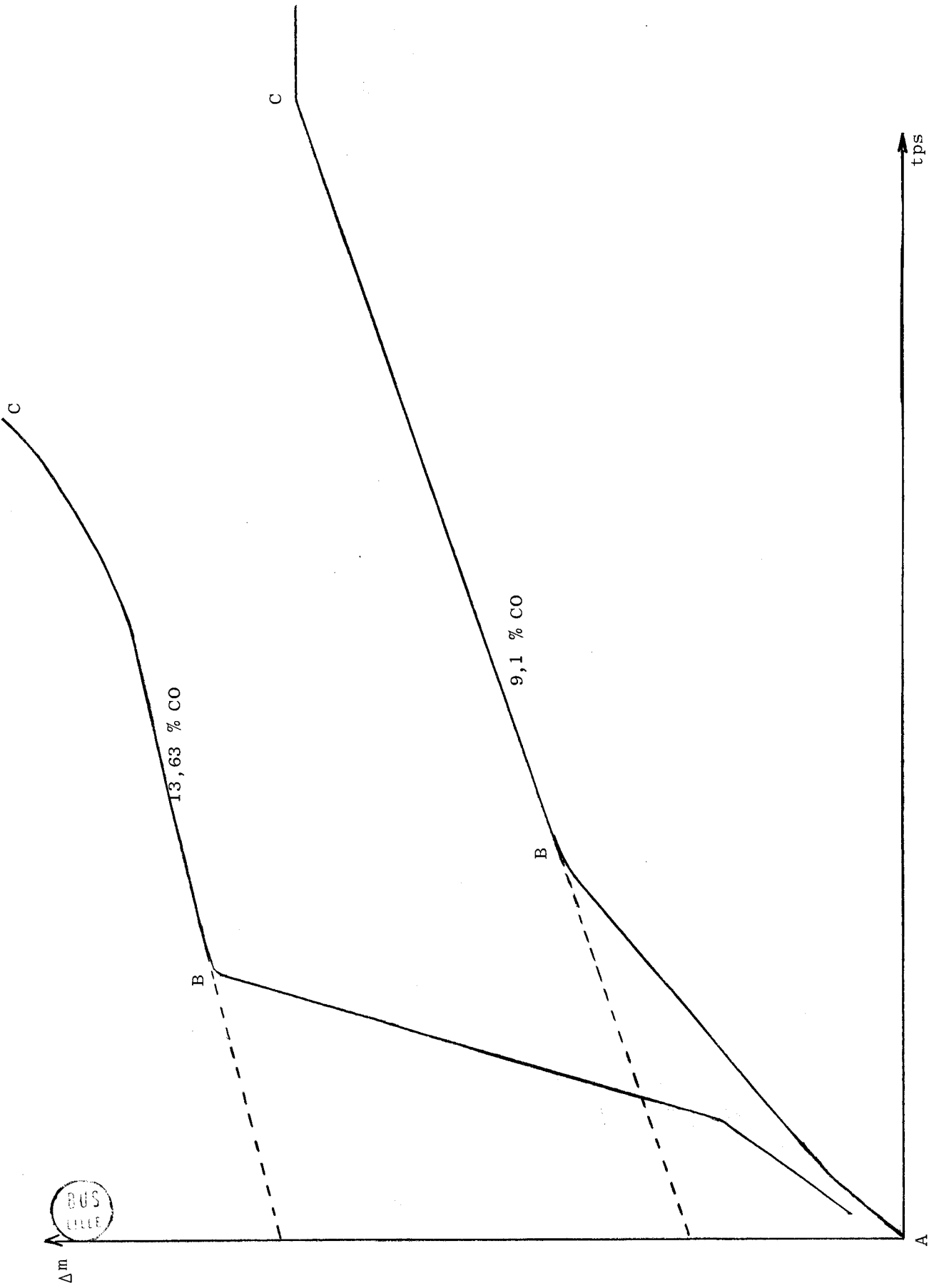


Figure 15.

Le tableau (I) permet de comparer les valeurs de x en fonction du pourcentage de CO déterminées graphiquement et théoriquement.

CO %	7,44	9,10	10,3	10,69	13,69	17,06	21,55
x _{graphique}	0,89	0,75	0,67	0,48	0,40	0,34	0,208
x _{théorique}	0,90	0,78	0,63	0,55	0,43	0,36	0,06

TABLEAU I.

Lorsque la teneur en CO de l'atmosphère dépasse 21,55 %, les valeurs de x obtenues par les deux méthodes ne coïncident plus ; cela signifie que l'équation (1) ne représente plus le phénomène global de la réduction. En effet, l'examen des produits finals de la réaction montre que, dans ce cas, on se trouve en présence de protoxyde de fer et d'oxyde de zinc.

