

N° d'ordre : 390

50376
1977
176

50376
1977
176

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marie-Chantal TRINEL-DUFOUR

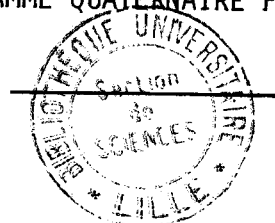
Docteur 3ème cycle

Maître-Assistante à l'E.N.S.C.L.

BIBLIC
DES SC
SERVIC
(
5965

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES ALLIAGE - OXYDE - SPINELLE

DANS LE DIAGRAMME QUATERNAIRE Fe - Ni - Mg - O.



Soutenue le 14 juin 1977, devant la Commission d'Examen.

MM. J. AUBRY	Président et Rapporteur
F. MARION	Rapporteur
P. PERROT	Rapporteur, Directeur du travail
J. HEUBEL	
G. NOWOGROCKI	Examineurs
C. VANDAEL	Membre invité



D 030 060669 1

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Géologie
M.	CROSNIER Yves	Electronique
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAKIR Sabah	Algèbre
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	FONTAINE Jacques	Electronique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
M ^{le}	LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{le}	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NOTELET Francis	Electrotechnique
M.	NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PECQUE Marcel	Chimie Physique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PETIT Francis	Chimie Organique
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
M^{me} ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

A Monsieur Pierre PERROT

Maître de Conférences

à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Témoignage de reconnaissance

A MES PARENTS

A MON MARI

A ISABELLE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Témoignage de ma profonde affection

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique du Solide du Centre de Recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille sous la direction de Monsieur P. PERROT, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Il nous est tout particulièrement agréable de remercier Monsieur le Professeur P. PERROT qui nous a initiée à la recherche et qui a dirigé ce travail avec une extrême bienveillance. Qu'il trouve ici l'expression de notre vive reconnaissance pour ses conseils judicieux et éclairés, ses encouragements dans les moments difficiles et pour le climat de sympathie et de bonne humeur qu'il contribue à créer dans son laboratoire.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur G. TRIDOT, ancien Directeur de l'E.N.S.C.L., de nous avoir accueillie dans ses laboratoires et de nous avoir proposée comme assistante à l'Ecole. Nous lui exprimons notre sincère gratitude et nous l'assurons de nos sentiments respectueux.

Nous sommes très reconnaissante à Monsieur le Doyen J. AUBRY de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Nous le prions de croire à notre déférente gratitude.

Monsieur le Professeur F. MARION a accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie du jury de cette thèse. Nous tenons à lui exprimer toute notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur J. HEUBEL, Directeur de l'E.N.S.C.L., nous a fait l'honneur de s'intéresser à notre travail et d'accepter de participer au jury. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Nous remercions sincèrement Monsieur le Professeur G. NOWOGROCKI d'avoir bien voulu faire partie du jury. Nous lui exprimons notre reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous sommes reconnaissante à Monsieur le Professeur C. VANDAEL de l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie de notre jury.

Nous n'oublierons pas nos camarades de laboratoire qui trouveront ici mention de l'immense plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Nous exprimons au personnel technique du laboratoire et plus particulièrement à Madame Anne-Marie CAZE, nos remerciements pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée dans la réalisation de nos problèmes pratiques.

Mademoiselle A. OLIVIER a réalisé l'impression de ce mémoire avec sa minutie et sa gentillesse coutumières. Qu'elle en soit vivement remerciée.

INTRODUCTION

Les diagrammes fer - métal - oxygène se caractérisent par une grande simplicité lorsque l'ion métallique est susceptible de se substituer au fer II ou au fer III. Dans ce cas il existe un oxyde mixte, souvent unique, de structure spinelle qui forme avec la magnétite une solution solide dans tout le domaine de composition. Le métal peut être monovalent (Li), plus généralement bivalent (Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) et parfois trivalent (V, Cr, Al).

L'intérêt commun de ces systèmes vient de ce que le spinelle est en équilibre avec une deuxième solution solide, soit de protoxyde de fer dans l'oxyde du métal bivalent, soit d'hématite dans l'oxyde du métal trivalent. De ce fait, ils ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. L'ouvrage de TRETAKOV (1), paru en 1967 constitue une bonne synthèse des connaissances accumulées jusqu'à cette date sur les diagrammes Fe - Me - O (Me = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Nous avons par la suite relevé 1200 références postérieures à 1967 relatives aux systèmes à base d'oxydes de fer dont une centaine consacrée uniquement au protoxyde de fer.

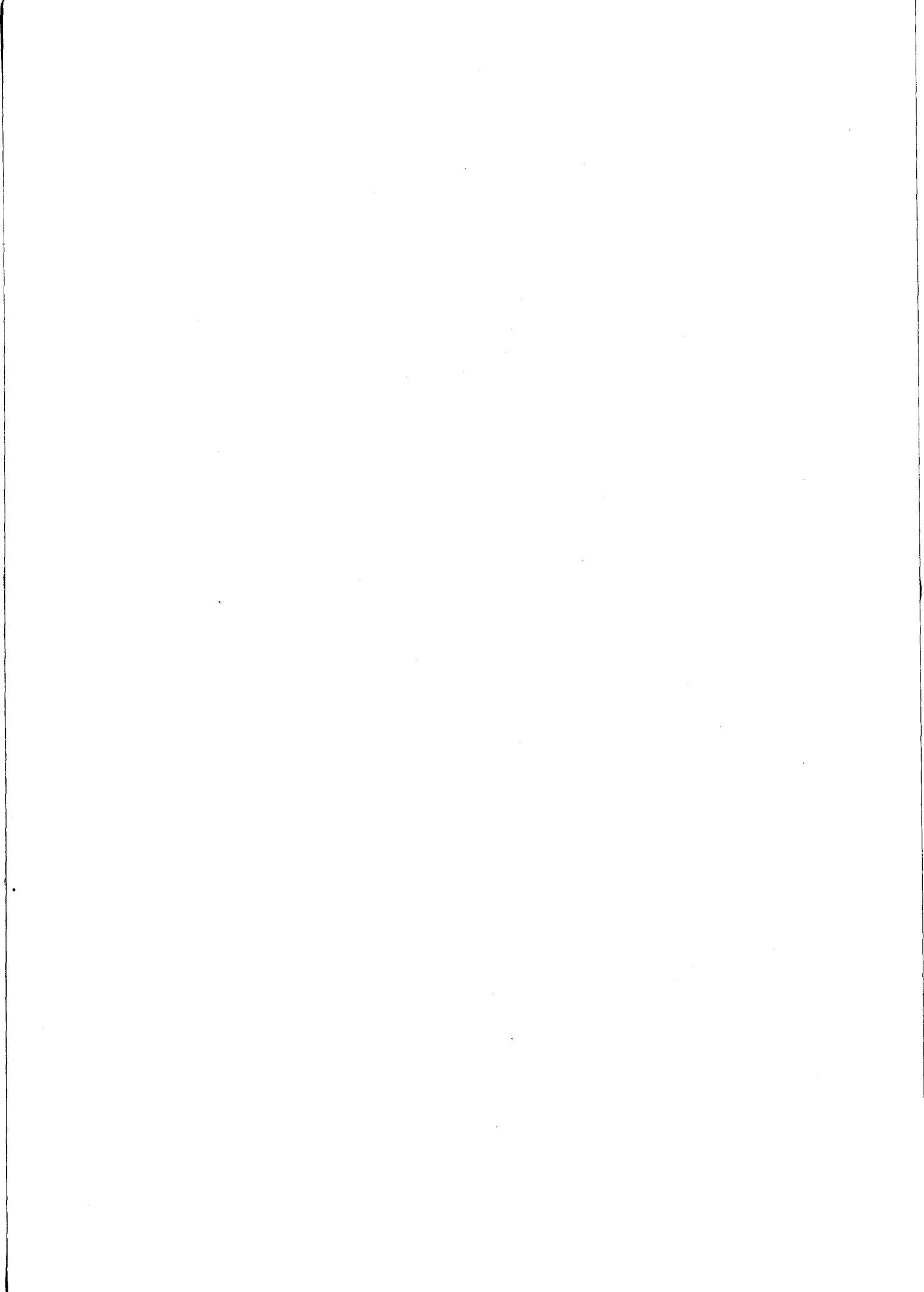
De tous les métaux qui viennent d'être cités, le nickel est l'un des rares dont l'oxyde soit plus facilement réductible que la wüstite. Compte tenu du très faible intervalle de pressions d'oxygène dans lequel cette dernière existe, les deux oxydes ne présentent, sur le diagramme d'ELLINGHAM, aucun domaine commun ce qui a pour conséquence une dismutation du protoxyde de fer en présence d'oxyde de nickel. Le diagramme Fe - Ni - O possède donc cette particularité d'être le seul dans lequel coexistent un alliage et un spinelle. L'allure générale du diagramme est connue d'après les travaux de N. GUISEZ (2) et de SMELTZER et coll. (3, 4, 5). Les réactions d'oxydation des alliages Fe - Ni (6), la formation de vacances à haute température dans le spinelle (7) ont été examinées récemment. Par contre, la composition des solutions solides en équilibre dans le système n'a jamais été déterminée, ce qui permet de douter de la validité des propriétés thermodynamiques déduites des mesures de pressions d'oxygène. Nous avons donc repris ces travaux en nous astreignant à établir, avec la meilleure précision possible la position des droites de conjugaison entre les solutions solides du système.

Le diagramme Fe - Mg - O étant mieux connu (8, 9), nous nous sommes essentiellement intéressée aux équilibres d'oxydation de la magnésio-wüstite et à la détermination des propriétés thermodynamiques du ferrite de magnésium et de la solution solide spinelle. Nous avons ensuite cherché à montrer comment il est possible, à partir des connaissances acquises sur les deux systèmes ternaires et du minimum de données expérimentales nouvelles, de construire le diagramme des phases à l'état solide du système quaternaire Fe - Ni - Mg - O.

Les résultats obtenus, souvent qualitatifs sont intéressants en ce sens qu'ils ont pu être confirmés indépendamment par l'expérience. Par ailleurs, ce système qui, à notre connaissance, n'avait jamais fait l'objet d'aucune recherche, constitue la base des garniérites et des ferralites de Nouvelle Calédonie. Les méthodes mises en oeuvre pour prévoir les équilibres des phases sont généralisables et ont été appliquées avec le même succès à des systèmes complexes à base de silice (10).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Yu. D. TRET'YAKOV, *Termodinamiki Ferritov*, Ed. Khimiya, Leningrad, 1967.
- (2) N. GUISEZ, *Thèse 3ème cycle Lille*, 1969.
- (3) A.D. DALVI, W.W. SMELTZER, *J. Electroch. Soc.*, 117, (11), 1970, p. 1431-6.
- (4) H. DAVIES, W.W. SMELTZER, *J. Electroch. Soc.*, 119, (10), 1972, p. 1362-8.
- (5) A.D. DALVI, W.W. SMELTZER, *J. Electroch. Soc.*, 121, (3), 1974, p. 386-94.
- (6) L. BROSSARD, T. MERCERON, J.L. DORMAN, A. MARAIS, *J. Phys. Paris, Colloques*, 1, 1974, p. 81-4.
- (7) H.J. ZACHARIAS, *Phys. Status Solidi A* 22, (1), 1974, p. 85-89.
- (8) A. BERTHET, *Thèse Nancy*, 1963.
- (9) P.M. VALET, W. PLUSCHKELL, H.J. ENGELL, *Arch. Eisenhüttenw.*, 46, (6), 1975, p. 383-8.
- (10) G. LEMAITRE, *Thèse 3ème cycle Lille*, 1977.



Les résultats seront présentés selon le plan suivant :

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES.

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

p. 15

1 - Réduction sous $H_2 - H_2O$

2 - Réduction sous $CO - CO_2$

3 - Mesures magnétiques.

B - METHODES ANALYTIQUES

p. 23

1 - Analyse radiocristallographique

2 - Analyse chimique.

CHAPITRE II : LE SYSTEME Fe - Ni - O.

A - ETABLISSEMENT THEORIQUE DU DIAGRAMME

p. 29

A.1.- Domaines d'existence de NiO et de FeO

p. 31

A.2.- Etablissement du diagramme Fe - Ni - O

p. 33

2.1. Equilibres alliage - wüstite

2.2. Equilibres alliage - spinelle

2.3. Tracé du diagramme

A.3.- Travaux antérieurs

p. 37

A.4.- Conclusion.

p. 38

B - ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME Fe - Ni - O.

p. 39

B.1.- Etude sous atmosphères contrôlées $CO - CO_2$

p. 41

1.1. Principe

1.2. Résultats obtenus

1.3. Calcul des pressions d'oxygène et des équations des droites d'équilibre

1.4. Remarques.

- B.2.- Etude radiocristallographique des solutions solides et détermination des coordonnées des points Y et Z. p. 49
- 2.1. Solution solide spinelle
 - 2.2. Solubilité de FeO dans NiO
 - 2.3. Solubilité de NiO dans $Fe_{1-x}O$
- B.3.- Etude du système Fe - Ni - O par utilisation de la technique des piles à électrolyte solide. p. 64
- 3.1. Appareillage utilisé et principe des mesures
 - 3.2. Pression d'oxygène à l'équilibre dans le domaine X Y Z
 - 3.3. Etude des alliages fer - nickel.
- B.4.- Etude du système Fe - Ni - O par utilisation des réactions de transport d'oxygène. p. 74
- 4.1. Description de la méthode
 - 4.2. Résultats obtenus.
- B.5.- Représentation du système Fe - Ni - O à 1000°C p. 80

C - INTERPRETATION DES RESULTATS ET CALCULS. p. 83

- C.1.- Activité des constituants des alliages fer - nickel p. 85
- 1.1. Données bibliographiques
 - 1.2. Activité du fer dans les alliages contenant moins de 80 % Ni
 - 1.3. Calcul de a_{Fe} pour les alliages dont la teneur en nickel est comprise entre 80 et 94 %.
 - 1.4. Calcul de a_{Fe} pour les alliages dont la teneur en nickel est supérieure à 94 %
 - 1.5. Détermination de la courbe activité-composition relative au nickel
 - 1.6. Discussion des résultats obtenus
 - 1.7. Régularité de la solution solide. Stabilité d'excès.

- C.2.- Courbes activité - composition relatives aux oxydes de nickel et de fer. p.115
- 2.1. Domaine d'existence de la solution solide (Ni, Fe)O
 - 2.2. Calcul des activités de NiO et de FeO dans le domaine caractérisé par $Ni/Ni+Fe < 0,80$
 - 2.3. Calcul des activités de NiO et de FeO dans le domaine caractérisé par $Ni/Ni+Fe > 0,80$
- C.3.- Activité des constituants de la solution solide spinelle. p.131
- 3.1. Introduction et données bibliographiques
 - 3.2. Calcul de $a_{Fe_3O_4}$ dans la solution solide spinelle en équilibre avec FeO saturé en NiO
 - 3.3. Calcul de $a_{Fe_3O_4}$ dans la solution solide spinelle en équilibre avec un alliage
 - 3.4. Activités de Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$ dans la solution solide définie par $x_{Fe_3O_4} \leq 0,19$
 - 3.5. Activités des constituants de la solution solide spinelle
 - 3.6. Propriétés thermodynamiques de $NiFe_2O_4$ à 1000°C.

CHAPITRE III LE SYSTEME Fe - Mg - O.

A - RESULTATS ANTERIEURS p.157

B - ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME Fe - Mg - O p.159

1. Réduction ménagée de mélanges ($MgO + Fe_2O_3$) sous atmosphères $H_2 - H_2O$ p.159
 - 1.1. Expériences réalisées
 - 1.2. Interprétation des courbes obtenues.
2. Etude du domaine biphasé p.172
 - 2.1. Etude de la réaction ($MgO + Fe_3O_4$) à 850°C
 - 2.2. Réduction ménagée sous atmosphères $CO - CO_2$ de mélanges ($MgO + Fe_2O_3$) à 1000°C
 - 2.3. Comparaison des résultats obtenus à 850°C et 1000°C.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS ET CALCULS p. 183

1. Solution solide de magnésio-wüstite p. 183
2. Solution solide spinelle p. 191
3. Enthalpie libre de formation de $MgFe_2O_4$ p. 196

D - MODELE DE SOLUTIONS SOLIDES $Fe_{1-x}O$, MgO p. 197

1. Description du protoxyde de fer p. 197
2. Application à la magnésio-wüstite p. 200
 - 2.1. Description classique
 - 2.2. Modèle de BRYNESTAD et FLOOD
 - 2.3. Modèle de ROIH
 - 2.4. Modèle de KOCH
3. Discussion des résultats. p. 206

CHAPITRE IV LE SYSTEME Fe - Ni - Mg - O.

A - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DANS LE SYSTEME PSEUDO-TERNAIRE MgO - NiO - FeO. p. 213

1. Solutions solides NiO - MgO
2. Solutions solides FeO - MgO
3. Solutions solides partielles NiO - FeO
4. Réactions entre les solutions solides MgO - FeO et MgO - NiO
 - 4.1. Expériences réalisées
 - 4.2. Résultats obtenus.

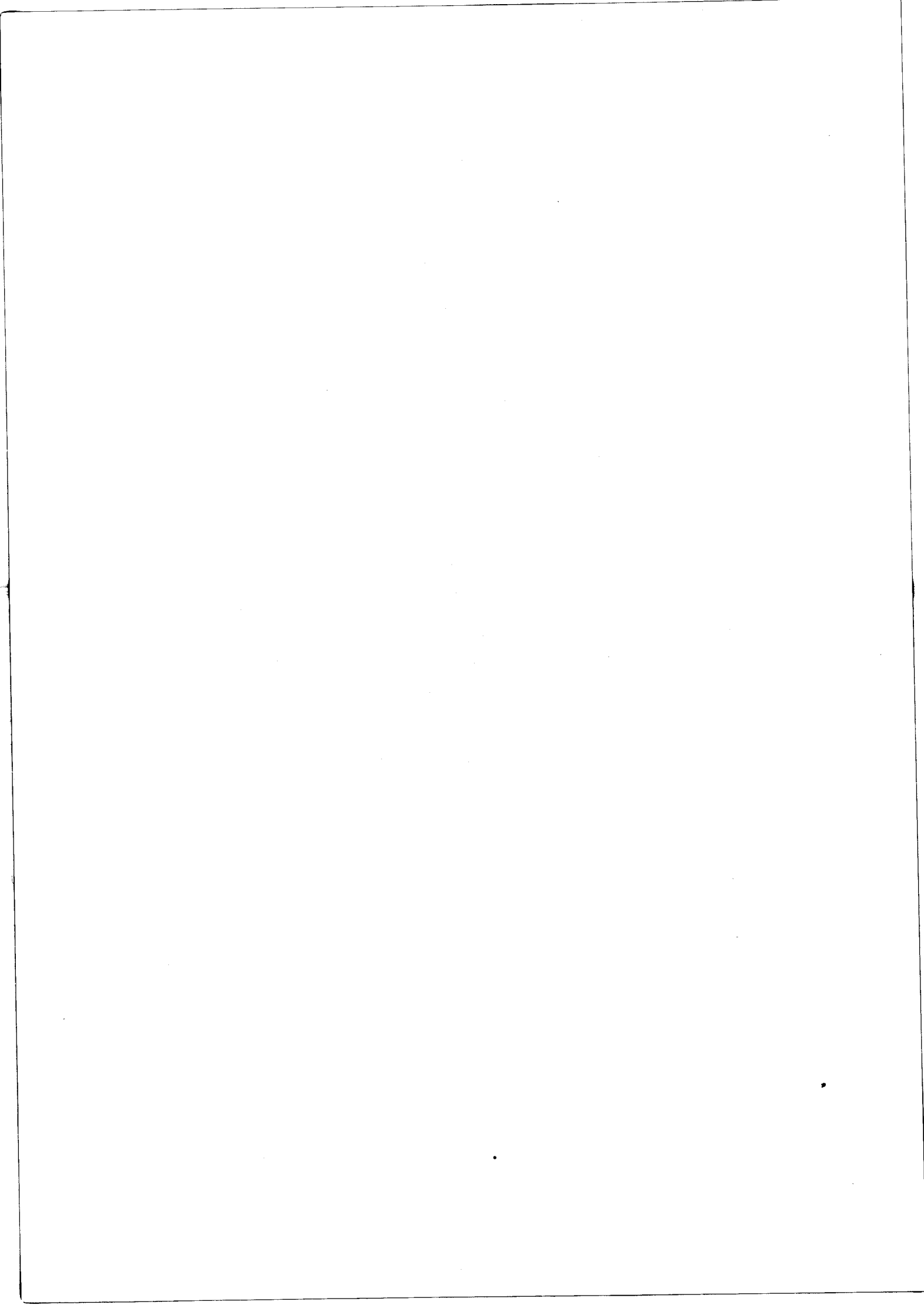
B - EQUILIBRE DES PHASES DANS LE TRIANGLE Fe_2O_3 - MgO - NiO p. 219

1. Etude théorique
2. Expériences effectuées

3. Exploitation des résultats obtenus
 - 3.1. Activité de MgFe_2O_4 dans la solution solide spinelle
 - 3.2. Activité de NiFe_2O_4 dans la solution solide spinelle
 - 3.3. Régularité de la solution solide spinelle
 - 3.4. Calcul de la constante d'équilibre K_{23}
 - 3.5. Conclusion

C - ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME QUATERNAIRE Fe - Ni - Mg - O p. 233

1. Considérations théoriques
2. Equilibre alliage - solution solide d'oxyde ;
définition du volume 1.
3. Equilibre solution solide d'oxyde - solution solide spinelle ;
définition des volumes 2 et 3.
4. Equilibre alliage - solution solide spinelle ;
définition du volume 4
5. Equilibre alliage - oxyde - spinelle ;
définition du volume 5.



