

50376
1975
3

N° d'ordre : 510

50376
1975
3

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE
Chimie Structurale

par

Gérard POUILLARD
Maître ès-Sciences
Assistant à l'E.N.S.C.L.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE NOUVELLES METHODES DE DETERMINATION
DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SULFURES



Soutenu le 27 février 1975 devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT Président
F. MONTARIOL Examineurs
P. PERROT

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres-

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPRez Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. RACZY Ladislav	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Remi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Bidogie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTIE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Monsieur Gabriel TRIDOT
Professeur à l'Université
des Sciences et Techniques de Lille

Hommages respectueux

A Monsieur Pierre PERROT

**Maître de Conférences à l'Université
des Sciences et Techniques de Lille**

Témoignage de reconnaissance

A M E S P A R E N T S

A M A F E M M E

A L A U R E N T E T E R I C

Témoignage de profonde affection

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé dans le cadre du laboratoire de Thermodynamique du Solide du Centre de Recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille créé à l'initiative de Monsieur G. TRIDOT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Nous prions Monsieur le Professeur G. TRIDOT d'accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires, nous le remercions de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués. Qu'il soit également assuré de notre profonde gratitude pour nous avoir proposé comme assistant à l'Ecole.

Monsieur le Professeur F. MONTARIOL nous a fait l'honneur d'examiner ce travail avec bienveillance et de participer au jury de cette thèse. Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance et le prions de croire à notre déférente gratitude.

Il nous est tout particulièrement agréable d'adresser à Monsieur le Professeur Pierre PERROT l'expression de notre plus vive gratitude pour la constante sollicitude avec laquelle il nous a guidé tout au long de nos recherches. Ses conseils et ses encouragements nous ont permis de résoudre nos difficultés et de mener à bien ce travail. Le climat d'amicale collaboration qu'il a su introduire entre nous a toujours été d'un grand réconfort et nous le remercions très sincèrement pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir tant sur le plan scientifique que dans le domaine de la connaissance humaine.

Que nos camarades de laboratoire et collègues enseignants trouvent ici mention du plaisir que nous avons à travailler parmi eux.

Enfin notre reconnaissance est acquise au personnel technique du laboratoire ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle du présent mémoire.

Les propriétés thermodynamiques des sulfures, moins bien connues que celles des oxydes, d'une part en raison de leur moindre intérêt pratique, et d'autre part du fait des difficultés expérimentales rencontrées au cours de leur étude (par exemple : nécessité de travailler sous vide poussé ou dans une atmosphère rigoureusement désoxygénée), peuvent théoriquement être atteintes par les méthodes classiques mises en oeuvre avec succès dans le cas des oxydes :

- techniques calorimétriques

- mesures de tension de vapeur à l'aide d'une cellule de type KNUDSEN.

- mesures d'équilibre sous atmosphères contrôlées $H_2 - H_2S$ analogues aux atmosphères $H_2 - H_2O$.

- mesures de forces électromotrices. Dans le cas des oxydes les types de piles les plus classiques utilisés sont :

Pt, M// MO// O_2 , Pt (I)

Pt, M// MO, électrolyte liquide // M - M', Pt (II)

Pt, M - MO// membrane conductrice d'ions O^{--} // M'-M'O, Pt (III)

où M, M' représentent les espèces métalliques ou réduites et MO, M'O les oxydes correspondants, ces derniers pouvant d'ailleurs jouer le rôle d'électrolytes liquides. L'application de ces dernières techniques aux sulfures est délicate.

Les mesures de tension de vapeur sont d'un intérêt théorique très général car elles fournissent directement les activités à partir des relations de définition, mais leur mise en oeuvre est difficile et elles donnent des résultats relativement peu précis. Il faut néanmoins remarquer qu'elles permettent d'atteindre des domaines extrêmes de température dans lesquels aucune autre méthode n'est utilisable.

Les mesures d'équilibres sous atmosphères contrôlées $H_2 - H_2S$ ou $SO_2 - O_2$ (ce dernier mélange applicable aux diagrammes Me - O - S étant d'un emploi peu courant) permettent, par une technique facile à mettre en oeuvre, d'obtenir des résultats avec une précision satisfaisante.

Ces équilibres peuvent être étudiés sous atmosphère statique (1) ou dynamique (2). Cette dernière méthode est la plus couramment employée pour déterminer les propriétés thermodynamiques des sulfures. Comme toutes les méthodes d'équilibre, elle est très précise, mais ne s'applique malheureusement que dans un domaine restreint de pressions de soufre.

Les mesures de forces électromotrices ont connu, ces dernières années un grand développement. De nombreux auteurs ont étudié plus particulièrement, les propriétés des électrolytes solides (3 à 9) ou ont appliqué cette technique à l'étude thermodynamique des oxydes (10 à 15) et des alliages (16 à 19). A ce jour les applications aux sulfures ont été très rares. Les deux seules publications connues (20, 21) font appel à des piles galvaniques dans lesquelles toutes les réactions ne sont pas parfaitement connues ni expliquées.

Nous nous proposons donc, en travaillant par analogie avec les oxydes, d'appliquer ces différentes méthodes aux sulfures.

Toutefois avant d'étudier les propriétés thermodynamiques des composés sulfurés il est nécessaire de connaître le diagramme complet dans lequel viennent s'insérer ces composés. C'est dans cette optique qu'a été entreprise l'étude du diagramme Fe - Mo - S afin d'en préciser les lignes d'équilibre de phases à haute température.

L'étude des équilibres sous atmosphères contrôlées H_2/H_2S a été ensuite tentée à l'aide d'un appareillage mis au point au laboratoire pour l'étude des systèmes Ag - S et Ag - Cu - S (2). Il s'est avéré que cet appareillage n'était pas adapté aux composés à étudier, les mélanges H_2/H_2S nécessaires, très pauvres en H_2S étant irréalisables par la ligne à gaz classique. Il a donc été nécessaire de mettre au point un générateur de très faibles pressions de soufre et cet appareillage a été testé sur un système bien connu : Cu/Cu₂S.

La mise au point de piles galvaniques applicables aux sulfures a été ensuite notre principal but.

Cette étude entièrement nouvelle a été réalisée sur des piles du type :

Pt, Me - MeS // S₂ (gaz), Pt (IV)

Pt, Me // MeS électrolyte liquide // Me - M', Pt (V)

Pt, Me // électrolyte liquide conducteur de S²⁻ // Me-M', Pt (VI)

De très nombreuses difficultés de mise au point étant apparues, de nombreux essais ont été nécessaires et plusieurs dispositifs ont été testés.

PLAN DE L'EXPOSE

CHAPITRE I : LE SYSTEME FER - MOLYBDENE - SOUFRE A HAUTE TEMPERATURE

- Travaux antérieurs
- Etude radiocristallographique
- Microanalyses par sonde électronique
- Etude du thiomolybdite de fer
- Le diagramme Fer - Tungstène - Soufre à haute température

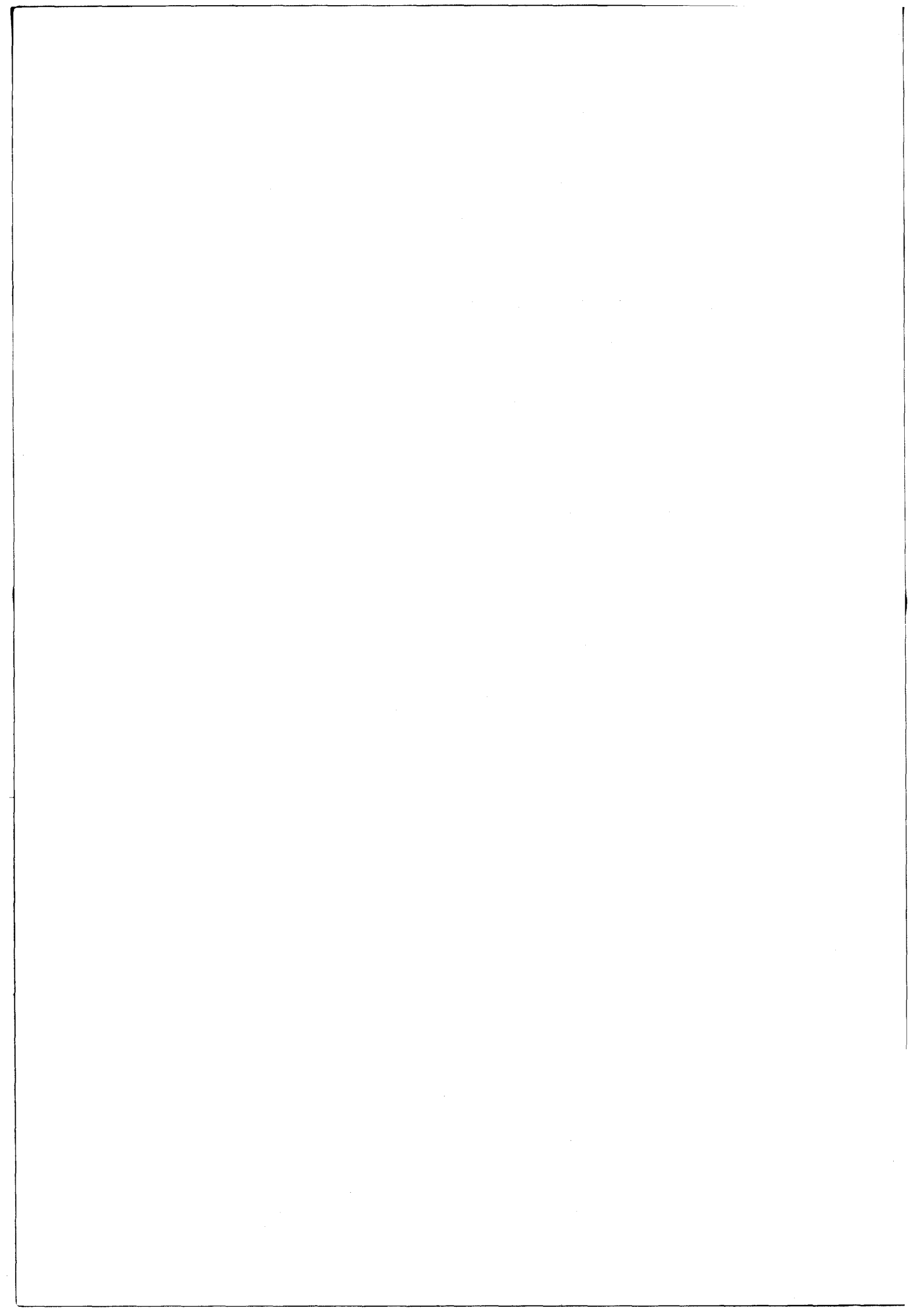
CHAPITRE II : EQUILIBRES SOUS POTENTIELS DE SOUFRE CONTROLES

- Appareillage
- Etude thermodynamique de l'équilibre $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{S}$
- Application aux sulfures de molybdène.

CHAPITRE III : MISE AU POINT DE PILES A SULFURES

- Mise au point théorique
- Electrochimie à haute température appliquée aux sulfures.

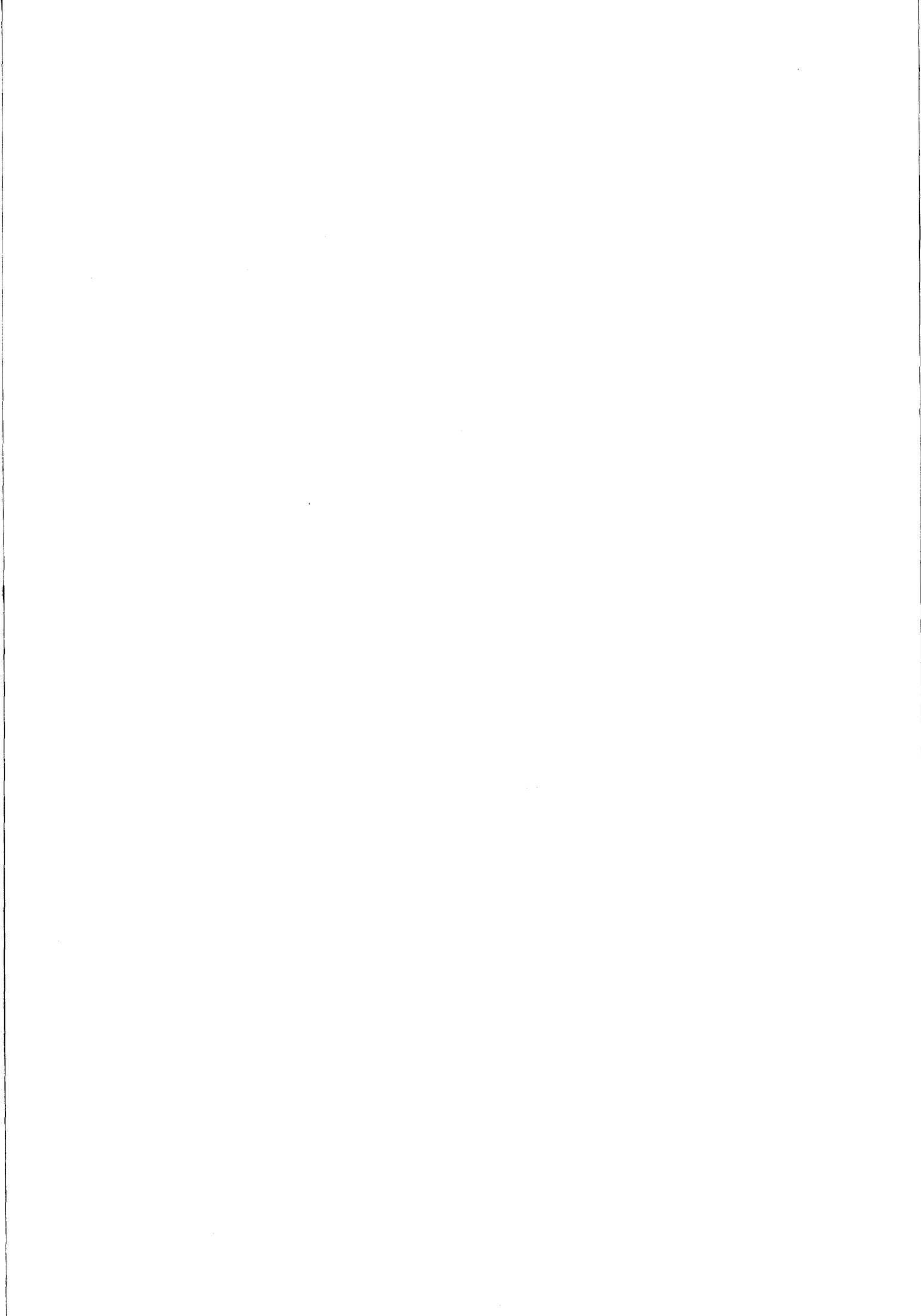
RESUME ET CONCLUSION.



CHAPITRE I

LE SYSTEME FER - MOLYBDENE - SOUFRE

A HAUTE TEMPERATURE



Le système Fe - Mo - S, peu étudié jusqu'alors a été choisi en raison de l'intérêt pratique qu'il est susceptible de présenter. En effet, le disulfure de molybdène MoS_2 constituant la base de nombreux lubrifiants, la connaissance du diagramme Fe - Mo - S permet de prévoir l'action éventuelle de ces lubrifiants sur le fer et les conditions de formation des sulfures mixtes de molybdène et de fer.

I - TRAVAUX ANTERIEURS

1 - Le système binaire Fe - S

Il comprend deux sulfures bien connus :

- la pyrrothine FeS , non stoechiométrique, de composition comprise entre $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ et $\text{Fe}_{1,14}\text{S}$, a une structure hexagonale de type NiAs. Le paramètre a , sensiblement constant est de $3,43 \text{ \AA}$. Le paramètre c varie de $5,68$ à $5,79 \text{ \AA}$ suivant la teneur en soufre.

La pyrrothine est stable sous atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ dans un large domaine de pressions de soufre. Elle n'est réduite en Fe métal que sous hydrogène pur et ne peut se sulfurer en FeS_2 que sous hydrogène sulfuré aux températures inférieures à 700°C .

Différents auteurs (22, 23, 24) ont étudié les limites de phases ainsi que le domaine de stabilité de la pyrrothine sous atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$.

BUGLI et Coll. (25) ont par ailleurs déterminé par microcalorimétrie, l'enthalpie libre de formation du sulfure ferreux Fe_{1-x}S en fonction de sa composition.

- la pyrite FeS_2 , minéral couramment rencontré a une maille cubique, de paramètre $5,40 \text{ \AA}$.

Elle n'est cependant stable à haute température que sous des pressions de soufre très élevées. Elle se dissocie sous $P_{\text{S}_2} = 1$ atmosphère en FeS et en soufre à 685°C . En tube scellé, sous vide, elle subit une fusion non congruente à 743°C (26, 50).

L'existence d'un pont S - S explique que le second atome de soufre soit très faiblement lié et que FeS_2 ne réagisse pas pour former des sulfures mixtes.

D'autres composés minéraux sont également connus : la marcassite, variété métastable de la pyrite, la greigite Fe_3S_4 , la smythite $\text{Fe}_{3,25}\text{S}_4$ et la mackinawite Fe_{1+x}S . Ils ne peuvent être obtenus que par voie humide et n'interviendront donc pas dans nos résultats expérimentaux. Le nom de troïlite est parfois réservé au sulfure stoechiométrique FeS .

2 - Le système binaire Mo - S

Le composé le plus stable rencontré dans ce système est le disulfure MoS_2 qui constitue justement le principal minéral de molybdène connu sous le nom de molybdénite.

La molybdénite cristallise dans le système hexagonal ($a = 3,15 \text{ \AA}$, $c = 12,30 \text{ \AA}$). La structure lamellaire explique ses propriétés lubrifiantes, par clivage perpendiculairement à l'axe principal.

Le molybdène présentant vis-à-vis du soufre, comme d'ailleurs vis-à-vis de l'oxygène, la même affinité que le fer, MoS_2 ne se réduit que sous des atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ très pauvres en H_2S (27, 28, 29, 30).

L'existence du sesquisulfure Mo_2S_3 , longtemps mise en doute n'a été confirmée par MAC CABE qu'à partir de 1955 (31, 32).

D'après JELLINEK et Coll. (33, 34) sa structure est monoclinique avec les paramètres $a = 6,092 \text{ \AA}$; $b = 3,208 \text{ \AA}$, $c = 8,6335 \text{ \AA}$, $\beta = 102,43^\circ$.

Il ne se forme qu'à haute température et présente un domaine de stabilité assez étroit (30).

3 - Le système ternaire Fe - Mo - S

KULLERUD et ses collaborateurs ont entrepris une étude systématique des diagrammes ternaires à base de sulfures des métaux de transition. Mais ces travaux effectués essentiellement sur le plan minéralogique ont surtout pour but de trouver l'équivalent des sulfures mixtes naturels. Ainsi lors de l'examen du diagramme Fe - Mo - S (figure 1) réalisé principalement grâce à une analyse thermique différentielle spécialement mise au point, la seule

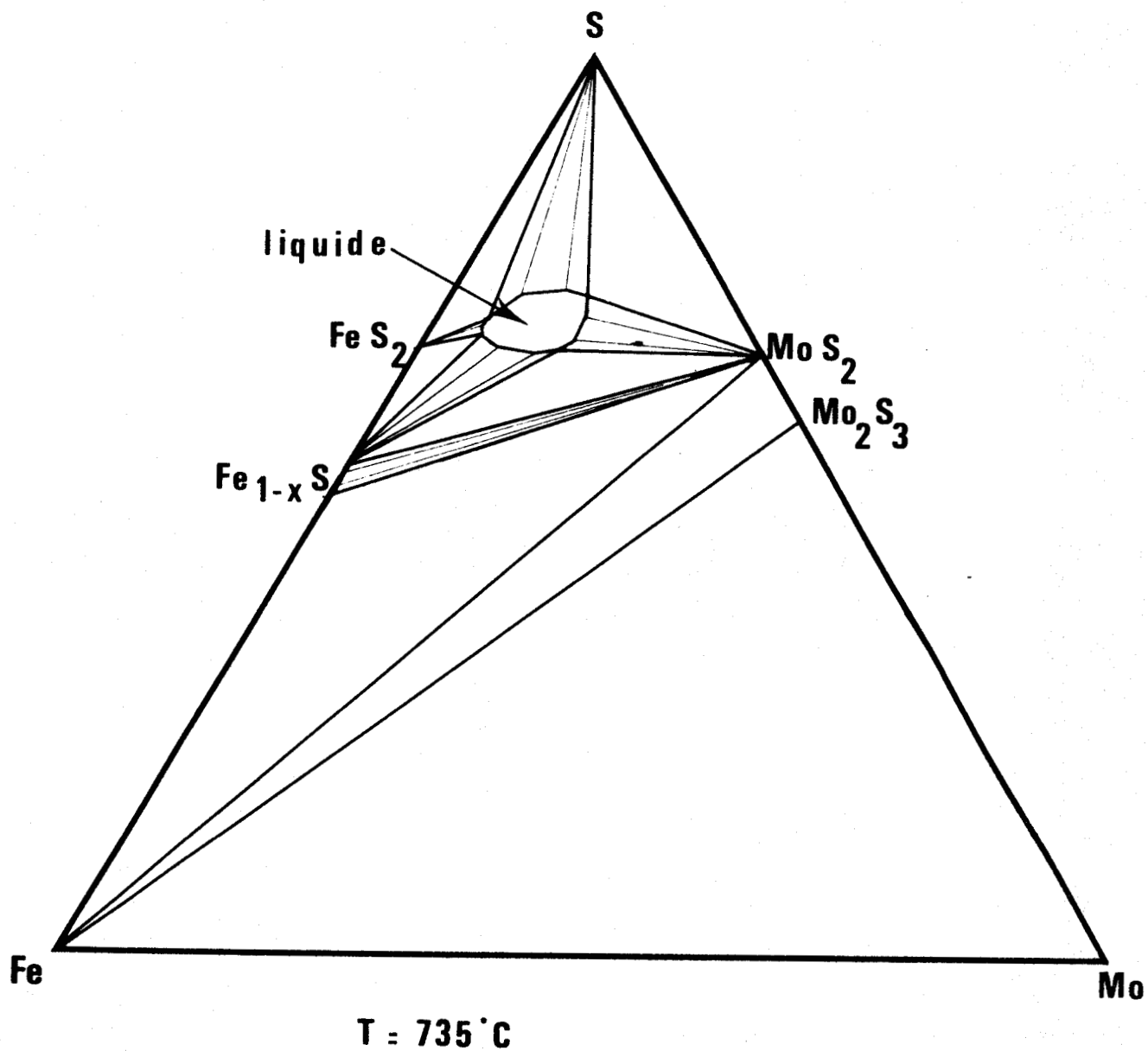
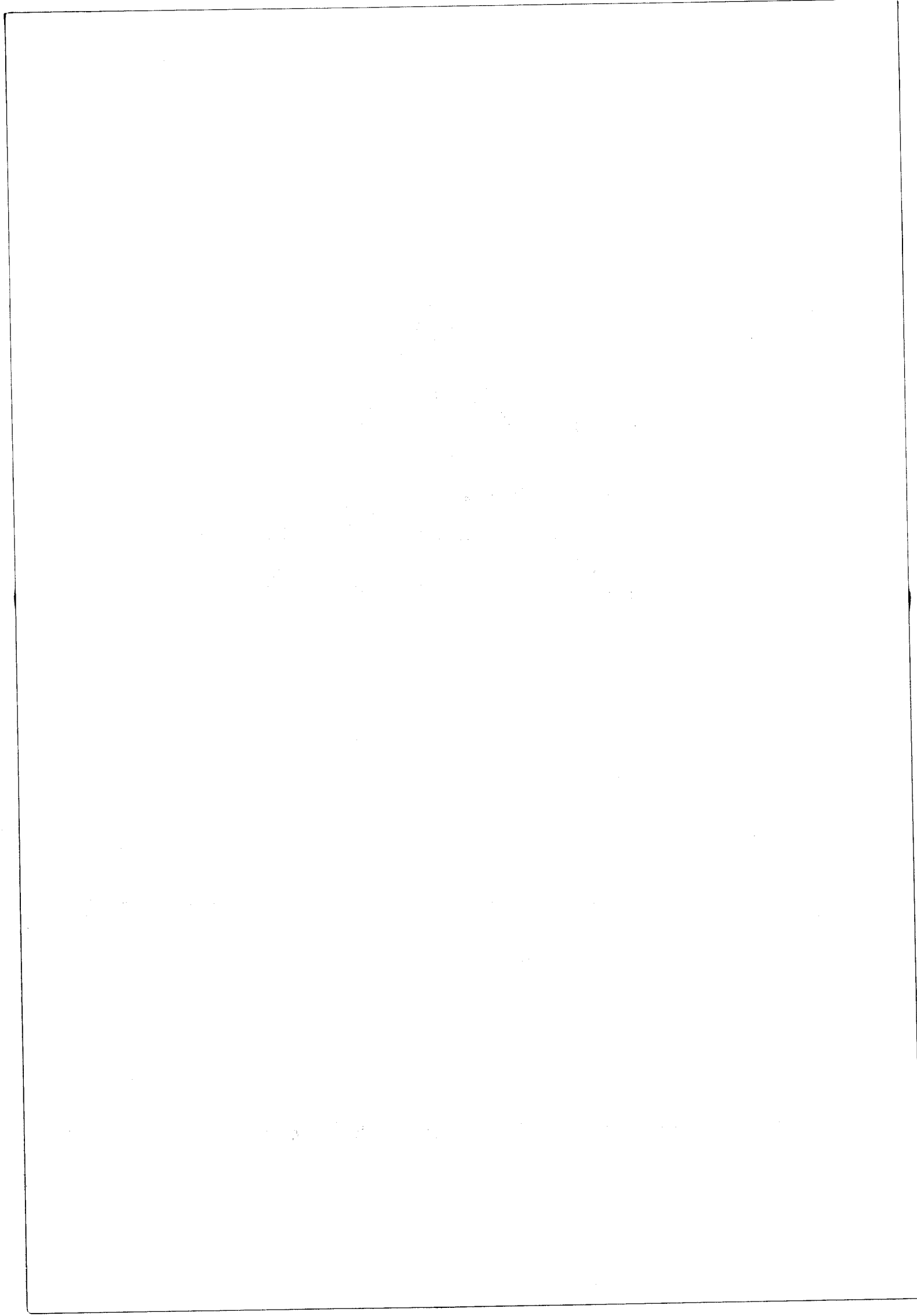


Fig.1 - Diagramme Fe-Mo-S selon KULLERUD.





zone prise en considération se limite à la région la plus riche en soufre par rapport à la ligne $\text{FeS} - \text{MoS}_2$ (35).

FeS_2 n'étant stable, dans les conditions expérimentales employées, que jusque 750°C , cette température limite donc supérieurement le domaine examiné. A partir de 726°C apparaît une phase liquide dont l'importance augmente avec la température.

Par ailleurs, SERGENT (26) étudie toute une série de thiomolybdites alcalins et par analogie des essais ont été menés par CHEVREL et Coll. (37) sur les métaux de transition pour préparer des composés du type $\text{M Mo}_2 \text{S}_4$ (avec $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Les réactions sont effectuées en tubes scellés sous vide à partir des sulfures ou des éléments pris dans les proportions voulues.

Seuls les thiomolybdites de Fe et de Co semblent exister, car ils donnent un spectre de diffraction X nettement différent de ceux des produits de départ.

STEMPROK (38) dans son étude du système Fe - W - S signale une phase $\text{FeMo}_4\text{S}_{5,5}$ communiquée par GROVER et MOH (39) stable au-dessus de $533 \pm 15^\circ\text{C}$ et détermine la température de $677 \pm 3^\circ\text{C}$ comme limite supérieure de la coexistence de Fe et MoS_2 .

Il était donc intéressant de poursuivre l'étude du diagramme de KULLERUD, dans la région moins riche en soufre et à une température au moins égale à 1000°C , à laquelle FeMo_2S_4 se forme aisément. Il sera ainsi possible de déterminer les lignes de phase de ce diagramme et les relations entre FeMo_2S_4 et les autres composants.

II - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1 - Préparation des réactifs

a) Le fer

Le fer commercial, facilement oxydable, contient en général de 3 à 5 % d'oxygène sous forme de magnétite. Le fer utilisé, préparé par réduction de l'hématite sous hydrogène pur, à température relativement basse (600 à 700°C), afin de limiter au maximum le frittage, est ensuite broyé et conservé dans des ampoules de verre scellées sous vide.

b) Le molybdène

Le molybdène employé, de qualité "pour analyses", titre 99,9 %.

c) Les sulfures FeS , MoS_2 et Mo_2S_3

Ils sont fabriqués en laboratoire suivant deux techniques différentes :

- par sulfuration des oxydes MoO_3 et Fe_2O_3 sous des mélanges H_2 - H_2S contenant environ 85 % d'hydrogène.

On obtient dans ces conditions une pyrrothine, non stoechiométrique, relativement riche en fer et la molybdénite.

Il est difficile, sous atmosphère H_2 - H_2S , d'accéder au sesquisulfure Mo_2S_3 . Cette réaction qui nécessite alors l'utilisation d'atmosphères peu sulfurantes et de composition soigneusement contrôlée sera étudiée au chapitre II.

- par synthèse directe, en tubes de silice scellés sous vide, les métaux et le soufre étant pris dans les proportions stoechiométriques.

Dans le cas du fer cette technique présente l'avantage de permettre un contrôle plus facile de la stoechiométrie de la pyrrothine préparée. Le produit obtenu présente la structure de la troïlite, minéral naturel dont la composition correspond à un rapport Fe/S voisin de 1.

Les sulfures MoS_2 et Mo_2S_3 se préparent facilement à partir de molybdène en poudre et de soufre.