D'autre part, la réduction du ferrite de zinc n'aboutit pas à la magnétite pure mais à une solution solide limite (point X de la figure 17). La composition de cette solution solide limite, en équilibre avec l'oxyde de zinc et la wüstite saturée en ZnO a été déterminée par CATHELAIN (12). A 900°C, le point X correspond à la solution solide $Zn_{0,09}Fe_{2,91}O_4$.

Dans le cas d'une réduction plus poussée, l'interprétation des courbes est plus délicate car la volatilisation de l'oxyde de zinc accompagne une perte d'oxygène qui s'effectue en deux étapes.

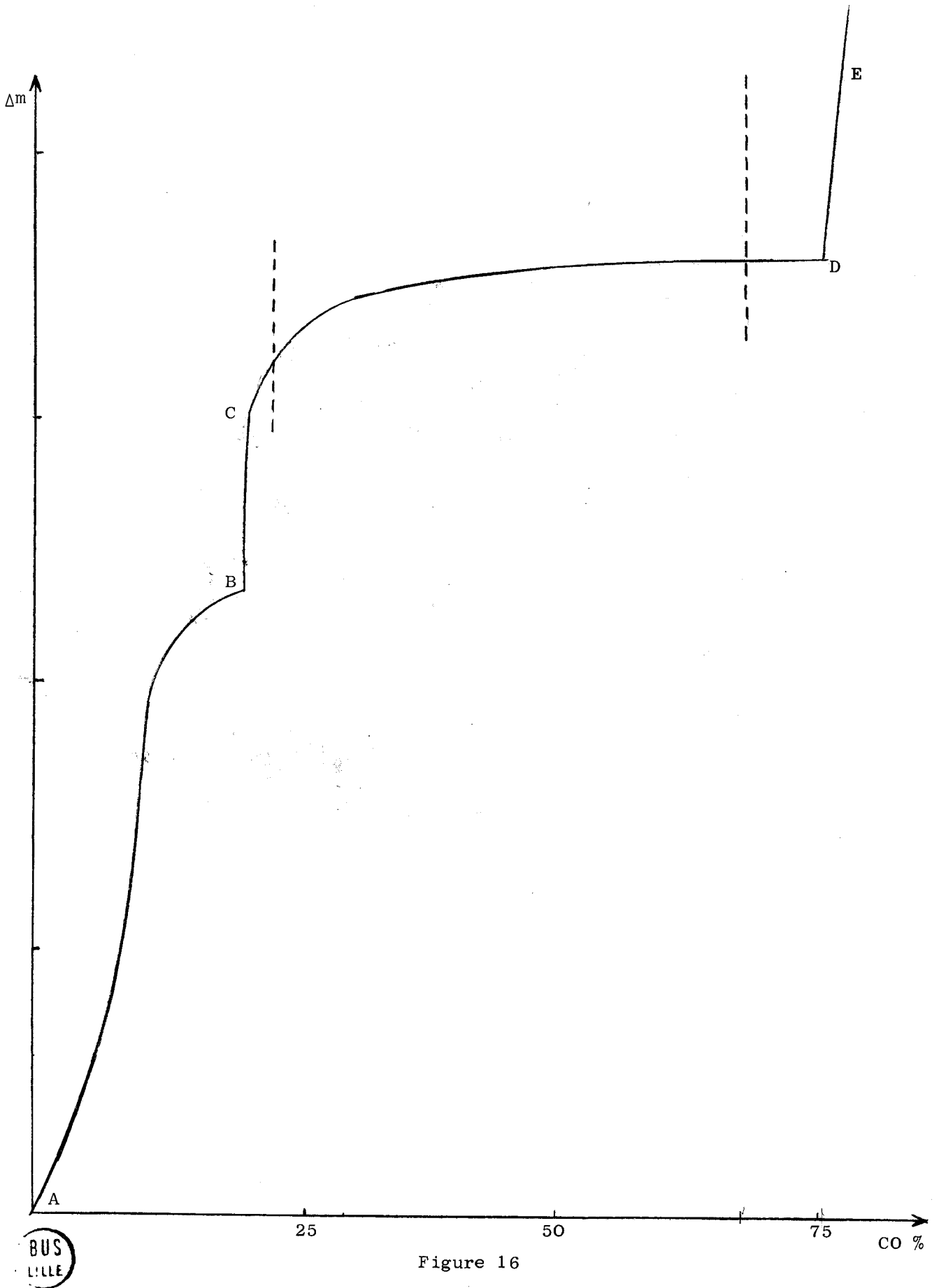


Figure 16

BUS
LILLE

R E P R E S E N T A T I O N D U D I A G R A M M E

F E R - Z I N C - O X Y G E N E

Néanmoins, le tracé des courbes donnant la perte de poids de différents mélanges Fe_2O_3 - ZnO en fonction de l'atmosphère à laquelle ils sont soumis peut fournir des indications précieuses. La figure 16 est relative à la réduction du ferrite de zinc pur.