REMARQUE PRELIMINAIRE

En vue de ne pas alourdir les expressions et les calculs, nous affecterons les activités (a), les fractions molaires (x) et les coefficients d'activité (γ) d'un indice symbolisant le composé étudié :

1 : Fe

4 : FeO

7 : Fe₃O₄

2 : Ni

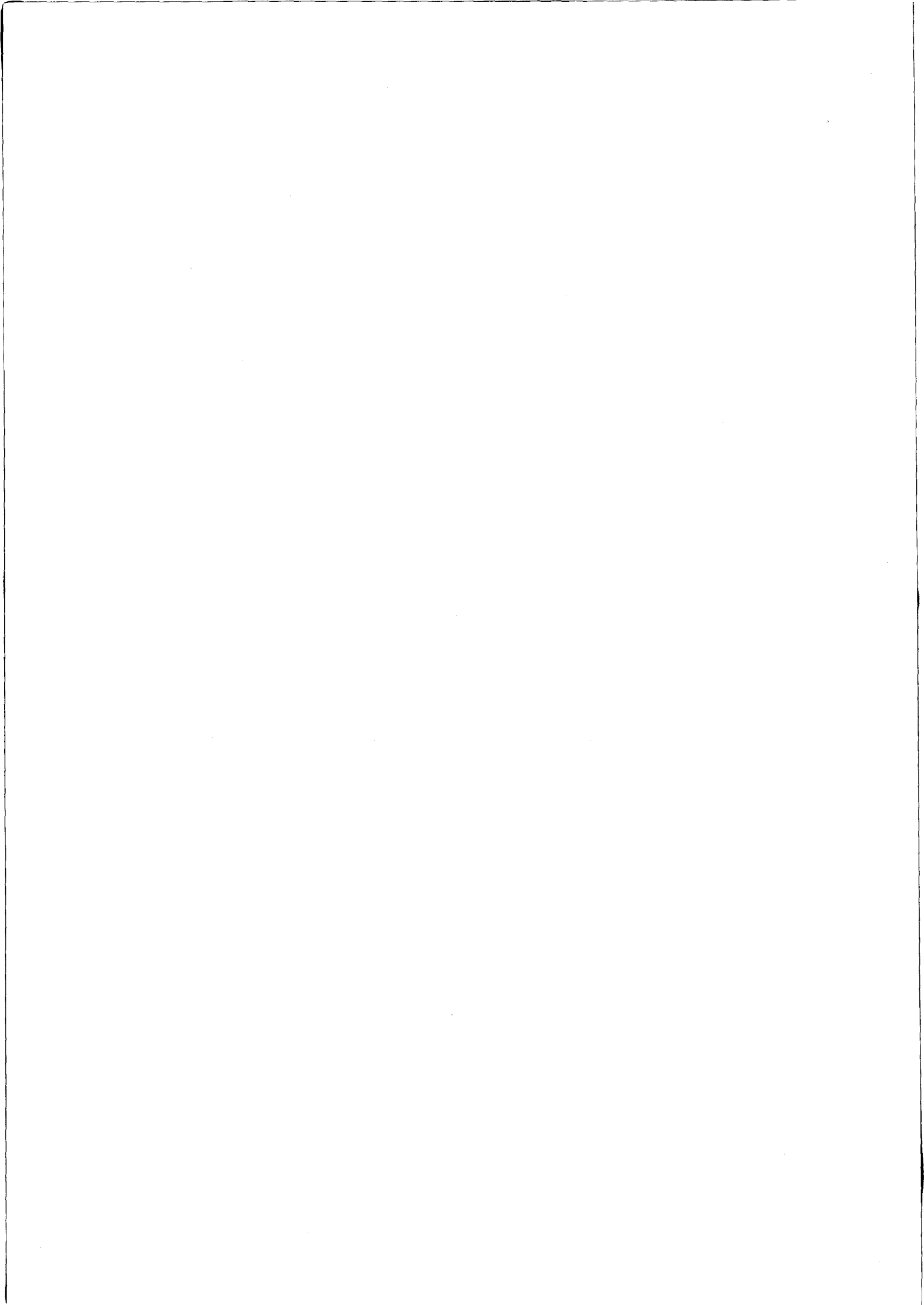
5 : NiO

8 : NiFe₂O₄

3 : Mg

6 : MgO

9 : MgFe₂O₄

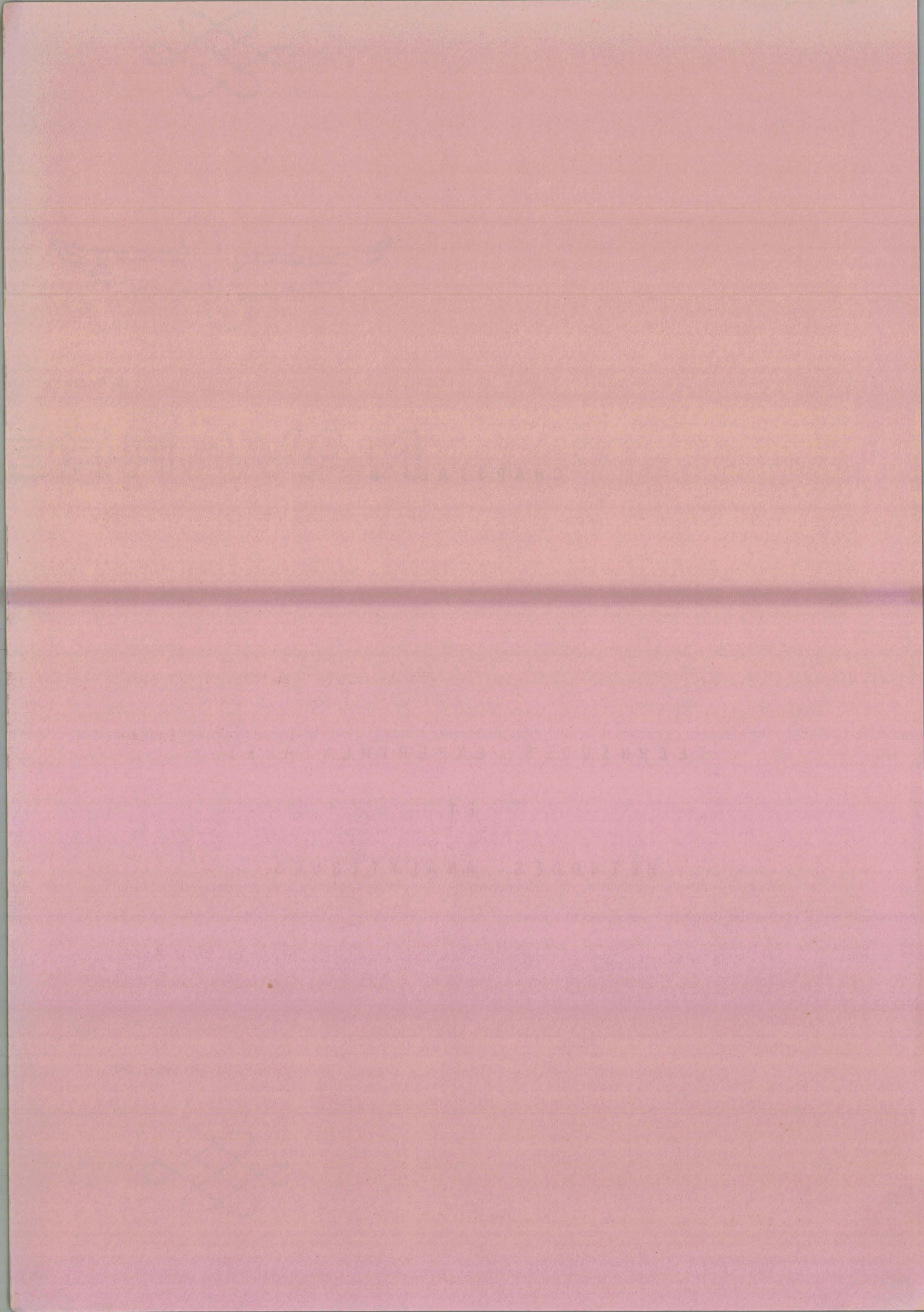


CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES



A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour explorer l'intérieur d'un diagramme ternaire ou quaternaire, trois méthodes peuvent être utilisées :

- les réductions ménagées sous atmosphères contrôlées soit $H_2 - H_2O$, soit $CO - CO_2$. A chaque composition du mélange gazeux correspond une pression d'oxygène bien définie.

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

- les réactions de transport d'oxygène effectuées en présence d'un couple oxydo-réducteur M/MO choisi de façon convenable et qui impose sa pression d'oxygène à l'équilibre.

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

Nous ne décrivons que la première méthode, la seconde se passe de commentaires et la troisième sera expliquée ultérieurement.

1 - REDUCTION SOUS $H_2 - H_2O$.

1.1. PRINCIPE

L'échantillon à réduire est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule une atmosphère $H_2 - H_2O$ de composition constante. Le mélange gazeux est obtenu en saturant d'eau un courant d'hydrogène suivant la technique décrite par BERTHET (1).

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

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

est défini pour chaque température du saturateur.

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



$$K_1(T) = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot (P_{O_2})^{-1/2}$$

soit $\log P_{O_2} = 2 \log \frac{H_2O}{H_2} - 2 \log K_1(T)$

Les valeurs de $K_1(T)$ utilisées sont calculées d'après les données du National Bureau of Standards (2).

T °C	700	800	900	1000
$\log K_1(T)$	10,44788	9,17908	8,13293	7,26670

Pour obtenir des mélanges très oxydants c'est-à-dire très riches en vapeur d'eau, il faut amener la température du saturateur au voisinage de 100°C. Mais dans ces conditions une faible variation de la pression atmosphérique se traduit par une forte variation du rapport P_{H_2O} / P_{H_2} .

Nous avons jugé préférable d'utiliser un mélange $H_2 - N_2$ contenant $2,10 \pm 0,06 \% H_2$. Si $x = P_{H_2} / P_{N_2}$, dans ce cas :

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{x + 1}{x} \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}}$$

Nous obtenons de cette manière des atmosphères très oxydantes mais les réactions sont beaucoup plus lentes.

1.2. DESCRIPTION DE L'APPAREIL $H_2 - H_2O$.

Les deux dispositifs utilisés sont basés sur le même principe mais sont de construction différente.

Le premier représenté sur les figures 1 et 2 est identique à celui décrit par PERROT (3). L'hydrogène commercial désoxygéné traverse une colonne saturante en vapeur d'eau dont la température est légèrement supérieure à celle définie par le rapport H_2/H_2O recherché. Le mélange obtenu

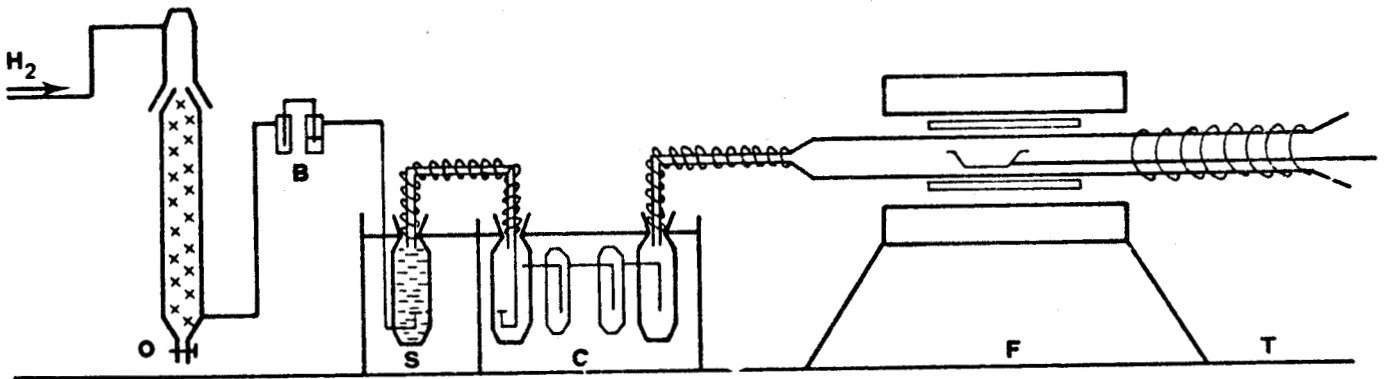


Figure 1 : Appareil de réduction H_2/H_2O

O - Colonne désoxygénante

B - Compte bulles

S - Saturateur

C - Condenseur

F - Four A.D.A.M.E.L.

T - Système de trempe

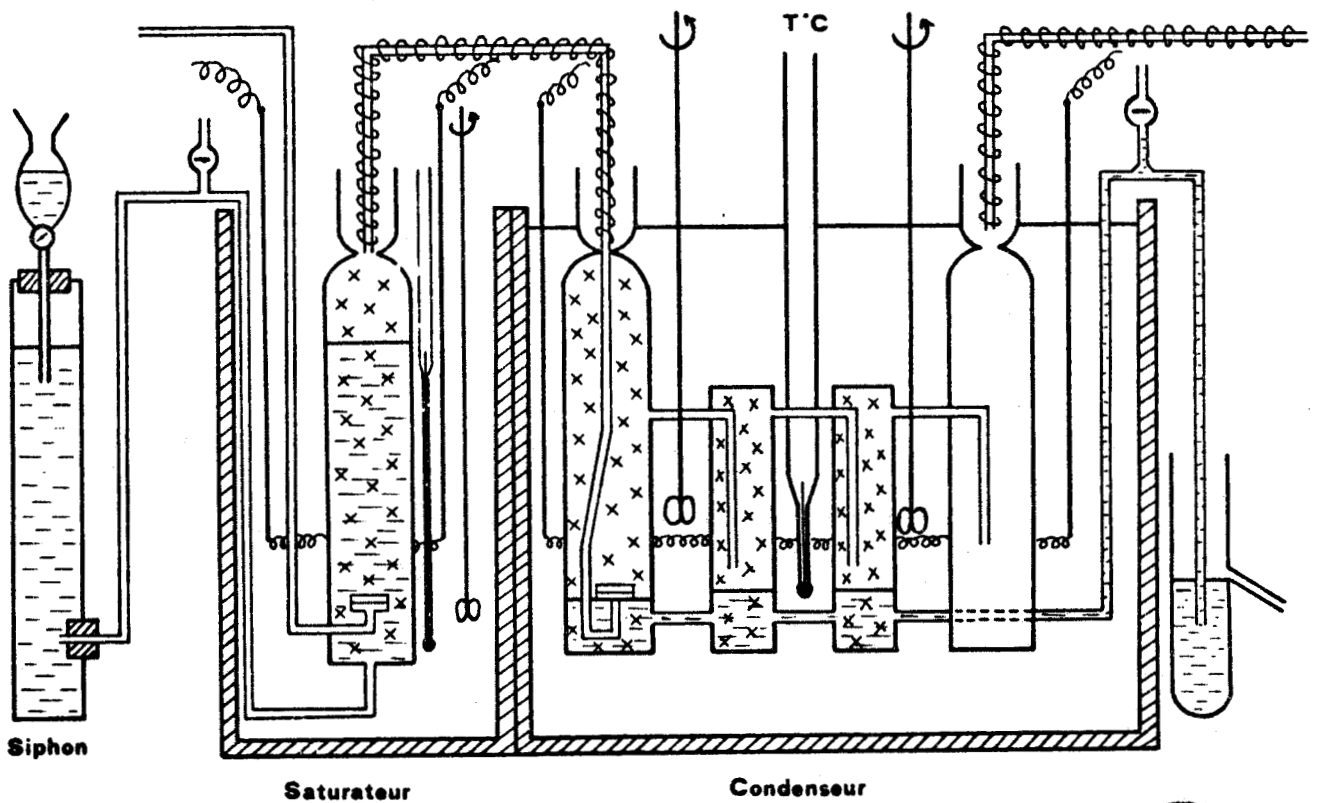


Figure 2 : Saturateur et Condenseur

BUS
LILLE

perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur dont la température T est définie à $0,1^{\circ}\text{C}$.

Dans le second type d'appareil (figure 3) utilisé par ZAITSEV et BULGAKOVA (4), l'hydrogène désoxygéné traverse un ballon rempli d'eau à l'ébullition jouant le rôle de saturateur. Le mélange gazeux perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur constitué d'une colonne maintenue à la température désirée par circulation d'eau chaude. Le mélange $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ obtenu au moyen de l'un ou l'autre des dispositifs circule ensuite dans un four ADAMEL qui contient l'échantillon. Un cordon chauffant entoure la partie du tube située à l'extérieur du four. Ceci évite la condensation de vapeur d'eau qui entraînerait une modification de l'atmosphère oxydo-réductrice du four. A la fin de l'expérience, l'échantillon est trempé par un jet d'air liquide envoyé sur la partie extérieure du tube. Pendant ce temps, il est nécessaire de faire passer un contre-courant d'azote pour éviter toute oxydation parasite qui ne manquerait pas de se produire si l'air pouvait remplacer librement l'eau condensée pendant la trempée.