Afin d'éviter les hétérogénéités que peuvent présenter les produits synthétisés dans ces conditions, il est souvent nécessaire d'effectuer un ou plusieurs recuits après broyage.

2 - Etude du système ternaire Fe - Mo - S

Les divers systèmes binaires métal - métal (Fe - Mo), métal - sulfure et sulfure - sulfure ont été examinés en détail ainsi que les systèmes mettant en jeu un sulfure de molybdène divalent hypothétique qui sera noté par la suite (MoS).

Chaque fois que cela a été possible, deux études ont été menées de front en prenant comme constituants de départ soit les éléments simples soit les sulfures déjà formés.

Il est remarquable de constater que les résultats obtenus par ces deux méthodes sont identiques, la seule différence observée étant une cinétique de réaction plus ou moins longue.

Les réactions étudiées seront les suivantes :

- Fe - Mo
- Fe - MoS₂
- Fe - Mo₂S₃
- Fe - (MoS)
- FeS - MoS₂
- FeS - Mo₂S₃
- FeS - (MoS)
- FeS - Mo
- FeS₂ - (MoS)

a) Le système Fe - Mo

Le diagramme binaire Fe - Mo à haute température est maintenant bien connu. Il présente dans la région très riche en fer une solution solide de molybdène dans le fer dont le domaine s'étend avec la température, (4 % en mole à 1000°C, 8 % à 1200°C), et une phase ϵ de composition Fe₃Mo₂.

Cette phase est d'ailleurs la seule mise en évidence dans ce système.

Les compositions des différents mélanges sont définies par le rapport :

$$x_1 = \frac{\text{nombre de moles de Fe}}{\text{nombre de moles Mo} + \text{nombre de moles Fe}}$$

x_1 variant de 0,1 en 0,1.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

x_1	Composition de départ	Phases identifiées
0,1	0,9 Mo + 0,1 Fe	Fe_3Mo_2 faible + Mo
0,2	0,8 Mo + 0,2 Fe	Fe_3Mo_2 + Mo
0,3	0,7 Mo + 0,3 Fe	Fe_3Mo_2 + Mo
0,4	0,6 Mo + 0,4 Fe	Fe_3Mo_2 + Mo qui diminue en intensité
0,5	0,5 Mo + 0,5 Fe	Fe_3Mo_2 + Mo faible
0,6	0,4 Mo + 0,6 Fe	Fe_3Mo_2 seul
0,7	0,3 Mo + 0,7 Fe	Fe_3Mo_2 + Fe α faible
0,8	0,2 Mo + 0,8 Fe	Fe_3Mo_2 + Fe α
0,9	0,1 Mo + 0,9 Fe	Fe_3Mo_2 + Fe α

TABLEAU I.
Le système Fe - Mo

Le spectre de diffraction X du fer α étant très simple il est assez difficile de le distinguer des raies dues aux autres phases lorsqu'il n'existe qu'en petites quantités dans l'échantillon.

Pour pallier cet inconvénient, la présence de fer a été mise en évidence par ses propriétés magnétiques et par attaque au réactif chlorure mercurique - salicylate de sodium en milieu alcoolique. Ces expériences simples confirment les résultats du tableau I, le complexe rouge brun de salicylate ferrique et les lignes de force du champ magnétique imposé n'apparaissent que pour $x_1 > 0,6$.

L'étude à la température de 1200°C donne des résultats en tous points comparables sauf en ce qui concerne la dernière composition $x_1 = 0,9$, où apparaît une phase A dont le spectre de diffraction est voisin de celui de Fe_3Mo_2 . Il faut remarquer qu'à 1200°C, la solubilité du molybdène dans le fer est de l'ordre de 8 moles % et diminue rapidement avec la température.

b) Le système Fe - MoS₂

Les constituants (Fe, Mo et S ou Fe et MoS₂) sont pesés, mélangés intimement au mortier d'agate, placés en tubes de silice scellés sous vide puis portés à 700°C pour une première réaction.

Afin de parfaire l'homogénéité du produit obtenu après trempe à l'air, il est à nouveau soigneusement broyé et recuit plusieurs fois à 1000°C, sous vide pendant 5 jours, jusqu'à l'obtention de résultats identiques lors de deux recuits successifs.

Après traitement thermique, le contenu du tube analysé par diffraction X donne les résultats rassemblés dans le tableau II où les compositions sont définies par le rapport :

$$x_2 = \frac{\text{nombre de moles de Fe}}{\text{nombre de moles de Fe} + \text{nombre de moles de MoS}_2}$$

x_2	Composition de départ	Phases identifiées
0	Mo + 2 S	MoS ₂ seul
0,1	0,9 Mo + 1,8 S + 0,1 Fe ou 0,9 MoS ₂ + 0,1 Fe	MoS ₂ + phase D inconnue
0,2	0,8 Mo + 1,6 S + 0,2 Fe ou 0,8 MoS ₂ + 0,2 Fe	MoS ₂ + phase D
0,3	0,7 Mo + 1,4 S + 0,3 Fe ou 0,7 MoS ₂ + 0,3 Fe	MoS ₂ faible + phase D
0,4	0,6 Mo + 1,2 S + 0,4 Fe ou 0,6 MoS ₂ + 0,4 Fe	D + phase C inconnue
0,5	0,5 Mo + 1 S + 0,5 Fe ou 0,5 MoS ₂ + 0,5 Fe	C + FeS
0,6	0,4 Mo + 0,8 S + 0,6 Fe ou 0,4 MoS ₂ + 0,6 Fe	C + FeS + Fe
0,7	0,3 Mo + 0,6 S + 0,7 Fe ou 0,3 MoS ₂ + 0,7 Fe	C + FeS + Fe
0,8	0,2 Mo + 0,4 S + 0,8 Fe ou 0,2 MoS ₂ + 0,8 Fe	C + FeS + Fe
0,9	0,1 Mo + 0,2 S + 0,9 Fe ou 0,1 MoS ₂ + 0,9 Fe	C + FeS + Fe

TABLEAU II - Le système Fe - MoS₂

Le fer à l'état métallique est détecté par les mêmes techniques que précédemment. La réaction caractéristique et le ferromagnétisme sont positifs à partir de $x_2 > 0,5$.

Une étude plus détaillée dans les régions où apparaissent de nouvelles phases a permis de mettre en évidence :

- la limite des domaines triphasés Fe - phase C - FeS et phase C - FeS - phase D pour $x = 0,5$

- le composé D identifié à FeMo_2S_4 pour $x_2 = 0,33$.

Lorsque x_2 devient inférieur à 0,33, les échantillons obtenus ne présentent que les clichés de diffraction X de FeMo_2S_4 et MoS_2 , ce qui montre l'existence d'une ligne de phase entre ces deux composés.

Le thiomolybdite de fer ainsi préparé possède un diagramme de diffraction X dont les principales raies sont présentées dans le tableau III. Ce composé a déjà été signalé par PRIGENT et Coll (37) mais l'identification qu'ils en donnent diffère sensiblement de la nôtre.

4 θ mm mes.	I/I ₀	d Å	4 θ mm mes.	I/I ₀	d Å
30,2	F	5,86	97,6	tf	1,864
34,4	M	5,15	100,3	tf	1,817
53,7	f	3,32	103,2	f	1,770
57,2	f	3,12	110,3	MF	1,664
61,5	Mf	2,90	114,1	M	1,613
63,3	M	2,82	116,2	tf	1,586
70,1	TF	2,56	118,8	tf	1,554
72,3	f	2,48	120,1	tf	1,539
84,4	tf	2,14	121,2	tf	1,526
85,6	F	2,11	127,3	tf	1,461
89,9	tf	2,01	131,9	tf	1,415
90,4	F	2,004	137,2	tf	1,367
94,5	f	1,922			

TABLEAU III

Diagramme de diffraction X de FeMo_2S_4

Une étude complémentaire à la température de 1200°C conduit à la même évolution des diagrammes de diffraction X en fonction de la variation de x_2 .

c) Le système Fe - Mo₂S₃

L'examen des réactions a été effectué de la même manière que précédemment, les différentes compositions étant définies par le rapport :

$$x_3 = \frac{\text{Fe}}{\text{Mo} + \text{Fe}}$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV suivant :

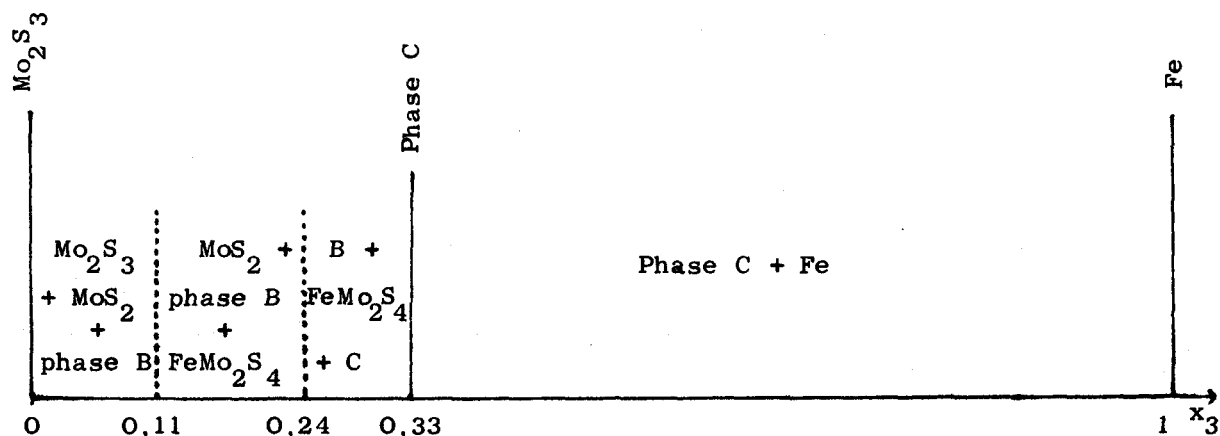
x_3	Composition de départ	Produits obtenus
0	2 Mo + 3 S	Mo ₂ S ₃
0,1	0,1 Fe + 0,9 Mo + 1,35 S ou 0,45 Mo ₂ S ₃ + 0,1 Fe	Mo ₂ S ₃ + MoS ₂ + phase inconnue B
0,2	0,2 Fe + 0,8 Mo + 1,20 S ou 0,40 Mo ₂ S ₃ + 0,2 Fe	MoS ₂ + FeMo ₂ S ₄ + B
0,3	0,3 Fe + 0,7 Mo + 1,05 S ou 0,35 Mo ₂ S ₃ + 0,3 Fe	B faible + C + FeMo ₂ S ₄ faible
0,4	0,4 Fe + 0,6 Mo + 0,90 S ou 0,30 Mo ₂ S ₃ + 0,4 Fe	C + Fe
0,5	0,5 Fe + 0,5 Mo + 0,75 S ou 0,25 Mo ₂ S ₃ + 0,5 Fe	C + Fe
0,6	0,6 Fe + 0,4 Mo + 0,60 S ou 0,20 Mo ₂ S ₃ + 0,6 Fe	C + Fe
0,7	0,7 Fe + 0,3 Mo + 0,45 S ou 0,15 Mo ₂ S ₃ + 0,7 Fe	C + Fe
0,8	0,8 Fe + 0,2 Mo + 0,30 S ou 0,10 Mo ₂ S ₃ + 0,8 Fe	C + Fe
0,9	0,9 Fe + 0,1 Mo + 0,15 S ou 0,05 Mo ₂ S ₃ + 0,9 Fe	C + Fe

TABLEAU IV - Le système Fe - Mo₂S₃

Ces réactions montrent que la ligne qui joint Fe à Mo_2S_3 ne correspond à une ligne de phase que pour $x_3 = 0,33$.

Une étude plus détaillée faisant varier x_3 par incréments de 0,02 permet de situer plus exactement les passages d'un domaine triphasé à un autre.

Le diagramme binaire Fe - Mo_2S_3 à 1000°C se représente schématiquement par :



L'existence d'un domaine biphasé pour $x_3 > 0,33$ met en évidence l'existence d'une ligne de phase Fe - Phase C.

De part et d'autre de la valeur $x_3 = 0,33$, les domaines observés n'ont en commun que le composé C, ce qui conduit à penser que $x_3 = 0,33$ est le point représentatif de la phase C, de formule FeMo_2S_3 .

Ceci sera confirmé par l'étude des autres systèmes binaires.

Cette phase nouvelle doit être la même que celle signalée par CHEVREL et Coll. (40) bien que ces auteurs n'en aient donné aucune identification radiocristallographique.

Le diagramme de diffraction X de FeMo_2S_3 est présenté dans le tableau V.

4 θ mm mesuré	I/I ₀	d Å	4 θ mm mesuré	I/I ₀	d Å
27,8	TF	6,36	92,8	tf	1,955
36,6	tf	4,84	93,2	tf	1,947
38,3	tf	4,63	95,4	MF	1,905
39,9	tf	4,44	96,2	tf	1,890
48	f	3,70	97	tf	1,875
52,8	f	3,37	100	tf	1,822
59,4	tf	3,00	101,2	f	1,802
59,8	f	2,98	103,5	f	1,765
61,5	f	2,90	105,3	tf	1,737
65,6	Mf	2,73	107,3	f	1,707
68,3	Mf	2,62	108,9	tf	1,684
69,2	tf	2,59	109,5	tf	1,675
70	f	2,56	117,2	tf	1,574
74,5	f	2,41	119,5	f	1,546
75	tf	2,39	124,8	f	1,487
78,4	tf	2,29	129,3	tf	1,440
79	f	2,28	129,8	tf	1,435
84	M	2,15	131,5	tf	1,419
84,9	tf	2,13	133,2	f	1,403
85,8	f	2,10	138,5	f	1,355
86,5	tf	2,09	140,8	f	1,336
88,8	Mf	2,04	148,5	tf	1,276
90,8	M	1,996			

TABLEAU V
Diagramme de diffraction X de FeMo₂S₃



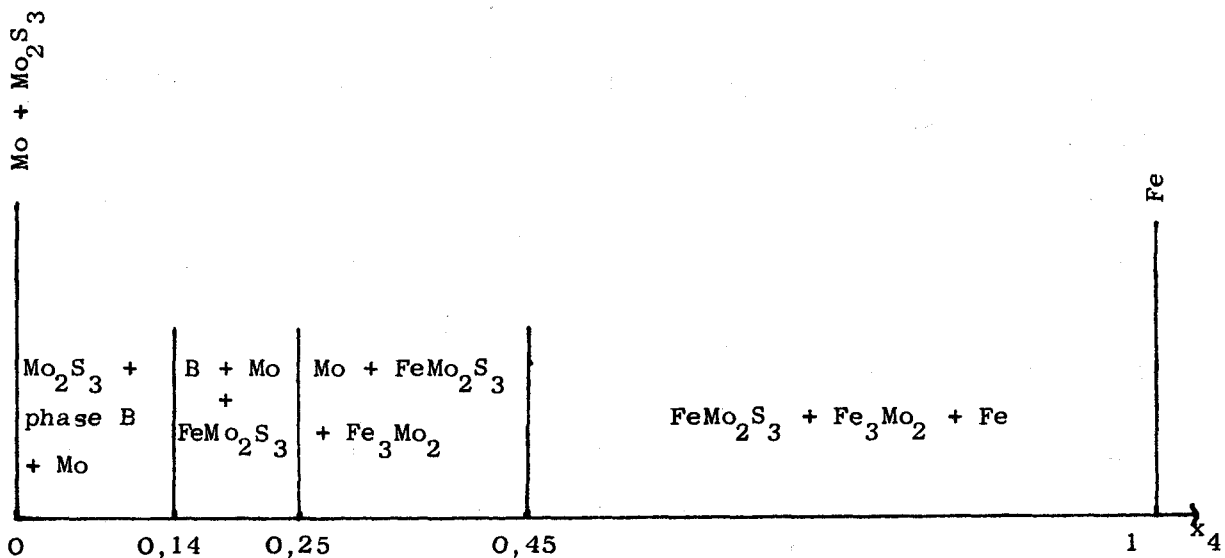
La traversée des lignes de phase observée pour $x_3 = 0,15$ et $0,25$ permet de situer le composé B dans la région riche en molybdène et de rapport $\frac{S}{Mo + Fe}$ voisin de 1.

d) Le système Fe - (MoS)

L'analyse radiocristallographique de ce système a été réalisée en faisant varier le rapport $= x_4 = \frac{Fe}{Mo + Fe}$.

Le sulfure (MoS) n'existant pas, la préparation des mélanges n'a pu se faire qu'à partir des éléments Fe, Mo, S.

Les mélanges obtenus après réaction sont tous triphasés, les résultats pouvant se résumer sur le schéma suivant :



Une étude détaillée, faisant varier x_4 par incréments de $0,01$ dans les régions intéressantes, a permis de délimiter précisément le passage d'un domaine triphasé à un autre.

Le Fe métallique est mis en évidence par les techniques précitées.

Il se confirme par ailleurs que B est une phase de composition voisine de $FeMo_5S_6$.

e) Le système FeS - MoS₂

Après traitement thermique l'étude des diagrammes de diffraction X ne montre que l'existence des composés FeS et MoS₂. Aucune phase nouvelle n'apparaît, même après plusieurs recuits à 1200°C, ce qui implique l'existence d'une ligne de phase entre ces deux composés, séparant les domaines de stabilité de FeS₂ et de FeMo₂S₄.

f) Le système FeS - Mo₂S₃

Le composé FeMo₂S₄ ayant été mis en évidence par ailleurs, il est intéressant de confirmer sa présence par l'étude de ce diagramme.

Après les traitements thermiques habituels, l'analyse radiocristallographique conduit aux résultats du tableau VI, les compositions des mélanges étant définies par le rapport : $x_5 = \frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mo}}$

x_5	Composition de départ	Phases identifiées
0	2 Mo + 3 S	Mo ₂ S ₃ seul
0,1	0,1 Fe + 0,9 Mo + 1,45 S ou 0,45 Mo ₂ S ₃ + 0,1 FeS	MoS ₂ + B
0,2	0,2 Fe + 0,8 Mo + 1,40 S ou 0,40 Mo ₂ S ₃ + 0,2 FeS	MoS ₂ + B + FeMo ₂ S ₄
0,3	0,3 Fe + 0,7 Mo + 1,35 S ou 0,35 Mo ₂ S ₃ + 0,3 FeS	FeMo ₂ S ₄ + B faible + MoS ₂ très faible
0,4	0,4 Fe + 0,6 Mo + 1,30 S ou 0,30 Mo ₂ S ₃ + 0,4 FeS	FeMo ₂ S ₄ + FeS faible
0,5	0,5 Fe + 0,5 Mo + 1,25 S ou 0,25 Mo ₂ S ₃ + 0,5 FeS	FeMo ₂ S ₄ + FeS
0,7	0,7 Fe + 0,3 Mo + 1,15 S ou 0,15 Mo ₂ S ₃ + 0,7 FeS	FeMo ₂ S ₄ + FeS
0,9	0,9 Fe + 0,1 Mo + 1,05 S ou 0,05 Mo ₂ S ₃ + 0,9 FeS	FeMo ₂ S ₄ faible + FeS
1	1 Fe + 1 S	FeS

TABLEAU VI

Le système binaire FeS - Mo₂S₃

Une étude plus détaillée dans la région pour laquelle x_5 voisin de 0,1 permet de confirmer le passage du domaine de stabilité de Mo_2S_3 à celui de FeMo_2S_4 pour x_5 proche de 0,1.

Le domaine biphasé pour $x_5 > 0,33$ implique une ligne de phase joignant les deux composés FeS et FeMo_2S_4 .

g) Le système FeS - (MoS)

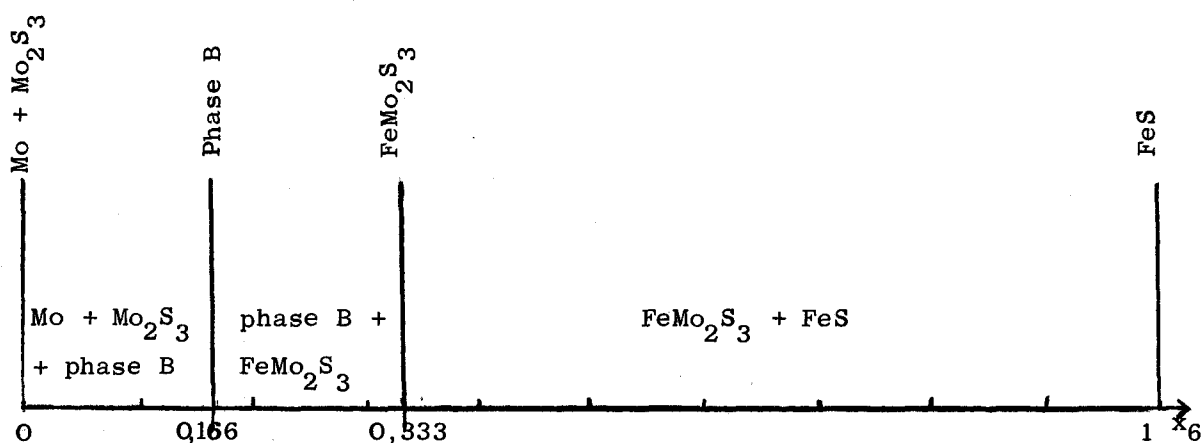
L'étude est menée comme précédemment. Le tableau VII donne la nature des phases observées en fonction du rapport $x_6 = \frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mo}}$

x_6	Produits de départ	Phases identifiées
0	1 Mo + 1 S	Mo_2S_3 + Mo
0,1	0,1 Fe + 0,9 Mo + 1 S	Mo_2S_3 + Mo + B
0,2	0,2 Fe + 0,8 Mo + 1 S	B + FeMo_2S_3 faible
0,3	0,3 Fe + 0,7 Mo + 1 S	B faible + FeMo_2S_3
0,4	0,4 Fe + 0,6 Mo + 1 S	FeMo_2S_3 + FeS faible
0,5	0,5 Fe + 0,5 Mo + 1 S	FeMo_2S_3 + FeS
0,7	0,7 Fe + 0,3 Mo + 1 S	FeMo_2S_3 + FeS
0,9	0,9 Fe + 0,1 Mo + 1 S	FeMo_2S_3 faible + FeS
1	1 Fe + 1 S	FeS

TABLEAU VII

Le système binaire FeS - (MoS)

Un examen plus précis du diagramme dans les zones où x_6 est proche de 0,25 et 0,33 a permis de préciser les résultats qui peuvent se schématiser de la façon suivante :



Le diagramme FeS - (MoS) à 1000°C

Le composé B a donc pour composition 1 FeS + 5 (MoS) soit une formule globale FeMo_5S_6 qui corrobore parfaitement les résultats obtenus lors de l'étude des autres diagrammes binaires. Le tableau VIII rassemble les principales raies du cliché de diffraction X de FeMo_5S_6

4 θ mm mesuré	I/I ₀	d Å	4 θ mm mesuré	I/I ₀	d Å
27,8	TF	6,41	91,5	f	1,981
37,4	f	4,74	92,2	f	1,967
40,9	f	4,34	93,5	F	1,941
46,2	f	3,85	98,6	f	1,847
52,3	Mf	3,40	103,7	M	1,762
60,5	Mf	2,95	107,7	f	1,701
67,7	M	2,65	114	tf	1,614
73,5	Mf	2,44	117	tf	1,576
76	f	2,36	118,5	tf	1,558
81,3	Mf	2,22	122,5	f	1,512
84	tf	2,15	127,8	f	1,455
84,6	tf	2,13	135,5	Mf	1,384
87,2	M	2,07	137,5	f	1,366
91	tf	1,992	148,5	f	1,276

TABEAU VIII

Entre FeMo_5S_6 et FeMo_2S_3 l'existence du mélange de ces deux composés seuls montre la présence d'une ligne de phase de même qu'entre FeMo_2S_3 et FeS .

h) Autres systèmes binaires

D'autres diagrammes binaires ont été examinés tels que le système $\text{FeS} - \text{Mo}$ ou $\text{FeS}_2 - (\text{MoS})$ mais ils n'ont fait que confirmer les résultats précédents.

Enfin une étude systématique du diagramme $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{S}$ a permis d'écarter l'hypothèse d'existence d'autres sulfures mixtes de fer et de molybdène.

Il est à noter cependant qu'en ce qui concerne le système $\text{FeS}_2 - (\text{MoS})$, préparé à partir des éléments les échantillons obtenus sont fondus pour une teneur en fer supérieure à 50 % des métaux présents. Ceci confirme bien le résultat de KULLERUD selon lequel le liquidus situé dans cette zone riche en soufre croît avec la température (35).

3 - Le diagramme $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{S}$

Les résultats de cette étude conduisent au diagramme ternaire de la figure (2).

Sur ce diagramme, le soufre a été rejeté à l'infini, la composition globale d'un mélange $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{S}$ étant définie par les rapports $\frac{\text{S}}{\text{Fe} + \text{Mo}}$ (porté en abscisse) et $\frac{\text{Mo}}{\text{Mo} + \text{Fe}}$ (porté en ordonnée). Ce diagramme fait apparaître les différents domaines triphasés ainsi que les phases nouvelles FeMo_2S_4 , FeMo_2S_3 et FeMo_5S_6 . Le fer métallique, caractérisé par la formation du complexe rouge de salicylate ferrique n'apparaît que dans le quadrilatère délimité par les phases Fe_3Mo_2 , FeMo_2S_3 , FeS et Fe . Le réactif chlorure mercurique - salicylate de sodium en milieu alcoolique, spécifique du fer métal, est insensible à l'alliage Fe_3Mo_2 .

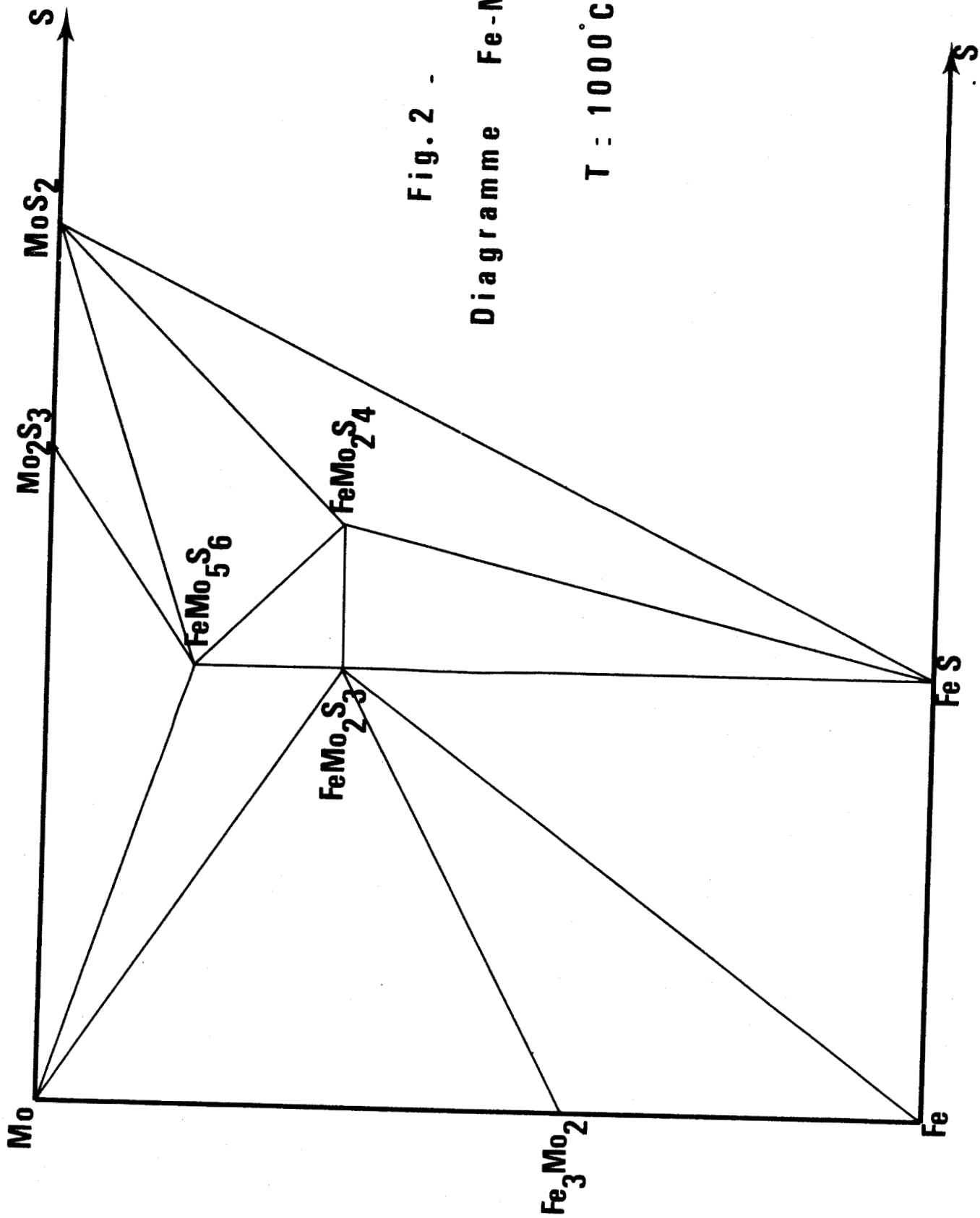


Fig. 2 .

Diagramme Fe-Mo-S

T = 1000°C.