La partie AB de cette courbe a été analysée précédemment. Dans cette région, ne coexistent à l'équilibre que l'oxyde de zinc et une solution solide spinelle. La brusque perte de poids qui suit (partie BC) détermine la valeur de la pression d'oxygène à l'équilibre au-dessus de la solution solide X (domaine triphasé, donc monovariant).

La partie CD correspond au domaine biphasé ZnO - solution solide de ZnO dans la wüstite, tandis que la branche DE est relative à la réduction de la solution solide FeO - ZnO en fer métal.

Il est à remarquer que les pertes de poids enregistrées varient de façon monotone avec le rapport O/Fe des produits finals, mais il n'est pas possible de relier simplement ces deux grandeurs en raison de la volatilisation de ZnO . Toutefois cette courbe fournit les pressions d'oxygène à l'équilibre solution solide spinelle de composition X - solution solide $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}$ (c'est-à-dire protoxyde de fer saturé en ZnO) et à l'équilibre $\text{Fe} - (\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}$. Sur la courbe, sont également indiquées les atmosphères correspondant aux équilibres Fe/FeO et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$.

L'examen des produits finals de la réduction de mélanges Fe_2O_3 - ZnO sous atmosphères contrôlées conduit à la représentation du diagramme Fe-Zn-O . (figure 17).

Entre X et ZnFe_2O_4 , la solution solide est en équilibre avec l'oxyde de zinc ; entre Fe_3O_4 et X, elle est en équilibre avec la solution solide wüstite. ZnO et FeO ne forment pas une solution solide en toutes proportions en raison de leur trop grande différence de structure cristalline ; il est cependant possible de dissoudre 15 % d'oxyde de zinc dans le protoxyde de fer.