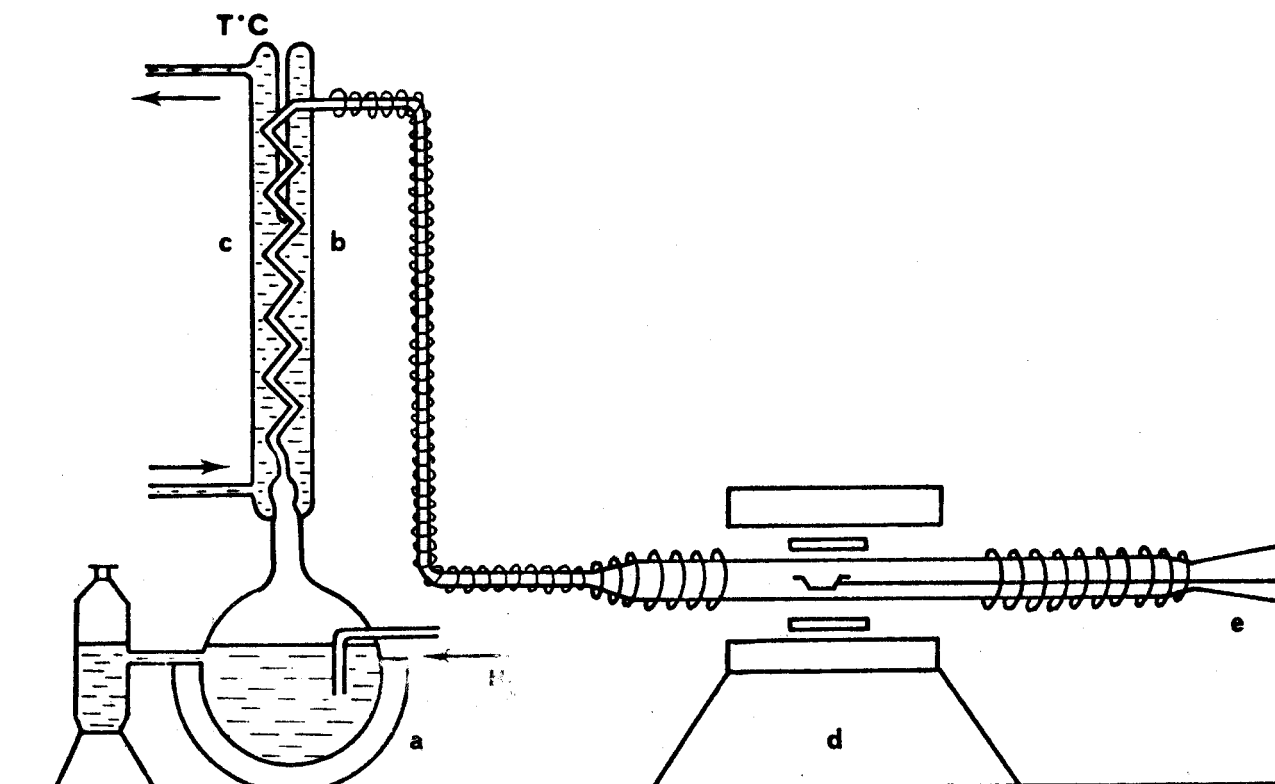


Figure 3 : Dispositif de ZAITSEV et BULGAKOVA.

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

2 - REDUCTION SOUS CO - CO₂

L'appareillage utilisé est identique à celui décrit précédemment par TURPIN (5).

Cette méthode présente l'inconvénient d'utiliser un gaz toxique, en l'occurrence l'oxyde de carbone mais elle a le grand avantage de donner des atmosphères oxydo-réductrices beaucoup plus stables et définies avec une meilleure précision que celles obtenues au moyen de l'appareil H₂ - H₂O.

A chaque mélange CO - CO₂ correspond une pression d'oxygène bien définie :



$$K_2(T) = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} (P_{\text{O}_2})^{-1/2}$$

soit :

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} - 2 \log K_2(T)$$

L'expression de la constante d'équilibre $K_2(T)$ est déterminée à partir des enthalpies libres de formation des oxydes de carbone, données par KUBASCHEWSKI et EVANS (6).

$$\text{A } 1000^\circ\text{C} : \log K_2(T) = 7,0530$$

La figure 4 représente le schéma de la ligne à gaz. Sa construction obéit à la nécessité de travailler en régime dynamique et d'assurer une circulation des gaz aussi rapide que possible, de manière à minimiser le phénomène de ségrégation thermique.

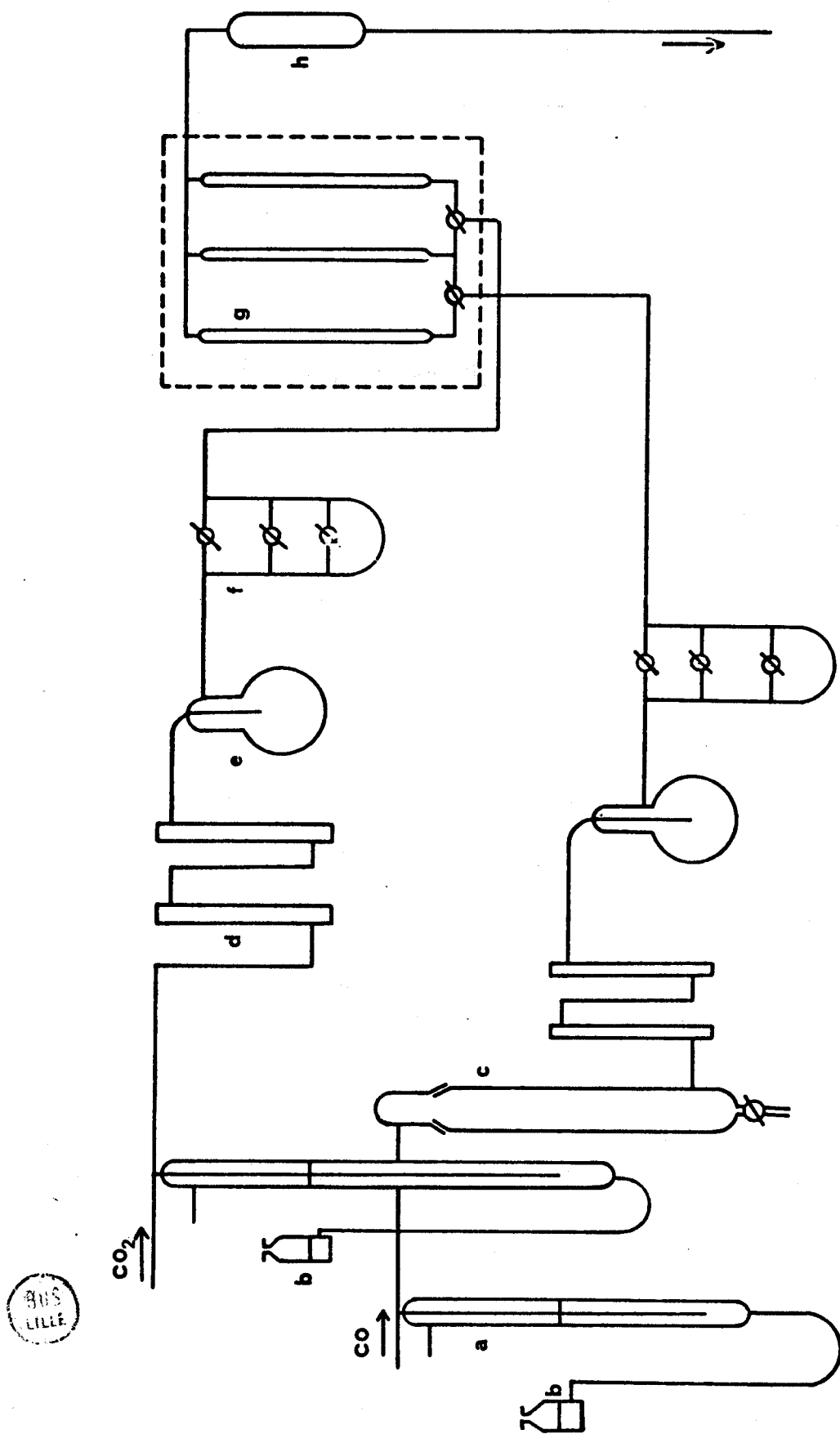
La régulation des débits est assurée par des soupapes à phtalate de butyle, des pertes de charge variables et des ballons de grande capacité qui amortissent les perturbations provoquées par les compte-bulles.

La mesure des débits de CO et CO₂ se fait au moyen de rotamètres préalablement étalonnés.

Les gaz passent ensuite dans un mélangeur puis circulent dans un four ADAMEL horizontal qui contient l'échantillon.

La trempe est effectuée en amenant la nacelle par l'intermédiaire d'un fil de platine dans la partie du tube en silice située à l'extérieur du four.

Cette partie de l'appareil est refroidie simultanément par circulation d'eau froide.



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

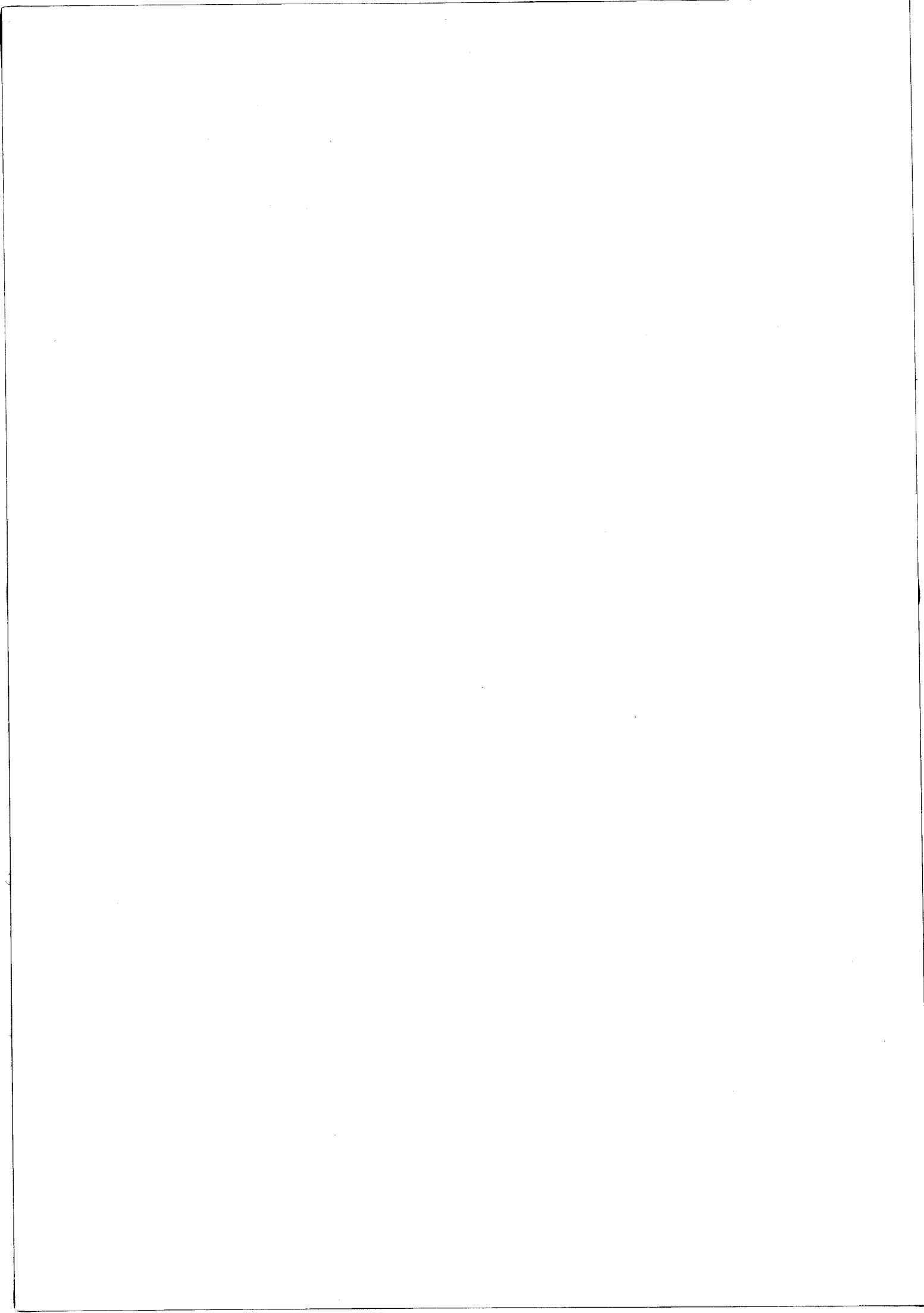
a : soupapes à diphtalate de butyle
b : réserves de diphtalate
c : four à cuivre
d : colonnes desséchantes

Figure 4 : Schéma de la ligne à gaz de l'appareil CO - CO₂.

3 - MESURES MAGNETIQUES

Les mesures magnétiques effectuées ont eu pour objet l'évaluation des températures de Curie relatives à différentes solutions solides spinelles.

L'appareil utilisé consiste en un électroaimant BEAUDOUIN du type 107 alimenté par un redresseur fournissant un courant continu de 40 A sous 110 V. Une balance METTLER modèle 16, d'une fidélité $\pm 0,05$ mg permet une mesure de la force exercée par le champ magnétique sur la substance.



B - METHODES ANALYTIQUES

1 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

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

- Chambre à focalisation "NONIUS"

Les rayons X sont produits par un générateur Kristalloflex 4 SIEMENS avec anticathode de cuivre. Le rayonnement incident est réfléchi sélectivement par un monochromateur courbe isolant la longueur d'onde K_{α} du cuivre.

- Chambre "DEBYE-SCHERRER" classique

Dans ce cas le faisceau de rayons X est issu d'un tube avec anticathode de chrome. La raie K_{β} du chrome est éliminée en interposant un filtre de vanadium sur le passage du faisceau. La chambre utilisée est une chambre cylindrique SIEMENS.

Les diagrammes de poudre réalisés, en présence de chlorure de potassium comme étalon interne, permettent de mesurer les paramètres cristallins. Les raies sont d'autant plus nettes que les produits sont plus finement broyés; la précision obtenue sur la mesure des paramètres dépend de l'état de cristallisation de l'échantillon. Elle se situe de façon générale entre 0,0005 Å et 0,0020 Å.

2 - ANALYSE CHIMIQUE

2.1. SYSTEME Fe - Mg - O.

L'analyse chimique d'un échantillon donné comprend :

- le dosage du fer (II) et du fer (III)
- le dosage par complexométrie du magnésium.

2.1.1. Dosages du Fer (II) et du Fer (III).

L'échantillon est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique 6 N sous atmosphère de gaz carbonique.

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

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

Le rapport O/Fe d'un composé du diagramme Fe - Mg - O est le nombre d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer.

Ce rapport est défini par la relation :

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

2.1.2. Dosage du Magnésium.

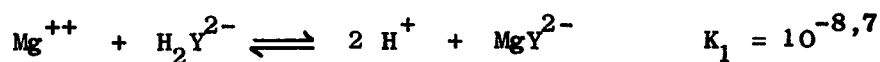
a) Élimination du fer

Le dosage du magnésium nécessite l'élimination préalable du fer. Ce problème a déjà été évoqué et résolu par BERTHET (1) et PERROT (3). La meilleure solution consiste à éliminer le fer par un solvant extracteur. L'extraction se fait au moyen de la méthyl-isobutyl cétone ou hexone en milieu HCl 6 N.

Les traces de fer (III) sont ensuite complexées par l'acide tartrique qui a pour rôle de garder le fer trivalent en solution après passage en milieu alcalin. La solution est neutralisée par la soude, tamponnée à pH = 10, additionnée de cyanure de potassium. Le ferricyanure formé qui risque d'oxyder les indicateurs colorés azoïques est complexé à l'ébullition par l'acide ascorbique.

b) Dosage de Mg⁺⁺

Les ions Mg⁺⁺ sont complexés par le sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A.), selon la réaction :



Le dosage se fait à chaud, en présence de Noir Eriochrome T (N.E.T.).

2.1.3. Détection du Fer métal.

La présence de Fe métal dans un échantillon réduit est décelée au moyen d'une solution alcoolique de chlorure mercurique et de salicylate de sodium. La présence du fer se manifeste par une coloration rouge de la solution alcoolique. Ce test est très sensible et permet de déceler la présence de Fe métal même en faible quantité (0,1 %).

2.2. SYSTEME Fe - Ni - O.

La technique de dosage du nickel et du fer métalliques en présence de leurs oxydes, a été mise au point au laboratoire par N. GUISEZ (7).

Elle comprend trois parties distinctes :

- l'attaque sélective et le dosage du fer et du nickel métalliques
- le dosage des oxydes de fer
- le dosage de Ni²⁺.

2.2.1. Attaque sélective de Ni⁰ et Fe⁰.

Une solution à 5 % de brome dans le méthanol attaque sélectivement le fer et le nickel métalliques et laisse intacts les oxydes. Ceux-ci non attaqués sont séparés par filtration et dosés ultérieurement.

La solution résultant de l'attaque bromhydrique est chauffée en milieu acide pour éliminer l'excès de brome.

Elle est réduite soit par (Zn + H₂SO₄) jusqu'à décoloration à la touche de thiocyanate de potassium, soit par la colonne de JONES.

Les ions Ni²⁺ sont dosés par gravimétrie. Les ions Fe²⁺ sont dosés par potentiométrie avec un sel cérique. L'électrode indicatrice est une électrode de platine. Celle de référence est une électrode au calomel. Le dosage s'effectue en milieu (HCl + H₂SO₄). Le tracé de la courbe $E_{mV} = f(\text{volume})$ ou mieux celui de la courbe dérivée $\frac{dE}{dV} = f(V)$ permet de déterminer le point équivalent.

2.2.2. Dosages du Fer (II) et du Fer (III).

La méthode est identique à celle décrite pour le système Fe - Mg - O. Il convient de faire une remarque : la solution solide (NiFe₂O₄ - Fe₃O₄) est très difficile à attaquer. Elle est solubilisée dans l'acide sulfurique 18 N

additionné d'acide perchlorique. Cette attaque est oxydante et de ce fait, le dosage par le bichromate de potassium ne permet plus de séparer le fer (ID) du fer (IID).

2.2.3. Dosage de Ni²⁺

Nous avons utilisé la gravimétrie par la diméthylglyoxime proposée par TSCHUGAEFF (8).

La solution légèrement acide, portée à 80°C est additionnée d'une solution à 1 % dans l'alcool de diméthylglyoxime puis d'ammoniaque.

Les ions Fe (IID) sont complexés par addition préalable d'acide tartrique.

Les ions Fe (ID) ne donnent qu'une simple coloration rouge due à la formation d'un complexe ; celui-ci disparaît progressivement par oxydation à l'air.