III - MICROANALYSES PAR SONDE ELECTRONIQUE DANS LE DIAGRAMME Fe - Mo - S

L'analyse radiocristallographique ayant permis la mise en évidence dans le diagramme Fe - Mo - S de trois composés nouveaux, une vérification de l'homogénéité de ces produits par analyse à la microsonde électronique confirmera leur existence. Les performances du microanalyseur à sonde électronique conduisent facilement à la localisation et à l'identification des hétérogénéités de dimensions supérieures ou égales à quelques microns. En effet, l'analyse tant qualitative que quantitative peut porter sur un échantillon dont la surface est de l'ordre de $1 \mu^2$. L'appareil utilisé est une microsonde CAMECA M S 46.

1 - Caractérisation des sulfures mixtes de fer et de molybdène.

La préparation selon la technique habituelle, en tubes de silice scellés sous vide, de ces sulfures mixtes conduit à un échantillon pulvérulent.

Cette poudre est enrobée dans l'araldite qui après durcissement fournit une pastille.

Les pastilles sont à leur tour enrobées dans une résine puis polies successivement au carbure de silicium (de granulométrie 17μ) avec lubrification à l'alcool puis à la poudre diamant de granulométrie décroissante (13μ , 3μ , 1μ). Le nombre de pastilles ainsi enrobées et polies est le plus grand possible de façon à mener le maximum d'analyses dans des conditions identiques.

La métallisation de l'échantillon est ensuite réalisée par évaporation d'argent sous vide afin de rendre la surface étudiée conductrice des électrons.

L'épaisseur de l'argent déposé, de l'ordre de quelques dizaines d'Å, ne perturbe pratiquement pas la mesure, celle-ci mettant en oeuvre une épaisseur de $1,5 \mu$ environ.

L'analyse a porté sur des échantillons de composition correspondant aux formules FeMo_2S_4 , FeMo_2S_3 , FeMo_5S_6 et " FeMo_4S_6 ", cette dernière étant réalisée pour comparer les résultats obtenus avec une phase bien définie et ceux obtenus avec une composition voisine.

Aucun élément étranger, autre que Fe, Mo et S n'a pu être mis en évidence. En particulier le Si n'a jamais été détecté alors qu'il aurait pu provenir d'une contamination par la silice des tubes scellés.

La microanalyse de FeMo_2S_4 , FeMo_2S_3 et FeMo_5S_6 ne montre aucune hétérogénéité.

A titre d'exemple ont été rassemblées dans la figure 3 les images électroniques de l'échantillon et X du fer, du molybdène et du soufre dans le cas du thiomolybdite FeMo_2S_4 .

L'analyse quantitative statistique conduit aux résultats rassemblés dans le tableau suivant, chaque élément étant dosé 20 fois.

Composé étudié	Résultats théoriques			Résultats mesurés			Résultats corrigés		
	Fe	Mo	S	Fe	Mo	S	Fe	Mo	S
FeMo_2S_4	0,149	0,51	0,341	0,123	0,490	0,385	0,140	0,505	0,35
FeMo_2S_3	0,163	0,558	0,279	0,140	0,541	0,318	0,159	0,557	0,289
FeMo_5S_6	0,077	0,659	0,264	0,063	0,622	0,309	0,074	0,651	0,289

TABLEAU IX

Concentrations massiques du Fe, du Mo et du S dans les échantillons étudiés

Les témoins sont le fer métallique, le molybdène et le PbS. La forte incertitude observée sur la teneur en soufre provient du fait que le rapport massique $\frac{\text{S}}{\text{Pb}}$ dans le témoin est trop faible, entraînant ainsi une erreur considérable pour une faible variation de l'intensité de la raie du soufre.

Les corrections apportées sont essentiellement des corrections dites "d'absorption" et des corrections de temps mort, dues au temps de réponse du détecteur.

Les résultats obtenus pour ces échantillons homogènes seront pris comme témoins pour les analyses ultérieures.



image électronique

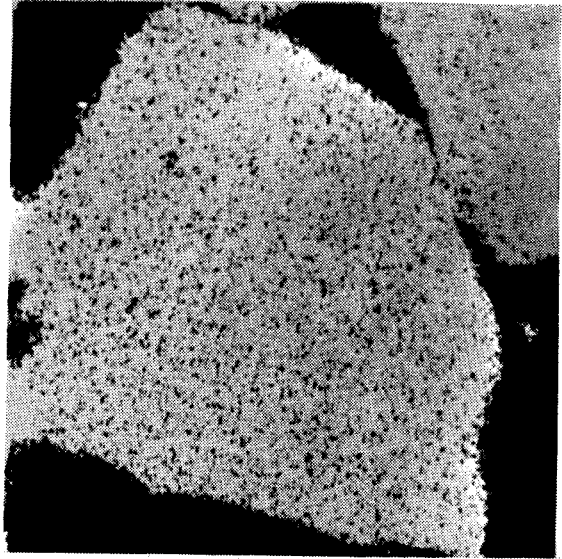


image X du Fe

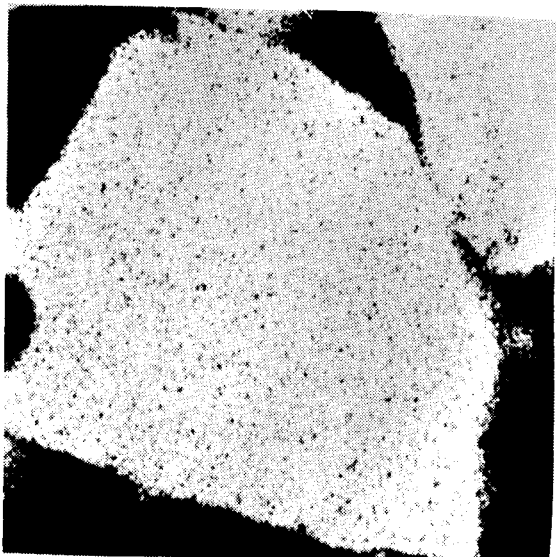


image X du Mo

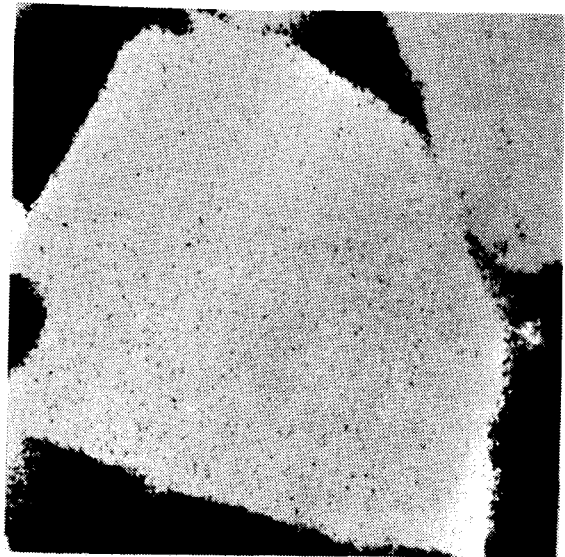


image X du S

Fig.3 - Microanalyses de FeMo_2S_4



D'après le diagramme obtenu par diffraction X la composition " FeMo_4S_6 ", située à l'intérieur d'un domaine triphasé doit comprendre trois phases distinctes : MoS_2 , FeMo_5S_6 et FeMo_2S_4 .

Les résultats montrent :

- d'une part l'hétérogénéité de l'échantillon
- d'autre part la présence très nette de grains de MoS_2 caractérisés facilement par l'absence totale de fer. La différenciation des deux autres sulfures est un peu moins nette se traduisant par des régions plus ou moins claires sur le cliché obtenu (fig. 4). Toutefois l'analyse statistique de ces zones conduit bien à l'identification des deux sulfures mixtes FeMo_2S_4 et FeMo_5S_6 .

La microanalyse par spectrométrie X a donc permis de confirmer l'existence de trois sulfures mixtes : FeMo_2S_4 , FeMo_2S_3 et FeMo_5S_6 .

2 - Etude des interactions des sulfures de molybdène sur le fer et la pyrrhothine.

La microanalyse par sonde électronique a également été utilisée pour l'étude d'échantillons de fer et de FeS mis en contact avec les sulfures MoS_2 et Mo_2S_3 .

Il est en effet intéressant de connaître l'interaction du fer métallique sur les lubrifiants à base de sulfure de molybdène.

a) Préparation des échantillons

Les sulfures de départ (FeS , MoS_2 , Mo_2S_3) sont préparés en tubes scellés à partir des éléments pesés dans les proportions stoechiométriques. La poudre obtenue, soigneusement broyée est ensuite comprimée à 300 bars sous un vide de 10^{-2} torr.

Les métaux (Fe , Mo de pureté supérieure à 99,9 %) se présentent sous forme de plaques d'environ 1 cm^2 .

Les pastilles de sulfures, maintenues entre les plaques métalliques au moyen de petites presses d'acier inoxydable sont portées à 1000°C dans un tube laboratoire à l'intérieur duquel règne un vide d'environ 5.10^{-3} torr, afin d'éviter les oxydations qui viendraient perturber la réaction.

La durée de la manipulation peut varier de 1 heure à 3 jours suivant la cinétique de la réaction, fonction de nombreux facteurs tels que la compacité de l'échantillon, la vitesse de migration de l'élément réagissant, le contact plus ou moins bon entre les pastilles et les plaques, etc..

b) Résultats

La microanalyse a porté sur de très nombreux échantillons. Les résultats les plus significatifs ont été obtenus par les contacts suivants :

MoS_2 entre deux plaques de fer

Mo_2S_3 et FeS

Mo_2S_3 entre deux plaques de fer

FeMo_2S_4 entre deux plaques de fer

FeMo_2S_3 et Fe

FeMo_5S_6 et Mo

FeS et MoS_2

La plupart des réactions ne donnent pas un front réactionnel homogène et les produits obtenus sont rarement le résultat d'une seule interaction. De plus les différences de stabilité des sulfures mixtes entraînent pour certaines espèces une formation privilégiée.

α) La molybdénite placée entre deux plaques de fer, sous vide à 1000°C conduit à un résultat assez hétérogène probablement perturbé par la migration facile du fer à l'intérieur du sulfure, entraînant pratiquement la disparition de MoS_2 au bout de trois heures.

Par contre les images X du fer, du molybdène et du soufre (fig. 5 a, b, c, d) montrent la formation de nombreux grains de FeMo_2S_4 entre lesquels s'insère FeS . L'image électronique de la plaque de fer indique également la pénétration de sulfure de fer entre les plaques de métal (fig. 6). L'image X du soufre permet de constater la présence à l'intérieur du domaine de FeMo_2S_4 de fines particules de fer pur. Enfin quelques grains sont identifiés à FeMo_5S_6 .

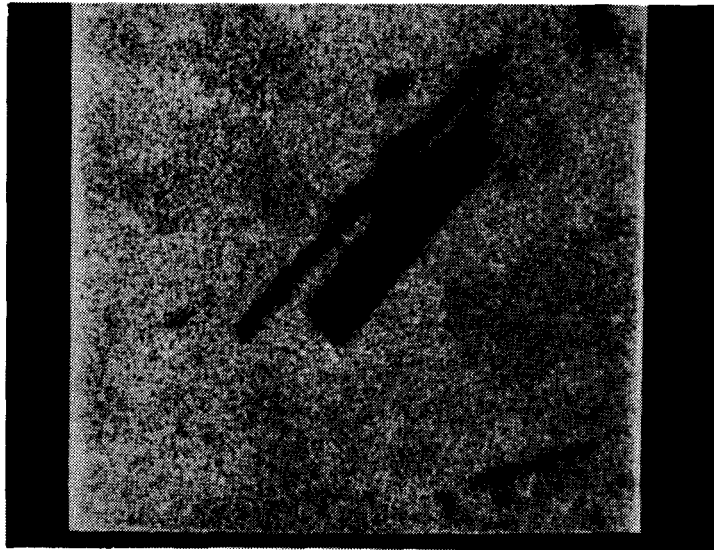


Fig.4 - Image X du Fer dans un échantillon

de composition "FeMo₄S₆"



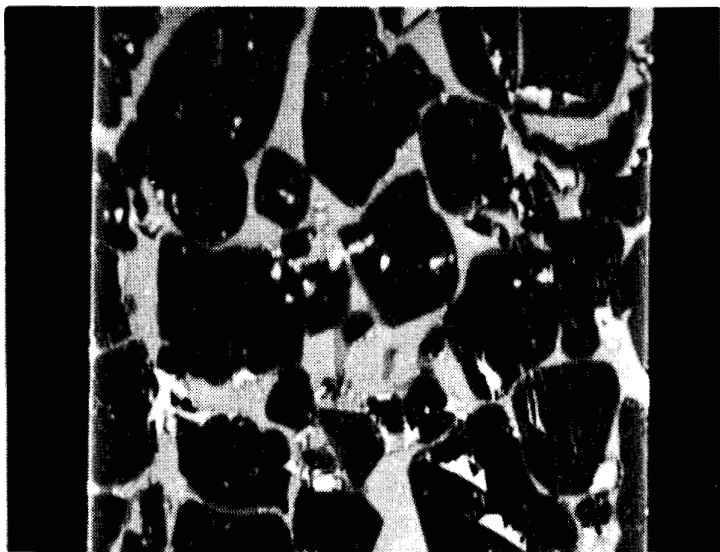


image électronique

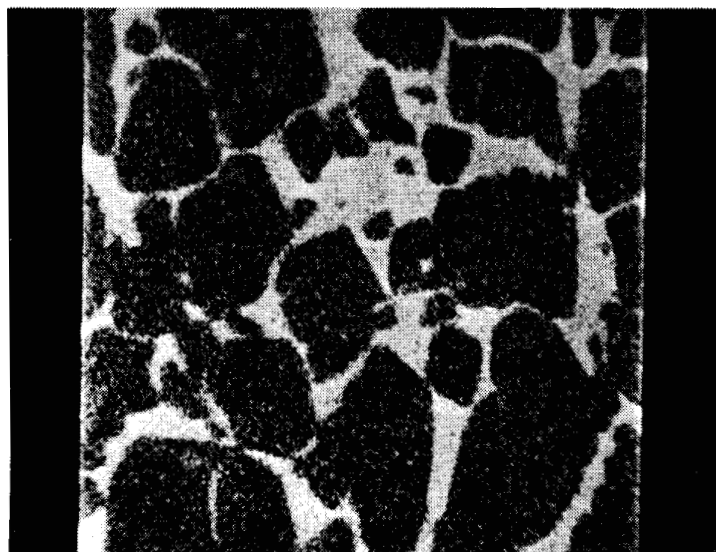


image X du Fe

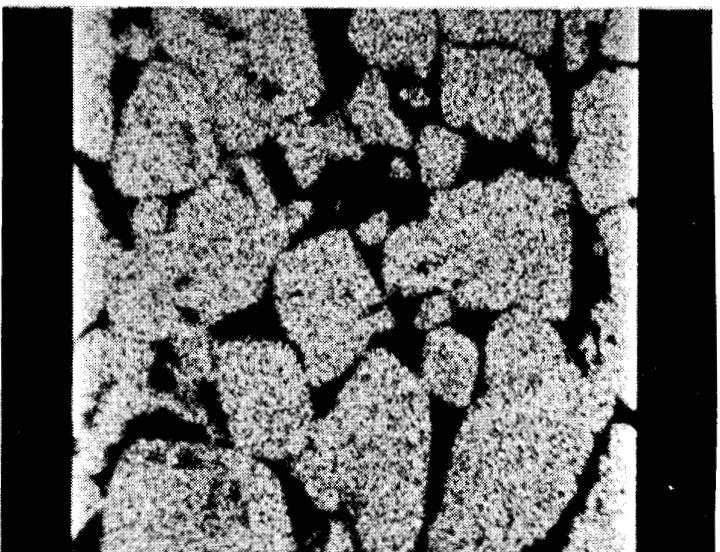


image X du Mo

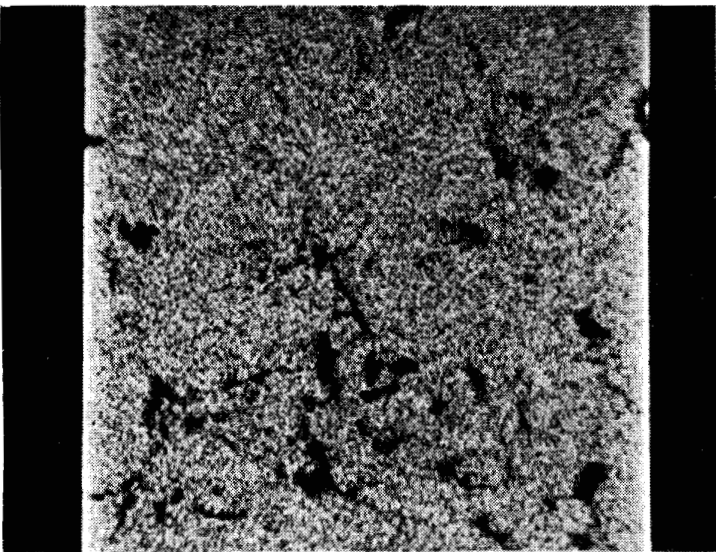


image X du S



Fig.5- Microanalyses de l'interaction $\text{Fe}/\text{MoS}_2/\text{Fe}$

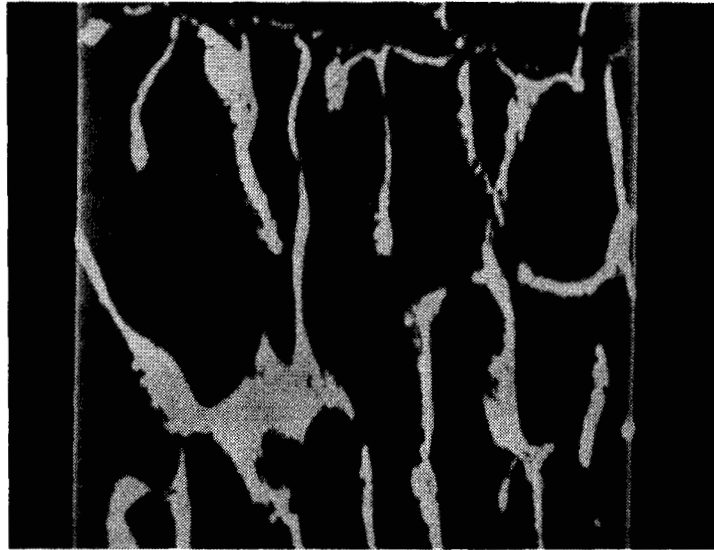


Fig. 6 - Pénétrations de FeS dans la matrice de Fer

Il semble donc qu'au contact du fer, MoS_2 donne naissance d'une part à du sulfure ferreux croissant à l'intérieur des matrices de fer, d'autre part à FeMo_2S_4 grâce à une migration facile du métal.

La réaction est donc essentiellement hétérogène mais confirme l'attaque du fer métallique en présence de MoS_2 ainsi que la formation de FeMo_2S_4 .

β) Mo_2S_3 en contact avec FeS donne aussi une réaction hétérogène. Les principales phases observées sont identifiées à FeMo_5S_6 et FeMo_2S_4 , ce dernier composé étant en forte proportion. Quelques inclusions de MoS_2 confirment les résultats de l'identification cristallographique suivant laquelle la réaction conduit dans le domaine triphasé FeMo_2S_4 , MoS_2 , FeMo_5S_6 .

γ) la réaction de Mo_2S_3 en contact avec Fe donne un front réactionnel relativement homogène.

L'analyse montre en effet 3 phases successives (figure 7) :

- le fer initial présentant quelques inclusions de MoS_2
- une phase intermédiaire identifiée, en dehors des inclusions de MoS_2 à FeMo_5S_6 . Toutefois quelques résultats d'analyses ponctuelles réalisées dans cette phase intermédiaire diffèrent notablement de la grande majorité des autres et conduisent à la composition FeMo_2S_4 .
- un domaine bien homogène ne comportant que du Mo_2S_3 .

L'attaque de Mo_2S_3 par le fer donne donc localement des produits réactionnels situés dans le domaine triphasé FeMo_5S_6 - FeMo_2S_4 - MoS_2 . Ceci indique une formation préférentielle de FeMo_5S_6 par rapport aux deux autres sulfures mixtes, en particulier FeMo_2S_3 .

δ) FeMo_2S_4 placé entre deux plaques de fer donne lieu à une attaque hétérogène. Il se forme des agglomérats sans répartition sur un même front réactionnel. Les analyses ont permis l'identification des 2 phases initiales ainsi que de FeS et FeMo_2S_3 . Ce résultat est en assez bon accord avec le diagramme binaire Fe - MoS_2 obtenu par radiocristallographie.

ε) le sulfure mixte FeMo_2S_3 au contact de Fe ne semble pas donner de réaction même après un recuit prolongé de plusieurs jours à 1000°C sous vide.

ζ) FeMo_5S_6 placé entre deux plaques de molybdène ne donne également pas de réaction.

η) L'étude du système $\text{FeS} - \text{MoS}_2$ ne peut se faire directement, le contact du MoS_2 avec l'acier de la presse pouvant perturber le résultat. Pour pallier cet inconvénient les deux pastilles de pyrrhotine et de molybdénite sont placées à leur tour entre deux plaques métalliques, de fer du côté de FeS , de molybdène du côté MoS_2 .

Dans la plupart des cas la seule attaque visible se situe au contact du molybdène et de MoS_2 où se développe un front réactionnel avec formation de Mo_2S_3 . Quelques échantillons, portés à 1000°C pendant au moins une dizaine de jours montrent une faible attaque au niveau de l'interface MoS_2 FeS . L'analyse identifie la phase intermédiaire à FeMo_2S_4 . Toutefois la teneur en fer de FeS , anormalement élevée, conduit à interpréter ce résultat comme une migration du fer à l'intérieur de la pastille de FeS puis une attaque de MoS_2 par le fer ainsi déplacé.

3 - Conclusions

L'analyse par microsonde électronique s'est donc révélée être dans notre cas un outil précieux.

Elle a, en effet, permis la mise en évidence de l'homogénéité des phases nouvelles obtenues lors de l'étude par diffraction des rayons X.

D'autre part, l'étude des réactions ayant lieu entre le fer et la molybdénite donne une idée de l'attaque possible lors de la lubrification de parties métalliques à haute température.

Il semble qu'une sulfuration superficielle du fer permette d'éviter ou de limiter cette attaque.

Les résultats obtenus sont relativement reproductibles, l'erreur relative observée dans une série d'échantillons ne dépassant jamais 5 % lors des dosages de métaux. Il faut toutefois noter, en ce qui concerne en particulier le fer, l'importance des corrections d'absorption et de temps mort qui peuvent aller jusqu'à modifier les teneurs obtenues par simple proportionnalité de 10 à 20 % au maximum.

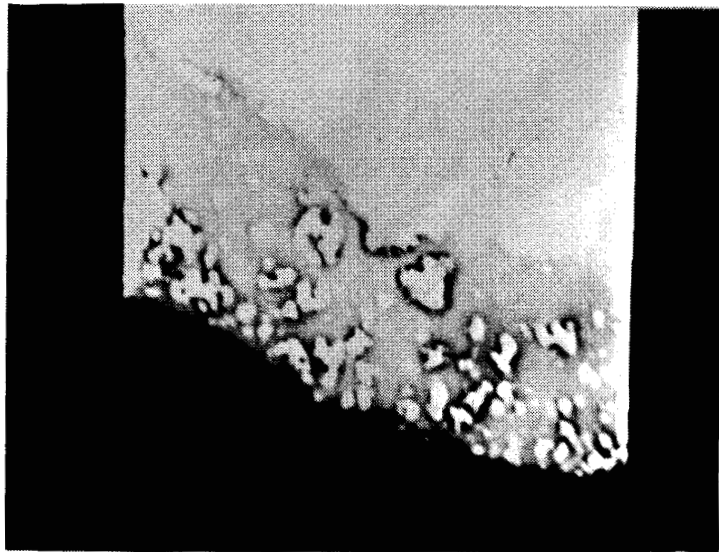


image électronique

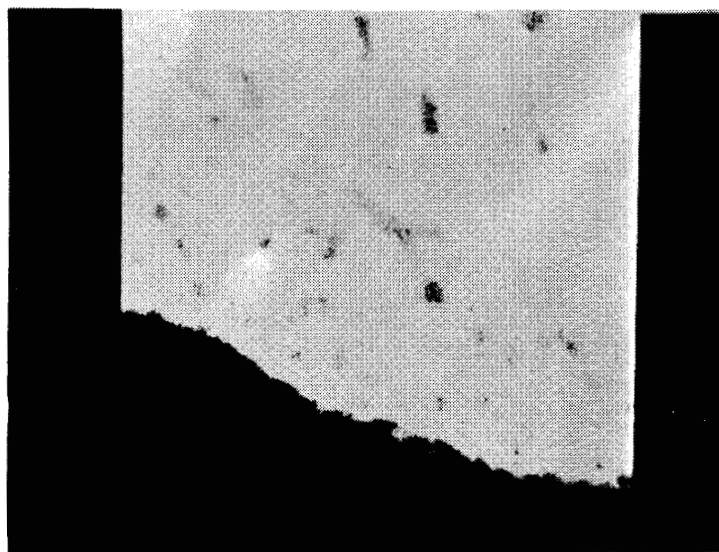


image X du Fe

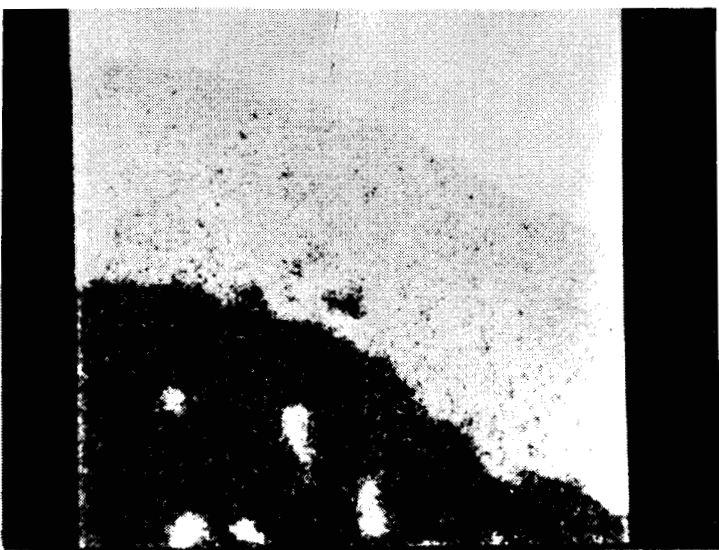


image X du Mo

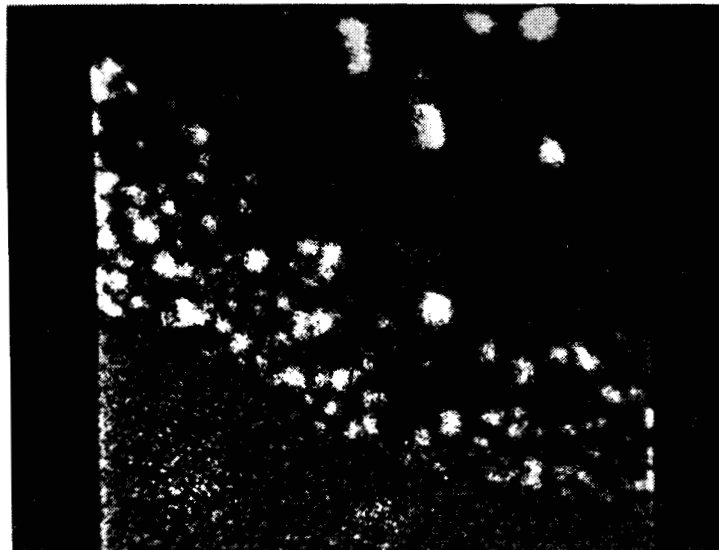


image X du S

Fig.7 - Microanalyses de l'interface Fe/MoS₂

Les phénomènes observés font bien ressortir la complexité des processus de diffusion dans un diagramme ternaire, les chemins de diffusion n'étant pratiquement jamais linéaires.

Ceci est vérifié même lorsque les deux composés en contact se trouvent de part et d'autre d'une même ligne de conjugaison, comme par exemple FeS et MoS₂.

Il en est de même lors de la diffusion de Mo₂S₃ dans le fer ou la pyrrhotine, les systèmes étant toutefois plus complexes puisque les lignes de conjugaison partant du fer ou de FeS s'arrêtent à FeMo₂S₃ et FeMo₂S₄ avant d'atteindre Mo₂S₃. La diffusion du fer dans MoS₂ présente les mêmes caractéristiques puisque d'autres phases telles que FeMo₅S₆ et FeS apparaissent alors que la ligne MoS₂ - Fe est biphasée entre MoS₂ et FeMo₂S₄.

IV - ETUDE DU THIOMOLYBDITE DE FER

FeMo₂S₄ se formant lors du contact fer - molybdénite, une étude plus particulière lui a été consacrée afin de déterminer sa stabilité thermique et ses conditions de formation. De plus, la connaissance exacte de son domaine d'existence permettra d'envisager une synthèse en continu en s'affranchissant de la technique des tubes scellés sous vide.

1 - Stabilité thermique

FeMo₂S₄ a été étudié entre 600 et 1200°C.

L'échantillon est placé sous courant d'azote préalablement désoxygéné par passage dans une colonne de cuivre divisé sur support KIESELGUHR à 500°C.

Il a pu être observé :

- une plus ou moins forte oxydation superficielle de l'échantillon après traitement thermique

- la stabilité thermique de FeMo₂S₄ au-dessus de 830°C environ.

- la décomposition avec une vitesse notable du thiomolybdite de fer en molybdénite et fer au-dessous de 800°C.

Les phénomènes d'oxydation superficielle observés montrent la relative inefficacité de la désoxygénation de l'azote par passage sur le cuivre à 500°C. De simples considérations thermodynamiques permettent de prévoir ce résultat.