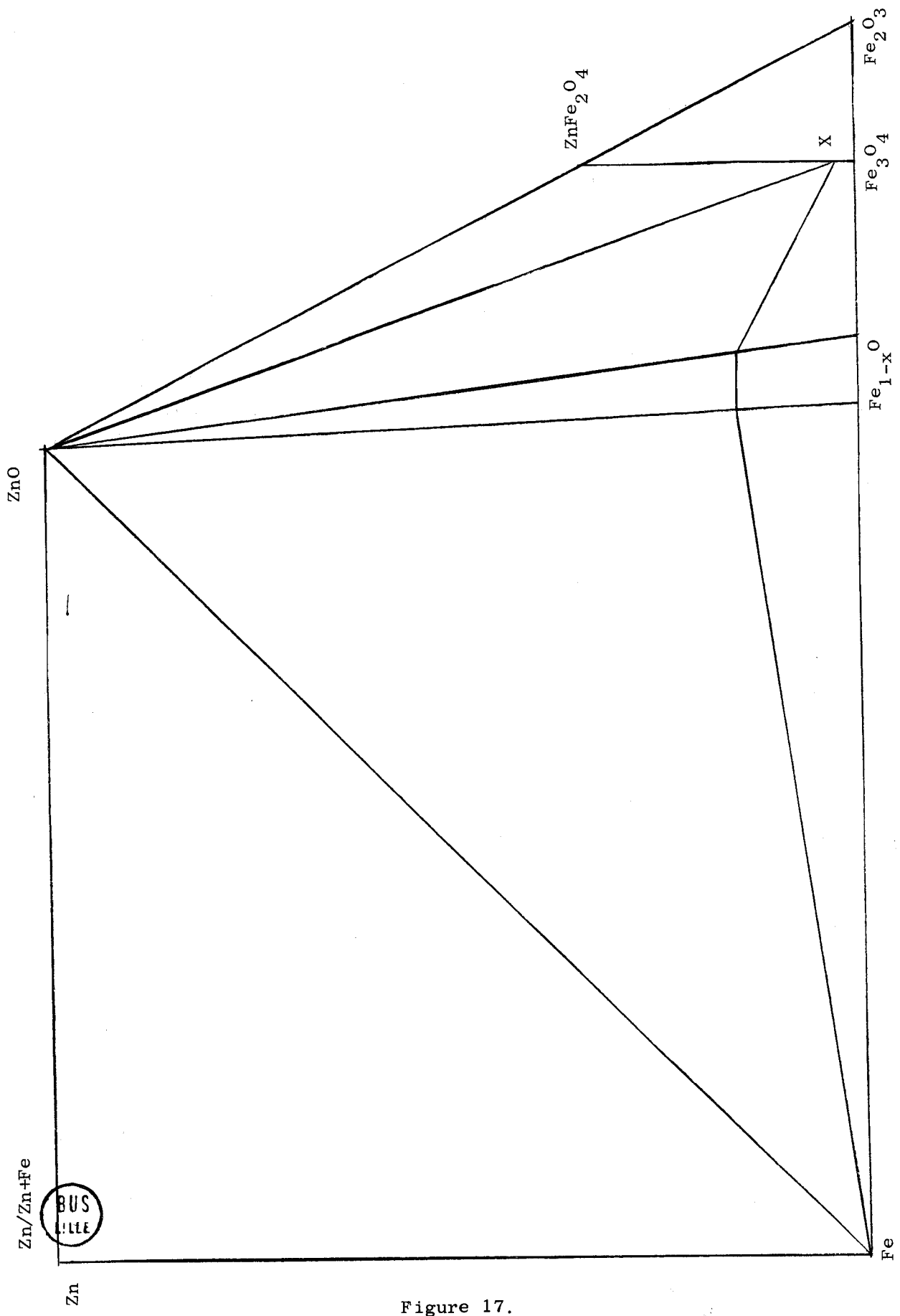


Figure 17.

CHAPITRE IV



ETUDE DE

LA SOLUTION SOLIDE Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4

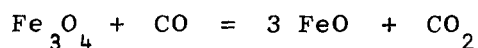
E T U D E T H E R M O D Y N A M I Q U E

Les relations activité-composition de la solution solide spinelle ont été évaluées de deux manières indépendantes : à l'aide de ses équilibres de réduction en protoxyde de fer et oxyde de zinc et à l'aide de ses équilibres d'oxydation en hématite.

EQUILIBRES DE REDUCTION DE LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE.

Equilibre solution solide spinelle-wüstite

L'activité est déterminée à partir de l'équilibre :



$$\Delta G = - RT \text{Log } K \qquad K = \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} \right)_o$$

L'indice o correspond à la magnétite pure.

Quand Fe_3O_4 entre en solution solide, on a :

$$\Delta G = - RT \text{Log} \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} \right)_{\text{s.s.}} \times \frac{a_{\text{FeO}}^3}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \quad \text{d'où}$$

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{(\text{CO}_2/\text{CO})_{\text{s.s.}}}{(\text{CO}_2/\text{CO})_o} \times a_{\text{FeO}}^3$$

Dans cette expression, a_{FeO} est l'activité de FeO saturé en ZnO.

On la calcule à partir de la relation :

$$\begin{aligned} \text{FeO} + \text{CO} &= \text{Fe} + \text{CO}_2 \\ \Delta G = - RT \text{Log } K &= - RT \text{Log} \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} \right)_o \\ &= - RT \text{Log} \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} \right)_{\text{s.s.}} \times \frac{1}{a_{\text{FeO}}} \end{aligned}$$

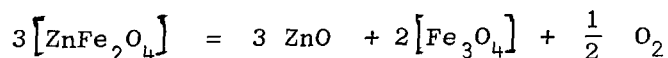
$$a_{\text{FeO}} = \frac{(\text{CO}_2/\text{CO})_{\text{s.s.}}}{(\text{CO}_2/\text{CO})_0}$$

La courbe 16 nous permet de déterminer $(\text{CO}_2/\text{CO})_{\text{s.s.}}$ pour la solution solide saturée en ZnO et son activité, soit $a_{\text{FeO}} = 0,915$. On en déduit l'activité de la magnétite au point X :

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{80/20}{77/23} \times (0,915)^3 = 0,917$$

Equilibre solution solide - ZnO

L'équation de réduction s'écrit :



Les crochets indiquent que ZnFe_2O_4 et Fe_3O_4 sont en solution solide.

$$\Delta G = - RT \text{Log} P_{\text{O}_2}^{1/2} \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2}{a^3_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}} = - RT \text{Log} P_{\text{O}_2}^{1/2} \frac{a_2^2}{a_1^3}$$

avec $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a_1$ $a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = a_2$

Soient x_1 = fraction molaire de Fe_3O_4

x_2 = fraction molaire de ZnFe_2O_4

Dérivons par rapport à x_1 . Comme $\Delta G = \text{constante}$, $\frac{d \Delta G}{d x_1} = 0$

On obtient donc :

$$3 d \text{Log} a_2 - 2 d \text{Log} a_1 = d \text{Log} P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

D'après l'équation de GIBBS-DUHEM, on a :

$$x_1 d \text{Log} a_1 + x_2 d \text{Log} a_2 = 0$$

D'où, en combinant ces deux expressions :

$$- 2 x_2 d \text{Log} a_1 - 3 x_1 d \text{Log} a_1 = x_2 d \text{Log} P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

Soit :

$$d \text{Log} a_1 = - \frac{x_2}{2 x_2 + 3 x_1} d \text{Log} P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$\text{Log } \frac{a_1}{a_{1x}} = - \int_{x_1}^x \frac{1 - x_1}{2 + x_1} d \text{Log } P_{O_2}^{1/2}$$

a_{1x} correspond à l'activité de la solution solide X.