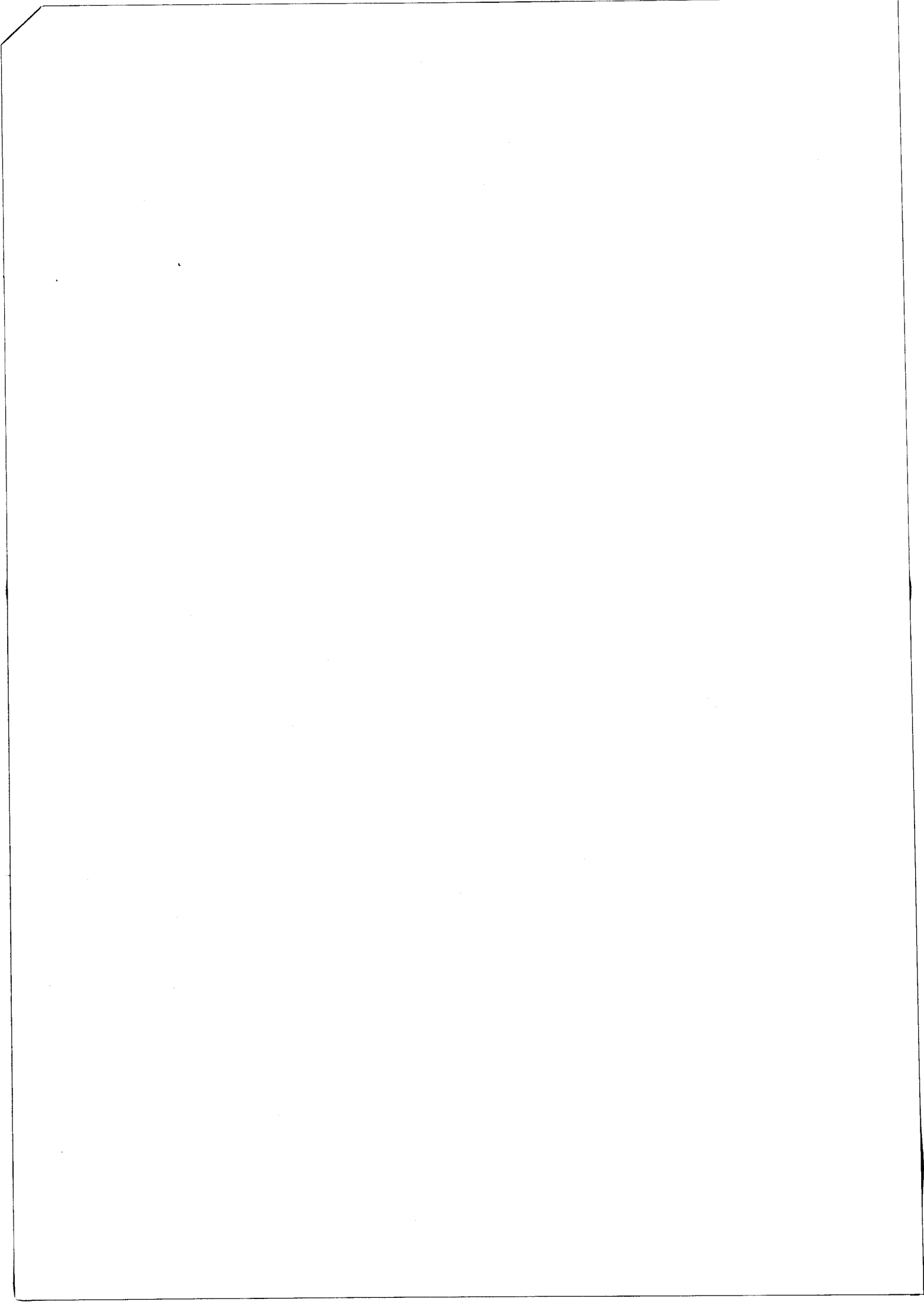
Il faut laisser reposer le précipité pendant une demi-heure puis le filtrer, le laver à l'eau distillée et le sécher à 110°C.

Le poids de nickel présent est ensuite calculé à partir de la relation :

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

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.

- (1) A. BERTHET, *Thèse Nancy*, 1963.
- (2) D.D. WAGMAN et coll., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, N B S Technical Note, 270, 1968.
- (3) P. PERROT, *Thèse Nancy*, 1966.
- (4) O.S. ZAITSEV, J.J. BULGAKOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 245.
- (5) D. TURPIN, *Thèse 3ème cycle Lille*, 1970.
- (6) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, *La thermochimie en métallurgie*, Ed. Gauthier-Villars, 1964.
- (7) N. GUISEZ, *Thèse 3ème cycle Lille*, 1969.
- (8) TSCHUGAEFF, *C.R. Acad. Sc.*, 145, 1907, p. 679.



CHAPITRE II

LE SYSTEME Fe - Ni - O.

A - ETABLISSEMENT THEORIQUE DU DIAGRAMME.

CHAPTER 11

THE SYSTEMS OF - 11 - 1

A FURTHER STUDY OF THE SYSTEMS OF - 11 - 1

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

Le ferrite de nickel NiFe_2O_4 , seul oxyde mixte de fer et de nickel entre en solution solide en toutes proportions avec la magnétite. Fe_3O_4 et NiFe_2O_4 ont tous deux une structure spinelle inverse.

Le fer donne avec le nickel un alliage dont la structure au-dessus de 910°C est celle du fer γ dans tout le domaine de composition.

Les considérations structurales ne s'opposent pas à l'existence d'une solution solide entre le protoxyde de fer FeO et l'oxyde de nickel NiO : ils cristallisent tous deux dans le système cubique à faces centrées de type NaCl et les rayons des ions Fe^{2+} et Ni^{2+} sont très voisins, respectivement $0,75 \text{ \AA}$ et $0,68 \text{ \AA}$.

Par contre, de simples considérations thermodynamiques montrent que ces deux oxydes ne peuvent coexister.

A.1. - DOMAINES D'EXISTENCE DE NiO ET DE FeO .

Une réaction d'oxydo-réduction symbolisée par l'équilibre :



est caractérisée par une pression d'oxygène bien déterminée à partir du moment où la phase métal et la phase oxyde sont pures.

Sur la figure 5, ont été représentées en fonction de T , les expressions $\Delta G^\circ = + RT \log P_{\text{O}_2}$ relatives aux équilibres suivants :

Equilibres	ΔG°	Référence
$2 \text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{FeO}$	$32,4 T - 128100$	(1)
$6 \text{FeO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$61,6 T - 152560$	(1)
$\frac{3}{2} \text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Fe}_3\text{O}_4$	$39,7 T - 134215$	(1)
$2 \text{Ni} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NiO}$	$40,6 T - 112000$	(2)

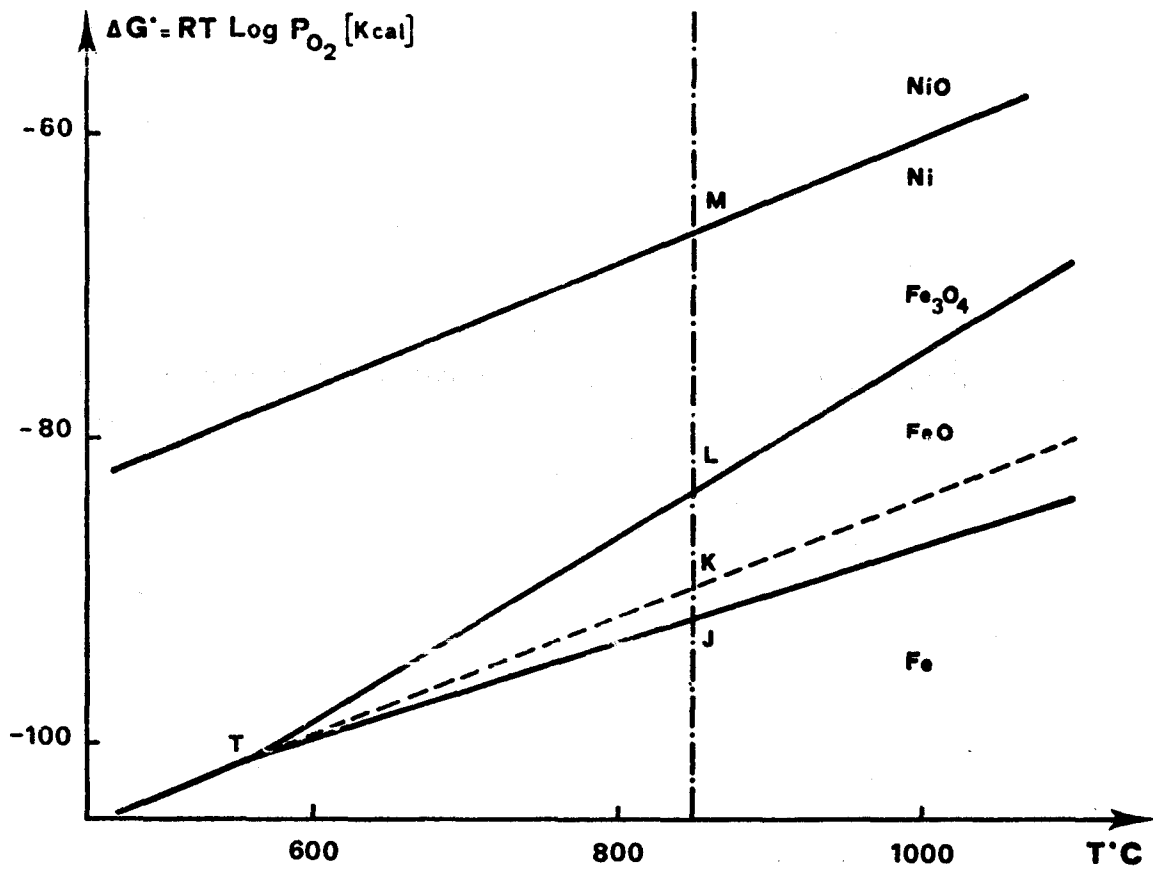


Figure 5. Domaine d'existence des oxydes de fer et de nickel.

A une température supérieure à celle du point triple de CHAUDRON (3), le protoxyde de fer n'est stable qu'entre deux pressions d'oxygène P_J et P_L tandis que l'oxyde de nickel n'existe qu'au-dessus de $P_M > P_L$. FeO et NiO ne présentant aucun domaine commun, leur mise en contact doit nécessairement conduire à une dismutation du protoxyde de fer.

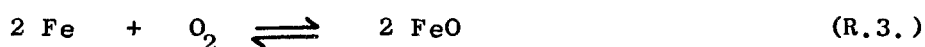
La diminution de l'activité thermodynamique d'un oxyde, c'est-à-dire son passage en solution solide a pour effet d'accroître son domaine d'existence : une solution diluée de FeO peut être stable dans le domaine de NiO et réciproquement mais l'écart entre P_L et P_M très important, n'autorise qu'une très faible solubilité réciproque.

Les expériences que nous avons réalisées et dont nous parlerons ultérieurement confirment ce résultat.

A.2. - ETABLISSEMENT THEORIQUE DU DIAGRAMME Fe - Ni - O.

Il est possible d'obtenir l'allure générale du diagramme Fe - Ni - O en examinant les déplacements des équilibres fer - oxygène avec l'addition de nickel.

2.1. EQUILIBRES ALLIAGE - WUSTITE



En prenant comme états de référence le fer pur et le protoxyde de fer à sa limite inférieure d'oxydation :

$$\Delta G_3^0 = -RT \text{ Log } K_3 = +RT \text{ Log } (P_{\text{O}_2})_J$$

Si le fer entre en solution solide dans le nickel ΔG_3^0 ne varie pas, puisque l'on ne modifie pas l'état de référence, mais le nouvel équilibre FeO / (Fe, Ni) est défini par une pression d'oxygène P_{O_2} telle que :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{(P_{\text{O}_2})_J}{a_{\text{Fe}}^2} \cdot a_{\text{FeO}}^2$$

L'activité de FeO est peu différente de 1, compte tenu de la faible solubilité de l'oxyde de nickel. L'activité du fer étant inférieure à 1, la nouvelle pression d'oxygène est donc supérieure à $(P_{\text{O}_2})_J$ et tend vers $(P_{\text{O}_2})_L$ au fur et à mesure que la solution solide s'enrichit en nickel.

Soit A, la solution solide limite correspondant à $(P_{\text{O}_2})_L$, pression d'oxygène relative à l'équilibre FeO/Fe₃O₄.

Toutes les solutions solides métalliques dont la teneur en fer est supérieure à celle de la solution solide limite A sont en équilibre avec un protoxyde de fer Fe_{1-x}O.

Les alliages plus riches en nickel ne peuvent être en équilibre ni avec FeO car ils s'oxydent sous $P_{\text{O}_2} > (P_{\text{O}_2})_L$, ni avec NiO tant que $(P_{\text{O}_2}) < (P_{\text{O}_2})_M$. Ils doivent alors nécessairement se trouver en équilibre avec les solutions solides spinelles Fe₃O₄ - NiFe₂O₄.

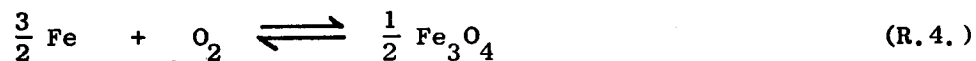
Plusieurs auteurs ont confirmé ce résultat. En particulier, BRABERS, HEIDEGER et BIRCHENALL (4) qui ont étudié l'oxydation des alliages Fe - Ni à 1050°C constatent la formation de wüstite ou d'une phase magnétique suivant leur teneur en nickel. La solution solide limite A correspondrait approximativement à 50 % Ni.

MORRIS et SMELTZER (5) ont décrit la cinétique de formation de la wüstite sous atmosphères CO - CO₂ à 1000°C à partir d'alliages fer - nickel contenant de 10 à 40 % de nickel.

Plus récemment DALVI et SMELTZER (6), dans leur représentation du diagramme Fe - Ni - O à 1000°C, ont montré que la wüstite coexiste avec des alliages Fe - Ni contenant jusqu'à 79,6 % Ni, valeur que nous avons retrouvée expérimentalement.

2.2. EQUILIBRES ALLIAGE - SPINELLE.

Au-delà de A, il est donc nécessaire de considérer l'équilibre :



Il est métastable au-dessus de T si le fer et la magnétite sont purs, mais il décrit réellement l'oxydation des alliages Fe - Ni plus riches en nickel que l'alliage A.

$$\Delta G_4^0 = RT \text{Log} (P_{\text{O}_2})_K = RT \text{Log} (P_{\text{O}_2}) \cdot \frac{\frac{3/2}{a_{\text{Fe}}}}{\frac{1/2}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}}$$

d'où :

$$\frac{\frac{3/2}{a_{\text{Fe}}}}{\frac{1/2}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}} = \frac{(P_{\text{O}_2})_K}{(P_{\text{O}_2})}$$

La magnétite pure ($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$) est en équilibre avec l'alliage A sous la pression d'oxygène $(P_{\text{O}_2})_L$, d'où l'activité du fer en A :

$$(a_{\text{Fe}})_A = \left| \frac{(P_{\text{O}_2})_K}{(P_{\text{O}_2})_L} \right|^{2/3} = \left| \frac{(P_{\text{O}_2})_J}{(P_{\text{O}_2})_L} \right|^{1/2} \cdot a_{\text{FeO}}$$

On retrouve que le fer est en équilibre avec une solution solide spinelle lorsque $a_{\text{Fe}} < (a_{\text{Fe}})_A$, soit $(x_{\text{Fe}}) < (x_{\text{Fe}})_A$.

Les pressions d'oxygène relatives aux équilibres alliages - solutions solides spinelles augmentent au fur et à mesure que l'alliage s'enrichit en nickel. Lorsque la composition de l'alliage est celle du nickel pur, la pression d'oxygène est celle de l'équilibre Ni - NiO.

Soit Z la solution solide spinelle en équilibre avec le nickel sous $(P_{O_2})_M$.

2.3. TRACE DU DIAGRAMME

Les solutions solides spinelles dont la composition est comprise entre Z et $NiFe_2O_4$ sont en équilibre avec l'oxyde de nickel ayant dissous éventuellement une faible quantité de protoxyde de fer. La pression d'oxygène est alors supérieure à $(P_{O_2})_M$.

Soit Y le point représentatif de l'oxyde de nickel saturé en protoxyde de fer.

Les considérations développées jusqu'à présent conduisent au diagramme de la figure 6.

Une analyse plus fine amènera une légère modification de ce diagramme : la phase Z ne doit en effet pas être en équilibre avec le nickel pur, mais avec un alliage X riche en nickel ; par ailleurs, il est nécessaire de tenir compte de la solubilité de NiO dans FeO, faible, mais mesurable et fonction de l'écart à la stoechiométrie du protoxyde de fer.

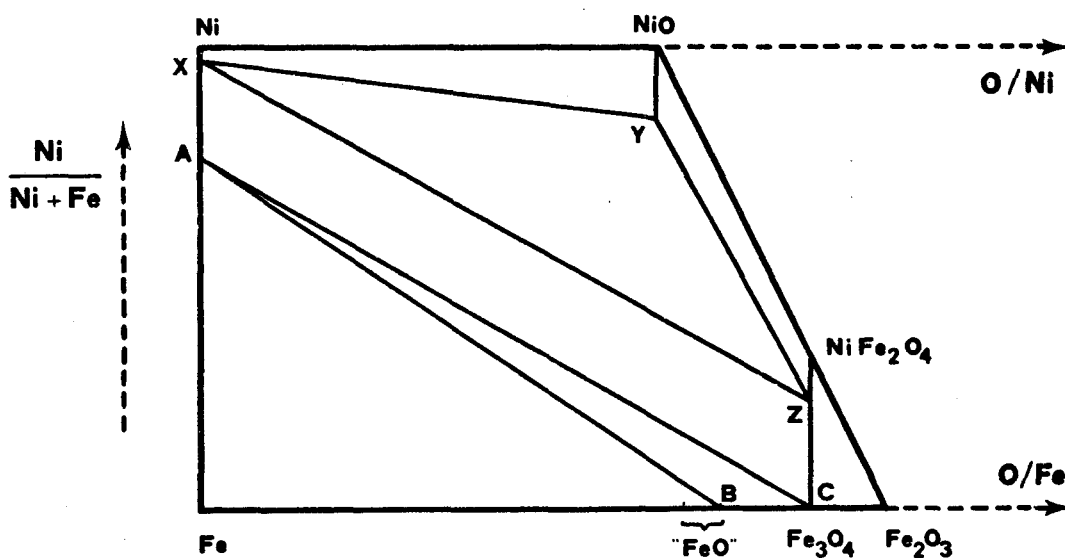


Figure 6. Diagramme Fe - Ni - O.

Le diagramme de la figure 6 fait apparaître plusieurs domaines biphasés et deux domaines triphasés. Les trois phases en équilibre sont alors de composition bien déterminée sous une pression d'oxygène fixée : $(P_{O_2})_L$ dans le triangle A - $Fe_{1-x}O$ - Fe_3O_4 et $(P_{O_2})_M$ dans le triangle X - Y - Z. (en première approximation).

Dans les domaines biphasés, à chaque droite de conjugaison correspond une pression d'oxygène d'autant plus élevée que la teneur en Ni, NiO ou $NiFe_2O_4$ du mélange est plus élevée.

A.3. - TRAVAUX ANTERIEURS.

De nombreux auteurs ont apporté leur contribution à la connaissance des équilibres de phases à l'intérieur du système Fe - Ni - O.

Au laboratoire, les travaux de N. GUISEZ (7) basés sur l'analyse chimique et l'étude radiocristallographique des produits issus de réactions réalisées en tubes de silice scellés sous vide ont confirmé la représentation théorique précédente.

L'exploitation des résultats obtenus à partir de réductions ménagées sous atmosphères $H_2 - H_2O$, de plusieurs mélanges NiO - Fe_2O_3 a permis d'affirmer que les solutions solides Fe - Ni approximativement régulières ne présentent qu'un faible écart à l'idéalité.

L'exploration du système Fe - Ni - O a également été réalisée par DALVI, SMELTZER (6), ONO, YOKOGAWA, YAMAGUCHI, MORIYAMA (8) par thermogravimétrie, analyse radiocristallographique et mesures de forces électromotrices.

Plus récemment, VIKTOROVICH, ZHAGLOV, LISOVSKII (9) ont évalué les enthalpies de formation des solutions solides du système en utilisant les atmosphères oxydo-réductrices $H_2 - H_2O$.

ZALAZINSKII, BALAKIREV, CHUFAROV (10) ont proposé un diagramme pression d'oxygène en fonction de la composition des solutions solides spinelle et métallique.

D'autres études portent sur des points précis du système ; nous les examinerons dans la suite du travail en comparant leurs conclusions et leurs résultats à ceux que nous obtiendrons.

A.4. - CONCLUSION.

Tous ces travaux sont intéressants en ce sens qu'ils aboutissent à une représentation du diagramme Fe - Ni - O conforme à celle définie théoriquement mais les résultats présentés sont souvent incomplets et généralement inexploitable.

Ainsi par exemple, aucune droite de conjugaison n'a jamais été déterminée dans le domaine particulièrement intéressant où coexistent deux solutions solides de composition variable. Le protoxyde de fer a toujours été considéré comme pur et en équilibre avec le fer. De tous les points caractéristiques du diagramme seul l'alliage A est pris en considération.

Nous avons entrepris une étude aussi complète que possible du système Fe - Ni - O à 1000°C en nous fixant comme objectif principal de parvenir à une évaluation précise des grandeurs thermodynamiques relatives à ce système.