En effet, aux températures de travail, les pressions d'oxygène à l'équilibre $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ sont du même ordre de grandeur que celles de l'équilibre de formation de Fe_3O_4 .

Par ailleurs, une mesure rigoureuse de la teneur en oxygène du gaz à la sortie du four à cuivre a permis de constater que la pression partielle d'oxygène, contenu dans l'azote utilisé, d'abord fortement abaissée tend au bout de quelques heures à revenir au niveau initial. Tout se passe comme si l'agent désoxygénant n'était pas le cuivre mais l'hydrogène resté adsorbé sur le métal après réduction de l'oxyde cuivreux. La colonne perd toute efficacité après la disparition des dernières traces d'hydrogène adsorbé, c'est-à-dire très rapidement.

Par contre la désoxygénation des gaz inertes par le fer à 750°C donne des résultats très satisfaisants.

Le thiomolybdite de fer étudié dans ces conditions ne présente pas de phénomène de décomposition aux températures supérieures à 830°C. Par contre, l'analyse par diffraction X réalisée sur des échantillons traités à 800°C montre une légère décomposition en fer et MoS_2 . La présence de MoS_2 est très nette et le fer est mis en évidence par attaque au réactif chlorure mercurique - salicylate de sodium.

Cette décomposition devient très nette aux températures voisines de 780°C.

Il est à noter cependant que lors de la préparation à 700°C, en tubes scellés sous vide, du thiomolybdite de fer à partir des éléments, on observe une formation partielle de FeMo_2S_4 . Ce phénomène, en contradiction apparente avec les résultats précédents, peut s'expliquer par une température d'ignition élevée lors de la réaction du soufre sur les métaux. Un recuit à 700°C après broyage montre d'ailleurs la disparition au bout de quelques semaines des raies caractéristiques de FeMo_2S_4 .

2 - Etude du thiomolybdite de fer sous atmosphères contrôlées H₂ - H₂S

L'appareillage utilisé représenté sur la figure (8) est essentiellement composé d'un four contenant l'échantillon sur lequel passe un mélange H₂ - H₂S dont la composition est mesurée à l'aide de deux rotamètres. La teneur en hydrogène sulfuré du mélange gazeux peut varier de 0,5 à 100 %. La température de travail s'échelonne entre 850 et 1100°C. Le thiomolybdite de fer placé dans de telles conditions est instable et les résultats obtenus sont identifiés par diffraction X à FeS et MoS₂ quelle que soit la composition du mélange gazeux.

La synthèse directe par sulfuration sous une atmosphère H₂/H₂S n'a donc pas pu être envisagée, le fer et le molybdène passant toujours à leur degré de sulfuration le plus élevé, même aux températures élevées et pour des teneurs en H₂S très faibles, de l'ordre de 5.10⁻³.

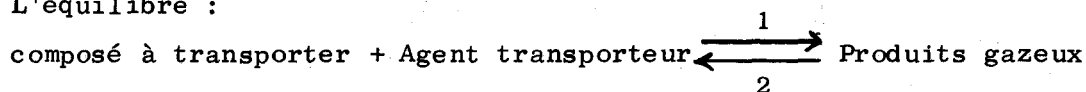
3 - Réactions de transport chimique

Cette technique souvent utilisée en croissance cristalline (41) a permis de montrer la stabilité de FeMo₂S₄.

La réaction de transport chimique met en jeu un équilibre hétérogène entre le composé à transporter, FeMo₂S₄ et l'agent transporteur, les produits de la réaction étant exclusivement gazeux.

L'expérience se déroule dans un tube de silice scellé sous vide contenant les produits réactionnels dans des proportions telles que la pression totale à la température de travail soit de l'ordre de 1 atmosphère. Le tube est soumis à un gradient de température, le composé à transporter se trouvant généralement au point le plus chaud (figure 9). Dans le cas de germinations monocristallines un lavage préalable à l'acide fluorhydrique du tube de silice permet d'obtenir une surface relativement lisse ne comportant qu'un minimum de germes susceptibles de se développer.

L'équilibre :



est déplacé dans le sens 1 au point le plus chaud du tube et dans le sens 2 au point le plus froid, si la réaction est endothermique.

Le calcul de la constante d'équilibre permet de prévoir, à priori, la possibilité d'un transport en fonction des températures de travail. Toutefois, si les données relatives aux composés simples sont assez nombreuses, les équilibres mettant en jeu des composés complexes comme les oxydes ou les sulfures mixtes sont souvent très mal connus, ce qui oblige à procéder de façon plus empirique quant au choix des températures et de l'agent transporteur.

Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales des essais préalables ont été effectués sur les sulfures simples et les métaux.

Les agents transporteurs utilisés sont l'iode, le chlore ou l'acide chlorhydrique.

La réaction a lieu assez facilement pour le fer, le molybdène, la pyrrhotine et la molybdénite avec les halogènes ou avec HCl dans le cas du fer, lorsque la différence de température utilisée est de l'ordre de 150°C. Les vitesses de transport varient suivant les composés et la température d'attaque au point chaud du tube. Les meilleurs résultats sont obtenus à une température de 1050°C.

Le sesquisulfure de molybdène ne donne pas lieu à un transport dans ces conditions avec l'iode, les produits obtenus étant Mo et MoS₂.

Par contre, lorsque l'agent transporteur utilisé est le chlore, on a formation d'aiguilles monocristallines, avec une différence de température moins élevée de l'ordre de 120°C.

De même les résultats obtenus à partir de FeMo₂S₄ soumis à des conditions expérimentales semblables, diffèrent suivant l'agent transporteur utilisé :

- avec l'iode FeMo₂S₄ n'est pas transporté alors qu'il se dépose de nombreuses particules de fer et surtout de MoS₂ au point froid du tube.

- avec le chlore ou l'acide chlorhydrique, le produit transporté est identifié à FeMo₂S₄ par diffraction X et par microanalyse à la sonde électronique.

Malheureusement les particules obtenues ne se présentent pas sous forme monocristalline ce qui n'a pas permis une étude détaillée de la structure de ce composé.

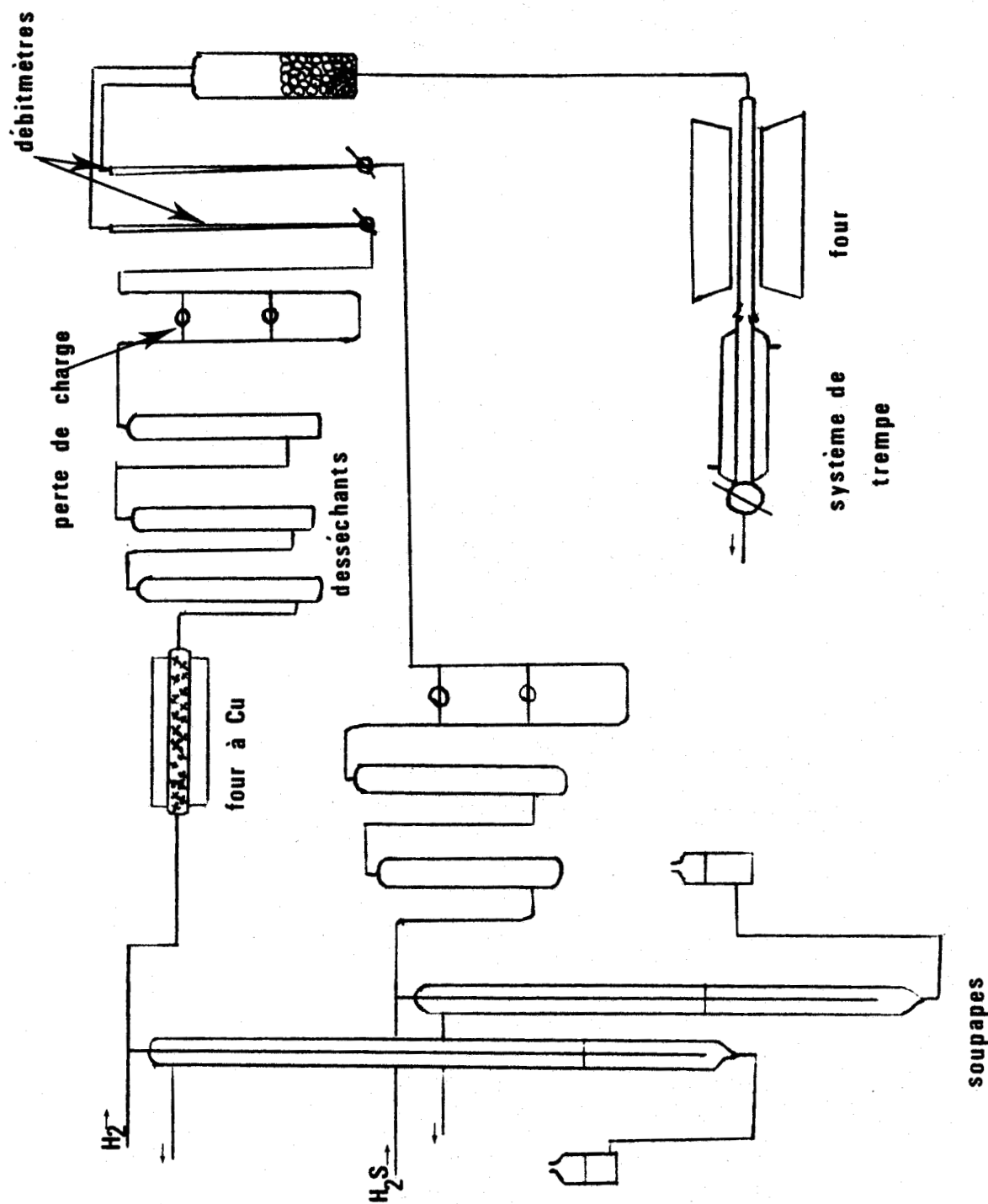


Fig. 8 - Appareillage .

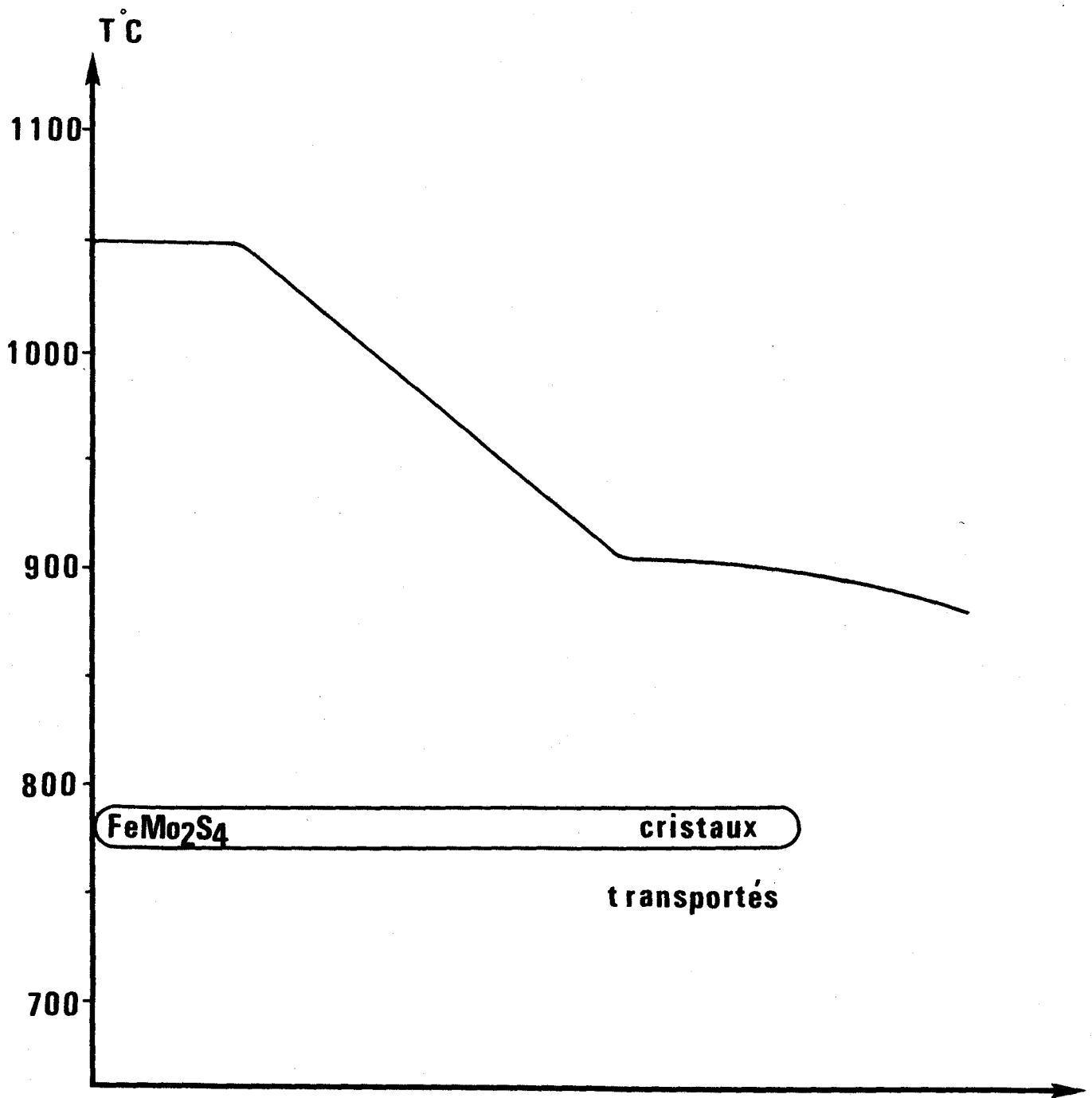


Fig.9- Schéma de principe des réactions de transport chimique.



4 - Conclusion

L'étude du thiomolybdite de fer a mis en évidence sa stabilité thermique au-dessus de 830°C, sa sulfuration facile en FeS et MoS₂ sous atmosphères H₂/H₂S même pauvres en H₂S ce qui conduit à penser que son domaine de stabilité est situé dans les basses pressions de soufre, son transport aisé par le chlore ou l'acide chlorhydrique alors que l'iode donne une décomposition en fer et molybdénite.

V - LE DIAGRAMME FER - TUNGSTENE - SOUFRE A HAUTE TEMPERATURE

La richesse relative du diagramme Fer - Molybdène - Soufre en composés ternaires à haute température s'est naturellement poursuivie par l'examen du système Fe - W - S dans les mêmes conditions afin de détecter l'éventuelle existence de sulfures mixtes.

L'étude de ce diagramme n'a été entreprise que par quelques auteurs (38, 42, 43, 44) ayant plus particulièrement exploré la région riche en métal à des températures dépassant rarement 800°C.

Notre étude, menée de façon semblable à celle du système Fe - Mo - S n'a pas permis de mettre en évidence l'existence de sulfures mixtes à la température de 1000°C.

Le diagramme obtenu représenté sur la figure 10 diffère notablement de celui du système Fer - Molybdène - Soufre. En dehors de l'absence de sulfures mixtes, on remarque en effet l'existence de deux phases métalliques intermédiaires reliées à FeS par des lignes de conjugaison. De plus la coexistence possible du tungstène et de la pyrrhotine reliés par une ligne de phase alors que le molybdène en présence de FeS conduit à des phases intermédiaires permet de classer le fer, le molybdène et le tungstène suivant leur affinité pour le soufre.

Aux basses températures (800°C) le molybdène réagit plus facilement que le fer alors qu'à 1000°C les réactivités doivent être voisines puisque des phases intermédiaires stables peuvent exister. Par contre, le tungstène présente beaucoup moins d'affinité pour le soufre que le fer et le molybdène.

Ceci est confirmé par le diagramme des enthalpies libres de formation des divers sulfures de fer, de molybdène et de tungstène représenté sur la figure 11. Les limites des domaines d'existence du fer et du molybdène sont voisines alors que le domaine du tungstène est beaucoup plus étendu vers les fortes pressions du soufre.

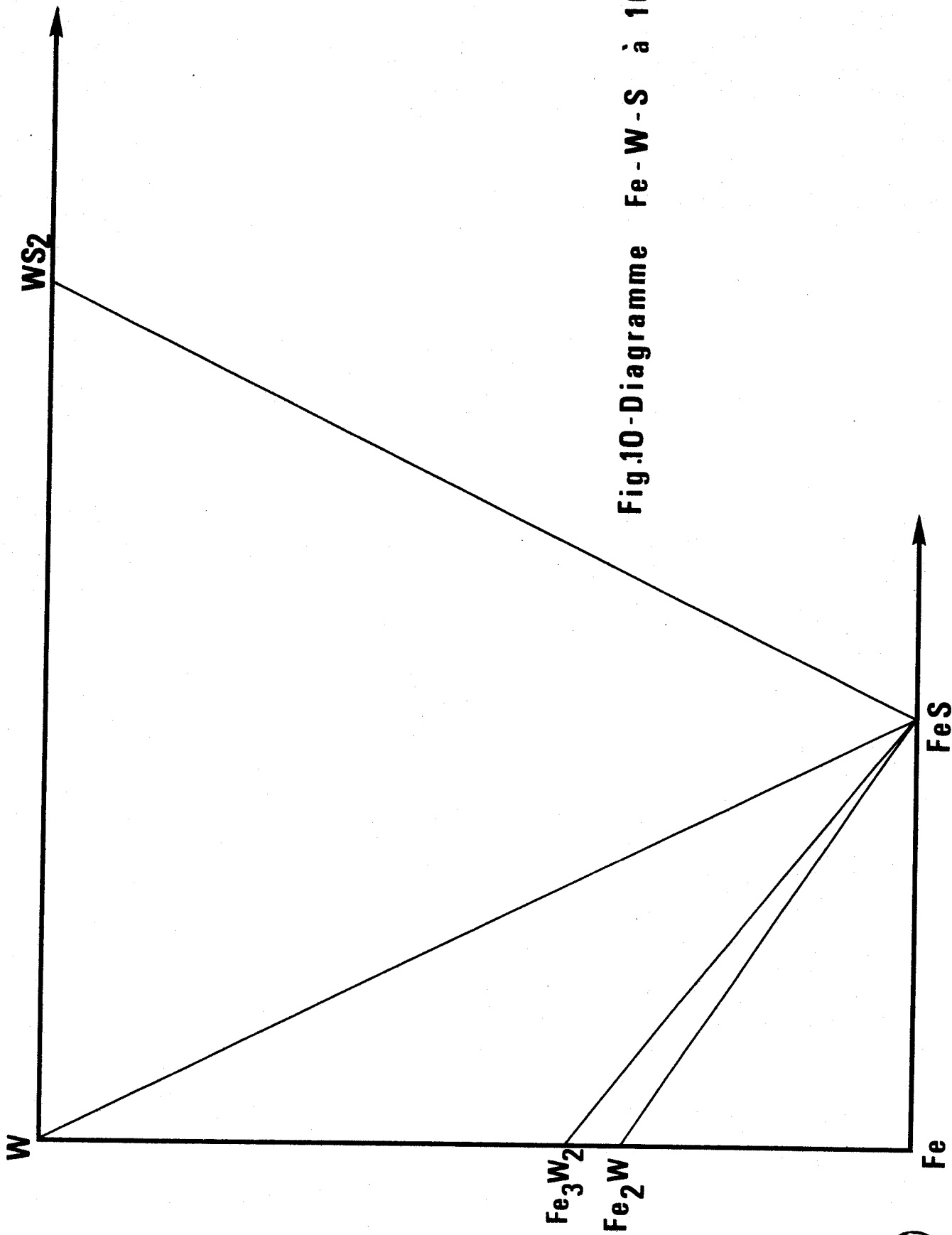


Fig.10-Diagramme Fe-W-S à 1000 °C

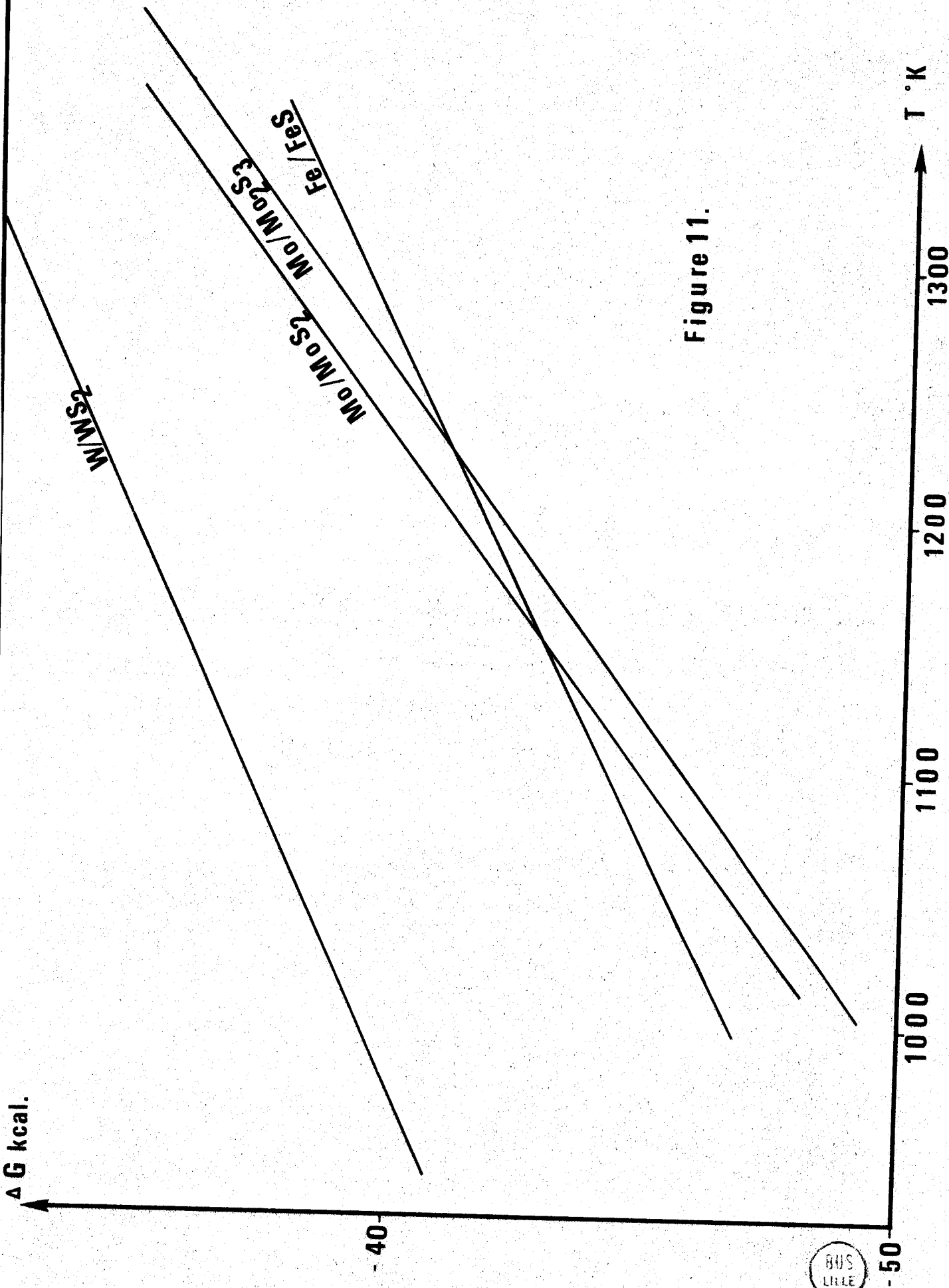


Figure 11.

BUS
LILLE

CHAPITRE II

EQUILIBRES SOUS POTENTIELS DE SOUFRE CONTROLES

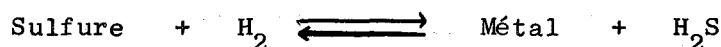
La détermination des propriétés thermodynamiques des sulfures permet de connaître exactement leur domaine d'existence dans le diagramme température-potentiel chimique de soufre. L'établissement de ces propriétés nécessite la mise en oeuvre et la mesure précise d'atmosphères contrôlées dont la pression partielle de soufre est souvent inférieure à 10^{-10} atmosphère.

I - APPAREILLAGE

1 - Choix d'une technique

Les mesures de pressions partielles de soufre peuvent être effectuées suivant deux méthodes nettement différentes utilisant soit une atmosphère statique soit un régime dynamique.

Dans la méthode statique, le sulfure étudié est placé dans une atmosphère d'hydrogène pur à température constante jusqu'à ce que l'équilibre :



soit atteint. La teneur en H_2S est alors mesurée par une méthode analytique classique telle que la précipitation des ions Cd^{2+} sous forme de CdS .

Les principales difficultés de cette technique résident dans le fait qu'il est toujours difficile de déterminer exactement le moment à partir duquel l'équilibre est réalisé. De plus, les expériences effectuées suivant ce principe sont souvent faussées par le phénomène de ségrégation thermique. Cette cause d'erreurs est en effet particulièrement importante lorsque les deux gaz en présence ont des masses moléculaires aussi différentes que celles de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

La méthode dynamique ne présente pas ces inconvénients et donnera donc des résultats plus précis. La pesée continue de l'échantillon permet de suivre la cinétique de la réaction et de vérifier facilement la réalité de l'équilibre obtenu.

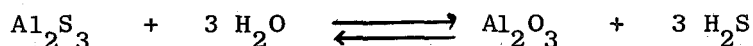
L'appareil utilisé, entièrement réalisé au Laboratoire(2) est essentiellement constitué d'une thermobalance de type Mac Bain alimentée par une ligne à gaz qui fournit un mélange hydrogène - hydrogène sulfuré de composition constante et rigoureusement déterminée variant entre 2 et 98 % de H₂S.

Cet appareillage a permis l'étude de systèmes tels que Ag - S (45, 46, 47) et Ag - Cu - S (48) dans des domaines où les pressions partielles de soufre utilisées sont relativement élevées. Par contre, lors de l'étude de sulfures de métaux moins nobles comme le fer et le molybdène, il s'est révélé inadapté et a dû être complété par un générateur de basses pressions de soufre.

2 - Générateur de faibles pressions de soufre :

Les mélanges gazeux à faible teneur en H₂S ont été obtenus par réaction d'atmosphères H₂ - H₂O très pauvres en vapeur d'eau sur le sulfure d'aluminium.

La réaction d'hydratation :



dégage une importante quantité de chaleur, de l'ordre de 74 000 calories à 12°C (49). De plus elle peut être considérée comme instantanée à température ambiante.

La tension de vapeur de l'eau sous une pression d'une atmosphère est de l'ordre de 5 à 20 mm de mercure aux températures comprises entre 0 et 25°C ce qui donne des rapports H₂S/H₂ à la sortie du générateur variant de 6 à 20.10⁻³ (tableau X).

Il suffit alors d'effectuer une dilution du mélange obtenu, dans un courant d'hydrogène pur pour abaisser le rapport H₂S/H₂ du mélange gazeux utilisé jusque 6 à 20 . 10⁻⁵.