L'intégration graphique de cette expression donne la valeur de a_1

Les variations de l'activité en fonction de la concentration sont rassemblées sur le tableau II et la figure 18.

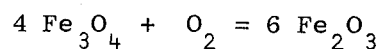
TABLEAU II

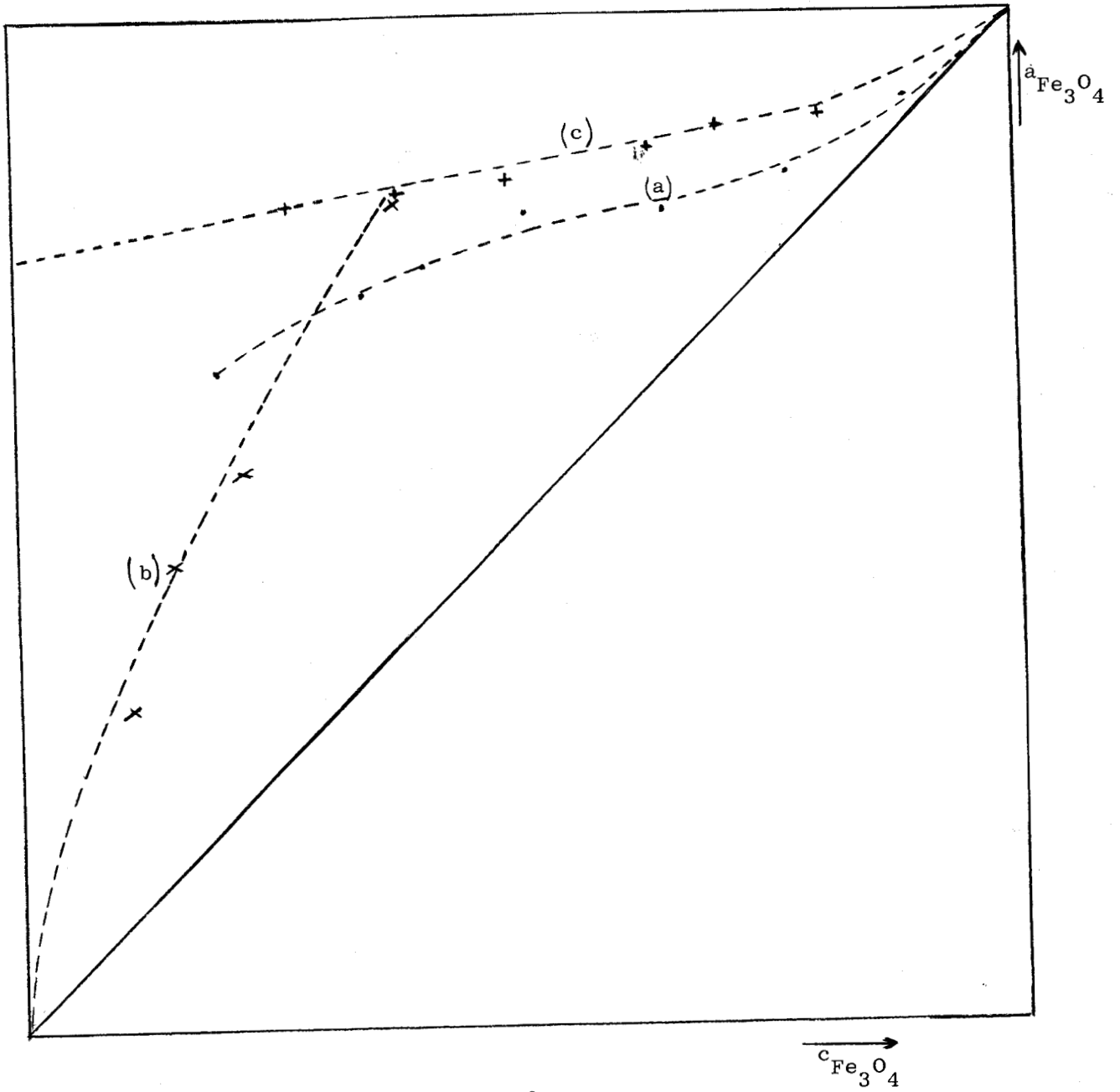
x	0,11	0,24	0,35	0,49	0,59	0,65	0,80
$\log \frac{CO_2}{CO}$	1,09	1	0,94	0,92	0,80	0,69	0,12
$\log \frac{a_{1x}}{a_1}$	$0,264 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$5,58 \cdot 10^{-2}$	$6,12 \cdot 10^{-2}$	$8,59 \cdot 10^{-2}$	$10,17 \cdot 10^{-2}$	$16,07 \cdot 10^{-2}$
a_1	0,91	0,84	0,807	0,797	0,75	0,725	0,655