L'utilisation d'atmosphères oxydo-réductrices CO - CO₂ nous a permis de déterminer exactement un grand nombre de lignes d'égale pression d'oxygène à l'intérieur du diagramme.

L'emploi des techniques radiocristallographiques, des réactions de transport d'oxygène et des piles à électrolyte solide nous a conduit à définir parfaitement chaque partie du diagramme et à préciser la position des points X, Y et Z.

A partir de cet ensemble de résultats il nous a été possible de calculer les grandeurs thermodynamiques du système et en particulier de tracer les courbes activité-composition des différentes solutions solides.

LE SYSTEME Fe - Ni - O.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

B.1. - ETUDE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES CO - CO₂.

1.1. PRINCIPE

De nombreux mélanges (NiO + Fe₂O₃) ont été soumis à des réductions ménagées sous atmosphères oxydo-réductrices CO - CO₂ à 1000°C. Nous avons travaillé sur des échantillons de l'ordre de 1000 à 1500 mg en procédant de la manière suivante : le produit réparti uniformément dans une nacelle en réfractaire est d'abord placé sous CO₂ pur pendant une douzaine d'heures. Les pertes de poids sont calculées par rapport au poids initial du mélange ayant subi ce traitement préalable. L'échantillon est ensuite soumis à une pression d'oxygène déterminée par le rapport $\frac{CO}{CO_2}$ du mélange gazeux. L'épaisseur de la couche de produit étant très faible, la réduction est complète dans un délai de 8 à 10 heures.

Chaque échantillon ainsi étudié est réduit progressivement sous des atmosphères de plus en plus riches en oxyde de carbone. La perte de poids qui correspond exclusivement à un départ d'oxygène fournit pour chaque pression d'oxygène imposée un nouveau rapport $\frac{O}{Ni + Fe}$.

Si des mélanges différents sont soumis successivement à la même atmosphère, les rapports $\frac{O}{Ni + Fe}$ obtenus permettent de tracer sur le diagramme Fe - Ni - O une ligne de conjugaison alliage - spinelle ou alliage - protoxyde de fer.

1.2. RESULTATS OBTENUS

Dans cette étude, nous avons réalisé la réduction progressive de 8 mélanges caractérisés par les rapports :

$$\frac{Ni}{Ni + Fe} = 0,10 - 0,20 - 0,30 - 0,40 - 0,50 - 0,60 - 0,70 \text{ et } 0,80.$$

Sur la figure 7 sont représentées les isothermes de réduction relatives aux compositions suivantes :

- 10 % NiO - 90 % FeO_{1,5}
- 20 % NiO - 80 % FeO_{1,5}
- 30 % NiO - 70 % FeO_{1,5}
- et 40 % NiO - 60 % FeO_{1,5}

Les figures 8 et 9 traduisent de la même façon la réduction des mélanges contenant 50, 60, 70 et 80 % de NiO.

Toutes ces courbes ont la même allure et sont constituées de trois parties distinctes :

Une partie rectiligne bc (18,5 % CO) correspondant à l'équilibre $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ à 1000°C.

Au-dessus de cette teneur (partie ab), on observe l'équilibre entre un alliage Fe - Ni et un protoxyde de fer de composition variable, ayant dissous une petite quantité de nickel.

Sous les atmosphères plus oxydantes (partie cd) chaque point représente un équilibre entre une solution solide métallique et une solution solide spinelle.

A partir de ces points expérimentaux, nous avons défini précisément 29 droites de conjugaison correspondant à 7 équilibres alliage - spinelle dans le quadrilatère A - Ni - Z - Fe_3O_4 et 22 équilibres alliage - protoxyde de fer à l'intérieur du domaine biphasé Fe - A - $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ - $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

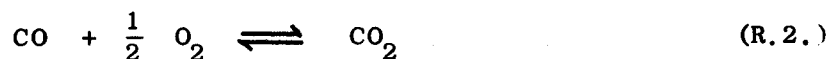
Chaque droite ainsi tracée sur le diagramme Fe - Ni - O passe par 5 à 8 points alignés. De nombreux points expérimentaux ont été vérifiés lors d'une seconde série d'expériences et la marge d'erreur sur le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Ni} + \text{Fe}}$ est toujours inférieure à 1 %.

De plus, certains échantillons ont été dosés et les résultats de l'analyse chimique sont en accord avec ceux obtenus par une évaluation précise de la perte de poids.

1.3. CALCUL DES PRESSIONS D'OXYGENE ET DES EQUATIONS DES DROITES D'EQUILIBRE.

La variation progressive du rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ permet de balayer une zone de pressions d'oxygène comprise entre 10^{-11} et 10^{-15} atm.

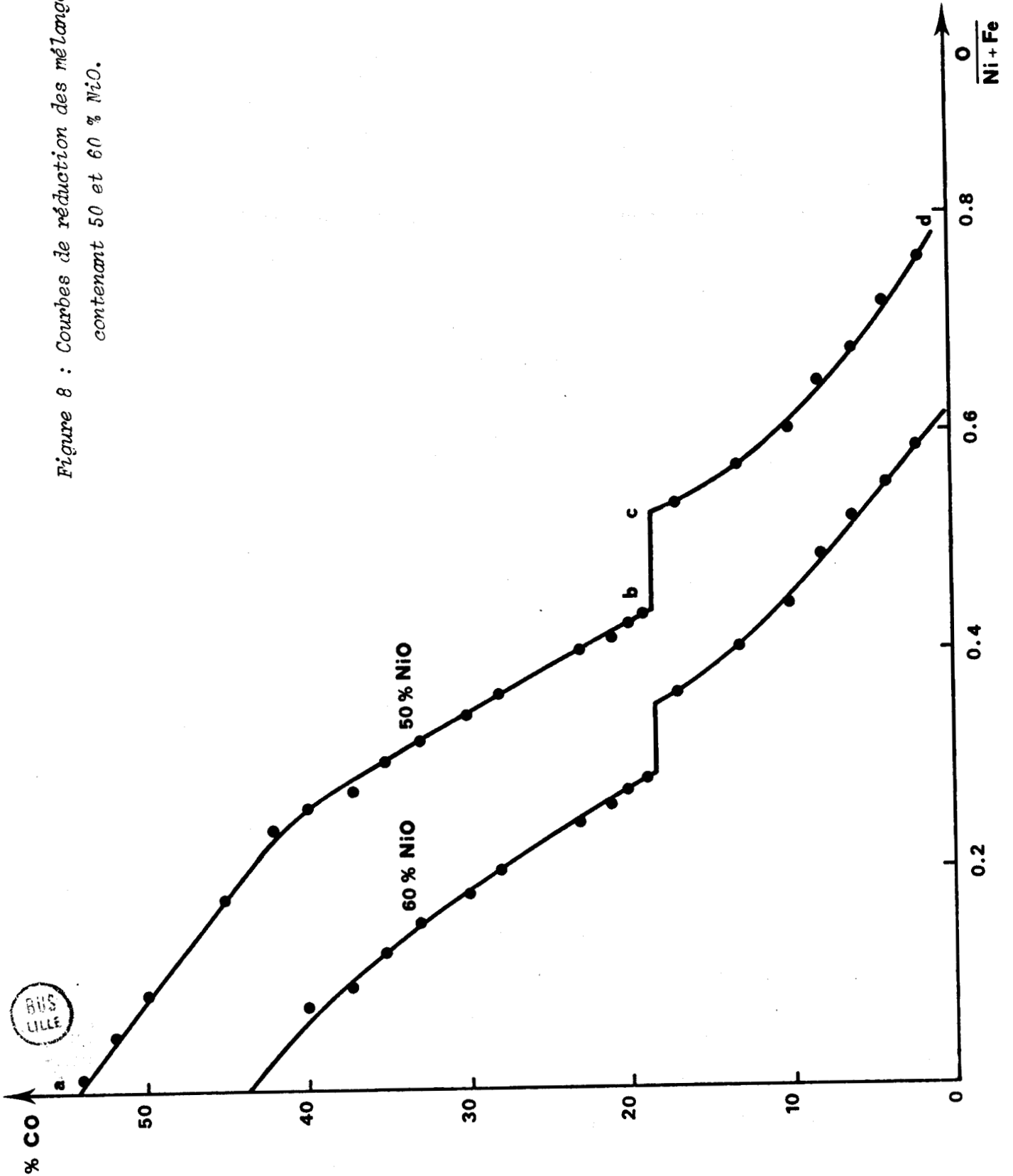
Le calcul des P_{O_2} se fait en utilisant l'équilibre :



caractérisé par une constante K_2 (T).

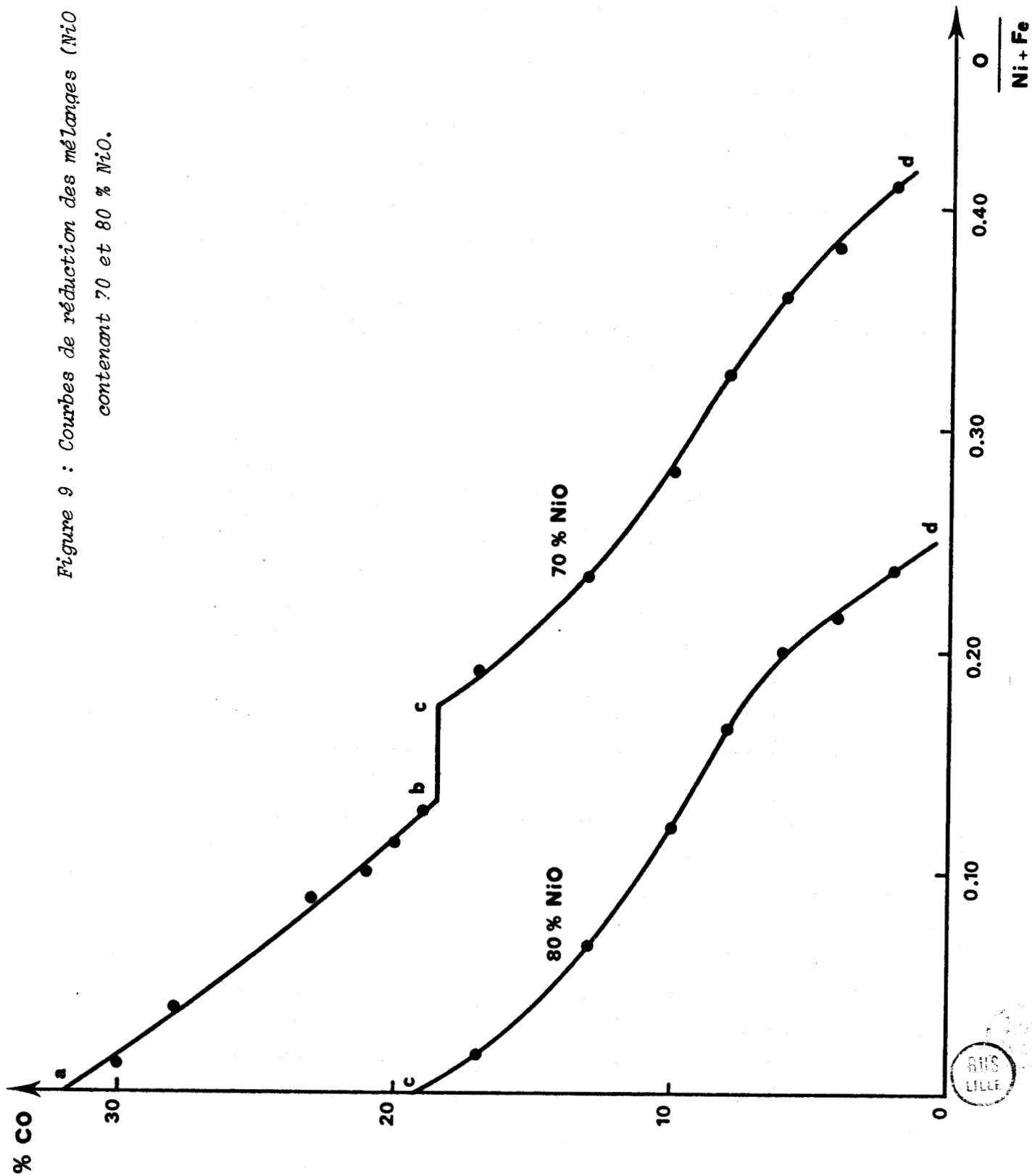
A 1000°C, $\log K_2$ (T) = 7,0530 (11).

Figure 8 : Courbes de réduction des mélanges ($\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)
contenant 50 et 60 % NiO .



BUS
LILLE

Figure 9 : Courbes de réduction des mélanges (NiO + Fe₂O₃)
contenant 70 et 80 % NiO.



Les tableaux I et II donnent la pression d'oxygène et l'équation de 27 lignes de conjugaison. Les droites sont calculées par régression linéaire (méthode des moindres carrés).

$y = \text{Ni} / \text{Ni+Fe}$ est exprimé en fonction de $x = \text{O} / \text{Ni+Fe}$; la pente a_1 est négative ; l'ordonnée à l'origine a_0 donne la composition de l'alliage Ni - Fe en équilibre soit avec une phase spinelle, soit avec un protoxyde de fer.

Le coefficient de détermination qui mesure le degré de perfection de l'ajustement de la droite est toujours compris entre 0,985 et 1.

Les équations des deux droites correspondant aux plus fortes teneurs en fer de l'alliage ne sont pas données, car elles ne sont déterminées que par deux points expérimentaux, ce qui est insuffisant.

% CO	P_{O_2} atm	$y = a_1 x + a_0$
2	$1,880 \cdot 10^{-11}$	$- 0,571 x + 0,937$
4	$4,512 \cdot 10^{-12}$	$- 0,590 x + 0,929$
6	$1,923 \cdot 10^{-12}$	$- 0,618 x + 0,923$
8	$1,036 \cdot 10^{-12}$	$- 0,621 x + 0,902$
10	$6,345 \cdot 10^{-13}$	$- 0,620 x + 0,874$
13	$3,508 \cdot 10^{-13}$	$- 0,595 x + 0,840$
17	$1,867 \cdot 10^{-13}$	$- 0,577 x + 0,810$
18,5	$1,520 \cdot 10^{-13}$	Equilibre FeO / Fe ₃ O ₄

TABLEAU I.

Equation des lignes de conjugaison spinelle - alliage.

% CO	P_{O_2} atm	$y = a_1 x + a_0$
19	$1,423 \cdot 10^{-13}$	$- 0,647 x + 0,782$
20	$1,253 \cdot 10^{-13}$	$- 0,644 x + 0,773$
21	$1,108 \cdot 10^{-13}$	$- 0,641 x + 0,764$
23	$8,780 \cdot 10^{-14}$	$- 0,637 x + 0,756$
28	$5,180 \cdot 10^{-14}$	$- 0,616 x + 0,723$
30	$4,265 \cdot 10^{-14}$	$- 0,607 x + 0,708$
33	$3,229 \cdot 10^{-14}$	$- 0,595 x + 0,691$
35	$2,702 \cdot 10^{-14}$	$- 0,584 x + 0,674$
37	$2,271 \cdot 10^{-14}$	$- 0,567 x + 0,654$
40	$1,762 \cdot 10^{-14}$	$- 0,560 x + 0,643$
42	$1,494 \cdot 10^{-14}$	$- 0,556 x + 0,634$
45	$1,170 \cdot 10^{-14}$	$- 0,516 x + 0,590$
50	$7,834 \cdot 10^{-15}$	$- 0,474 x + 0,542$
52	$6,675 \cdot 10^{-15}$	$- 0,459 x + 0,524$
54	$5,685 \cdot 10^{-15}$	$- 0,445 x + 0,505$
56	$4,836 \cdot 10^{-15}$	$- 0,419 x + 0,474$
58	$4,108 \cdot 10^{-15}$	$- 0,394 x + 0,441$
60	$3,481 \cdot 10^{-15}$	$- 0,363 x + 0,407$
62	$2,943 \cdot 10^{-15}$	$- 0,345 x + 0,377$
65	$2,271 \cdot 10^{-15}$	$- 0,226 x + 0,248$
71	$1,307 \cdot 10^{-15}$	Equilibre FeO/Fe

TABLEAU II.

Equation des lignes de conjugaison protoxyde de fer - alliage.



1.4. REMARQUES

Le tracé des lignes de conjugaison à l'intérieur du diagramme Fe - Ni - O fournit quelques indications supplémentaires. (fig. 15 ; p. 81)

En particulier, les droites d'équilibre correspondant à des pourcentages en oxyde de carbone égaux à 2,4 et 6 % sont caractérisées par des compositions de la phase métallique très voisines (93,75, 93 et 92,25 % Ni). La solution solide spinelle Z serait donc en équilibre non pas avec le nickel pur mais avec un alliage $\text{Ni}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}$; soit X cet alliage.

D'autre part l'alliage A dont la composition se trouve ainsi confirmée ($\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$) est en équilibre avec deux phases oxydées sous une pression d'oxygène (18,5 % CO) qui est celle du mélange $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Toutefois la phase wüstite à sa limite supérieure doit être saturée en oxyde de nickel et la phase magnétite doit également contenir une petite quantité de nickel.

B,2. - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES ET

DETERMINATION DES COORDONNEES DES POINTS Y ET Z.

2.1. SOLUTION SOLIDE SPINELLE

Le ferrite de nickel et la magnétite, de structure spinelle (groupe d'espace F d3m), forment une solution solide en toutes proportions. Nous avons mesuré le paramètre cristallin de la solution solide en fonction de sa composition à 1000°C. A partir de cette droite d'étalonnage il nous a été possible de définir précisément la position du point Z, solution solide spinelle en équilibre avec l'alliage X (0,94 Ni - 0,06 Fe) et avec NiO saturé en FeO de point représentatif Y.

2.1.1. Tracé de la courbe d'étalonnage.

Le ferrite de nickel NiFe_2O_4 qui est le seul oxyde mixte de fer et de nickel se forme facilement sous air à 1000°C à partir d'un mélange équimoléculaire de NiO et de Fe_2O_3 mais il faut au minimum un mois pour qu'il soit radiocristallographiquement pur.

Son paramètre varie suivant les auteurs entre 8,32 et 8,41 Å. Nos mesures effectuées en présence de KCl comme étalon interne nous ont conduit à proposer un paramètre de $8,341 \pm 0,001$ Å en bon accord avec la valeur admise par POPOV (12).

La magnétite Fe_3O_4 est obtenue par réduction du sesquioxyde de fer sous atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 650°C. La pureté du produit préparé est confirmée par une analyse chimique (dosages du fer (II) et du fer (III)) Fe_3O_4 est ensuite placé dans une nacelle en or à l'intérieur d'un tube de silice scellé sous vide et recuit à 1000°C pendant 48 heures. Un second dosage effectué sur le produit ainsi traité montre qu'il n'y a pas eu d'oxydation.

Le paramètre cristallin de Fe_3O_4 préparé dans ces conditions est $8,400 \pm 0,001$ Å.

Plusieurs mélanges $x \text{NiFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ont été préparés en tubes de silice scellés sous vide. Pour éviter la formation préférentielle de silicate de fer II (fayalite), chaque échantillon est placé à l'intérieur d'une nacelle en or qui l'isole ainsi de la silice. La réaction est complète au bout de 48 heures ainsi que le confirment les clichés RX des produits obtenus.

Les résultats de l'étude paramétrique réalisée sur les spinelles mixtes de fer (II) et de nickel sont rassemblés dans le tableau III.

Mélange étudié	Paramètre (Å)
NiFe_2O_4	$8,3406 \pm 0,0010$
$0,9 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,1 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3468 \pm 0,0010$
$0,8 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,2 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3517 \pm 0,0011$
$0,7 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,3 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3567 \pm 0,0010$
$0,6 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,4 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3623 \pm 0,0010$
$0,5 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,5 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3666 \pm 0,0011$
$0,4 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,6 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3712 \pm 0,0010$
$0,3 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,7 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3788 \pm 0,0012$
$0,2 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,8 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3760 \pm 0,0008$
$0,1 \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 0,9 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3923 \pm 0,0009$
Fe_3O_4	$8,4003 \pm 0,0009$

Tableau III.