L'appareil utilisé, représenté sur la figure (12) se compose essentiellement d'un saturateur à eau et d'un condenseur suivi de plusieurs colonnes de sulfure d'aluminium. L'hydrogène, préalablement désoxygéné traverse d'abord une colonne remplie d'eau dont la température, maintenue aux environs de 50°C à l'aide d'un cordon chauffant, est nettement supérieure à la température de saturation recherchée. La vapeur d'eau obtenue est ensuite précondensée

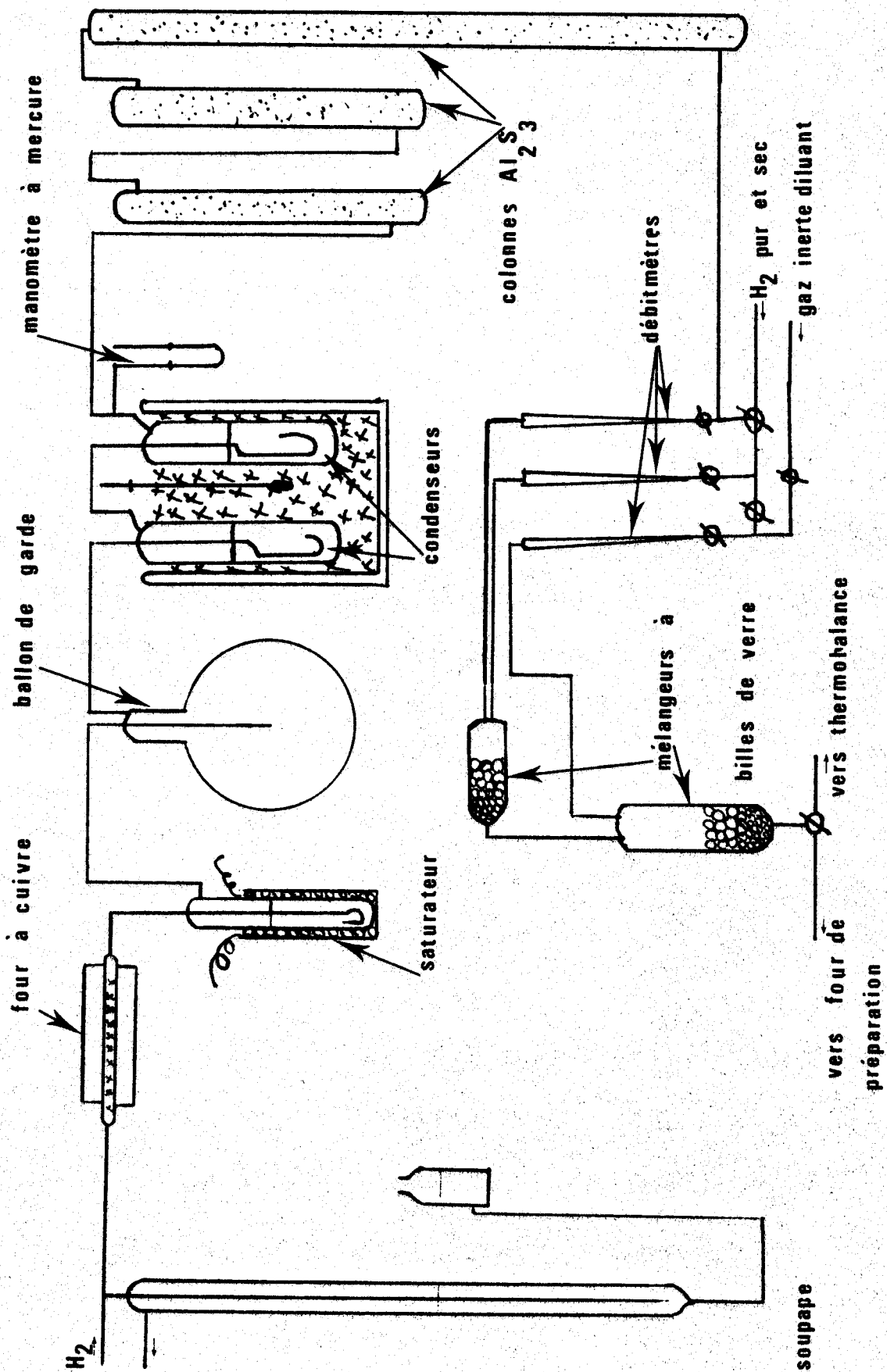


Fig. 12 - Générateur de basses pressions de soufre

T°C du saturateur	P _{H₂O} mm Hg	P _{H₂} mm Hg	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O} + P_{H_2}}$	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$
0	4,58	755,42	6,025.10 ⁻³	6,06.10 ⁻³
1	4,935	755,065	6,48.10 ⁻³	6,52.10 ⁻³
2	5,295	754,705	6,965.10 ⁻³	7,015.10 ⁻³
3	5,685	754,315	7,48.10 ⁻³	7,535.10 ⁻³
4	6,10	753,90	8,03.10 ⁻³	8,09.10 ⁻³
5	6,545	753,46	8,61.10 ⁻³	8,685.10 ⁻³
6	7,015	752,985	9,23.10 ⁻³	9,31.10 ⁻³
7	7,515	752,485	9,885.10 ⁻³	9,985.10 ⁻³
8	8,045	751,955	10,585.10 ⁻³	10,70.10 ⁻³
9	8,61	751,39	11,33.10 ⁻³	11,455.10 ⁻³
10	9,21	750,79	12,115.10 ⁻³	12,265.10 ⁻³
11	9,845	750,155	12,955.10 ⁻³	13,12.10 ⁻³
12	10,52	749,48	13,84.10 ⁻³	14,035.10 ⁻³
13	11,23	748,77	14,78.10 ⁻³	15.10 ⁻³
14	11,985	748,015	15,77.10 ⁻³	16,025.10 ⁻³
15	12,79	747,21	16,825.10 ⁻³	17,115.10 ⁻³
16	13,635	746,365	17,94.10 ⁻³	18,265.10 ⁻³
17	14,53	745,47	19,12.10 ⁻³	19,49.10 ⁻³
18	15,475	744,525	20,365.10 ⁻³	20,785.10 ⁻³
19	16,475	743,525	21,68.10 ⁻³	22,16.10 ⁻³
20	17,535	742,465	23,07.10 ⁻³	23,615.10 ⁻³
21	18,65	741,35	24,54.10 ⁻³	25,155.10 ⁻³
22	19,825	740,175	26,09.10 ⁻³	26,785.10 ⁻³
23	21,07	738,93	27,72.10 ⁻³	28,51.10 ⁻³
24	22,375	737,625	29,445.10 ⁻³	30,335.10 ⁻³
25	23,755	736,245	31,255.10 ⁻³	32,265.10 ⁻³

TABLEAU X

Variation des teneurs en H₂S en
fonction de la température du saturateur à eau.



à température ambiante dans un ballon de garde de 5 litres, qui joue également le rôle de self capacité dans la régulation des débits en amortissant les à-coups provoqués par le compte-bulles. Le mélange $H_2 - H_2O$ obtenu traverse ensuite le condenseur constitué de deux colonnes partiellement remplies d'eau dont la température est mesurée avec précision. Ce condenseur est placé dans un vase Dewar contenant généralement de la glace pilée ou tout fluide ayant une température bien déterminée et soigneusement contrôlée. Un manomètre à mercure placé à la sortie de la dernière colonne permet de vérifier que le flux gazeux se trouve à une pression totale d'une atmosphère. Le mélange obtenu pénètre ensuite dans des colonnes de sulfure d'aluminium concassé de granulométrie de plus en plus fine au fur et à mesure que l'on se rapproche de la sortie. Le gaz obtenu est alors filtré par passage sur un verre fritté qui arrête les poussières éventuellement entraînées, puis passe dans un débitmètre préalablement étalonné. La température de l'eau du condenseur détermine la composition exacte du mélange gazeux final.

Une ligne à hydrogène pur, désoxygéné par passage dans un four à cuivre puis déshydraté sur des colonnes de perchlorate de magnésium et d'anhydride phosphorique permet ensuite, grâce à un système de 3 rotamètres, de diluer le mélange $H_2 - H_2S$ obtenu précédemment dans un rapport qui peut varier de 1 à 100.

A la sortie des débitmètres deux cellules remplies de billes de verre assurent l'homogénéisation correcte du mélange.

Ces lignes à gaz sont complétées par des systèmes de régulation de débits tels que les soupapes, les pertes de charge additionnelles variables et les ballons de garde de grande capacité amortissant les variations dues aux compte-bulles et aux saturateurs. Ceci permet de maintenir une composition du mélange rigoureusement constante pendant toute la durée d'une expérience.

3 - La thermobalance

Du type MAC BAIN, elle a été décrite par JEANNOT (2). Le ressort est en quartz ou en acier inoxydable, les tiges de suspension en silice très fine. Le système d'enregistrement est asservi à une cellule photoélectrique suivant l'image d'une fente lumineuse solidaire du ressort. La précision de la mesure étant fonction du chemin optique, celui-ci est allongé grâce à un système de

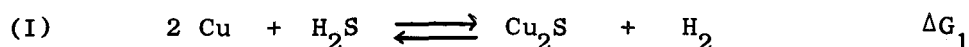
miroirs qui donne un déplacement de la cellule enregistreuse de 25 cm pour une variation de la masse de 10 mg. L'amplification du mouvement du ressort est de l'ordre de 150.

Le diamètre du tube laboratoire est réduit à 25 mm assurant ainsi une vitesse de circulation du flux gazeux de l'ordre de 3 cm par seconde, ce qui évite les phénomènes de ségrégation thermique.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel situé juste au-dessous du creuset contenant l'échantillon.

II - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE Cu - Cu₂S

L'équilibre (I) :



a fait l'objet de très nombreux travaux (51 à 60) et la concordance des résultats obtenus récemment permet de prendre ce système comme référence au cours d'un test de l'appareillage.

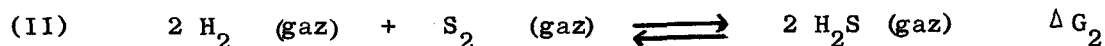
Pour la réaction (I) la variation d'enthalpie libre est donnée par :

$$\Delta G_1 = - RT \text{ Log } K_1$$

Les activités des constituants solides étant considérées comme égales à l'unité, cette relation devient :

$$\Delta G_1 = RT \text{ Log } \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$$

La connaissance de la réaction de dissociation de l'hydrogène sulfuré permettra à partir de l'ensemble des résultats obtenus de déduire la variation d'enthalpie libre lors de la formation du sulfure cuivreux à partir des éléments. Les résultats de la littérature concernant la réaction (II) :



sont rassemblés dans le tableau (XI) ci-dessous et la figure (13) montre le bon accord entre ces diverses mesures.

AUTEURS	REFERENCE	DATE	ΔG_2
SPEISER - JOHNSTON	(67)	1950	- 43640 + 23,84 T
RICHARDSON - JEFFES	(23)	1952	- 43160 + 23,61 T
KUBASCHEWSKI - EVANS	(68)	1958	-40210 + 7,25 Log T - 1,21 T
J.A.N.A.F. Thermochemical Tables	(69)	1961	- 43140 + 23,52 T

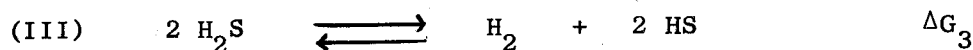
TABLEAU XI

Variations de ΔG_2 suivant les auteurs

Remarque :

Il est également possible d'envisager, au cours de la réaction de dissociation de l'hydrogène sulfuré, la présence d'autres espèces moléculaires telles que HS, S, S₄, S₆ ou S₈ mais leur influence sera négligeable dans les conditions expérimentales.

En effet, d'après MAC BRIDE (70) la réaction (III) :



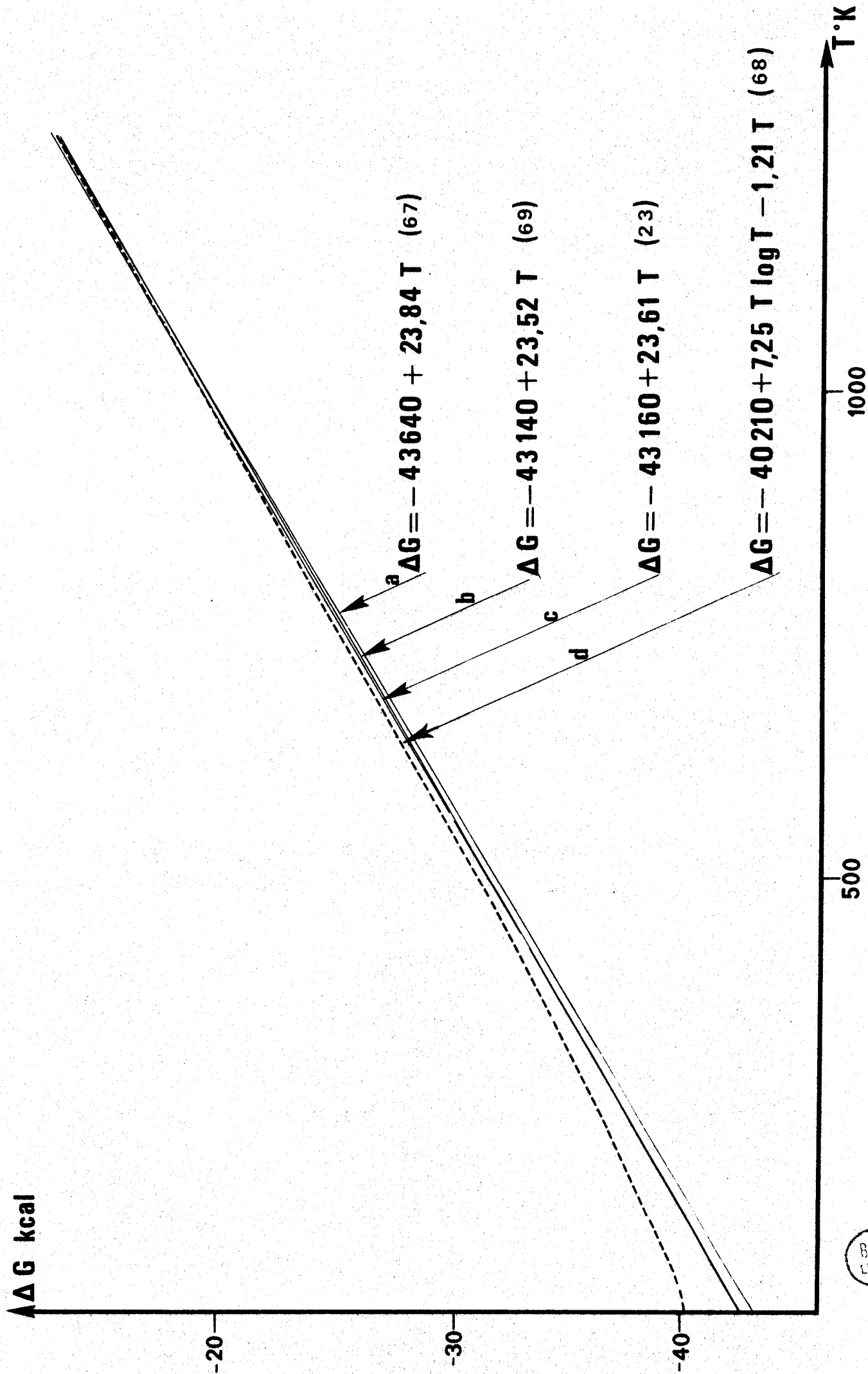
conduit à $P_{\text{HS}} = 10^{-3}$ atmosphère à 1500°K. Dans les mêmes conditions

$P_{\text{S}_2} = 0,15$ atmosphère et $P_{\text{S}} = 10^{-5}$ atmosphère.

De même BRAUNE (71) estime que les teneurs en S₄, S₆ et S₈ sont insignifiantes dans le domaine de température étudié.

Enfin les tables internationales (72) donnent comme variation d'enthalpie libre au cours de la réaction (III) :

$$\Delta G_3 = 83280 - 30,92 T.$$



BUS
LILLE

Fig.13- $\Delta G_f H_2S$

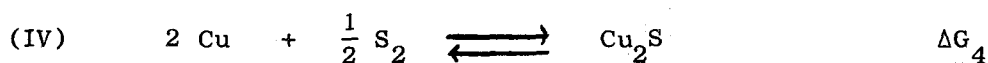
équation qui permet de vérifier la très faible proportion de HS dans les conditions expérimentales fixées.

La courbe (C) figure (13) satisfaisant à la relation linéaire de RICHARDSON et JEFFES

$$\Delta G_2 = - 43160 + 23,61 T$$

sera utilisée dans les calculs ultérieurs.

La variation d'enthalpie libre au cours de la réaction (IV) :



s'obtient directement par l'expression :

$$\Delta G_4 = \Delta G_1 + \frac{\Delta G_2}{2} = \frac{1}{2} RT \text{ Log } P_{\text{S}_2}$$

Le tableau (XII) donne les résultats expérimentaux ainsi que la variation d'enthalpie libre ΔG_4 lors de la formation de Cu_2S à partir des éléments.

Les mesures ont été réalisées suivant deux procédés différents :

- en faisant varier la température, la composition du mélange gazeux étant maintenue constante

- en faisant varier la pression partielle du soufre à laquelle est soumis l'échantillon, la température du four étant maintenue constante.

Les vitesses de chauffe du four de la thermobalance étant relativement élevées (de l'ordre de 30°C/heure), la première technique n'a été employée que pour délimiter la région à étudier. En effet les variations de poids sont de plus en plus faibles lorsqu'on se rapproche de l'équilibre.

Dans le second processus, le temps de réaction à température constante peut être suffisamment long pour permettre l'observation d'une variation notable de la masse de l'échantillon, ce qui donne une meilleure précision de la mesure.

T °C	T °K	Réaction observée	P_{H_2S}/P_{H_2}	ΔG_1	ΔG_2	ΔG_4	P_{S_2} atm.
549	822	sulfuration	$2,859 \cdot 10^{-4}$	- 13326	- 11876	- 25202	$3,95 \cdot 10^{-14}$
549	822	réduction	$2,734 \cdot 10^{-4}$	- 13400	- 11876	- 25276	$3,61 \cdot 10^{-14}$
618	891	sulfuration	$4,456 \cdot 10^{-4}$	- 13659	- 11061	- 24720	$7,43 \cdot 10^{-13}$
618	891	réduction	$4,307 \cdot 10^{-4}$	- 13720	- 11061	- 24781	$6,94 \cdot 10^{-13}$
659	932	sulfuration	$5,616 \cdot 10^{-4}$	- 18860	- 10577	- 24417	$3,44 \cdot 10^{-12}$
659	932	réduction	$5,467 \cdot 10^{-4}$	- 13909	- 10577	- 24486	$3,27 \cdot 10^{-12}$
709	982	sulfuration	$7,251 \cdot 10^{-4}$	- 14105	- 9987	- 24092	$1,88 \cdot 10^{-11}$
709	982	réduction	$7,050 \cdot 10^{-4}$	- 14160	- 9987	- 24147	$1,78 \cdot 10^{-11}$
743	1016	sulfuration	$8,596 \cdot 10^{-4}$	- 14251	- 9586	- 23837	$5,54 \cdot 10^{-11}$
743	1016	réduction	$8,427 \cdot 10^{-4}$	- 14290	- 9586	- 23876	$5,33 \cdot 10^{-11}$
791	1064	sulfuration	$1,035 \cdot 10^{-3}$	- 14531	- 9019	- 23550	$2,11 \cdot 10^{-10}$
791	1064	réduction	$1,006 \cdot 10^{-3}$	- 14589	- 9019	- 23608	$1,99 \cdot 10^{-10}$
860	1133	sulfuration	$1,395 \cdot 10^{-3}$	- 14802	- 8204	- 23006	$1,32 \cdot 10^{-9}$
860	1133	réduction	$1,359 \cdot 10^{-3}$	- 14858	- 8204	- 23062	$1,26 \cdot 10^{-9}$
911	1184	sulfuration	$1,666 \cdot 10^{-3}$	- 15049	- 7602	- 22651	$4,32 \cdot 10^{-9}$
911	1184	réduction	$1,640 \cdot 10^{-3}$	- 15087	- 7602	- 22689	$4,19 \cdot 10^{-9}$
967	1240	sulfuration	$1,993 \cdot 10^{-3}$	- 15316	- 6941	- 22257	$1,42 \cdot 10^{-8}$
967	1240	réduction	$1,953 \cdot 10^{-3}$	- 15369	- 6941	- 22310	$1,36 \cdot 10^{-8}$
1015	1288	sulfuration	$2,319 \cdot 10^{-3}$	- 15525	- 6375	- 21900	$3,69 \cdot 10^{-8}$
1015	1288	réduction	$2,243 \cdot 10^{-3}$	- 15614	- 6375	- 21989	$3,44 \cdot 10^{-8}$

TABEAU XII

Résultats expérimentaux concernant l'équilibre Cu / Cu₂S



Cette façon de procéder est également plus souple, les variations contrôlables dans les débits gazeux étant très faibles et la pression de soufre imposée étant fonction de la température du fluide réfrigérant du condenseur qui peut être aisément modifiée.

Ces valeurs expérimentales permettent de déterminer la courbe de la variation d'enthalpie libre de formation de Cu_2S en fonction de la température, représentée sur la figure (14).

L'équation de cette courbe peut s'écrire en bonne approximation sous la forme :

$$\Delta G_4 = - 31120 + 7,12 T$$

Sur la figure (15) ont été reportés les résultats antérieurs dont les expressions analytiques de ΔG_4 sont rassemblées dans le tableau XIII.

AUTEURS	REF.	EXPRESSION ANALYTIQUE DE ΔG_4	COURBE N°
KUBASCHEWSKI	(68)	- 34150 - 6,22 T Log T - 28,74 T	a
ARNDT, KORDES	(59)	- 29920 + 6,17 T	b
ARNDT	(110)	- 28891 - 5,26 T	c
KORDES, RACKOW	(58)	- 33168 + 10,52 T	d
		- 29508 + 4,34 T	e
SUDO	(64)	- 31260 + 7,27 T	f
TANAKA, WATANABE, KURIMARA	(56)	- 30151 + 6,97 T	g
YAGIHASHI, SATO	(61)	- 33347 + 11,21 T	h
ISAKOVA, PONOMAREV	(62)	- 26832 + 5,6 T	i
SODI, ELLIOTT	(63)	- 30700 + 6,45 T	j
RICHARDSON, ANTILL	(60)	- 31416 + 7,365 T	k
BURGMANN, URBAIN, FROHBERG	(22)	- 31350 + 7,31 T	l
SODI DE LA TIJERA, ELLIOTT	(21)	- 31410 + 7,34 T	m
PRESENT TRAVAIL		- 31120 + 7,12 T	n

TABLEAU XIII

Expression de l'enthalpie libre de formation de Cu_2S
à partir des éléments suivant les auteurs.

Il est remarquable de constater que nos mesures coïncident à 500 calories près avec la plupart des travaux antérieurs et en particulier avec ceux de SUDO(1950), RICHARDSON et ANTILL (1955), SODI et ELLIOTT (1968) et SODI de la TIJERA et ELLIOTT (1971).

Cette bonne concordance avec des mesures récentes employant des techniques diverses comme l'électrochimie à l'état solide ou les équilibres avec le radio-isotope 35 du soufre permet de conclure à la fiabilité de l'appareillage utilisé. Les autres résultats reportés sur la figure (15) réalisés pour la plupart en atmosphère statique sans tenir compte des phénomènes de ségrégation thermique s'éloignent un peu plus de nos valeurs, mais les différences observées excèdent rarement 1500 calories et l'allure générale de la courbe reste la même en particulier en ce qui concerne la pente.

III - APPLICATION AUX SULFURES DE MOLYBDENE

La délimitation des domaines de stabilité des sulfures de molybdène n'a été que relativement peu étudiée jusqu'alors, l'existence même du sesquisulfure Mo_2S_3 ayant été longtemps mise en doute (73) puis confirmée en 1955 par MAC CABE (31).

Les seuls travaux connus portant sur la détermination des variations d'enthalpie libre de formation de Mo_2S_3 et MoS_2 sont ceux de STUBBLES et RICHARDSON (30) ainsi que ceux de ELLIOTT et Collaborateurs (20, 74).

L'examen de ces résultats rassemblés sur la figure (16) et dans le tableau XIV suivant montre une ambiguïté relative au domaine d'existence de Mo_2S_3 .

En effet, d'une part les températures du point triple d'équilibre entre Mo, MoS_2 et Mo_2S_3 sont très différentes (170°K pour STUBBLES et RICHARDSON et 1720°K environ pour ELLIOTT et Coll), d'autre part HAGER et ELLIOTT (74) étudient l'équilibre entre le molybdène et son sesquisulfure alors que, aux températures de son étude Mo_2S_3 ne devrait pas être stable, la pression de soufre à l'équilibre Mo/ MoS_2 étant inférieure à celle de l'équilibre Mo/ Mo_2S_3 .

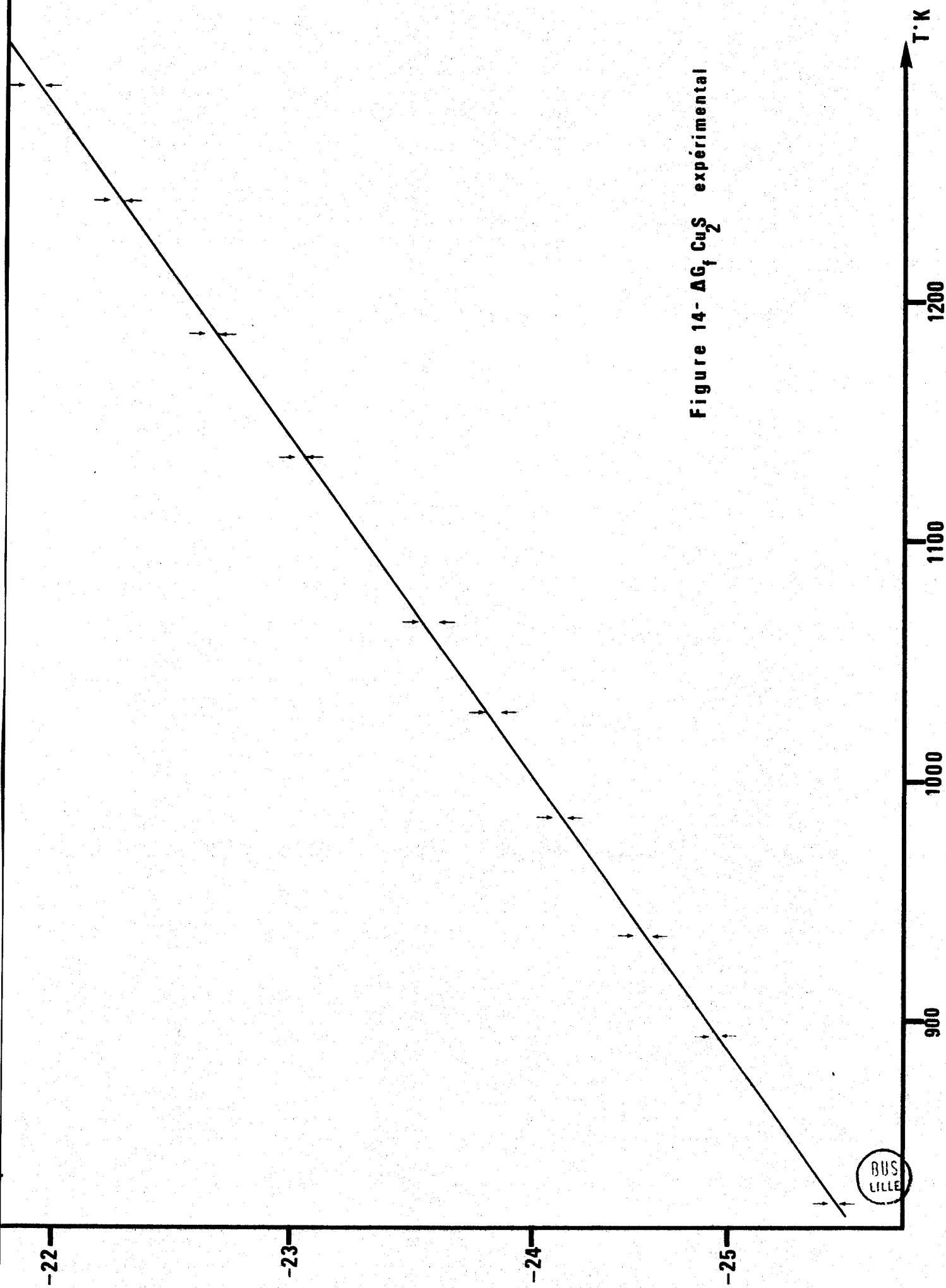


Figure 14- ΔG_f CuS experimental

BUS
LILLE

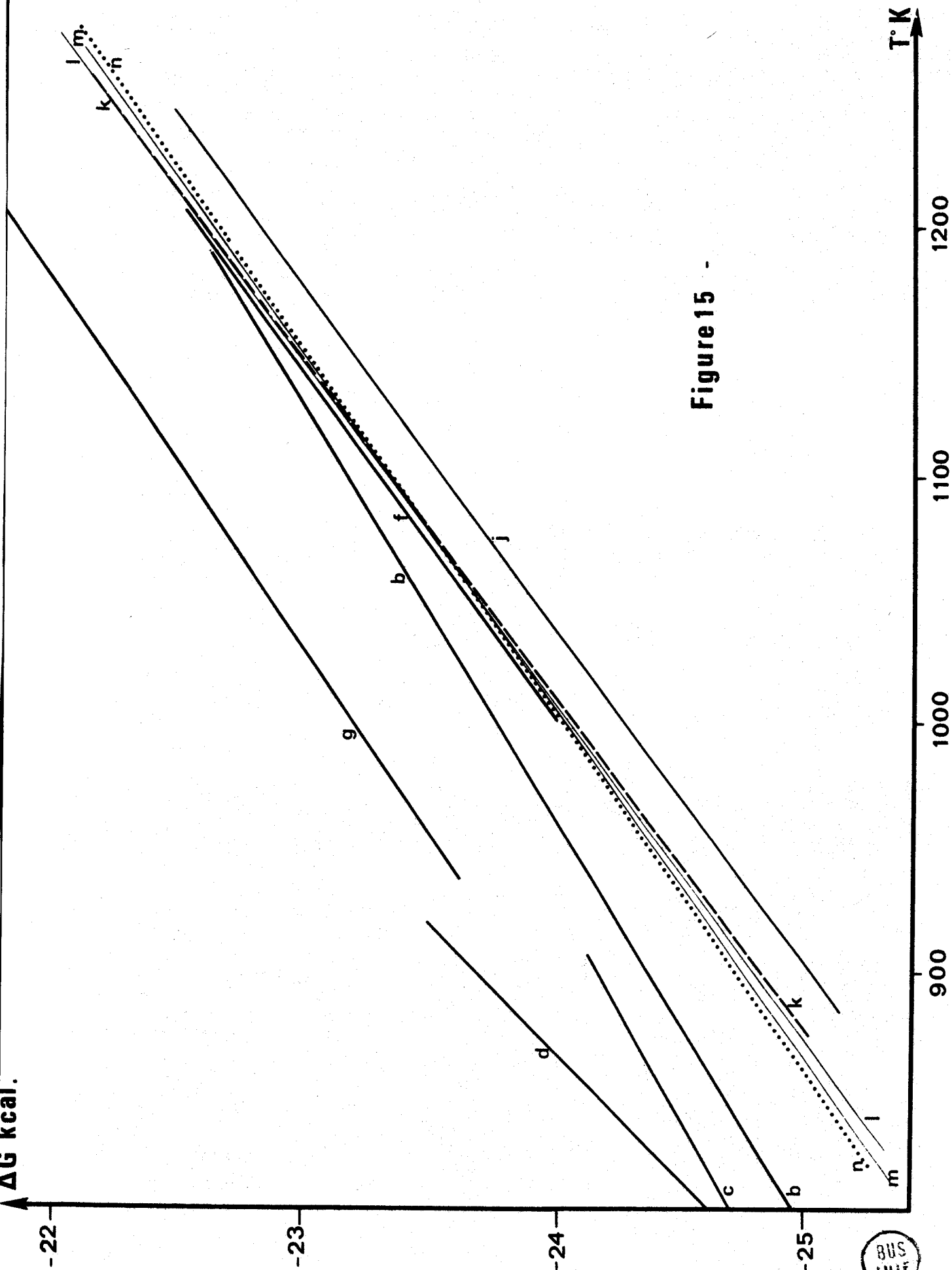


Figure 15 -

BUS
LILLE

ΔG kcal.