EQUILIBRES D'OXYDATION DE LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE

Sous atmosphère de CO_2 pur, le ferrite de zinc ne subit aucune variation de poids à la thermobalance, il ne se réduit donc pas de manière sensible à des pressions d'oxygène supérieures à la pression de dissociation de CO_2 .

La réduction de mélanges $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$ sous atmosphères peu réductrices permet de déterminer l'activité de Fe_3O_4 dans la solution solide d'après l'équilibre :





- a : présente étude à 900°C
- b : présente étude à 1000°C
- c : POPOV et Coll (14)



Figure 18.

$$\Delta G = - RT \text{ Log } K = + RT \text{ Log } (P_{O_2})_o$$

$$(P_{O_2})_o = 4,45 \cdot 10^{-6} \text{ Atm.}$$

$$\Delta G = + RT \text{ Log } (P_{O_2})_{s.s.} \times a_{Fe_3O_4}^4$$

d'où :

$$a_{Fe_3O_4} = \left[\frac{(P_{O_2})_o}{(P_{O_2})_{s.s.}} \right]^{1/4}$$

Les pressions d'oxygène ont été obtenues à l'aide du générateur décrit au chapitre I.

Les résultats expérimentaux sont reportés sur le tableau III et la courbe 18.

TABLEAU III

x	0,89	0,845	0,775	0,615
$a_{Fe_3O_4}$	0,32	0,46	0,55	0,82

A 1000°C, les résultats ne sont précis que pour des pressions d'oxygène suffisamment éloignées de celles de l'équilibre Fe_2O_3 / Fe_3O_4 . Les activités ne peuvent donc être évaluées correctement que pour les solutions solides les plus riches en ferrite de zinc.

DISCUSSION DES RESULTATS.

Les propriétés thermodynamiques des solutions solides spinelles ont été obtenues en faisant appel à leurs réactions d'équilibre de réduction et d'oxydation. Celles-ci s'effectuent sous des pressions d'oxygène extrêmement faibles (quoique élevées par rapport aux atmosphères CO - CO₂ classiques) et leur cinétique sera donc très lente. Les équilibres ne peuvent donc être atteints.

rapidement qu'aux températures supérieures à 1000°C. Nous avons également vu que les résultats obtenus ne sont précis que pour les solutions solides les plus riches en ZnFe_2O_4 .

D'autre part, les activités obtenues par réduction des solutions solides deviennent imprécises lorsque les atmosphères $\text{CO} - \text{CO}_2$ deviennent trop oxydantes c'est-à-dire lorsqu'elles correspondent aux équilibres des solutions solides les plus riches en ZnFe_2O_4 .

Néanmoins, la comparaison des courbes de la figure 18 montre que les résultats obtenus à l'aide des deux techniques ne sont pas incompatibles. L'activité de la magnétite semble décroître lorsque la température croît, ce qui est une conséquence logique de l'augmentation du désordre.

La figure 18 montre également les résultats de POPOV, SIMONOVA, UGOL'NIKOVA et CHUFAROV (14). Cette courbe a été calculée à partir des pressions d'oxygène à l'équilibre données par ces auteurs. L'activité de la magnétite ne tend pas vers zéro lorsque l'on se rapproche du ferrite de zinc pur. Cela vient de ce que la pression d'oxygène à l'équilibre au-dessus du ferrite de zinc est présentée comme ayant une valeur finie ($1,82 \cdot 10^{-12}$ atm. à 900°C) alors qu'en réalité, on montre qu'elle doit tendre vers l'infini.

E T U D E M A G N E T I Q U E

D E L A S O L U T I O N S O L I D E $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$

L'analyse des produits de la réduction de $ZnFe_2O_4$ se fait par radio-cristallographie et par dosage chimique. D'autre, part, les propriétés magnétiques des solutions solides peuvent apporter des renseignements intéressants, en particulier permettre de vérifier les hypothèses faites sur la volatilisation de l'oxyde de zinc.