*Evolution du paramètre cristallin de la solution solide spinelle
 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ en fonction de la composition.*

Le paramètre cristallin de la solution solide (figure 10) présente une cassure pour une composition approximative $0,59 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,41 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$.

Cette discontinuité n'avait, à notre connaissance, jamais été signalée dans le cas de la solution solide $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Toutefois un phénomène analogue a déjà été mis en évidence dans les solutions solides de magnétite avec ZnFe_2O_4 (13) et FeCr_2O_4 (14).

2.1.2. Détermination du point Z.

Pour connaître les coordonnées du point Z nous avons ensuite préparé des mélanges entre Ni, NiO et NiFe_2O_4 situés à l'intérieur du triangle X - Y - Z. Quatre échantillons ont été choisis dont les coordonnées respectives sont les suivantes :

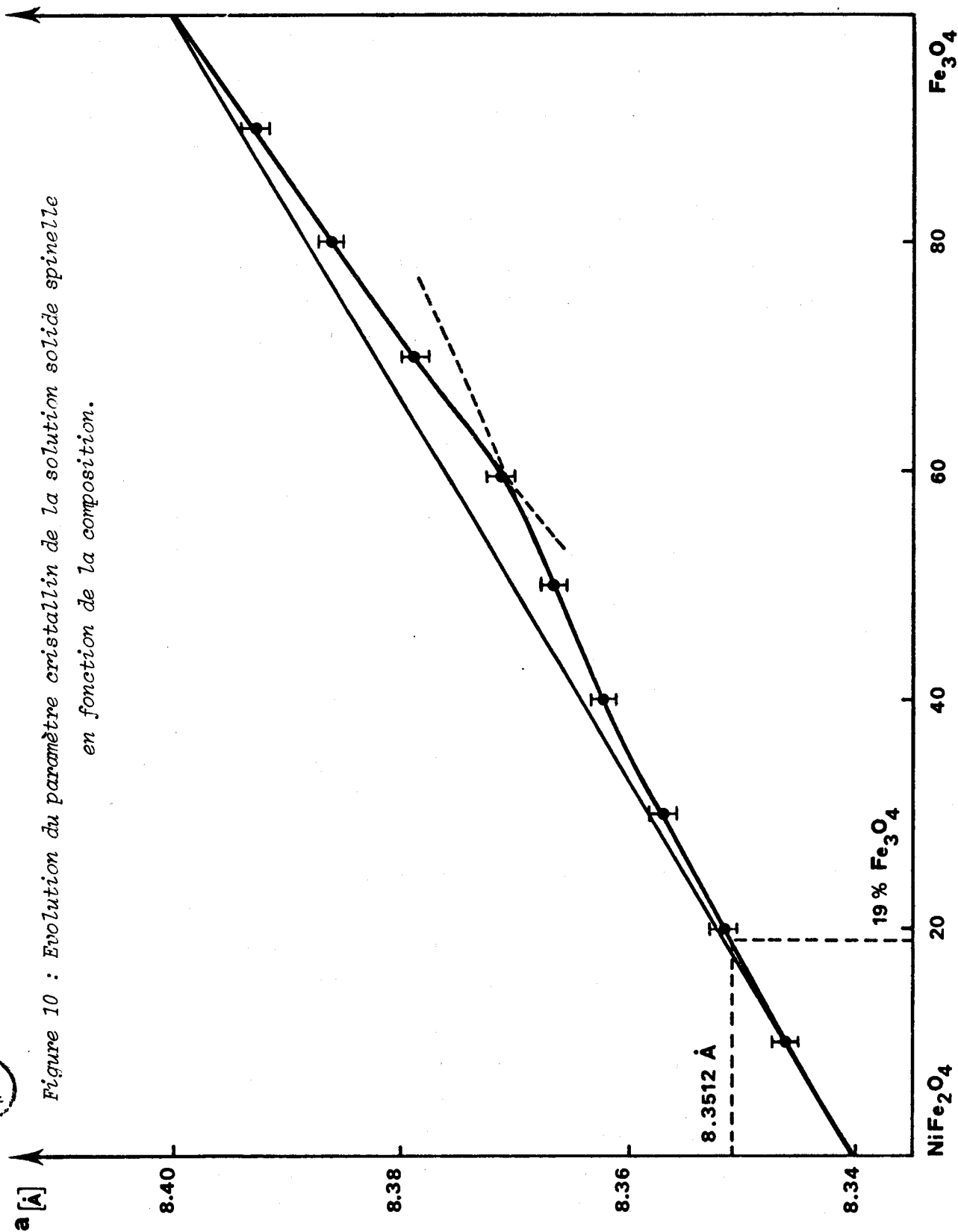
Mélanges		$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Fe}}$	$\frac{\text{O}}{\text{Ni} + \text{Fe}}$
E	$(\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 0,4 \text{ NiO} + 0,6 \text{ Ni})$	0,50	1,10
F	$(\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 1/3 \text{ Ni})$	0,40	1,20
G	$(\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 2 \text{ NiO} + 5 \text{ Ni})$	0,80	0,60
H	$(\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO} + \text{Ni})$	0,60	1,00

Comme précédemment ces échantillons isolés dans des nacelles en or placées à l'intérieur de tubes de silice scellés sous vide ont été portés à 1000°C pendant 48 heures. Après ce temps de réaction les enveloppes en or sont partiellement fondues, l'alliage Ni - Fe formé entrant en solution solide dans l'or.

Ces premiers essais ne sont pas satisfaisants en ce sens qu'il y a déplacement de l'équilibre à l'intérieur du tube. En effet, le point représentatif du mélange ainsi obtenu se déplace dans un volume du système quaternaire Fe - Ni - Au - O, volume engendré par le triangle X Y Z dont la pointe X décrit une courbe dans le plan Fe - Ni - Au et dont le côté YZ glisse sur le plan Fe - Ni - O en se rapprochant de la droite $\text{NiO} - \text{NiFe}_2\text{O}_4$; à chaque triangle correspond une pression d'oxygène à l'équilibre qui croît avec la



Figure 10 : Evolution du paramètre cristallin de la solution solide spinelle en fonction de la composition.



teneur en or de l'alliage. Il n'est donc pas possible de se fier aux paramètres des spinelles obtenus dans de telles conditions.

Les expériences ont alors été conduites en tubes de silice transparente. Après avoir vérifié l'absence d'attaque de la silice (attaque inévitable en présence de protoxyde de fer), l'examen radiocristallographique des produits finals de la réaction montre la présence des trois phases attendues.

Le paramètre cristallin de la solution solide spinelle est alors mesuré pour chaque mélange :

$$E : 8,3516 \text{ \AA} \pm 0,0012$$

$$F : 8,3512 \text{ \AA} \pm 0,0010$$

$$G : 8,3499 \text{ \AA} \pm 0,0016$$

$$H : 8,3508 \text{ \AA} \pm 0,0010$$

Nous ne retiendrons pas la mesure effectuée sur le mélange G, trop éloigné de Z et qui, de ce fait, donne des raies de diffraction des R X peu intenses.

La valeur moyenne du paramètre cristallin de la phase Z : $8,3512 \pm 0,0012 \text{ \AA}$ correspond à la composition $0,190 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,810 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$.

2.2. SOLUBILITE DE FeO DANS NiO.

2.2.1. Principe des expériences réalisées.

Ainsi que nous l'avons démontré précédemment les oxydes NiO et FeO ne peuvent coexister car leurs domaines d'existence dans le diagramme $\Delta G = RT \log P_{O_2}$ en fonction de la température ne présentent aucun point commun. De plus la différence entre les pressions d'oxygène relatives aux équilibres Ni/NiO et Fe/FeO étant très grande, la solubilité réciproque des deux oxydes ne pourra être que très faible.

Cependant ces deux oxydes cristallisent tous deux dans le système cubique à faces centrées et les paramètres de leurs mailles sont très voisins.

Celui de NiO est selon SWANSON et TATGE (15) égal à 4,1769 Å tandis que celui du protoxyde de fer varie suivant sa composition entre 4,310 et 4,290 Å et suit la loi de Végard (16 et 17).

Le protoxyde de fer utilisé dans ces expériences, de composition $\text{FeO}_{1,076}$ a été préparé sous atmosphère $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 860°C.

Il est ensuite placé en tube de silice transparente scellé sous vide et porté à 1000°C pendant 12 h. Ce temps est trop court pour laisser à la silice le temps de réagir de façon appréciable avec le protoxyde et l'analyse chimique montre que sa composition n'a pas varié.

Le paramètre cristallin de $\text{FeO}_{1,076}$ ainsi obtenu est de 4,3005 Å ; celui du NiO commercial après recuit sous vide à 1000°C est de 4,1782 Å. La manipulation de NiO en tubes de silice pose moins de problèmes que celle de la wüstite, le silicate de nickel ne se formant pas au dessous de 1200°C (18).

En principe tant que le protoxyde de fer ajouté entre en solution solide dans NiO, le paramètre cristallin de la phase $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$ augmente. Lorsque la solubilité limite est atteinte, ce paramètre reste constant quel que soit le pourcentage de FeO ajouté. Lorsque le FeO est en excès les clichés R X doivent révéler en plus de la présence de NiO saturé en FeO (Y) l'apparition de deux autres phases qui sont l'alliage 0,94 Ni - 0,06 Fe (X) et la solution solide spinelle (Z).

2.2.2. Résultats obtenus.

Les mélanges choisis $x \text{FeO} + (1-x)\text{NiO}$ ont été placés à 1000°C pendant 48 heures dans des tubes de silice scellés sous vide.

Dans un premier temps, nous avons isolé les échantillons de la silice en les disposant dans des feuilles d'or. Les nacelles d'or demeurent intactes pour les échantillons contenant moins de 10 % en FeO mais sont de plus en plus attaquées au fur et à mesure que les mélanges s'enrichissent en protoxyde de fer.

Une analyse à la microsonde électronique des enveloppes ainsi détruites confirme la formation d'un alliage Au - Ni dont le point de fusion est inférieur à 1000°C.

L'apparition de nickel allié à l'or pour les mélanges contenant plus de 10 % en FeO ne signifie pas obligatoirement qu'à cette composition NiO soit déjà saturé en FeO mais que l'on sort du domaine monophasé $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$.

Les résultats précédents n'étant guère satisfaisants, nous avons placé les mélanges sans aucune protection dans des tubes en silice transparente.

Après réaction les parois des tubes sont légèrement blanchies mais la formation de fayalite n'est pas du tout quantitative. En effet un dosage de Fe total effectué sur le mélange 0,80 NiO - 0,20 FeO montre que le fer est présent à 99,75 % dans le produit de la réaction.

Les mélanges obtenus sont diversement colorés et il y a apparition d'un très léger caractère magnétique dans les échantillons contenant plus de 18 % de FeO.

Les résultats de l'étude paramétrique sont rassemblés dans le tableau IV.

L'évolution du paramètre cristallin de l'oxyde de nickel en fonction de sa teneur en FeO est visualisée sur la figure 11. La courbe présente deux cassures distinctes, l'une au point (b) pour 8 % FeO, l'autre au point (c) pour 20 % FeO, au delà duquel le paramètre reste constant.

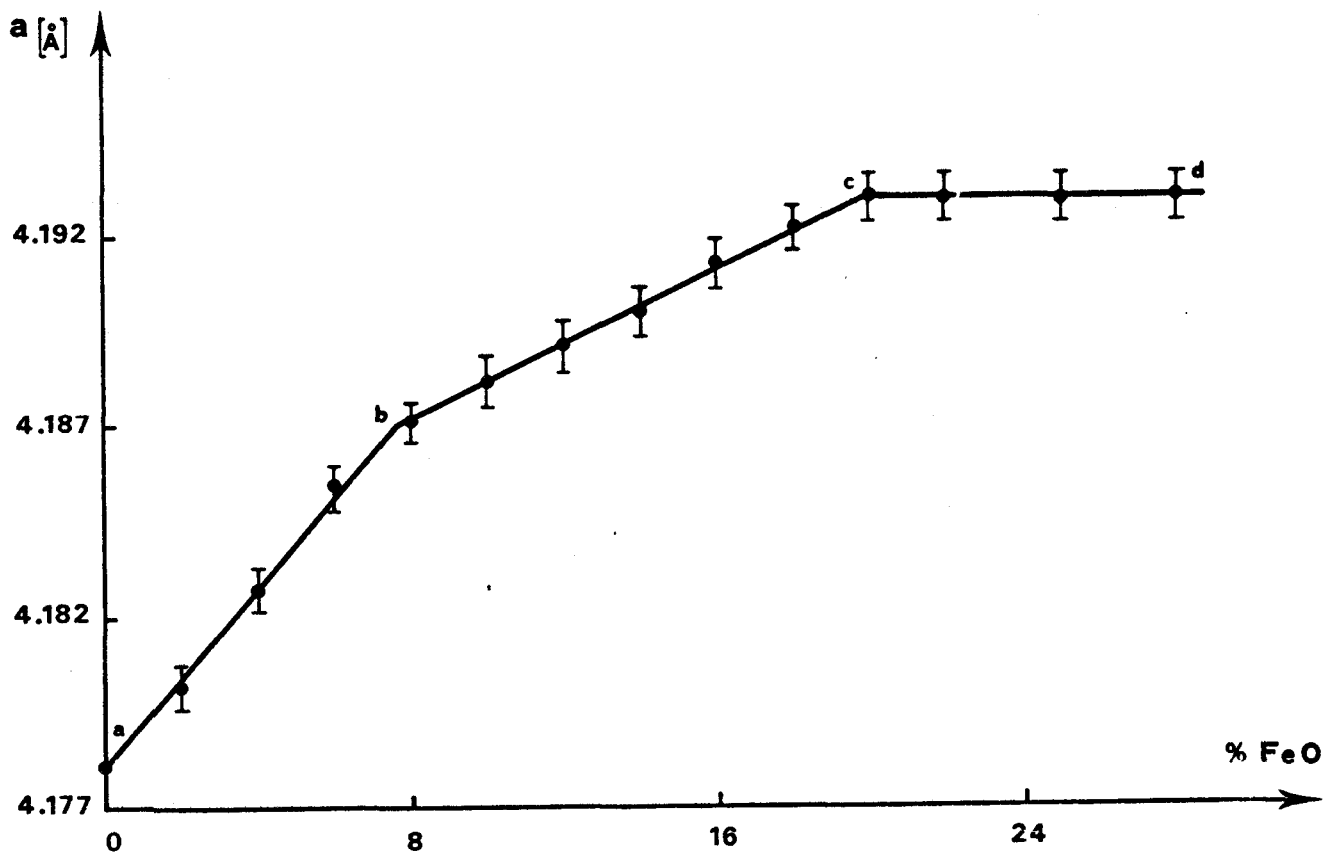


Figure 11.

Evolution du paramètre cristallin de NiO en fonction de sa teneur en FeO.

La composition de la solution solide limite de FeO dans NiO représentée sur le diagramme Fe - Ni - O par le point Y est donc : 0,80 NiO - 0,20 FeO.

Composition du mélange étudié	Produit obtenu	
	Paramètre cristallin	Couleur
NiO	$4,1782 \pm 0,0008 \text{ \AA}$	vert clair
0,98 NiO - 0,02 FeO _{1,076}	$4,1802 \pm 0,0006$	jaune brun
0,96 NiO - 0,04 FeO _{1,076}	$4,1828 \pm 0,0006$	brun clair
0,94 NiO - 0,06 FeO _{1,076}	$4,1855 \pm 0,0004$	marron clair
0,92 NiO - 0,08 FeO _{1,076}	$4,1871 \pm 0,0004$	marron clair
0,90 NiO - 0,10 FeO _{1,076}	$4,1882 \pm 0,0007$	marron clair
0,88 NiO - 0,12 FeO _{1,076}	$4,1891 \pm 0,0007$	marron
0,86 NiO - 0,14 FeO _{1,076}	$4,1900 \pm 0,0006$	marron
0,84 NiO - 0,16 FeO _{1,076}	$4,1913 \pm 0,0007$	marron foncé
0,82 NiO - 0,18 FeO _{1,076}	$4,1922 \pm 0,0004$	marron foncé
0,80 NiO - 0,20 FeO _{1,076}	$4,1930 \pm 0,0007$	marron noir
0,78 NiO - 0,22 FeO _{1,076}	$4,1929 \pm 0,0007$	marron noir
0,75 NiO - 0,25 FeO _{1,076}	$4,1928 \pm 0,0006$	noir
0,72 NiO - 0,28 FeO _{1,076}	$4,1930 \pm 0,0006$	noir
0,69 NiO - 0,31 FeO _{1,076}	$4,1931 \pm 0,0005$	noir
0,66 NiO - 0,34 FeO _{1,076}	$4,1931 \pm 0,0005$	noir
0,63 NiO - 0,37 FeO _{1,076}	$4,1930 \pm 0,0006$	noir
FeO _{1,076}	$4,3005 \pm 0,0006$	noir



Tableau IV.

Paramètre cristallin de la solution solide (Ni, Fe)O.

2.2.3. Interprétation de la courbe obtenue.

S'il existait une solution solide en toutes proportions entre NiO et $\text{FeO}_{1,076}$, le paramètre cristallin varierait régulièrement entre 4,1782 et 4,3005 Å. Or, il suit la loi de Végard pour les teneurs en FeO inférieures à 8 % puis subit une cassure et ne reste constant et égal à 4,1930 Å qu'au-delà du point c (figure 12).

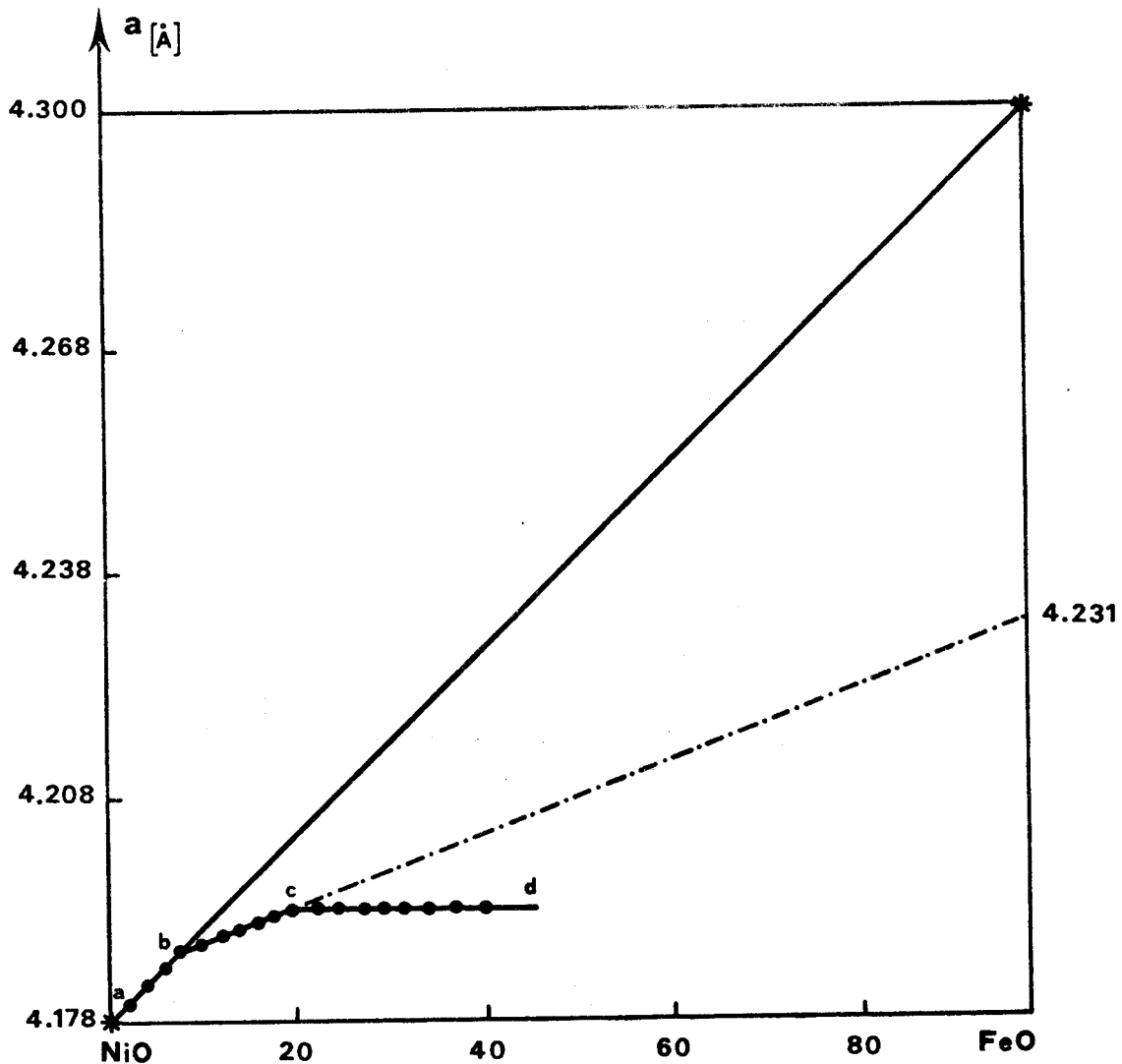


Figure 12.