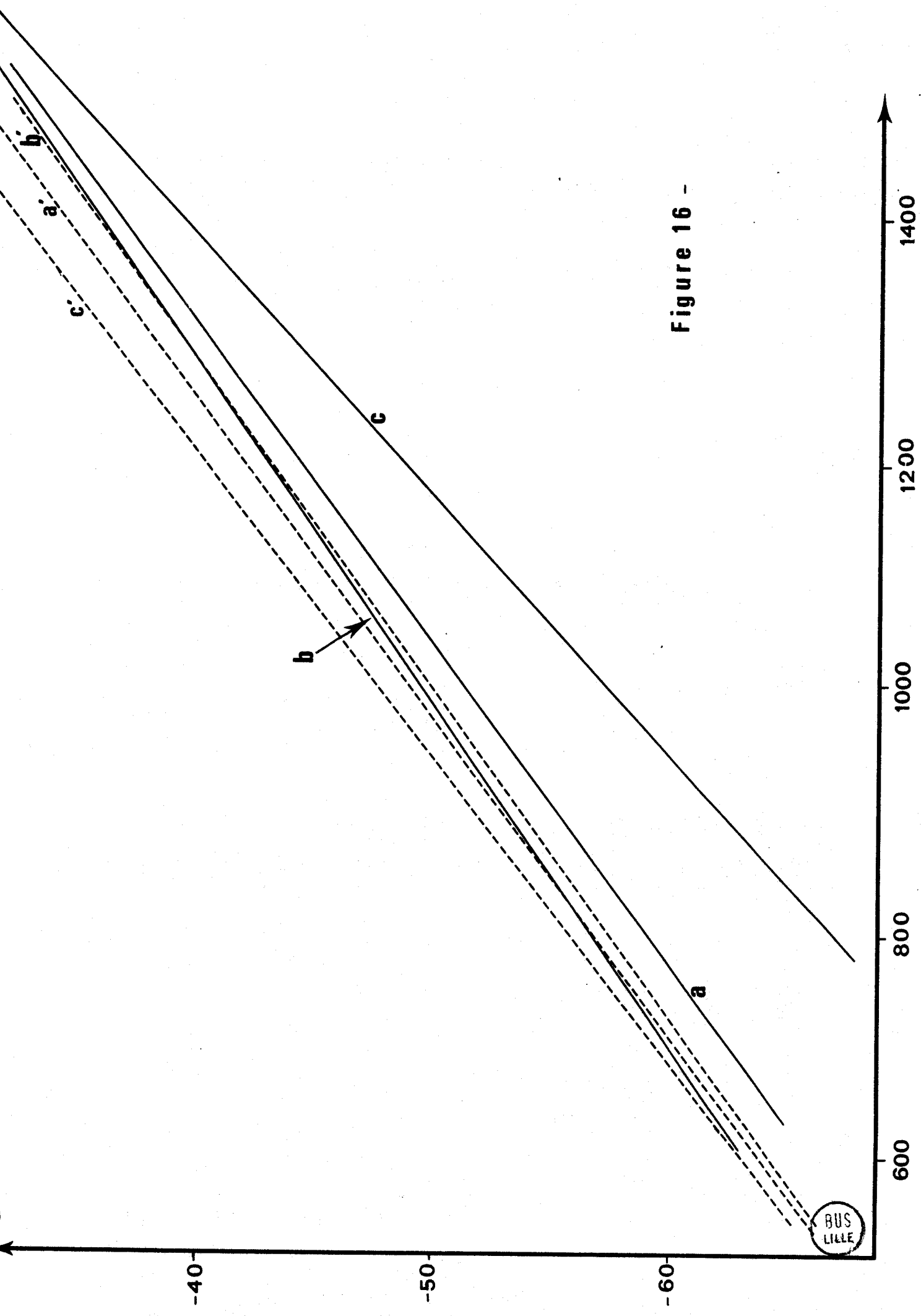


Figure 16 -

BUS
LILLE

Réactions	ΔG calories	Références	Courbes
Mo + S ₂ gaz = MoS ₂	- 88100 + 37,33 T	(20)	a
	- 85870 + 37,33 T	(30)	a'
$\frac{4}{3} \text{ Mo} + \text{S}_2 = \frac{2}{3} \text{ Mo}_2\text{S}_3$	- 83400 + 34,6 T	(74)	b
	- 85700 + 36,41 T	(30)	b'
2 Mo ₂ S ₃ + S ₂ = 4 MoS ₂	- 102200 + 45,62 T	calculé d'après (20 et 74)	c
	- 86380 + 40,09 T	calculé d'après (30)	c'

TABLEAU XIV

ΔG de formation des sulfures de molybdène

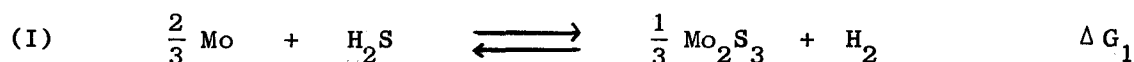
Il convient donc de lever cette ambiguïté et de déterminer avec la meilleure précision possible la température du point triple.

Notre appareillage s'est révélé tout à fait adapté à cette étude grâce à la souplesse d'utilisation des différentes pressions de soufre, le domaine de stabilité de Mo₂S₃ s'étant révélé particulièrement restreint.

I - Etude thermodynamique du système Mo/Mo₂S₃

Les températures sont supérieures à 750°C de manière à obtenir une cinétique de réaction suffisamment rapide pour qu'elle permette une visualisation directe sur l'isotherme du sens de la réaction.

Pour la réaction :



les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau XV suivant.

T °C	T °K	$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$	ΔG_1 calories
755	1028	$7,03 \cdot 10^{-4}$	- 14 830
783	1056	$9,15 \cdot 10^{-4}$	- 14 675
810	1083	$1,16 \cdot 10^{-3}$	- 14 530
834	1107	$1,42 \cdot 10^{-3}$	- 14 420
857	1130	$1,72 \cdot 10^{-3}$	- 14 290
888	1161	$2,19 \cdot 10^{-3}$	- 14 130
911	1184	$2,59 \cdot 10^{-3}$	- 14 005
939	1212	$3,17 \cdot 10^{-3}$	- 13 850
962	1235	$3,70 \cdot 10^{-3}$	- 13 730

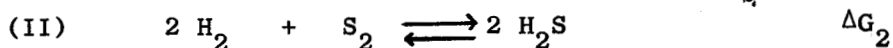
TABLEAU XV

Résultats expérimentaux du système Mo/Mo₂S₃

L'équation de la courbe de ΔG_1 obtenue pouvant se ramener à l'expression :

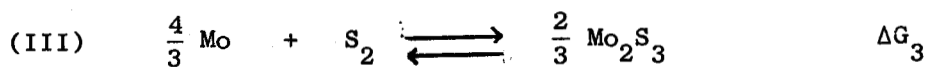
$$\Delta G_1 = - 20240 + 5,27 T,$$

par combinaison avec l'équation (II) de formation de l'hydrogène sulfuré



$$\Delta G_2 = - 43 160 + 23,61 T \quad (23) ,$$

il est possible d'atteindre la variation d'enthalpie libre lors de la formation de Mo₂S₃ à partir des éléments :



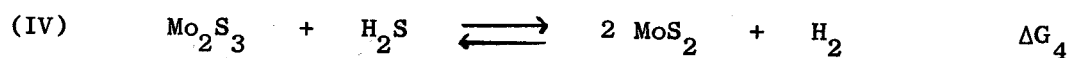
$$\Delta G_3 = 2 \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$\Delta G_3 = - 83\,640 + 34,15 T$$

2 - Etude thermodynamique du système Mo₂S₃/MoS₂

Une fois le sesquisulfure formé, lorsque la pression partielle de soufre dans le mélange gazeux augmente, l'isotherme obtenue montre une nouvelle sulfuration qui correspond à la formation de la molybdénite.

Pour la réaction :



Les résultats sont portés dans le tableau (XVI) suivant :

T°C	T°K	$\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$	ΔG_4 calories
755	1028	$7,81 \cdot 10^{-4}$	- 14 620
783	1056	$1,04 \cdot 10^{-3}$	- 14 400
810	1083	$1,36 \cdot 10^{-3}$	- 14 200
834	1107	$1,43 \cdot 10^{-3}$	- 14 010
857	1130	$2,10 \cdot 10^{-3}$	- 13 850
888	1161	$2,73 \cdot 10^{-3}$	- 13 610
911	1184	$2,59 \cdot 10^{-3}$	- 13 440
939	1212	$3,17 \cdot 10^{-3}$	- 13 230
962	1235	$4,89 \cdot 10^{-3}$	- 13 060

TABLEAU XVI

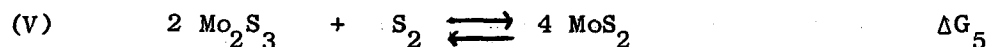
Résultats expérimentaux du système Mo₂S₃/MoS₂



Ces résultats conduisent à une courbe de ΔG_4 dont l'expression simplifiée se ramène raisonnablement à celle d'une droite d'équation :

$$\Delta G_4 = - 22350 + 7,52 T$$

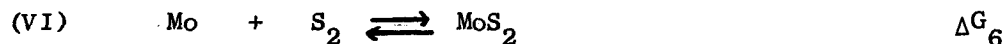
Pour combinaison avec l'équilibre (II)



$$\Delta G_5 = 2 \Delta G_4 + \Delta G_2$$

$$\Delta G_5 = - 87860 + 38,65 T$$

et avec l'équilibre (III), il est possible de calculer la variation d'enthalpie libre de l'équation (VI) :



$$\Delta G_6 = \frac{\Delta G_5 + 3 \Delta G_3}{4}$$

$$\Delta G_6 = - 84695 + 35,27_5 T$$

La figure (17) résume l'ensemble de ces résultats. L'examen des courbes obtenues montre que l'ensemble auquel on aboutit est beaucoup plus logique que celui de ELLIOTT et Coll., les différences observées relativement au point triple étant essentiellement dues à l'étroitesse du domaine de stabilité de Mo_2S_3 . En effet, la variation de composition du mélange gazeux est relativement faible lorsqu'on passe de Mo à MoS_2 . Ceci explique également en partie la mise en évidence tardive de Mo_2S_3 (31) et les difficultés rencontrées pour la synthèse directe sous atmosphère sulfurante.

Le point triple, à environ 940°K, situé hors de la zone de température étudiée, corrobore assez bien le résultat de MORIMOTO et KULLERUD (32) qui ne parviennent pas à synthétiser Mo_2S_3 aux températures inférieures à $610 \pm 5^\circ\text{C}$.

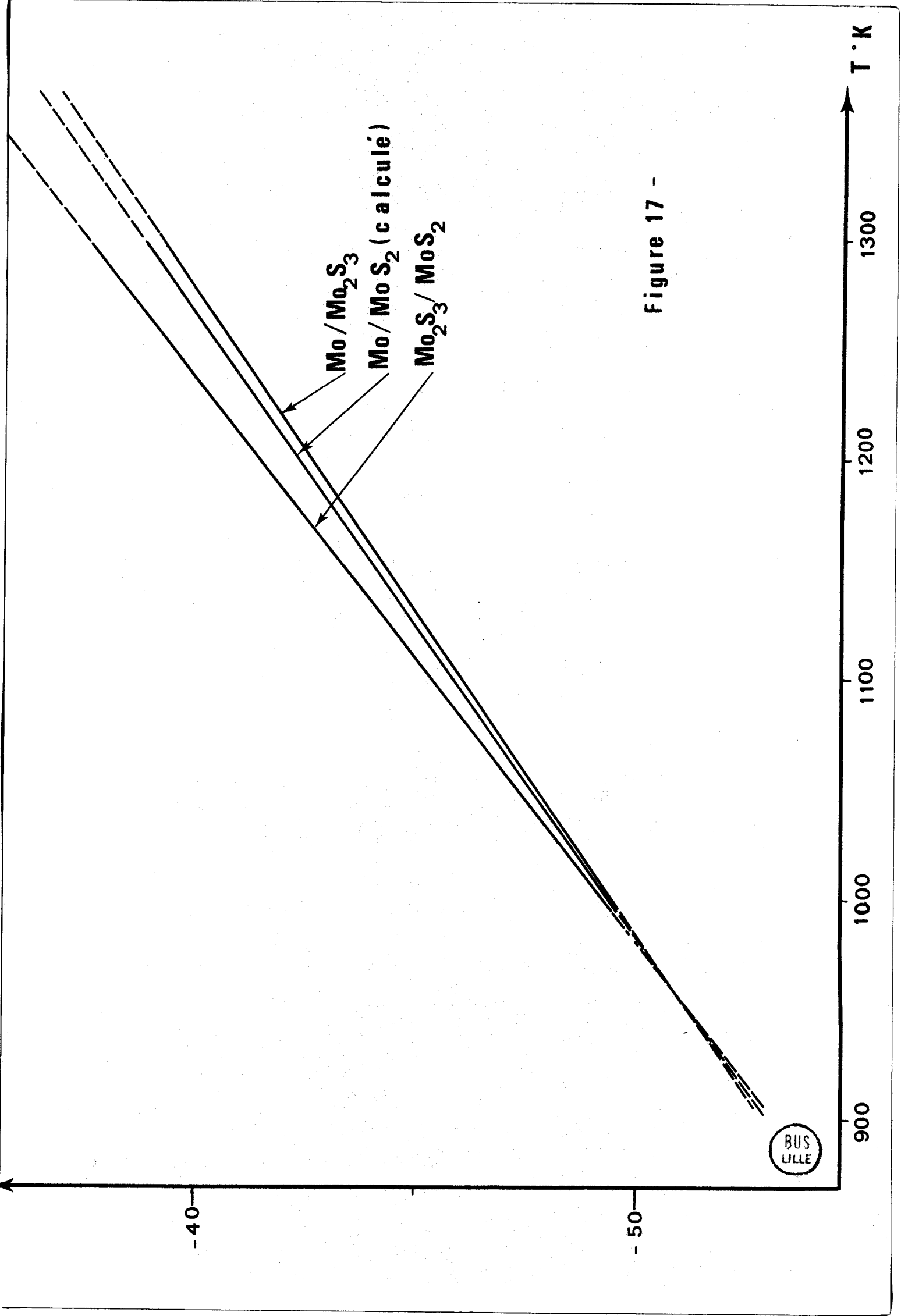


Figure 17 -

Il est difficile d'obtenir une meilleure précision sur ce point triple, les vitesses de réaction étant toujours extrêmement lentes, d'autant plus que la température est plus basse. Les temps de réaction varient en effet de 1 à 3 semaines suivant la température de l'isotherme.

IV - CONCLUSION

Aux températures comprises entre 600 et 1400°K, la thermogravimétrie sous atmosphère corrosive H_2/H_2S de composition limitée à des rapports $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ variant de 1 à 10^{-2} ne permet de déterminer avec une précision suffisante que la variation d'enthalpie libre au cours de réactions de formation de sulfures de métaux relativement nobles comme l'argent, ou de réactions de transformation d'un sous-sulfure en sulfure supérieur telle la sulfuration de Ni_3S_2 en NiS.

Par contre la réalisation d'une atmosphère dont la composition en hydrogène sulfuré peut être laissée jusqu'à un rapport $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 10^{-5}$ autorise l'étude précise de réactions de formation de nombreux sulfures de métaux moins nobles, comme Pb, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, à partir des éléments.

Les résultats obtenus ici à propos des sulfures de cuivre et de molybdène montrent bien la précision et la fiabilité de la technique employée.

Seules les mesures concernant les sulfures particulièrement stables tels MnS ou les sulfures alcalins et alcalino-terreux demeurent inaccessibles par cette technique et ne peuvent être effectuées que par évaluation de la chaleur de dissolution du sulfure dans un acide.

CHAPITRE III

MISE AU POINT DE PILES A SULFURES

Il est particulièrement intéressant de pouvoir disposer de plusieurs techniques totalement indépendantes de détermination des propriétés thermodynamiques.

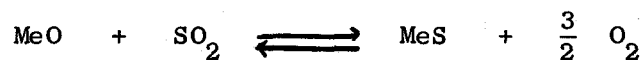
L'électrochimie à haute température appliquée aux oxydes confirme non seulement les résultats obtenus lors des études classiques d'équilibre mais est à l'origine des principales données relatives aux systèmes complexes de métaux ou d'oxydes, établies ces dernières années (9).

Par analogie, rien n'interdit de penser qu'il puisse exister des conducteurs, liquides ou solides d'ions S^{--} . Malheureusement, du fait des difficultés de l'étude des sulfures à haute température il n'existe dans la littérature que très peu de travaux ayant trait à la conductibilité des sulfures et nul ne signale l'existence d'un électrolyte solide conducteur d'ions S^{--} .

Les seules publications relatives aux piles à sulfure mettent en oeuvre des électrolytes conducteurs par cation métallique du type :



ou un électrolyte comme la zircone stabilisée pour l'étude de réactions du type :

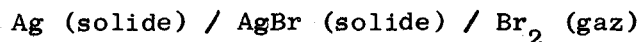


mais le comportement de SO_2 et la composition des atmosphères situées au-dessus des produits solides n'ont jamais été bien définis.

I - MISE AU POINT THEORIQUE

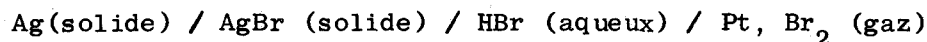
1 - Piles en solution aqueuse

Dans les piles en solution aqueuse la réaction élémentaire s'accompagne de la circulation d'électrons. Par exemple, dans la pile :



la réaction chimique correspondrait à la formation de $AgBr$, mais dans le milieu

aqueux, un électrolyte auxiliaire, HBr, est nécessaire puisqu'une électrode est formée d'un métal plongeant dans un de ses sels peu solubles, ce qui donne finalement le schéma suivant :



La variation d'enthalpie libre lors de la formation de AgBr est reliée à la force électromotrice E de la pile par la relation :

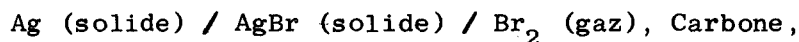
$$\Delta G_f(\text{AgBr}) = - n F E$$

n étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction élémentaire et F la constante de FARADAY.

La mesure de E à différentes températures donnera la courbe de variation de $\Delta G_f(\text{AgBr})$ mais, la composition de l'électrolyte devant rester constante, le domaine de température étudié, tributaire des tensions de vapeur et de la température d'ébullition de la solution reste très étroit.

2 - Piles à températures moyennes (inférieures à 500°C).

Par contre, AgBr solide est un conducteur ionique et peut jouer le rôle d'électrolyte dans une pile du type :



le carbone pouvant être remplacé par tout autre matériau conducteur inattaquable par le brome.

Cette pile permet (75) la détermination de $\Delta G_f(\text{AgBr})$ dans une gamme de température beaucoup plus étendue, allant jusqu'au point de fusion de AgBr (430°C). A la fusion, l'électrolyte perd ses propriétés de conducteur ionique, la structure désordonnée du liquide donnant une conduction électronique prépondérante.

3 - Piles à hautes températures - Cas des oxydes.

Pour l'étude des composés réfractaires comme la plupart des oxydes, diverses techniques peuvent être envisagées :

a) Piles avec électrodes à gaz

Les seuls constituants de la pile sont le métal en contact avec son oxyde, et l'oxygène, de pression partielle bien définie.

La réalisation d'une telle pile nécessite la mise au point d'une électrode à gaz, technique déjà complexe et peu usitée en solution aqueuse ; elle oblige pratiquement à ne travailler qu'avec des composés liquides assurant un meilleur contact électrique. De telles piles ont été utilisées avec succès avec des oxydes à point de fusion relativement peu élevé comme PbO (76) ou Bi_2O_3 (77).

b) Piles avec électrolyte liquide

Surtout utilisées pour l'étude des activités d'un des constituants d'un alliage liquide ou solide par rapport à ce même constituant pur, elles se composent en fait de deux demi-piles du type précédent séparées par un électrolyte liquide, ce qui évite les problèmes techniques posés par le triple contact métal - gaz - oxyde.

Ce type de pile a été mis en oeuvre par de nombreux auteurs (16, 17, 41, 76, 77, 79) qui emploient, en général, comme électrolyte un oxyde ou une solution d'oxydes liquide, par exemple les solutions $PbO - SiO_2$ (78).

c) Piles à électrolyte solide

Membranes à travers lesquelles le passage du courant ne peut se faire que par conduction ionique, les électrolytes solides ont une structure cristalline comprenant nécessairement des défauts, la présence de lacunes facilitant le déplacement des ions. La zircone stabilisée (fortement dopée à la chaux) est un matériau de choix, son nombre de transport ionique étant très proche de l'unité et ses propriétés réfractaires permettant de travailler à très haute température. Depuis les travaux historiques de KIUKKOLA et WAGNER en 1957 (80, 81), les piles à électrolyte solide ont généralement été utilisées pour aboutir à l'enthalpie libre de formation d'oxydes binaires (15, 82 à 89) ou ternaires (90 à 93) mais elles peuvent aussi être employées pour les mesures d'activité dans les solutions solides (94, 95, 96) ou liquides (17) et les composés intermétalliques (97, 98, 99).

II - ELECTROCHIMIE A HAUTE TEMPERATURE APPLIQUEE AUX SULFURES

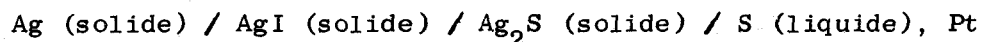
Les techniques précédentes appliquées aux oxydes, aux solutions d'oxydes et aux halogénures conducteurs ioniques peuvent être à priori transposées sans difficulté aux mesures de pressions partielles de soufre.

En effet, les mélanges $H_2 - H_2S$ conviennent parfaitement pour imposer un potentiel chimique de soufre dans une électrode à gaz et il suffit de disposer d'un électrolyte, solide ou liquide, conducteur d'ions S^{--} pour réaliser des mesures de forces électromotrices conduisant soit aux propriétés thermodynamiques des sulfures, soit aux valeurs des conductibilités ionique et électronique du sulfure utilisé comme électrolyte.

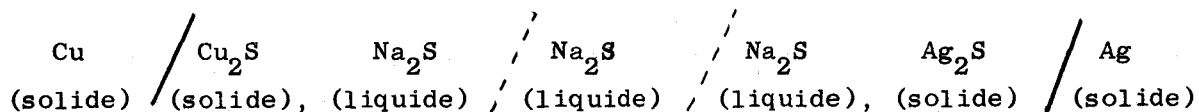
1 - Travaux antérieurs

Les piles ayant pour électrolyte un conducteur d'ions S^{--} n'ont jusqu'à présent fait l'objet d'aucune recherche systématique.

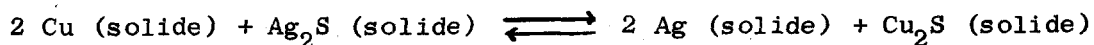
KIUKKOLA et WAGNER (81) étudient quelques sulfures dans des piles du type :



qui permettent d'atteindre l'enthalpie libre de formation de Ag_2S ; mais l'électrolyte est AgI , conducteur d'ions Ag^+ , la mesure étant d'ailleurs perturbée, par la migration du soufre liquide dans Ag_2S . Dans les piles du type :



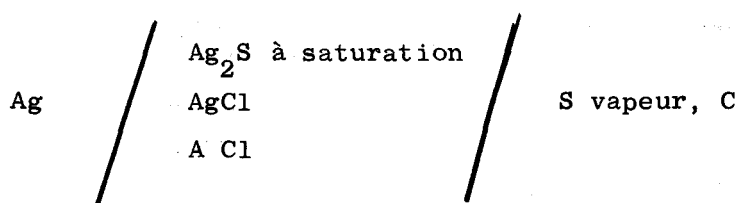
où l'électrolyte est Na_2S , le compartiment de droite contient Na_2S fondu saturé en Ag_2S solide et celui de gauche Na_2S fondu saturé en Cu_2S solide. Les solubilités des sulfures dans Na_2S doivent être suffisamment basses et la mesure effectuée, négligeant le transfert de Na_2S dans les différents compartiments, donc les variations d'activité des sulfures dans Na_2S , ne donne pas directement la variation d'enthalpie libre de la réaction :



Les résultats obtenus seront donc peu nombreux et trop dispersés pour permettre des comparaisons utiles avec les mesures sous atmosphères contrôlées H_2/H_2S .

Plus récemment ELLIOTT et DE LA TIJERA (21) à l'aide d'une pile employant comme électrolyte une solution de CaS solide dans $CaCl_2$ liquide sont parvenus à mesurer les enthalpies libres de formation de sulfures stables comme Hf_3S_2 et Zr_3S_2 .

De même FLENGAS, THOMPSON et BELL (100, 101, 102) mettent en oeuvre la pile :



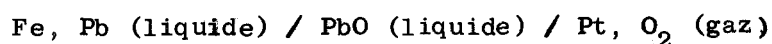
où A Cl est un chlorure alcalin fondu, mais sont limités à un domaine de température de 500 à 800°C.

2 - Résultats expérimentaux

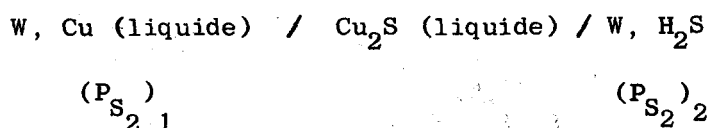
a) Emploi de Cu_2S comme électrolyte

Le sulfure cuivreux dont les propriétés thermodynamiques ont été confirmées par l'étude sous atmosphères H_2/H_2S contrôlées a naturellement été le premier sulfure employé comme électrolyte.

Par analogie avec la pile maintenant classique (76) :



le plomb et l'oxyde de plomb peuvent être purs ou en solution, il était logique de réaliser la pile :



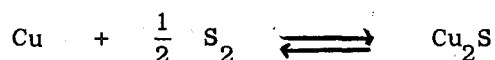
Le cuivre et le sulfure cuivreux étant purs, $(P_{S_2})_1$ est donc égal à la pression de soufre à l'équilibre Cu/Cu_2S qui est connue avec précision. $(P_{S_2})_2$ est imposée par un mélange $H_2 - H_2S$ pauvre en hydrogène sulfuré mais de composition bien déterminée. L'ensemble expérimental est schématisé sur la figure (18).

Le tungstène a dû être utilisé comme électrode à la place du platine en raison de sa résistance supérieure à l'attaque du sulfure cuivreux et du cuivre liquide. En effet, la miscibilité du platine dans le cuivre est totale à l'état liquide alors que l'insolubilité du tungstène dans le cuivre est quasi complète. De plus le tungstène ne se sulfure pas dans les conditions expérimentales, le domaine d'existence du tungstène métallique étant plus étendu que celui du cuivre vers les pressions de soufre élevées.

La force électromotrice de la pile est reliée aux potentiels chimiques du soufre $(\mu_{S_2})_1$ et $(\mu_{S_2})_2$ aux deux électrodes par la relation :

$$(\mu_{S_2})_1 - (\mu_{S_2})_2 = - 2 F E = \frac{1}{2} RT \text{ Log } \frac{(P_{S_2})_1}{(P_{S_2})_2}$$

correspondant à la réaction :



A l'état solide Cu_2S est conducteur d'ions Cu^+ ; à l'état liquide, la conductibilité électrique pourrait être assurée par les ions Cu^+ et S^{--} . L'expression ci-dessus reste bien évidemment entièrement valable quels que soient les ions transporteurs du courant, à partir du moment où la conductibilité n'est pas électronique.

De très nombreux essais ont été effectués avec de telles piles et il s'est malheureusement avéré que la conductibilité de Cu_2S liquide est presque exclusivement électronique, car les forces électromotrices mesurées, guère reproductibles étaient beaucoup trop faibles par rapport aux forces électromotrices calculées.