Une courbe d'étalonnage est d'abord établie. Les solutions solides sont préparées par mélange de Fe_3O_4 et $ZnFe_2O_4$ chauffés à 900°C en tubes scellés sous vide. Les produits trempés sont analysés : la variation de température du point de Curie en fonction de la composition est représentée sur la figure 19.

Cette courbe présente une cassure pour la solution solide $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$. Il est à remarquer que cette cassure n'a aucun rapport avec celle observée dans les mesures de paramètres faites par POPOV (14) et CATHELAIN (12). La température de Curie atteint 0°C pour une solution solide à 85 % de zinc.

Les produits de réduction correspondant au domaine d'existence de la solution solide sont alors examinés. Les températures de Curie des différentes solutions solides sont très élevées et proches de celle de la magnétite pure, même pour un faible taux de réduction du ferrite.

Ce comportement inattendu pourrait s'expliquer par les différences de structure, en particulier par des différences dans le degré d'inversion liées au mode de préparation. Les points de Curie des solutions solides $(Fe, Zn)Fe_2O_4$ semblent donc dépendre d'un grand nombre de paramètres et ne sauraient être utilisées à des fins analytiques.

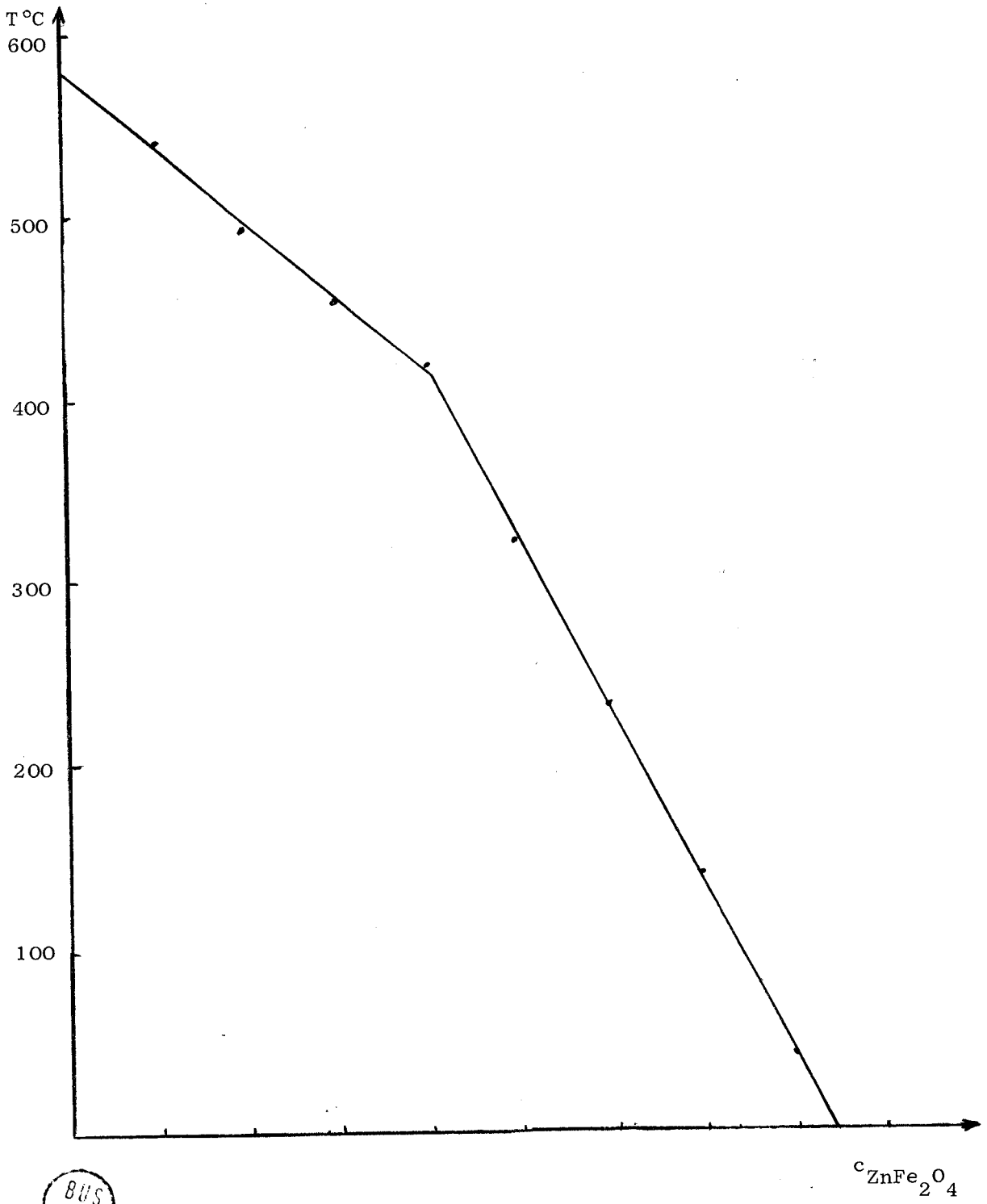


Figure 19.