Représentation du paramètre cristallin de la solution solide $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$ par rapport à la loi de Végard.

Si cette dernière composition traduit bien la solubilité maximale de FeO dans NiO il est nécessaire d'expliquer la cassure observée en b.



L'hypothèse donnant à la solution solide de protoxyde de fer dilué dans l'oxyde de nickel la forme représentée sur la figure 13 rend compte de toutes les observations.

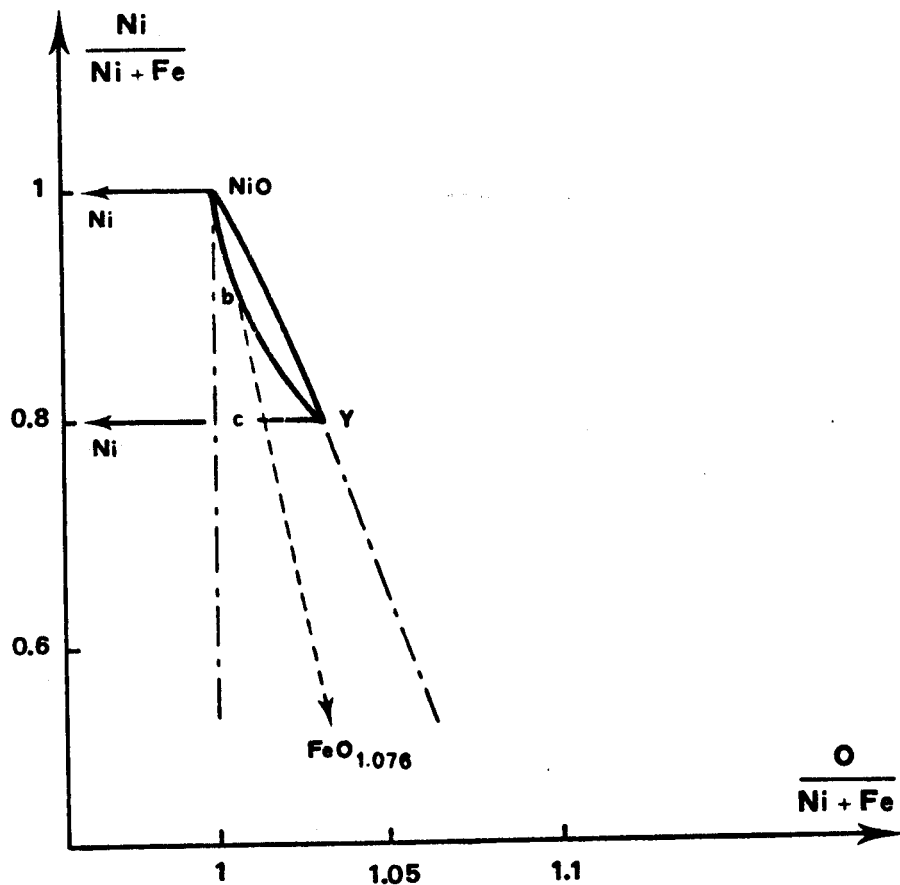


Figure 13.

Domaine de solubilité de FeO dans NiO.

En dessous de 8 % FeO, le point représentatif du mélange se situe entre NiO et b, dans le domaine monophasé. Il est donc tout à fait normal que le paramètre cristallin des mélanges (NiO + FeO_{1,076}) suive la loi de Végard dans cette région.

Entre 8 et 20 % FeO_{1,076}, le point représentatif du mélange étudié est situé sur la ligne b - c, dans le domaine biphasé : alliage (Ni-Fe)

très riche en nickel et solution solide limite $(\text{Ni} - \text{Fe})\text{O}$ située sur la frontière b - Y.

Or chaque point de la courbe b Y représente la solubilité maximale dans l'oxyde de nickel d'un protoxyde de fer Fe_{1-x}O caractérisé par un rapport $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ de plus en plus élevé et par un paramètre cristallin de plus en plus petit. Ceci permet de justifier la déviation négative à la loi de Végard des mélanges caractérisés par $8 < \% \text{FeO} < 20$.

Enfin, cette représentation du domaine de solubilité de FeO dans NiO permet de comprendre facilement un autre phénomène précédemment observé : si les mélanges $(\text{NiO} + \text{FeO}_{1,076})$ sont placés à l'intérieur de feuilles d'or, ces dernières sont en partie détruites lorsque l'échantillon contient plus de 8 % de FeO.

Or l'examen de la figure 13 montre que le point représentatif des échantillons contenant plus de 8 % de FeO est situé dans le domaine biphasé $(\text{Ni}, \text{Fe}) - (\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$. L'alliage très riche en nickel réagit avec l'or de la nacelle. On retrouve cette dernière partiellement fondue puisque la température minimale de fusion des alliages Au - Ni est de 930°C pour une teneur de 10 % Ni.

2.2.4. Conclusion.

La solution solide spinelle Z (19 % Fe_3O_4) est en équilibre avec l'alliage X (94 % Ni) et avec l'oxyde de nickel saturé en FeO (Y : 20 % FeO). La seule évaluation des bornes de ce domaine que l'on trouve dans la littérature est celle de DALVI et SMELTZER (6) qui considèrent que la solution solide spinelle Z est le ferrite de nickel pur en équilibre avec un alliage contenant 99,5 % Ni et avec NiO ayant dissous 6,5 % FeO.

2.3. SOLUBILITE DE NiO DANS Fe_{1-x}O .

2.3.1. Introduction.

Nous considérerons, en accord avec RACCAH et VALLET (19) que le domaine de composition du protoxyde de fer pur à 1000°C s'étend de $\text{FeO}_{1,049}$ à $\text{FeO}_{1,136}$.

Lorsqu'un oxyde MO n'est pas entièrement miscible au protoxyde de fer, sa solubilité est fonction de la composition.

Dans le cas de CaO, oxyde moins réductible que la wüstite, la solubilité la plus élevée s'observe à la limite inférieure d'oxydation.

Au contraire, dans le cas de NiO, oxyde plus réductible que la wüstite, la solubilité la plus élevée s'observe à la limite supérieure d'oxydation. En effet cette limite (point L sur la figure 5) correspond à une pression d'oxygène plus proche de celle de l'équilibre Ni - NiO que la limite inférieure d'oxydation (point J de la figure 5) donc à une activité maximale de l'oxyde de nickel dans le protoxyde de fer plus grande :

$$K_5 = (P_{O_2})_M = (P_{O_2}) \cdot \frac{a_{Ni}^2}{a_{NiO}^2}$$

$(P_{O_2})_M$, pression d'oxygène à l'équilibre Ni - NiO restant constante, un déplacement de la composition de la wüstite vers sa limite supérieure d'oxydation a pour effet d'augmenter (P_{O_2}) , pression d'oxygène à l'équilibre alliage - wüstite, ainsi que a_{Ni} . L'activité de NiO et par conséquent sa solubilité dans la wüstite doit donc croître avec la teneur en oxygène de cette dernière.

Nous nous sommes proposés de déterminer expérimentalement la solubilité de NiO, et les essais effectués dans ce but ont été infructueux. Néanmoins, ils nous ont permis de faire plusieurs observations et il nous a semblé intéressant d'analyser la cause des échecs subis.

2.3.2. Etude sous atmosphères CO - CO₂.

Dans un premier temps, nous avons essayé de déterminer le domaine de solubilité de NiO dans Fe_{1-x}O en identifiant les phases obtenues à partir d'échantillons ayant subi des réductions ménagées sous CO - CO₂.

Le protoxyde de fer est stable sous des atmosphères caractérisées par des teneurs en oxyde de carbone comprises entre 18,5 et 71 %.

Des mélanges (NiO + Fe₂O₃), de rapports $\frac{Ni}{Ni + Fe}$ variant de 0,01 à 0,10 sont soumis à des pourcentages de CO bien établis et respectivement égaux à 23 %, 40 %, 65 % CO.

En principe, lorsque la totalité du NiO entre en solution solide dans FeO, le produit obtenu monophasé, ne doit pas être magnétique à partir du moment où la trempe est efficace.

Par contre si l'oxyde de nickel est en excès, nous sommes en présence de deux phases, d'une part FeO saturé en NiO et d'autre part un alliage Ni - Fe. L'échantillon obtenu est dans ce cas magnétique et présente de plus une réaction positive au réactif du fer métal.

- Sous 23 % CO, atmosphère très proche de la limite FeO / Fe₃O₄, tous les mélanges, même celui contenant 1 % NiO deviennent très magnétiques. Ce caractère n'est pas dû à l'apparition d'un alliage Ni - Fe dans les produits de la réduction mais est consécutif à la dismutation du protoxyde de fer lors de la trempe.

L'hypothèse d'une oxydation parasite est à rejeter puisque l'analyse chimique effectuée sur l'échantillon 0,01 NiO - 0,99 FeO_{1,5} réduit sous 23 % CO lui attribue un rapport $\frac{O}{Fe} = 1,130$, valeur très voisine de celle relative au protoxyde de fer pur placé sous le même pourcentage de CO (O/Fe = 1,128).

- Sous 40 % CO, les mélanges contenant 1,2 et 3 % de NiO ayant subi une réduction ne contiennent pas de métal, ce qui fournit une valeur minimum de la solubilité.

Malheureusement au-delà de 3 % de NiO les résultats obtenus ne sont pas reproductibles. Les différences doivent être attribuées à une efficacité variable de la trempe, l'oxyde de nickel ayant pour effet de diminuer la stabilité de la wüstite.

- Sous 65 % CO, tous les échantillons, même ceux à très faible teneur en NiO deviennent magnétiques. Une oxydation des produits sous une atmosphère aussi riche en oxyde de carbone est tout à fait improbable.

Nous pouvons donc déduire de ces essais que le protoxyde de fer à sa limite inférieure d'oxydation ne peut dissoudre que très peu de NiO (% NiO dissous < 1 %).

2.3.3. Réactions en tubes scellés sous vide.

Nous avons ensuite essayé de déterminer la solubilité de l'oxyde de nickel dans un protoxyde de fer de composition connue en utilisant la méthode qui nous a permis de connaître la solubilité limite de FeO dans NiO.

Nous avons réalisé des mélanges entre FeO_{1,095} et NiO en augmentant progressivement la teneur en NiO dans le but de suivre l'évolution du paramètre cristallin du produit obtenu après réaction sous vide à 1000°C.

Les échantillons ainsi préparés ne peuvent pas être placés sans protection dans des tubes en silice. En effet, le protoxyde de fer est beaucoup trop réactif vis-à-vis de la silice et la formation facile de Fe_2SiO_4 a une double conséquence. D'une part, elle fait varier les proportions relatives des deux oxydes en présence. D'autre part l'attaque de la paroi du tube par FeO se traduit par l'apparition de fissures d'où une entrée d'air possible.

Les mélanges étudiés sont donc isolés dans des nacelles d'or et portés sous vide à 1000°C pendant 48 heures. Après ce traitement tous les produits sont magnétiques et se présentent sous forme de cylindres constitués de poudre frittée difficile à broyer. De plus les enveloppes d'or ne sont pas détruites mais leur surface interne présente un aspect différent de celui qu'elles avaient à l'origine.

Pour essayer d'expliquer ces phénomènes, nous avons fait subir le même traitement à un échantillon qui, a priori, ne devrait présenter aucune modification, en l'occurrence le protoxyde de fer $\text{FeO}_{1,095}$.

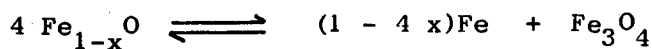
Le produit obtenu à l'issue de l'expérience est lui aussi magnétique. L'analyse chimique confirme une modification de la composition du protoxyde de fer devenu à présent $\text{FeO}_{1,129}$.

Le caractère magnétique du produit doit être attribué à la présence de magnétite. Mais si Fe_3O_4 est issu de $\text{FeO}_{1,095}$, il doit y avoir simultanément apparition de Fe métal.

Une analyse à la microsonde électronique de l'enveloppe d'or indique la présence de 3 % de fer métal réparti uniformément dans toute l'épaisseur de la nacelle d'or.

Connaissant les masses d'échantillon et d'or introduites dans le tube scellé, un simple calcul confirme que le Fe^0 issu du protoxyde de fer se retrouve en totalité allié à l'or de la nacelle.

Le protoxyde de fer n'est donc pas stable en présence d'or. La dissolution facile du fer dans l'or a pour effet de diminuer l'activité du fer métal et par conséquent de déplacer l'équilibre :



dans le sens de la dismutation.

2.3.4. Conclusion.

La solubilité de NiO dans le protoxyde de fer, très faible à sa limite inférieure d'oxydation, croît et prend une valeur supérieure à 3 % lorsque la wüstite s'enrichit en oxygène. Néanmoins, les expériences directes n'ont pas permis de déterminer cette solubilité avec précision. Nous l'évaluerons cependant par la suite à partir de la position des droites de conjugaison alliage - wüstite.

B.3. - ETUDE DU SYSTEME Fe - Ni - O

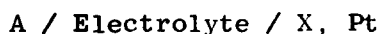
PAR UTILISATION DE LA TECHNIQUE DES PILES A ELECTROLYTE SOLIDE.

3.1. APPAREILLAGE UTILISE ET PRINCIPE DES MESURES.

3.1.1. Rappels théoriques

La force électromotrice E d'une pile réversible à l'intérieur de laquelle s'effectue une réaction chimique permet de calculer l'enthalpie libre de cette réaction.

Par exemple, la f.e.m. E de la pile :



dans laquelle A représente un métal et X un halogène, donne l'enthalpie libre de formation de l'halogénure AX à partir de ses éléments :

$$\Delta G_f (AX) = - n \mathcal{F} E$$

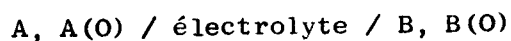
n représente le nombre d'électrons mis en jeu, \mathcal{F} , la constante de Faraday est égale à 23085 quand E est exprimé en volts et ΔG en calories.

Cette relation très générale suppose que le nombre de transport ionique de l'électrolyte soit égal à 1, c'est-à-dire que l'électrolyte présente une conductibilité purement ionique.

L'électrolyte que nous utiliserons se présente sous forme d'une gaine faite en zircone stabilisée à la chaux de composition $0,85 \text{ ZrO}_2 - 0,15 \text{ CaO}$. Les études de PAIGUEV et VOLCHENKOVA (20) ont démontré qu'à cette composition correspond le minimum de la conductibilité électrique de l'électrolyte solide.

La réaction mise en jeu dans la pile n'est pas toujours la réaction de formation d'un composé à partir de ses éléments.

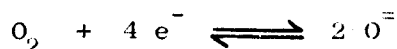
Les piles que nous réaliserons sont des piles à concentration d'oxygène et sont représentées par le schéma ci-dessous :



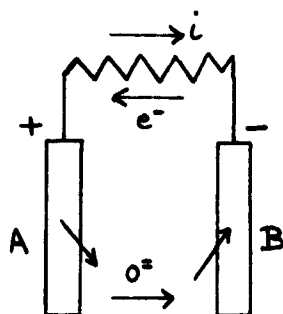
A(O) et B(O) représentent les oxydes des métaux A et B.

$(P_{O_2})_A$ et $(P_{O_2})_B$ sont les pressions d'oxygène qui règnent au-dessus de chaque électrode et sont relatives aux équilibres oxyde - métal considérés.

Si les pressions d'oxygène sont différentes de part et d'autre de l'électrolyte il se crée un déséquilibre et il y a transfert d'oxygène de l'électrode où la pression d'oxygène est la plus forte vers celle où elle est la plus faible. Ce transfert se fait par l'intermédiaire d'ions O^{2-} :



La figure ci-dessous en donne une représentation schématique :

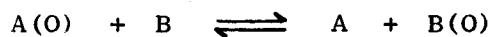


$$(P_{O_2})_A > (P_{O_2})_B$$

La force électromotrice de la pile est reliée aux pressions d'oxygène par :

$$E = - \frac{\Delta G}{n\mathcal{F}} = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_A}{(P_{O_2})_B}$$

En effet la réaction globale :



peut se décomposer en deux demi-réactions qui sont :



$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_a^{\circ} + \Delta G_b^{\circ} = - RT \text{Log} \frac{(P_{O_2})_A}{(P_{O_2})_B}$$

n sera égal à 4 puisque l'ionisation d'une molécule d'oxygène met en jeu 4 électrons.

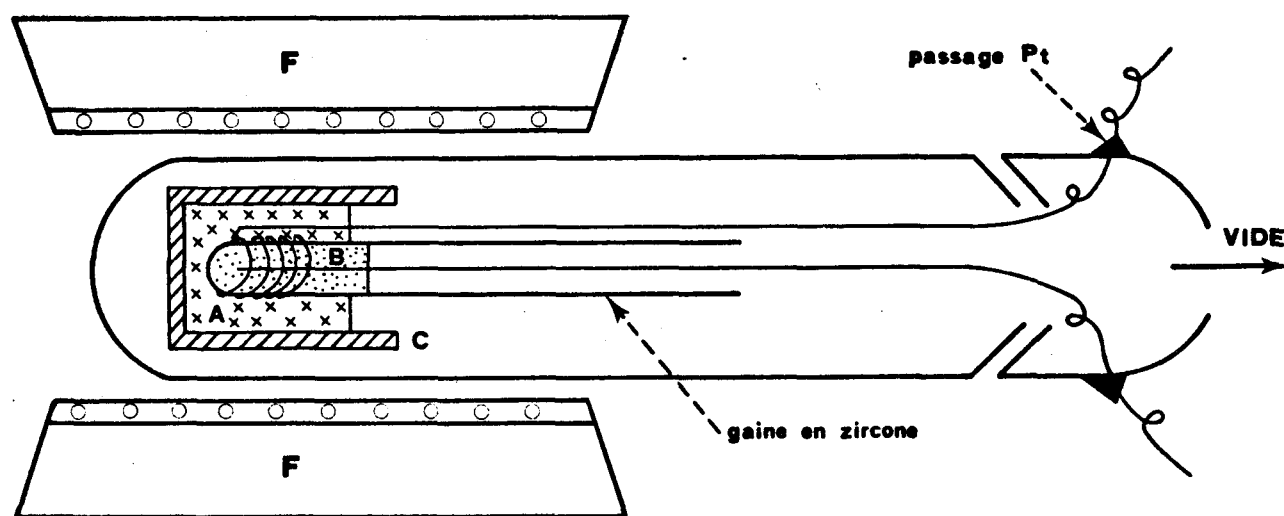
3.1.2. Constitution d'une pile.