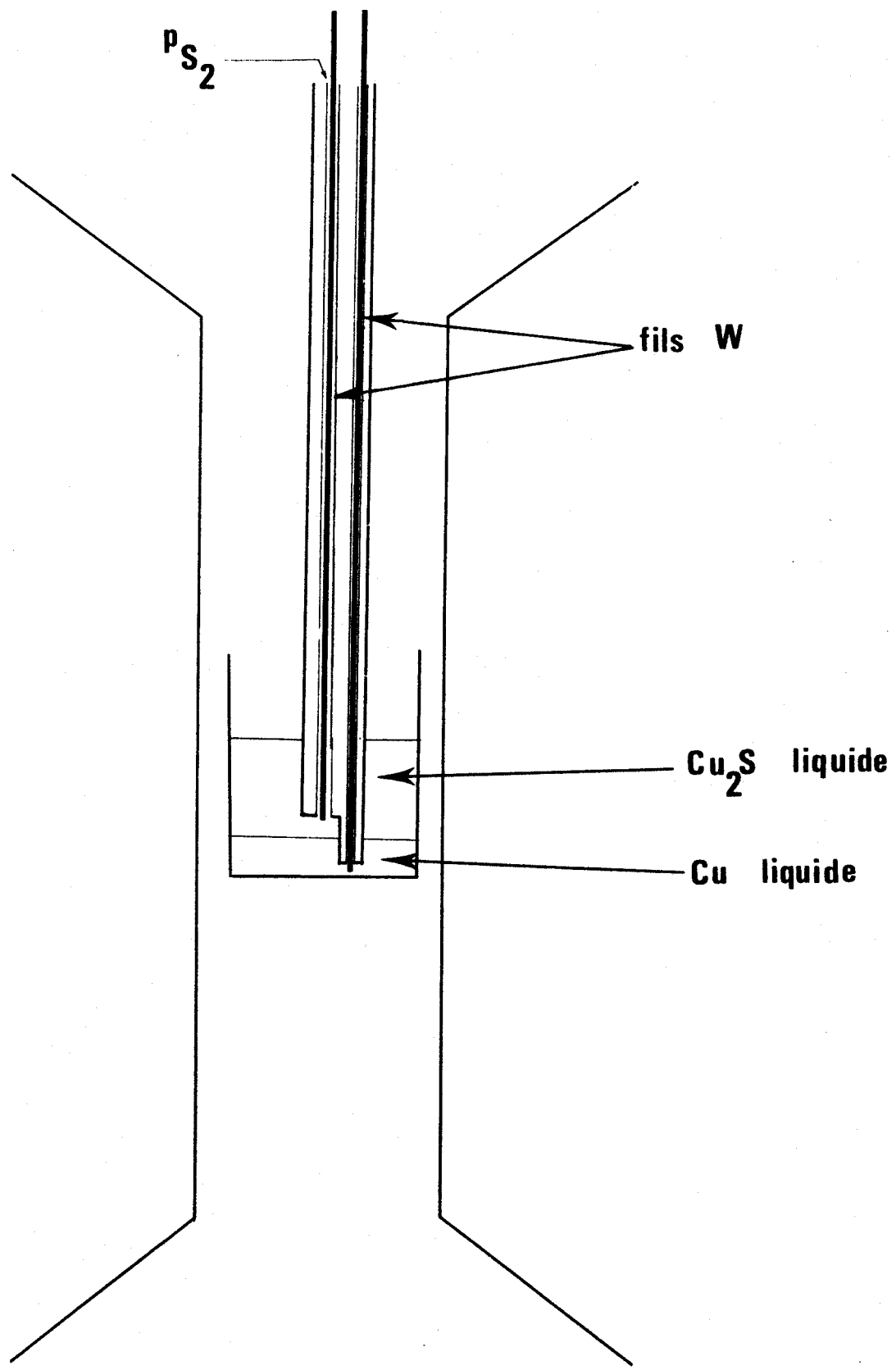


Fig.18- Schéma de la pile: $W, Cu / Cu_2S / W.p S_2 (p H_2S)$



Après ces expériences peu encourageantes, d'autres essais préliminaires ont montré que les solutions liquides de Cu_2S dans CuCl présentaient une bonne conductibilité ionique. Mais la trop grande volatilité de CuCl ne permet pas d'envisager l'utilisation de ces mélanges aux températures élevées. Toutefois des électrolytes du même type ont été utilisés par la suite.

b) Emploi d'un électrolyte liquide

Un autre type d'électrolyte constitué cette fois non pas d'un sulfure liquide seul mais d'une solution diluée d'un sulfure ionique dans un chlorure alcalin ou alcalino-terreux a été testé et les résultats obtenus sont beaucoup plus intéressants.

En effet, de nombreuses piles (103, 104, 105) opérant à température modérée (inférieure à 500°C) utilisent comme électrolyte un chlorure métallique en solution dans l'eutectique $\text{LiCl} - \text{KCl}$ ou dans le mélange $\text{NaCl} - \text{KCl}$. Par analogie il est possible d'envisager l'utilisation dans de tels mélanges de Na_2S ou d'un sulfure alcalin, mais de tels sulfures présentent une trop grande volatilité ou se décomposent facilement en raison de leurs propriétés fortement hygroscopiques. Les mêmes inconvénients affectent MgS , l'oxygène et le chlore ayant pour le magnésium une affinité bien supérieure à celle du soufre. Par contre, le sulfure de calcium en solution saturée (1 %) dans CaCl_2 liquide convient apparemment beaucoup mieux.

Pour tester la conductibilité de ce mélange fondu, l'étude d'un alliage métallique bien connu a été reprise : l'alliage or - cuivre, dont les propriétés thermodynamiques ont été déterminées avec précision par BALESDENT (106) et KNEPPER et SHCHENCK (107, 108) par équilibre chimique et comparées à certaines mesures électriques (109), effectuées avec des piles du type :

$\text{Au} - \text{Cu}$ (solide) / CuBr (électrolyte) / Cu_2S (solide), S (liquide), C

utilisant un halogénure cuivreux comme électrolyte.

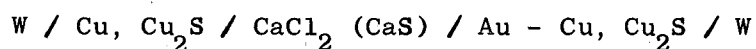
Plus récemment l'emploi de la zircone stabilisée comme électrolyte conduit TRONDSEN et BOLSAITIS (111) à la réalisation entre 825 et 900°C de la pile :

$\text{Pt} / \text{Cu} - \text{Au}$ (alliage) - $\text{Cu}_2\text{O} / 0,85 \text{ZrO}_2 - 0,15 \text{CaO}$ (électrolyte) / $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O} / \text{Pt}$

dont la force électromotrice est reliée directement à l'activité du cuivre dans l'alliage par :

$$E = \frac{RT}{nF} \text{ Log } a_{\text{Cu}}$$

La pile étudiée ici peut être représentée par :



dont le montage est schématisé sur la figure (19). Chaque fil de tungstène, isolé par une gaine d'alumine ou de silice plonge dans un petit creuset d'alumine de 0,5 cm³ contenant le métal (cuivre ou alliage) surmonté d'une couche de Cu₂S. Cette précaution n'est pas indispensable mais permet de s'assurer de bonnes conditions d'équilibre reproductibles. Chaque électrode ainsi constituée est placée dans un creuset d'alumine rempli d'électrolyte.

Cet ensemble est situé au centre d'un four vertical, étanche aux gaz, balayé par un courant continu d'argon.

L'importance de l'homogénéité de l'alliage solide a été démontrée par BALESDENT (106), les activités mesurées pouvant varier du simple au double lors des mesures effectuées à partir de poudres frittées. Cette homogénéité est obtenue dans notre cas par la fusion à 1200°C pendant trois heures sous courant d'argon ou sous vide poussé des métaux pesés dans les proportions voulues. Le cuivre et l'or utilisés présentent une pureté au moins égale à 99,9 %.

L'électrolyte est préparé à partir de CaCl₂ déshydraté à 400°C afin d'éviter toute trace d'eau qui pourrait réagir ensuite sur CaS. Celui-ci est le résultat de l'action à 900°C d'un mélange H₂ - H₂S sur CaCO₃ pendant 48 heures. Un cliché de diffraction X confirme l'absence de CaO et de CaSO₄ dans le produit obtenu. CaS est ensuite conservé en ampoules scellées sous vide afin de prévenir toute réaction avec l'eau ou l'oxygène atmosphérique.

L'électrolyte est préparé immédiatement avant son utilisation par mélange d'environ 1 à 2 % de CaS dans CaCl₂ ce qui conduit à une solution saturée.

Six alliages différents répartis dans toute l'échelle des compositions ont été étudiés et les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux (XVII) suivants. Dans ces tableaux sont également portées les

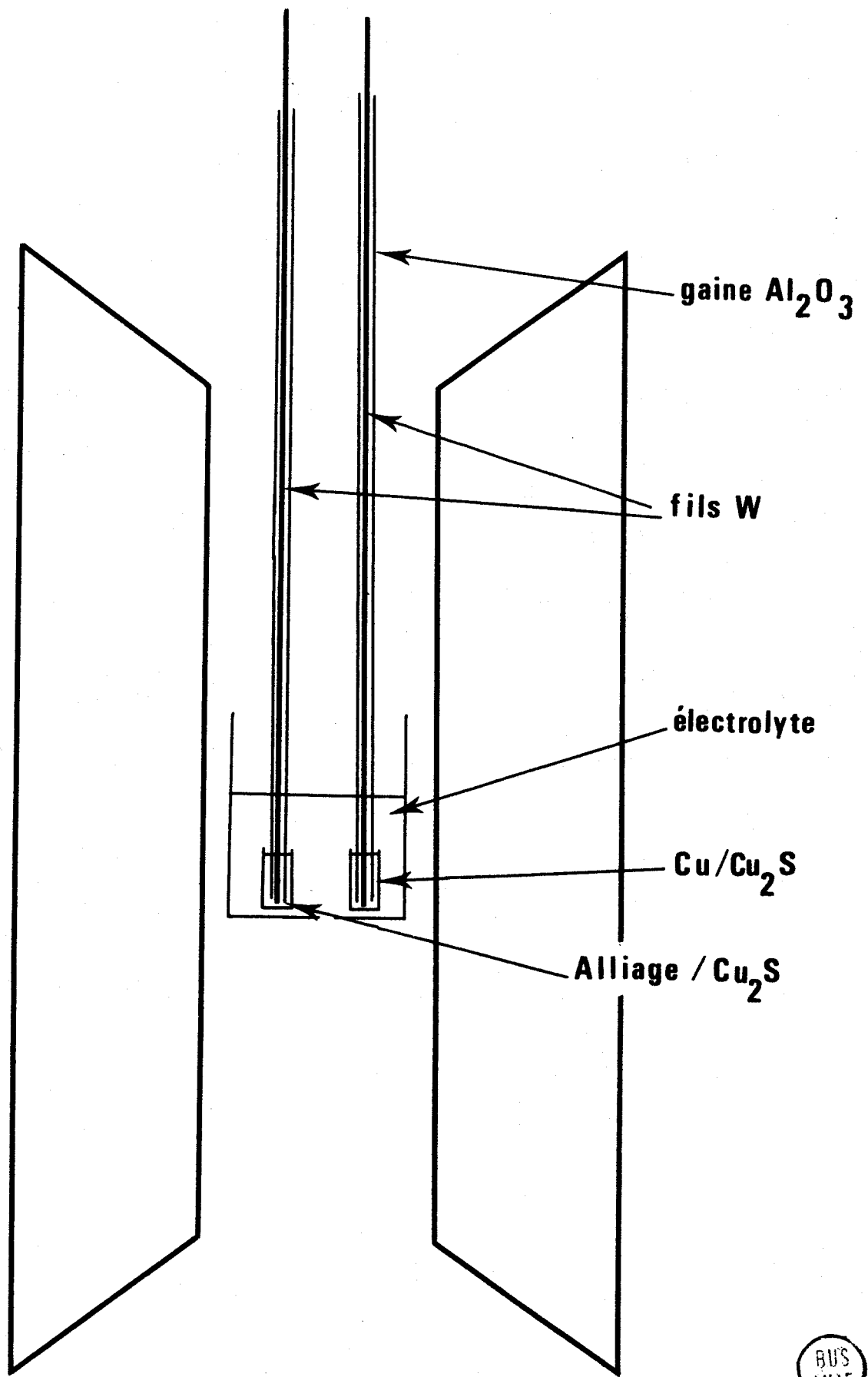


Fig. 19 - Schéma de la pile : $\text{W}/\text{Cu}, \text{Cu}_2\text{S}/\text{CaCl}_2, \text{CaS}/\text{Au}_x\text{Cu}_y, \text{Cu}_2\text{S}/\text{W}$

valeurs des activités du cuivre a_{Cu} et du coefficient d'activité γ_{Cu} déterminées à l'aide des relations :

$$E = - \frac{RT}{F} \text{Log } a_{Cu}$$

et

$$\gamma_{Cu} = \frac{a_{Cu}}{N_{Cu}}, N_{Cu} \text{ étant la fraction molaire du cuivre dans l'alliage.}$$

N_{Cu}	T °C	T °K	EmV	a_{Cu}	γ_{Cu}	RT Log γ_{Cu}
0,172	790	1063	315	0,0319	0,1857	- 3555
	822	1095	320	0,0333	0,1935	- 3573
	861	1134	328	0,0347	0,2017	- 3650
	895	1168	335	0,0357	0,2075	- 3650
	940	1213	344	0,0371	0,2154	- 3700
	971	1244	350	0,0380	0,2211	- 3730
	1002	1275	356	0,0390	0,2266	- 3760
	1040	1313	364	0,0399	0,2319	- 3812
	1082	1355	373	0,0408	0,2372	- 3873
	1225	1498	409	0,0419	0,2435	- 4204
0,324	787	1060	229	0,0813	0,2506	- 2914
	839	1112	236	0,0849	0,2619	- 2960
	880	1153	240	0,0891	0,2746	- 2960
	925	1198	247	0,0911	0,2810	- 3021
	951	1224	251	0,0923	0,2877	- 3029
	981	1254	257	0,0924	0,2850	- 3127
	1014	1287	260	0,0956	0,2949	- 3122
	1016	1289	262	0,0942	0,2905	- 3165
	1062	1335	269	0,0962	0,2967	- 3222
	1107	1380	275	0,0987	0,3045	- 3260
	1232	1505	294	0,0103	0,3186	- 3420



N_{Cu}	$T^{\circ}C$	$T^{\circ}K$	EmV	a_{Cu}	γ_{Cu}	RT Log γ_{Cu}
0,373	785	1058	198,5	0,1130	0,3028	- 2511
	853	1126	204,5	0,1212	0,3246	- 2517
	888	1161	208	0,1247	0,3339	- 2530
	903	1176	209	0,1268	0,3398	- 2522
	906	1179	212	0,1237	0,3316	- 2585
	917	1190	212,5	0,1256	0,3364	- 2575
	921	1194	214,5	0,1240	0,3323	- 2613
	928	1201	216	0,1237	0,3315	- 2634
	940	1213	218	0,1239	0,3327	- 2652
	943	1216	217	0,1256	0,3366	- 2630
	962	1235	220	0,1262	0,3382	- 2660
	977	1250	223	0,1258	0,3344	- 2720
	1000	1273	227	0,1259	0,3374	- 2748
	1015	1288	230	0,1256	0,3364	- 2787
	1016	1289	229	0,1269	0,3400	- 2762
	1037	1300	234	0,1235	0,3309	- 2856
	1043	1316	236,5	0,1239	0,3320	- 2882
	1063	1336	241,5	0,1224	0,3279	- 2960
	1083	1356	244	0,1236	0,3311	- 2978
1117	1390	250	0,1237	0,3331	- 3036	
0,472	815	1088	149	0,2037	0,4319	- 1815
	852	1125	152	0,2080	0,4410	- 1830
	878	1151	155	0,2090	0,4433	- 1860
	919	1192	159	0,2123	0,4502	- 1890
	947	1220	162	0,2138	0,4533	- 1918
	982	1255	166	0,2151	0,4561	- 1958
	1027	1300	171	0,2169	0,4599	- 2006
	1069	1342	175	0,2198	0,4661	- 2035
	1123	1396	181	0,2217	0,4701	- 2293
	1159	1432	192	0,2106	0,4466	- 2293



N_{Cu}	$T^{\circ}C$	$T^{\circ}K$	EmV	a_{Cu}	γ_{Cu}	RT Log γ_{Cu}
0,636	795	1068	81	0,4143	0,6513	- 910
	833	1106	83	0,4181	0,6574	- 922
	877	1150	85	0,4237	0,6661	- 928
	912	1185	87	0,4261	0,6699	- 941
	953	1226	91	0,4221	0,6636	- 998
	1000	1273	94	0,4240	0,6666	- 1026
	1028	1301	98	0,4167	0,6593	- 1077
	1090	1363	101	0,4227	0,6647	- 1106
	1144	1417	105	0,4228	0,6647	- 1150
	1261	1534	114	0,4217	0,6629	- 1253
0,842	795	1068	23	0,7786	0,9247	- 166
	850	1123	24,5	0,7760	0,9217	- 182
	866	1139	25	0,7749	0,9203	- 188
	879	1152	26	0,7693	0,9137	- 206,5
	931	1204	27	0,7706	0,9152	- 212
	977	1250	27,5	0,7744	0,9198	- 208
	1029	1302	28,5	0,7754	0,9209	- 213
	1045	1318	29	0,7744	0,9197	- 219
	1190	1463	35	0,7573	0,8994	- 308

TABLEAU XVII

Résultats expérimentaux concernant les alliages or - cuivre.

Les forces électromotrices lues sont stables lorsque la température est maintenue constante, pendant plusieurs heures. Elles sont également réversibles car après le passage d'une force contre-électromotrice pendant un court instant, le potentiel de la pile retourne rapidement et d'une manière continue à sa valeur originelle. La reproductibilité est bonne et de nombreuses montées et descentes en température peuvent être effectuées au cours d'une même expérience.



La figure 20 représente, en fonction de la température les courbes de variation de la force électromotrice mesurée pour les différentes compositions de l'alliage. Une cassure extrêmement nette aux températures voisines de la fusion de l'alliage indique le changement d'état. Toutefois la différence de température entre le liquidus et le solidus est trop faible pour que l'on puisse tracer le diagramme des phases à partir de ces mesures.

La pression de soufre de référence étant celle de l'équilibre Cu - Cu₂S, deux autres cassures devraient apparaître, correspondant aux températures de fusion du cuivre (1083°C) et du sulfure cuivreux (1100°C). Comme ces deux effets se compensent et que, de plus, les énergies mises en jeu sont faibles et les températures de fusion très rapprochées, le phénomène est peu visible et ne se manifeste sur quelques courbes que par un très léger décrochement aux environs de 1400°K.

Les activités du cuivre calculées pour les différents alliages (tableau XVIII) sont représentées en fonction de la température sur la figure 21.

Ces courbes sont naturellement sujettes aux mêmes remarques que les forces électromotrices, mais les cassures sont bien moins nettes, la variation de l'activité avec la température étant assez peu importante.

Les variations de l'activité du cuivre en fonction de la composition de l'alliage déduites des courbes de la figure 20 et reportées dans le tableau XVIII se traduisent par les courbes de la figure 22 à diverses températures comprises entre 1100 et 1400°K.

T°K	N _{Cu}	EmV	a _{Cu}	γ _{Cu}	RT Log γ _{Cu}
1100	0,172	321,75	0,0334	0,1942	- 3582
	0,324	234	0,0843	0,2600	- 2944
	0,373	201,5	0,1190	0,3188	- 2498
	0,472	150	0,2050	0,4347	- 1821
	0,636	82,5	0,4184	0,6577	- 916
	0,842	23,9	0,7769	0,9227	- 176

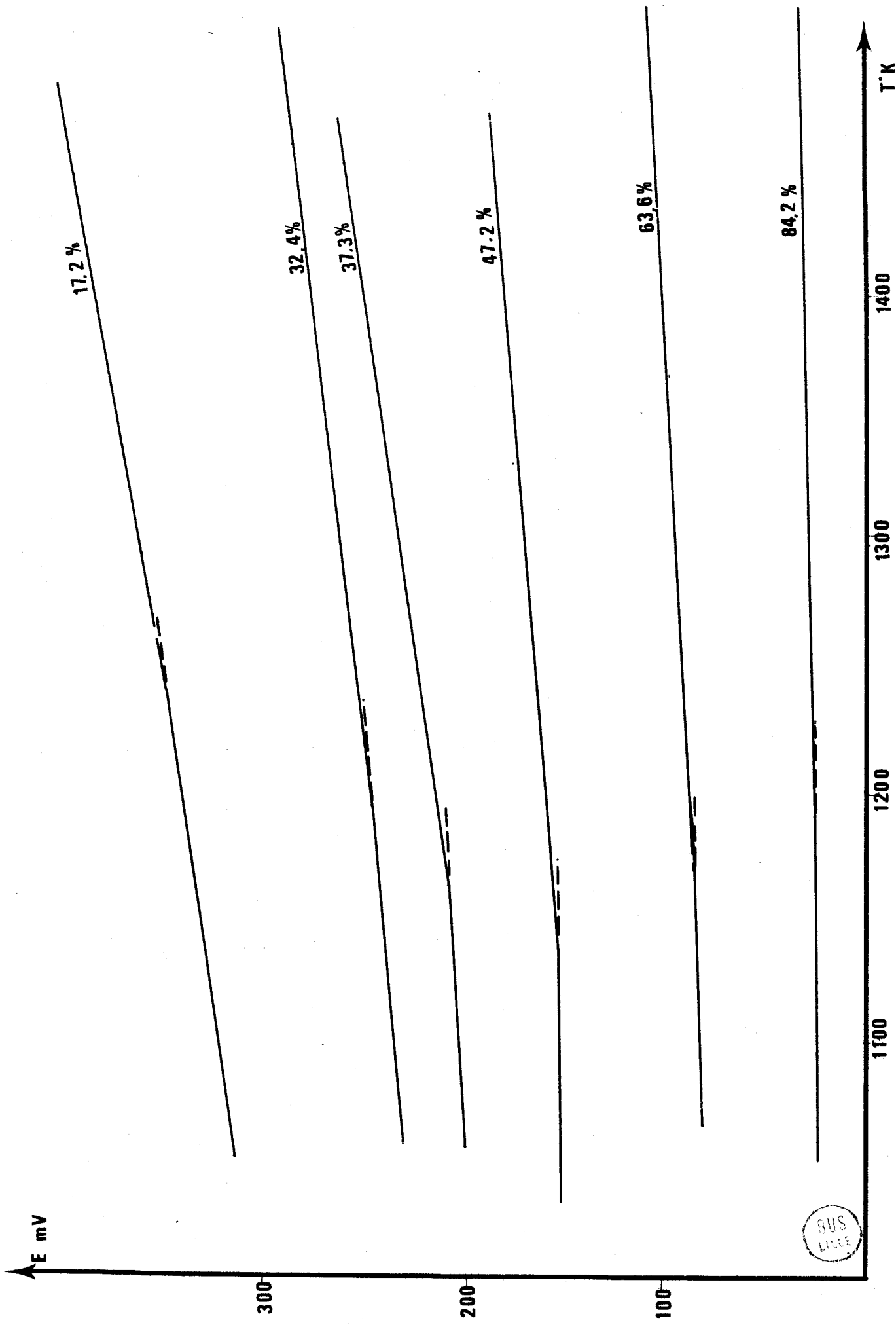


Figure 20 .

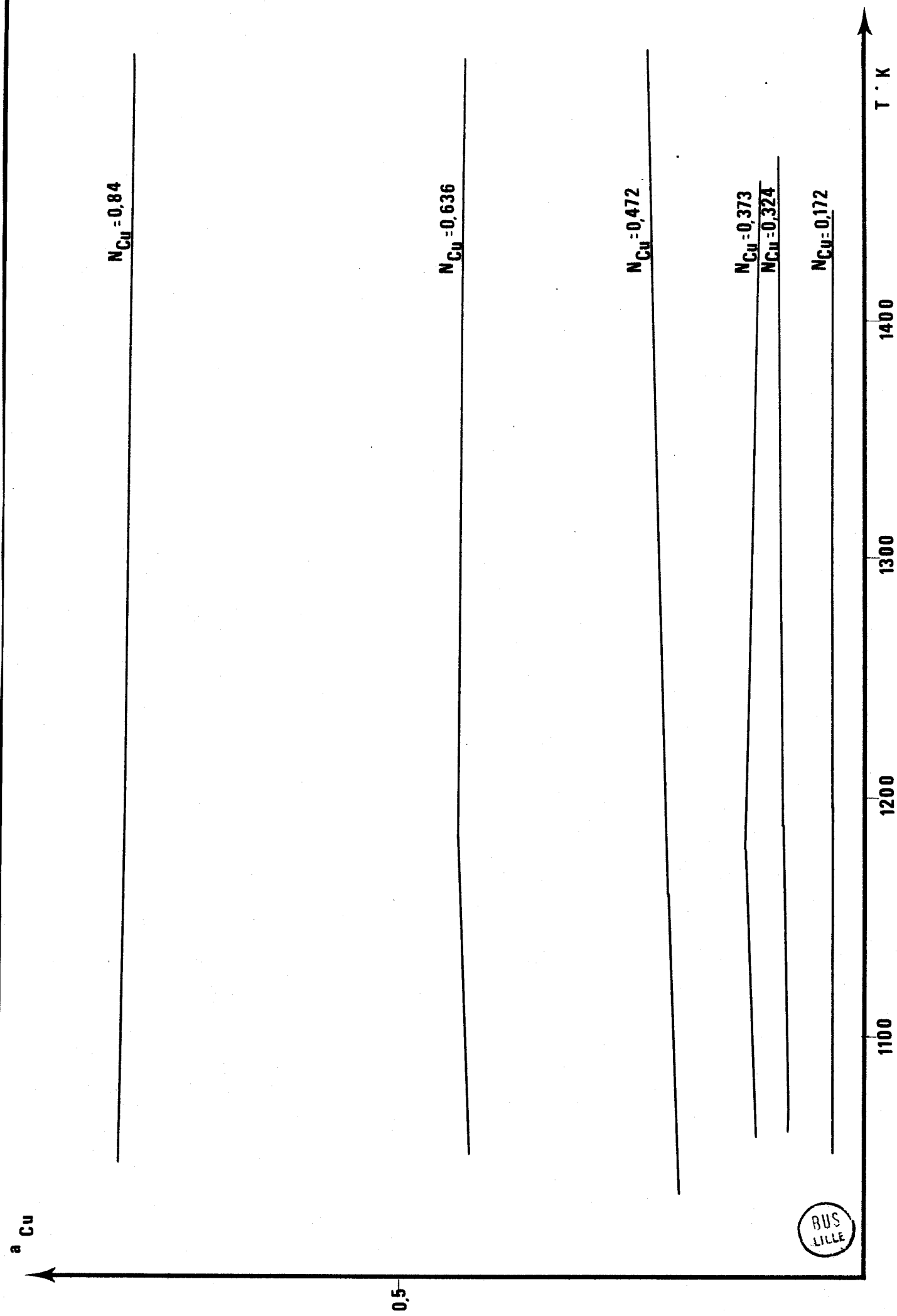


Figure 21.

^a Cu

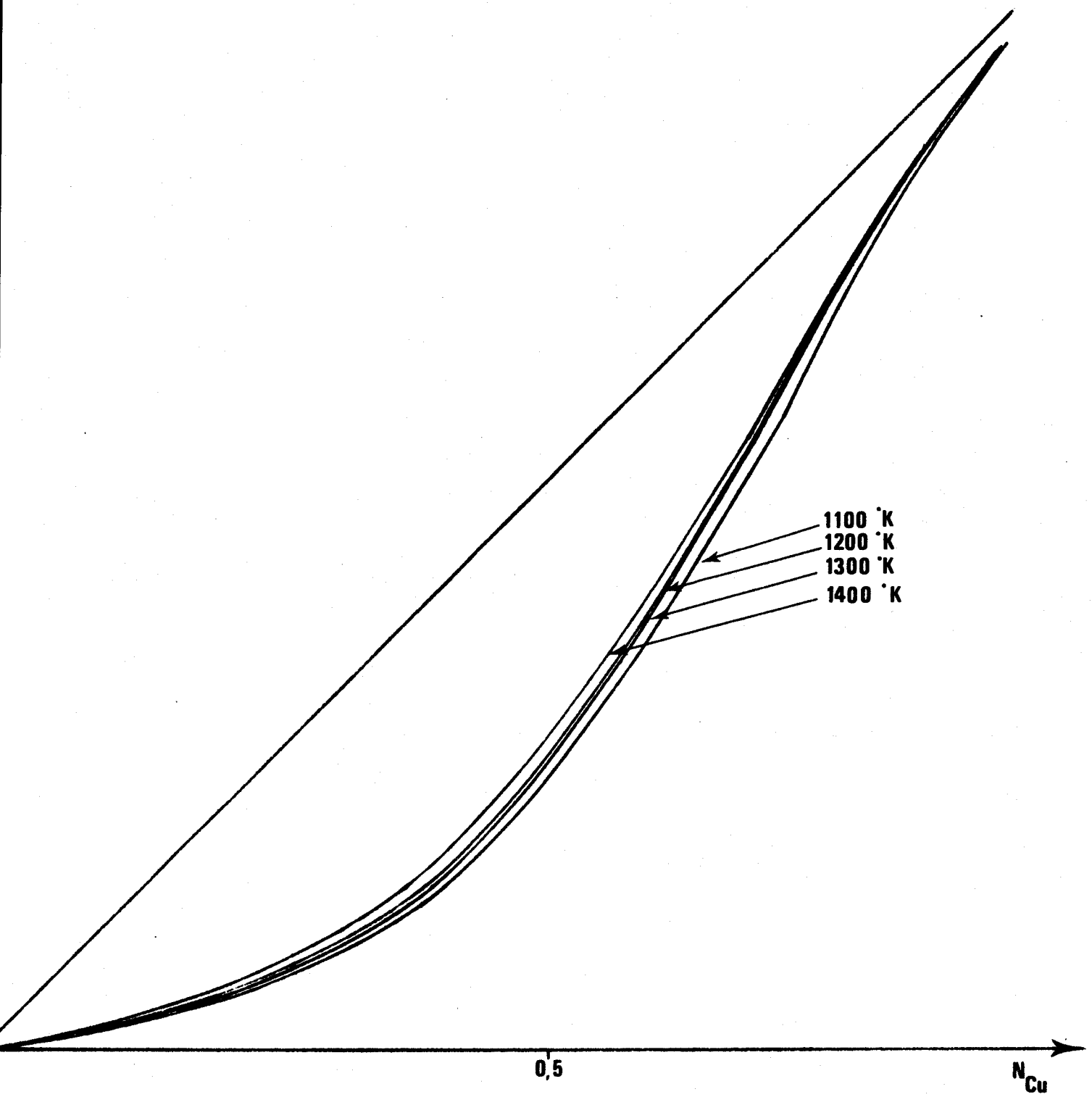


Figure 22.