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N

Le but principal du travail entrepris a été la mise au point d'une thermobalance originale destinée aux déterminations d'équilibres sous atmosphères contrôlées. Celle-ci, de construction simple, permet d'opérer sur une prise d'essai quelconque, avec une gamme de sensibilité étendue, fonction du seul ressort utilisé comme système de pesée.

La disposition parallèle du four et du ressort permet l'élimination quasi totale du bruit de fond, même à sensibilité maximum (0,01 mg) et sous les flux gazeux importants nécessaires pour éviter la ségrégation thermique. Sa mise en oeuvre est aisée et le type de capteur utilisé permet d'obtenir une réponse linéaire.

Outre les services classiques qu'elle peut rendre dans les études cinétiques des réactions gaz-solides, elle s'est révélée être un outil particulièrement efficace pour la détermination des propriétés thermodynamiques à hautes températures des oxydes ou sulfures mixtes et de leurs solutions solides par la méthode des équilibres sous atmosphères contrôlées.

Appliquée au cas particulier du système Fe - Cr - O, à la température de 900°C, cette méthode de thermopesée a permis de déterminer les relations activité - composition de la solution solide Fe (Fe, Cr)₂O₄ par mesure des pressions d'oxygène à l'équilibre au-dessus de mélanges Fe (Fe, Cr)₂O₄ - Fe_{1-x}O ou Fe (Fe, Cr)₂O₄ - Fe. Ces solutions solides présentent un écart négatif à l'idéalité ; leur comportement est inhabituel en ce sens que le logarithme du coefficient d'activité de la magnétite varie linéairement avec la fraction molaire.

L'étude du système Fe - Zn - O présente des difficultés en raison de la volatilisation de l'oxyde de zinc. Cependant, les relations activité - composition dans la solution solide Fe₃O₄ - ZnFe₂O₄ ont été déterminées en faisant appel aux équilibres d'oxydation ou de réduction de la magnétite en présence de ZnO aux températures de 1000°C et 900°C. Ces solutions solides présentent un écart positif très important à l'idéalité ce qui signifie qu'elles sont à la limite de la démixion. Ce comportement ne doit pas surprendre étant donné que le protoxyde de fer et l'oxyde de zinc ne présentent qu'une solubilité limitée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - MARION, Chim. anal., 49, 4, 1967, p. 224-30.
- 2 - WOODHOUSE et WHITE, Trans. Brit. ceram. Soc., 54, 1955, p. 365.
- 3 - A.U. SEYBOLT, J. electrochem. Soc., 107, 1960, p. 147-56.
- 4 - KATSURA et MUAN, Trans. A.I.M.E., 230, 1, 1964, p. 77-84.
- 5 - BALAKIREV, SIMONOVA, CHUFAROV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 158, 1964, p. 1108.
- 6 - SCHMAHL et DILLENBURG, Z. phys. chem. (Frankfurt), 65, 1969, p. 119-38.
- 7 - OLEINIKOV, DOBROVINSKII, BALAKIREV, MEN', TRETYAKOV, CHUFAROV, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materialy, 4, 1968, p. 1382-4.
- 8 - JEANNOT, Thèse, Lille, 1969.
- 9 - BERTHET, PERROT, Rev. de Metallurgie (à paraître.)
- 10 - J.H. HILDEBRAND et R.L. SCOTT, Regular solutions, Prentice Hall, 1962.
- 11 - KUBASCHEWSKI et EVANS, La thermochimie en métallurgie, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1964.
- 12 - CATHELAIN, Thèse, Lille, 1969.
- 13 - VERHAEVEN et DELMON, Bull. Soc. chim., 1966, p. 3073-9.
- 14 - POPOV, SIMONOVA, UGOL'NIKOVA, CHUFAROV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 148, 1963, p. 357-60.
- 15 - BENARD, L'oxydation des métaux, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1962.
- 16 - YEARIAN, KORTRIGHT, LANGENHEIM, J. chem. Phys., 22, 1954, p. 1196-8.
- 17 - RICHARDSON et JEFFES, J. Iron Steel Inst., 160, 1948, p. 261.
- 18 - JEANNOT, PERROT, Rev. Chim. Min., 7, 1970, p. 47-61.