T °K	N _{Cu}	EmV	a _{Cu}	γ _{Cu}	RT Log γ _{Cu}
1150	0,172	332	0,0349	0,2030	- 3643
	0,324	240,7	0,0878	0,2708	- 2985
	0,373	207	0,1235	0,3309	- 2527
	0,472	155	0,2088	0,4429	- 1861
	0,636	85	0,4237	0,6660	- 928
	0,842	25,15	0,7756	0,9212	- 188
1200	0,172	342	0,0365	0,2119	- 3699
	0,324	247,5	0,0910	0,2808	- 3029
	0,373	214,5	0,1253	0,3357	- 2602
	0,472	160	0,2124	0,4504	- 1901
	0,636	88,5	0,4244	0,6673	- 964
	0,842	26,4	0,7744	0,9197	- 222
1250	0,172	352	0,0379	0,2204	- 3755
	0,324	255,5	0,0930	0,2868	- 3101
	0,373	224	0,1247	0,3340	- 2724
	0,472	165,5	0,2147	0,4553	- 1954
	0,636	92,2	0,4242	0,6669	- 1043
	0,842	27,6	0,7737	0,9189	- 210
1300	0,172	362	0,0393	0,2286	- 3811
	0,324	263	0,0953	0,2939	- 3163
	0,373	233	0,1246	0,3338	- 2834
	0,472	170,7	0,2174	0,4609	- 2000
	0,636	96,2	0,4231	0,6651	- 1053
	0,842	28,9	0,7724	0,9173	- 223



T°K	N _{Cu}	EmV	a _{Cu}	γ _{Cu}	RT Log γ _{Cu}
1350	0,172	372	0,0407	0,2363	- 3870
	0,324	271	0,0970	0,2991	- 3237
	0,373	242,5	0,1240	0,3321	- 2956
	0,472	176	0,2198	0,4660	- 2048
	0,636	100,2	0,4219	0,6632	- 1101
	0,842	30,1	0,7717	0,9615	- 234
1400	0,172	382,5	0,0418	0,2430	- 3935
	0,324	278,5	0,0991	0,3057	- 3297
	0,373	252	0,1265	0,3309	- 3076
	0,472	181	0,2226	0,4721	- 2088
	0,636	104,2	0,4310	0,6618	- 1148
	0,842	31,4	0,7706	0,9152	- 246

TABLEAU XVIII

L'examen de ces courbes amène quelques remarques.

D'une manière générale l'écart à l'idéalité se réduit au fur et à mesure que la température s'élève. Toutefois, en ce qui concerne l'alliage de composition $N_{Cu} = 0,842$, cet écart croît avec la température, phénomène anormal puisque inverse de ceux observés pour les autres compositions. Deux explications peuvent être apportées :

D'une part, les forces électromotrices mises en jeu sont relativement faibles (une trentaine de millivolts) et une imprécision de 1 millivolt affecte fortement la valeur de l'activité calculée.

D'autre part, il est possible que le nombre de transport ionique du mélange $CaCl_2 - CaS$ ne soit pas rigoureusement égal à l'unité et qu'une conductivité électronique partielle, faible mais non négligeable dans le cas de faibles forces électromotrices affecte les mesures.

En tenant compte de cette hypothèse, la conductivité électronique serait plus importante aux basses températures, ce qui a été observé par BELL et FLENGAS (100) par exemple pour les mélanges $\text{AgCl} - \text{Ag}_2\text{S}$.

De plus, la fusion de l'alliage modifie le sens de variation de l'écart à l'idéalité pour certaines compositions à des températures supérieures à 1200°K .

Sur la figure 23 ont été portés les résultats des mesures d'activité du cuivre de BALESDENT (106) à 800 et 1150°K , ceux de TRONDSSEN et BOLSAITIS à 1100°K (109) afin de les comparer avec nos propres mesures.

Il existe de nombreuses autres déterminations des relations activité - composition dans les alliages or - cuivre, mais elles conduisent toutes à un écart à l'idéalité bien moins important que les nôtres. Or BALESDENT dont les mesures sont réalisées à l'aide d'une méthode d'équilibre très précise a montré que toutes les causes d'erreurs inhérentes aux diverses techniques de mesures aussi bien les techniques d'équilibre que les mesures de force électromotrice ne pouvaient qu'augmenter l'activité mesurée, donc diminuer l'écart à l'idéalité.

Le fait que les forces électromotrices obtenues soient supérieures à toutes les déterminations anciennes et que nos mesures d'activité soient très proches de celles de BALESDENT montre l'excellente conductibilité ionique de l'électrolyte utilisé. Ceci infirme donc la seconde explication du comportement anormal des activités de l'alliage de composition $N_{\text{Cu}} = 0,842$ et nous ne retiendrons que l'hypothèse d'une imprécision sur la mesure des différences de potentiel de l'ordre de 1 millivolt.

L'expression $RT \log \gamma_{\text{Cu}}$ calculée dans les tableaux XVII et XVIII représente le potentiel chimique d'excès μ_{Cu}^* du cuivre dans la solution, défini comme la différence entre le potentiel chimique réel et la valeur qu'aurait le potentiel chimique du cuivre si la solution était idéale.

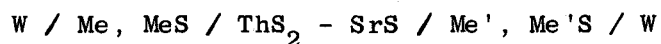
Les courbes de la figure 24 de l'expression $RT \log \gamma_{\text{Cu}}$ en fonction de $(1 - N_{\text{Cu}})^2$ à température fixée montrent que le potentiel chimique d'excès est sensiblement linéaire pour des titres en cuivre N_{Cu} inférieurs à 0,7.

Le sulfure de calcium en solution saturée dans CaCl_2 constitue un excellent électrolyte conducteur ionique et a permis d'accéder de manière très précise aux grandeurs thermodynamiques des alliages or - cuivre solides

et liquides. Cet électrolyte peut être utilisé pour déterminer les pressions de soufre à l'équilibre dans un grand nombre de systèmes mais il présente de sérieuses difficultés d'emploi en raison de sa grande sensibilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau et de sa tension de vapeur qui devient vite non négligeable aux températures très élevées.

c) Emploi d'un électrolyte solide

Dans le cadre du laboratoire (112) la conductibilité des mélanges solides ThS_2 , SrS de diverses compositions a été étudiée dans des piles du type :



les couples $\text{Me} - \text{MeS}$ et $\text{Me}' - \text{Me}'\text{S}$ étant des mélanges métal sulfure dont la pression partielle de soufre est bien connue.

Les résultats obtenus montrent que contrairement à la zircone stabilisée à la chaux, les nombres de transport ionique des mélanges $\text{ThS}_2 - \text{SrS}$ sont loin d'atteindre l'unité.

Aucun autre matériau solide conducteur d'ions S^{--} n'a été mis en évidence à ce jour.

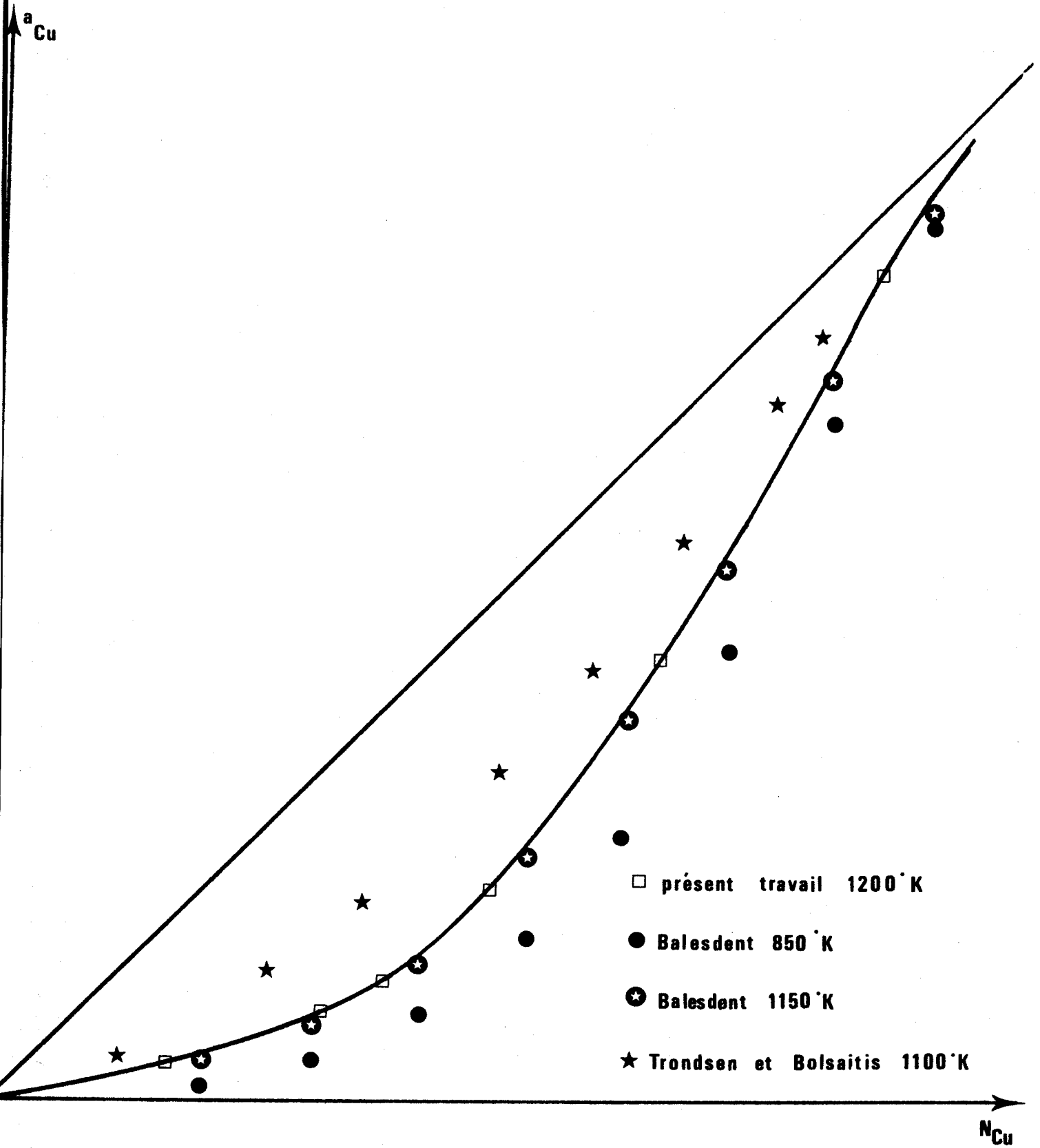


Figure 23.



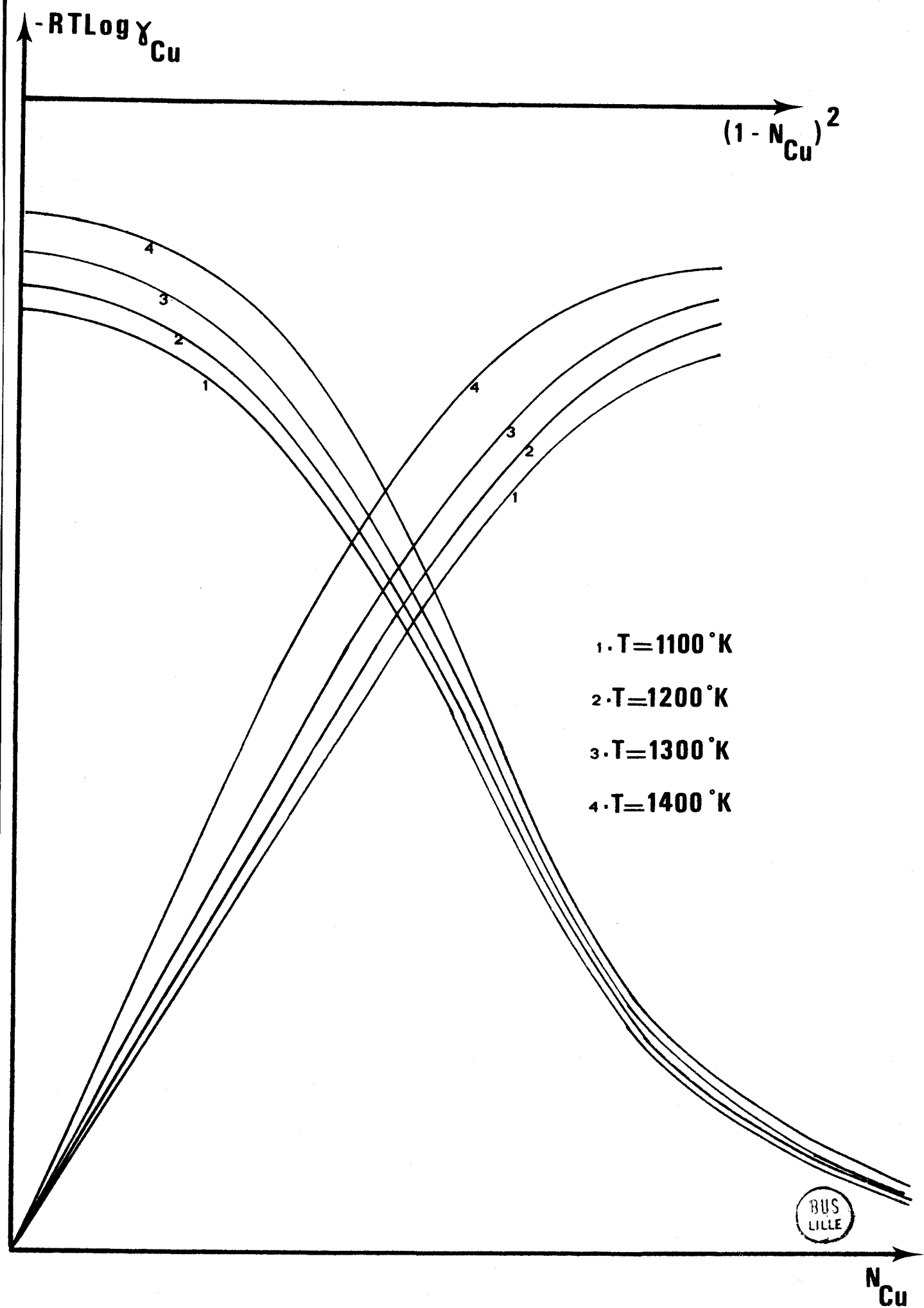


Figure 24 .

RESUME ET CONCLUSIONS

Le diagramme Fer - Molybdène - Soufre, aux températures comprises entre 1000 et 1200°C, élaboré par identification des produits obtenus après réaction des éléments ou des sulfures entre eux comprend trois nouvelles phases ayant pour formule FeMo_2S_4 , FeMo_2S_3 et FeMo_5S_6 dont l'homogénéité a été confirmée par micro-analyse à la sonde électronique.

Au vu de ces résultats, la prévision des attaques, à haute température, de pièces métalliques essentiellement constituées de fer, lors de la lubrification par des huiles à base de molybdénite, devient possible : une sulfuration superficielle du fer pourrait apparemment éviter ces attaques, FeS et MoS_2 étant reliés par une ligne de phase. La microsonde électronique montre toutefois que la diffusion du fer dans le sulfure ferreux est loin d'être négligeable et que la couche protectrice de FeS limite seulement la réaction.

Les mesures d'équilibre sous potentiels chimiques de soufre contrôlés ont nécessité la mise au point d'une méthode originale de génération d'atmosphères corrosives $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, très pauvres en hydrogène sulfuré ; la teneur de ce dernier gaz peut être abaissée jusque 10^{-5} par rapport à l'hydrogène. Il suffit pour cela de réaliser des atmosphères $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ pauvres en eau réagissant ensuite sur du sulfure d'aluminium.

Cet appareillage, testé à propos des sulfures de cuivre dont les propriétés thermodynamiques sont parfaitement connues, utilisé pour la détermination des domaines d'existence des sulfures de molybdène, en particulier celui de Mo_2S_3 très étroit et accessible uniquement par une méthode aussi précise, autorise l'étude des réactions de formation, à partir des éléments, de très nombreux sulfures de métaux courants tels que Pb , Fe , Co , Ni , Cu , Mo , W , etc... Seuls les sulfures particulièrement stables comme MnS ou les sulfures alcalins et alcalino-terreux demeureront inaccessibles par cette technique.

L'électrochimie à haute température, couramment employée à propos des oxydes, nécessite pour une application aux sulfures, la mise au point d'un électrolyte conducteur d'ions S^{--} , élément indispensable à la réalisation d'une pile mesurant la différence de potentiel chimique du soufre entre deux compartiments.

De très nombreux essais infructueux menés à partir de toute une série de sulfures, ont été suivis par les résultats beaucoup plus encourageants obtenus à l'aide d'une solution saturée de sulfure de calcium dans CaCl_2 déshydraté qui constitue un excellent conducteur ionique. Cet électrolyte a permis la vérification des grandeurs thermodynamiques des alliages or - cuivre solides et liquides avec une bonne précision mais reste d'un emploi difficile en raison de sa grande sensibilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau et de sa tension de vapeur, importante aux températures très élevées.

Il ouvre toutefois un vaste champ d'investigations en rendant accessible par une technique assez rapide, très précise et relativement facile à mettre en oeuvre, la connaissance des pressions de soufre à l'équilibre dans un grand nombre de systèmes, uniquement mesurées à l'heure actuelle par des méthodes d'équilibre sous potentiels chimiques de soufre contrôlés, beaucoup plus longues.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - ROSENQUIST T., J. Metals, 1949, 1, p. 451.
- 2 - JEANNOT C., Thèse Lille, 1969.
- 3 - PATTERSON J.W., BOGREN E.C., RAPP R.A., J. Electrochem. Soc., 1967, 114 - (7), p. 752-758.
- 4 - GOTO K., SOMENO M., SANO M., NAGATO K., Met. Trans., 1970, 1 - (1), p. 23-29.
- 5 - TRETYAKOV J.D., MUAN A., J. Electrochem. Soc., 1969, 116 - (3), p. 331-334.
- 6 - ROBERT G., Thèse Grenoble, 1967.
- 7 - DEPORTES C., ROBERT G., FORESTIER M., Electrochimica Acta, 1971, 16, p. 1003-1023.
- 8 - PAL'GUEV S.F., NEUMIN A.D., Electrochemistry of molten and Solid Electrolytes, 1961, tome 1.
- 9 - ETSSELL T.H., FLENGAS S.N., Chem. Reviews, 1970, 70 - (3), p. 339-376.
- 10 - BARBI G.B., Gazzetta Chimica Ital., 1970, 100, p. 64-74.
- 11 - BARBI G.B., Annali di Chim. (Rome), 1966, 56, p. 992-1005.
- 12 - TRETYAKOV J.D., SCHMALZRIED H., Berichte der Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, 1965, 69 - (5), p. 396-402.
- 13 - GUZEI A.S., LAURENT'EV V.I., BULGAKOVA T.I., Izv. Ak. Nauk.S.S.S.R., Neorg. Mat., 1967, 3, p. 860-866.
- 14 - ROEDER G.A., SMELTZER W.W., J. Electrochem. Soc., 1964, 111, p. 1074-1078.
- 15 - CHARETTE G.G., FLENGAS S.N., J. Electrochem. Soc., 1968, 115 - (8), p. 796-804.
- 16 - HAGER J.P., WILKOMIRSKY I.A., Trans. A.I.M.E., 1968, 242, p. 183-189.
- 17 - FRUEHAN R.J., Met. Trans., 1970, 1, p. 865-870.
- 18 - ETSSELL T.H., FLENGAS S.N., J. Electrochem. Soc., 1972, 119 -(2), p. 865-870.
- 19 - PUGLIESE L.A., FITTERER G.R., Met. Trans., 1970, 1 - (7), p. 1997-2002.
- 20 - LARSON H.R., ELLIOTT J.F., Trans. A.I.M.E., 1967, 239, p. 1713-1720.
- 21 - SODI Y DE LA TIJERA J., ELLIOTT J.F., Met. Trans., 1971, 2, p. 903-905.
- 22 - BURGMAN W., URBAIN G., FROHBERG M.G., Mem. Sci. Rev. Met., 1968, 65, p. 567-79.
- 23 - RICHARDSON D., JEFFES J.H.E., J.I.S.I., 1952, 171, p. 165-175.
- 24 - ROSENQUIST T., J.I.S.I., 1954, 176, p. 35-37.
- 25 - BUGLI G., ABELLO L., PANNETIER G., Bull. Soc. Chim. France, 1972, 2, p. 497-501.
- 26 - KULLERUD G., YODER H.J., Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 1961, 60, p. 174-176.

- 27 - GERLACH J. HAMEL H.J., Z. Metall. 1969, 23, p. 1006-1011.
- 28 - SCHAEFFER S.C., LARSON A.H., SCHLECHTEN A.W., Trans. A.I.M.E., 1964, 230, p. 594-595.
- 29 - PARRAVANO N., MALQUORI G., Atti Rend. Accad. Lincei, 1928, 6, p. 109-112 et p. 189-192.
- 30 - STUBBLES J.R., RICHARDSON F.D., Trans. Farad. Soc., 1960, 56, p. 1460-1466.
- 31 - Mc CABE C.L., J. of Metals, 1955, 7, p. 61.
- 32 - MORIMOTO N., KULLERUD G., Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 1962, 61, p. 143-144.
- 33 - JELLINEK F., Arkiv. for Kemi, 1962, 20 - (36), p. 447-480.
- 34 - DE JONGE R., POPMA T.J.A., WIEGERS G.A., JELLINEK F., J. Solid St. Chem., 1970, 2, p. 188-192.
- 35 - KULLERUD G., Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 1967, 65, p. 337-342.
- 36 - SERGENT M., Thèse, Rennes, 1969.
- 37 - CHEVREL R., SERGENT M., PRIGENT J., C.R. Acad. Sc., Paris, 1968, 267, p. 1135-1136.
- 38 - STEMPROK M., Mineral Deposita (Berl.), 1971, 6, p. 302-312.
- 39 - GROVER B., MOH G., Jahr. Deutsch. Mineral. Gesell. Munchen, 1966, Réf 44.
- 40 - CHEVREL R., SERGENT M., PRIGENT J., J. Solid St. Chem., 1971, 3, - (4), p. 515-519.
- 41 - CODRON B., Thèse, Lille, 1973.
- 42 - VOGEL R., WEIZENKORN H.H., Arch. Eisenhüttenw, 1961, 32, p. 413-420.
- 43 - ELLIOTT R.P., Constitution of Binary Alloys, New-York, Mc Graw Hill, 1965.
- 44 - HANSEN M., ANDERKO K., Constitution of Binary Alloys, New-York, Mc Graw Hill, 1958.
- 45 - JEANNOT C., PERROT P., TRIDOT G., C.R. Acad. Sc. Paris, 1969, 268, p. 2177-2180.
- 46 - TRIDOT G., PERROT P., JEANNOT C., C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 270, p. 323-326.
- 47 - JEANNOT C., PERROT P., Rev. Chim. Min., 1970, 7, p. 47-61.
- 48 - PERROT P., JEANNOT C., Rev. Chim. Min., 1971, 8, p. 87-97.
- 49 - PASCAL P., Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie, Paris, 1961, tome VI, p. 610.
- 50 - KULLERUD G., YODER H.J. Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 1961, 60, p. 174-176.
- 51 - BROOKS A.A., J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, p. 2464-2467.

- 52 - JELLINEK K., ZAKOWSKI J., Z. Anorg. Allg. Chem., 1925, 142, p. 1-53.
- 53 - BRITZE E.V., KAPUSTINSKY A.F., Z. Anorg. Allg. Chem., 1932, 205, p. 95-102.
- 54 - SANO K., J. Japan. Inst. Metals, 1939, 3, p. 718.
- 55 - COX E.M., BACHELDER M.C., NACHTRIEB N.H., SKAPSKI A.S., J. Metals, Trans. A. I. M. E., 1949, 185, p. 27-31.
- 56 - TANAKA T., WATANABE K., KURIMARA J., Mem. Fac. Hokaido Univ., 1950, 8, p. 14-22.
- 57 - KIHARA A., Res. Rep. Fac. Eng. Nagoya Univ., 1950, 3, p. 39-42.
- 58 - KORDES E., RACKOW B., Z. für Phys. Chem., 1952, 200, p. 129-157.
- 59 - ARNDT D., KORDES E., Z. Anorg. Allg. Chem., 1968, 359, p. 1-13.
- 60 - RICHARDSON F.D., ANTILL J.E., Trans. Farad. Soc., 1955, 51, p. 22-25.
- 61 - YAGIHASHI T., SATO T., Tôhoku Univ., J. Japan. Inst. Met., 1952, 16, p. 482.
- 62 - ISAKOVA R.A., PONOMAREV V.D., Izvest. Akad. Nauk Kaz., SSR, Met. Ob., 1959, 1, p. 65.
- 63 - SODI J., ELLIOTT J.F., Trans. A. I. M. E., 1968, 242, (10), p. 2143-2145.
- 64 - SUDO K., Sci. Rept. Res. Inst., Tôhoku Univ., 1950, A 2, p. 513.
- 65 - KIHARA A., SANO K., Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ., 1953, 5, p. 100-103.
- 66 - KELLOG. H.H., Can. Met. Quart., 1969, 8, (1), p. 3-23.
- 67 - SPEISER R., JOHNSTON H.L., Trans. Am. Soc. Metal., 1950.
- 68 - KUBASCHEWSKI O., EVANS E., Z. Electrochem., 1949, 53, p. 32.
- 69 - J.A.N.A.F., Thermochemical Tables, U.S. Dept. of Com., Nat. Bur. St., 1964-1965
- 70 - Mc BRIDE M., HEIMEL S., EHLERS J.G., GORDONS, NASA sp 3001, Washington D.C., 1963, p. 194-255.
- 71 - BRAUNE H., PETERS S., NEVELLING V., Z. Naturforschung, 1951, 6 a, p. 32-37.
- 72 - J.A.N.A.F. Thermochemical Tables, Dow Chemical Co, Midland, Mich, Dec. 1960, et Mars 1961.
- 73 - MONTORD V., Atti. Accad. Lincei, 1929, 6,-(9), p. 931.
- 74 - HAGER J.P., ELLIOTT J.F., Trans. A. I. M. E., 1967, 239, p. 513-520.
- 75 - YUSHINA L.D., PAL'GUEV S.F., KARPACHEV S.V., Zhur. Fiz. Khim., 1961, 35, p. 342.
- 76 - REMY J., Thèse Lille, 1971.
- 77 - CODRON B., PERROT P., TRIDOT G., C.R. Acad. Sc. Paris, 1972, 274, p. 398-400.

- 78 - FICHEUX M., Thèse Lille, 1973.
- 79 - SASABE M., GOTO K., SOMENO M., *Met. Trans.*, 1970, 1, - (4), p. 811-817.
- 80 - KIUKKOLA K.K., WAGNER C., *J. Electrochem. Soc.*, 1957, 104, p. 308-316.
- 81 - KIUKKOLA K.K., WAGNER C., *J. Electrochem. Soc.*, 1957, 104, p. 379-385.
- 82 - BLUMENTHAL R.N., MOSER J.B., WHITMORE D.H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, 48, p. 617.
- 83 - STEELE B.C.H., ALCOCK C.B., *Trans. A.I.M.E.*, 1965, 233, p. 1359-1367.
- 84 - ALCOCK C.B., ZADOR S., *Electrochem. Acta*, 1967, 12, p. 673-678.
- 85 - FENDER B.E.F., RILEY F.D., *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, 30, p. 793.
- 86 - RAPP R.A., *Trans. A.I.M.E.*, 1963, 227, p. 371.
- 87 - BIDWELL L.R., *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114, p. 30.
- 88 - BRIGGS A.A., DENCH A., SLOUGH W., *J. Chem. Thermodynamics*, 1971, 3, p. 43.
- 89 - ALCOCK C.B., STAVROPOULOS G.P., *Can. Met. Quart.*, 1971, 10, p. 257.
- 90 - TAYLOR R.W., SCHMALZRIED H., *J. Physic. Chem.*, 1964, 68, p. 2444.
- 91 - KOZUKA Z., SAMIS C.S., *Met. Trans.*, 1970, 1, p. 871-876.
- 92 - CAMERON D.J., UNGER A.E., *Met. Trans.*, 1970, 1, p. 261-265.
- 93 - PETOT C., RIGAUD M., *Can. Met. Quart.*, 1971, 10, p. 203.
- 94 - BIDWELL L.R., SPEISER R., *Acta Met.*, 1965, 13, p. 61.
- 95 - LIDSTER P.C., BELL H.B., *Trans. A.I.M.E.*, 1969, 245, p. 2273.
- 96 - BIDWELL L.R., RIZZO F.E., SMITH J.V., *Acta Met.*, 1970, 18, p. 1013.
- 97 - BARBI G.B., *J. Less Common Met.*, 1970, 22, p. 487.
- 98 - BARBI G.B., *Zeit. Naturforsch.*, 1969, 24 a, p. 1580.
- 99 - LEVINE S.R., KOLODNEY M., *J. Electrochem. Soc.*, 1969 116, p. 1420.
- 100 - BELL M.C., FLENGAS S.N., *J. Electrochem. Soc.*, 1964, 111, - (5), p. 575-581
- 101 - THOMPSON W.T., FLENGAS S.N., *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, - (3), p. 419-425.
- 102 - THOMPSON W.T., FLENGAS S.N., *Can. J. Chem.*, 1968, 46, p. 1611-1620.
- 103 - MOSER Z., *Met. Trans.*, 1971, 2, - (8), p. 2175-2183.
- 104 - PELTON A.D., FLENGAS S.N., *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, - (8), p. 1307-1315.
- 105 - THOMPSON W.T., FLENGAS S.N., *J. Electrochem. Soc.*, 1972, 119, - (4), p. 399-404.
- 106 - BALES DENT D., Thèse Nancy, 1962.
- 107 - SHCHENCK R., *Natur. Med. Deutsch.*, 1939-46, 27, p. 58-88.

- 108 - SHCHENCK R., KNEPPER H., Z. Electrochem., 1940, 46, p. 298-308.
109 - WAGNER J.B., WAGNER C., J. of Chem. Phys., 1957, 26, p. 1602-1608.
110 - ARNDT D., Diplomarbeit, Bonn, 1962.
111 - TRONDSEN J., BOLSAITIS P., Met. Trans., 1970, 1 - (7), p. 2022-2023.
112 - HALLYNCK G., Thèse Lille, 1973.