Les électrodes utilisées sont suivant le cas, des fils de platine, de nickel ou de fer.

Les creusets qui contiennent les produits de la réaction sont en alumine frittée, matériau qui présente une très faible réactivité vis-à-vis des oxydes.

Les piles ainsi réalisées sont placées dans un tube de silice fermé à une extrémité de façon à pouvoir faire le vide à l'intérieur.

Le schéma de l'installation d'une pile est représenté sur la figure 14.



C : Creuset en alumine frittée

A : Premier couple réactionnel

F : Four

B : Deuxième couple réactionnel.

Figure 14. Schéma d'une pile.

Ce dispositif a été utilisé avec succès au laboratoire par SABY (21) qui a étudié par cette technique, les propriétés thermodynamiques de la solution solide $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$.

La lecture des f.e.m. est faite à l'aide d'un millivoltmètre à affichage numérique dont l'impédance d'entrée est d'environ $10 M\Omega$ ce qui permet de négliger la résistance interne de la pile, de l'ordre de l'Ohm.

Pour chaque pile ainsi construite, il est nécessaire de vérifier d'une part, que la résistance interne est assez faible (quelques ohms à 1000°C) et d'autre part qu'elle répond aux critères de réversibilité, de stabilité et de reproductibilité.

3.2. PRESSION D'OXYGENE A L'EQUILIBRE DANS LE DOMAINE X - Y - Z.

3.2.1. Limites des pressions d'oxygène.

Tous les points situés à l'intérieur du triangle XYZ défini comme précédemment :

X : alliage 0,94 Ni - 0,06 Fe

Y : NiO saturé en FeO, 0,80 NiO - 0,20 FeO

Z : solution solide spinelle 0,81 NiFe₂O₄ - 0,19 Fe₃O₄

sont caractérisés par la même pression d'oxygène ; appelons P₁ sa valeur à 1000°C.

P₁ est supérieure à la P_{O₂} relative à la ligne de conjugaison alliage - spinelle correspondant à 2 % CO

$$P_1 > 1,88 \cdot 10^{-11} \text{ atm.}$$

Elle est d'autre part inférieure à la P_{O₂} relative à l'équilibre Ni - NiO.

Si l'on choisit l'expression donnée par CHIPMAN (2) soit

$$\Delta G_5^0 = + 40,6 T - 112000$$

$$P_1 < 4,423 \cdot 10^{-11} \text{ atm.}$$

P₁ est trop élevée pour être atteinte au moyen des atmosphères oxydo-réductrices CO - CO₂. C'est pour cette raison que nous avons envisagé de la déterminer en utilisant les piles à électrolyte solide.

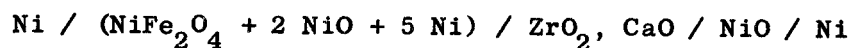
Les piles utilisées ont été construites selon le schéma de la figure 14. Un vide de 10⁻² à 10⁻³ torr est réalisé au moyen d'une pompe à palettes.

Le mélange dont nous avons mesuré la pression d'oxygène P₁ correspond à la composition (NiFe₂O₄ + 2 NiO + 5 Ni). Son point représentatif G est situé à l'intérieur du triangle X Y Z ($\frac{O}{Fe + Ni} = 0,60$; $\frac{Ni}{Fe + Ni} = 0,80$).

Les mesures de forces électromotrices obtenues en utilisant deux références différentes conduisent à deux valeurs de P₁ satisfaisantes.

3.2.2. Référence Ni - NiO.

La pile utilisée correspond au schéma suivant :



Les électrodes constituées par deux fils de nickel sont de même nature, il n'y a donc pas de f.e.m. parasite.

A 1000°C :

$$E = 22,5 \text{ mV}$$

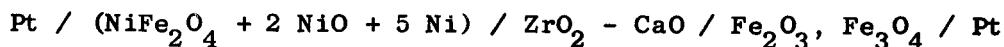
ce qui correspond à une valeur de la pression d'oxygène :

$$\underline{P_1 = 1,95 \cdot 10^{-11} \text{ atm.}}$$

L'équilibre est atteint dans un délai de 6 heures. Une seconde mesure effectuée après avoir baissé puis remonté la température du four de 150°C conduit à une valeur très voisine (22,0 mV).

3.2.3. Référence Fe₂O₃ - Fe₃O₄

La f.e.m. de la pile ci-dessous :



a été mesurée à 1000°C :

$$E = 295 \text{ mV}$$

La pression d'oxygène relative à l'équilibre Fe₂O₃ / Fe₃O₄ est calculée à partir de l'expression $\Delta G_6^0 = 67,2 T - 119200$ donnée par RICHARDSON et JEFFES (22)

$$P_{\text{O}_2} (\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ atm.}$$

d'où

$$\underline{P_1 = 3,52 \cdot 10^{-11} \text{ atm.}}$$

3.2.4. Discussion des valeurs obtenues.

Les deux piles ainsi réalisées nous ont fourni deux valeurs de P₁ satisfaisantes puisque comprises entre les limites imposées soit :

$$1,88 \cdot 10^{-11} < P_1 < 4,42 \cdot 10^{-11} \text{ atm.}$$

Cependant, il faut noter qu'elles diffèrent sensiblement, plusieurs causes d'erreur pouvant intervenir.

La force électromotrice E de la pile est reliée aux pressions d'oxygène par :

$$E = \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{P_0}{P_1}$$

P_1 dépend donc du choix de la pression de référence P_0 (équilibre Ni/NiO ou $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Une deuxième cause d'erreur vient de l'utilisation d'électrodes de platine dans la deuxième pile, le nickel et le fer étant susceptibles de se dissoudre dans le platine aussi facilement que dans l'or.

L'activité du fer étant faible dans les deux compartiments, la teneur en fer des électrodes doit être faible. Par contre, seule l'une des deux électrodes de platine est susceptible de dissoudre du nickel. Une telle dissymétrie induit une f.e.m. parasite, difficile à évaluer, mais qui peut expliquer la différence observée entre les deux mesures

3.3. ETUDE DES ALLIAGES FER - NICKEL

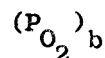
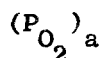
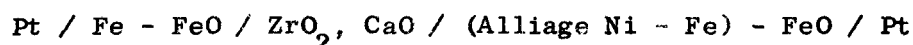
L'activité thermodynamique du fer dans la solution solide Fe - Ni a été calculée par plusieurs auteurs à partir des résultats obtenus par la technique des piles à électrolyte solide.

GATELLIER, HENRIET et OLETTE (23) d'une part, DAVIES et SMELTZER (24) d'autre part, donnent pour la température de 1000°C des courbes activité - composition relatives au fer presque analogues. Mais le travail effectué par ONO, UEDA, YAMAGUCHI et MORIYAMA (25) aboutit à des courbes totalement différentes.

Pour préciser ces résultats assez divergents, il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude. Cette méthode électrochimique doit aussi nous fournir les pressions d'oxygène relatives à chaque équilibre alliage/ Fe_{1-x}O . Nous pourrions comparer les valeurs obtenues à celles résultant de l'étude sous atmosphères CO - CO_2 .

3.3.1. Réalisation de la pile.

Le schéma de la pile à concentration d'oxygène que nous avons réalisée est le suivant :



Sa force électromotrice peut s'exprimer en fonction des pressions partielles d'oxygène qui règnent au-dessus de chaque électrode, relatives aux équilibres métal - oxyde considérés :

$$E = \frac{RT}{4F} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_b}{(P_{O_2})_a} = \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}}}$$

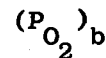
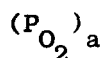
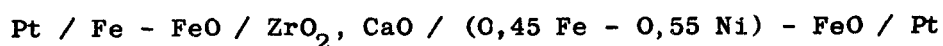
a_{Fe} représente l'activité du fer dans l'alliage considéré et a_{FeO} celle du protoxyde de fer en équilibre avec l'alliage, l'état de référence ($a_{\text{FeO}} = 1$) étant la wüstite à sa limite inférieure d'oxydation, en équilibre avec le fer pur.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 14. L'électrolyte solide utilisé est constitué par une gaine en zircone stabilisée à la chaux (0,85 ZrO_2 - 0,15 CaO).

Après avoir fait circuler un courant d'argon à l'intérieur du tube pendant quinze minutes, nous avons réalisé le vide au moyen d'une pompe à palettes. Cette opération répétée plusieurs fois de suite a pour but de remplacer l'air de l'enceinte réactionnelle par un gaz inerte caractérisé par une pression d'oxygène plus faible.

Les alliages Ni - Fe sont obtenus par réduction sous hydrogène à 1000°C et pendant plusieurs jours de mélanges ($\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

La première pile étudiée a été réalisée avec l'alliage de composition : 0,45 Fe - 0,55 Ni.



Le dispositif expérimental est monté progressivement en température jusqu'à 1000°C. La f.e.m. se stabilise au bout de quatre heures pendant quinze minutes à la valeur $E_1 = 48$ mV puis elle continue de croître régulièrement (environ 0,3 mV par heure).

La pile réalisée ne répond ni au critère de stabilité, ni à celui de réversibilité. En effet plusieurs mesures successives effectuées à 1000°C, après avoir baissé la température à 900°C pendant deux heures, donnent des valeurs de f.e.m. de plus en plus élevées.

Cette pile a été maintenue à 1000°C pendant 48 heures ; au terme de l'expérience la f.e.m. est $E_2 = 60$ mV.

3.3.2. Discussion des résultats obtenus.

Si nous considérons comme acceptable la valeur $E_1 = 48$ mV obtenue au bout de 4 heures d'expérience, la pression d'oxygène qui règne au-dessus de l'alliage est :

$$(P_{O_2})_b = 7,53 \cdot 10^{-15} \text{ atm}$$

Cette valeur est en bon accord avec les résultats obtenus sous atmosphères CO - CO₂ (tableau II). En effet la ligne de conjugaison alliage - protoxyde de fer d'équation :

$$y = - 0,474 x + 0,542$$

relative à l'alliage 0,542 Ni - 0,458 Fe est caractérisée par :

$$P_{O_2} = 7,834 \cdot 10^{-15} \text{ atm.}$$

Cependant le résultat obtenu n'est pas satisfaisant parce que la force électromotrice mesurée reste stable pendant un temps beaucoup trop court (de l'ordre de 15 minutes).

Lorsque la f.e.m. atteint la valeur $E_2 = 60$ mV au bout de 48 heures d'expérience, la pression d'oxygène régnant au-dessus de l'alliage est devenue :

$$(P_{O_2})_b = 1,16 \cdot 10^{-14} \text{ atm.}$$

Or à cette pression d'oxygène correspond, pour les résultats sous CO - CO₂, la ligne de conjugaison (cf tableau II)

$$y = - 0,516 x + 0,590$$

relative à un alliage plus riche en nickel de composition : 0,59 Ni - 0,41 Fe.

Pour confirmer cet enrichissement en nickel de l'alliage, nous avons eu recours à l'analyse par microsonde électronique.

Un échantillon de l'électrode constituée par le fil de platine est étudié au moyen de cette technique. Les résultats mettent en évidence une diffusion appréciable du fer dans le platine.

Un examen de l'alliage obtenu après 48h d'expérience indique que ce dernier s'est appauvri en fer. La solution solide métallique est d'autant plus riche en nickel qu'elle est située plus près de l'électrode en platine. L'échantillon d'alliage placé au contact du platine et dont on mesure la pression d'oxygène à l'équilibre correspond à la composition (0,60 Ni - 0,40 Fe).

En conclusion, la variation progressive de la force électromotrice au cours de l'expérience réalisée est consécutive à un enrichissement en nickel de la solution solide métallique, dû à une diffusion du fer dans le platine. Ce résultat n'est pas le fait du hasard car plusieurs expériences effectuées sur d'autres alliages se déroulent de façon identique.

Nous avons préféré mettre un terme à cette étude pour deux raisons. D'une part, le fil en platine n'est pas inerte vis-à-vis des produits réactionnels et ne répond donc pas aux critères d'une bonne électrode. D'autre part même si les mesures de f.e.m. sont possibles, elles sont entachées d'une erreur fonction de paramètres difficiles à maîtriser.

En conséquence les résultats que nous obtenons par cette technique ne sont pas précis et ne peuvent en aucun cas, servir de vérification aux valeurs issues de l'étude sous CO - CO₂.

L'étude précise des alliages Ni - Fe au moyen de la technique des piles à électrolyte solide, nécessite au préalable le choix d'une électrode inerte vis-à-vis des produits réactionnels. Des fils de nickel ou de fer sont à exclure pour cette raison.

La seule possibilité est donc de disposer de fils réalisés en alliages Ni - Fe de différentes compositions et de construire les piles suivantes :

Fe / FeO, Fe / ZrO₂, CaO / alliage (x Ni - y Fe) - FeO / (x Ni - y Fe)

(P_{O₂})_a

(P_{O₂})_b

La mesure de la force électromotrice doit conduire à une valeur (P_{O₂})_b qui est la pression d'oxygène à l'équilibre :

alliage (x Ni - y Fe) / FeO

Les deux électrodes n'étant pas de même nature, elles se comportent comme un thermocouple et engendrent une force électromotrice parasite dont il est nécessaire de tenir compte.

B.4. - ETUDE DU SYSTEME Fe - Ni - O

PAR UTILISATION DES REACTIONS DE TRANSPORT D'OXYGENE.

Considérons à présent le domaine biphasé limité par :

- l'oxyde de nickel
- NiO saturé en FeO (Y)
- le spinelle $0,81 \text{ NiFe}_2\text{O}_4 - 0,19 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ (Z)
- le ferrite de nickel.

A l'intérieur de ce quadrilatère, les deux phases en équilibre sont d'une part, une solution solide spinelle et d'autre part, la solution solide d'oxyde (Ni, Fe)O .

Chaque ligne de conjugaison est caractérisée par une pression d'oxygène bien déterminée. Malheureusement ces valeurs de P_{O_2} sont très élevées, supérieures à celle du triangle X Y Z et ne peuvent donc pas être atteintes à l'aide d'atmosphères CO - CO₂.

Afin de connaître une ou plusieurs lignes de conjugaison situées à l'intérieur du quadrilatère étudié, nous avons eu recours aux réactions de transport d'oxygène précédemment utilisées avec succès pour la détermination de certains équilibres du système Fer - Calcium - Oxygène (26).

4.1. DESCRIPTION DE LA METHODE.

Les trois échantillons dont nous avons étudié la réduction sont :

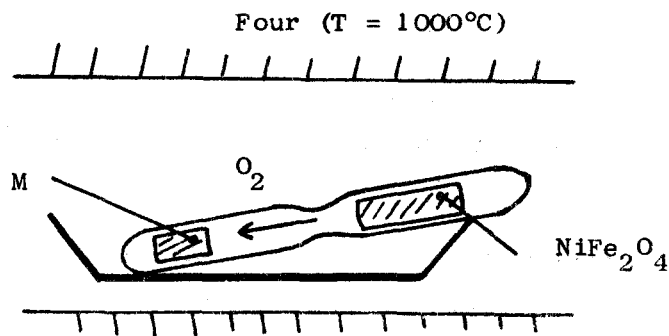
- le ferrite de nickel NiFe_2O_4
- le mélange $0,6 \text{ NiO} - 0,2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ($\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Fe}} = 0,60$)
- le mélange $0,8 \text{ NiO} - 0,1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ($\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Fe}} = 0,80$)

Ces produits, préalablement chauffés à 1000°C sous air pendant 8 jours sont ensuite conservés à l'abri de l'humidité.

Principe des réactions de transport d'oxygène.

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

Le réducteur M (métal ou alliage) et l'oxydant (le ferrite de nickel par exemple) isolé dans une enveloppe d'or sont placés à l'intérieur d'un tube de silice scellé sous vide puis portés à 1000°C pendant 3 jours.



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

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

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

Les pressions d'oxygène mises en jeu sont très faibles (10^{-7} à 10^{-11} atm.) et les réactions de transport doivent, pour être exploitables, conduire à un équilibre en un temps raisonnable, de l'ordre de 24 heures.

4.2. RESULTATS OBTENUS

4.2.1. Agent réducteur : le nickel.

Le nickel en poudre, utilisé comme réducteur, est placé dans une nacelle en nickel. L'oxydant NiFe₂O₄ est isolé dans une enveloppe en or. Les masses initiales de ferrite introduit, des nacelles d'or et de nickel sont connues avec précision. Les pertes de poids sont en effet très faibles, de l'ordre de 10 mg au maximum pour un poids de ferrite égal à 1000 mg.

L'oxydant et le réducteur sont ensuite disposés à l'intérieur d'un tube de silice transparente scellé sous vide et porté à 1000°C pendant 72 heures.

Le nickel étant en excès, l'échantillon étudié perdra de l'oxygène jusqu'à ce que le produit issu de la réduction soit stable sous la pression d'oxygène relative à l'équilibre Ni/NiO.

Une simple observation du tube de silice confirme qu'il y a eu transport d'oxygène : une poudre verte caractéristique de NiO s'est déposée sur l'enveloppe de nickel.

Les nacelles sont soigneusement pesées et le gain de poids du réducteur est sensiblement égal à la perte de poids de l'oxydant.

Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous :

Echantillon à réduire	Rapport $\frac{O}{Ni + Fe}$	
	initial	final
$NiFe_2O_4$	1,333	1,305 (x_1)
0,6 NiO - 0,2 Fe_2O_3	1,200	1,155 (x_2)
0,8 NiO - 0,1 Fe_2O_3	1,100	1,045 (x_3)

TABLEAU V.

Résultats des réactions de transport d'oxygène ; agent réducteur : le nickel.

Les trois mélanges réduits, dont les points représentatifs sont x_1 , x_2 et x_3 (fig. 15) sont stables sous la pression d'oxygène relative à l'équilibre Ni/NiO.

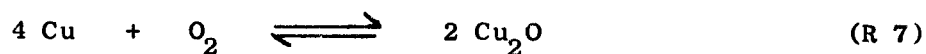
La droite qui passe par ces trois points est une ligne de conjugaison - spinelle - solution solide d'oxyde.

On en déduit que le spinelle de composition $0,84 NiFe_2O_4 - 0,16 Fe_3O_4$ est en équilibre avec l'oxyde $0,82 NiO - 0,18 FeO$ sous une pression d'oxygène

$$P_x = 4,42 \cdot 10^{-11} \text{ atm.}$$

4.2.2. Agent réducteur le cuivre.

Nous avons ensuite utilisé le cuivre comme agent réducteur. Dans ce cas la pression d'oxygène qui règne à l'intérieur du tube scellé est celle relative à l'équilibre :



dont la variation d'enthalpie est selon KUBASCHEWSKI et EVANS (11)

$$\Delta G_7^0 = - 81\,000 - 7,84 T \log T + 59 T$$

Soit à 1000°C :

$$P_{\text{O}_2} = 4,66 \cdot 10^{-7} \text{ atm.}$$

Nous avons procédé de la même façon que précédemment et les résultats obtenus sont les suivants :

la tournure de cuivre placée à l'intérieur du tube n'a subi aucune oxydation

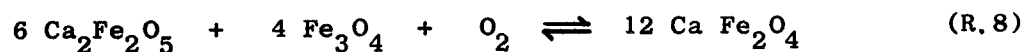
l'échantillon étudié contenu dans la nacelle d'or a conservé son poids initial.

On déduit de ces expériences que la ligne de conjugaison solution solide spinelle - solution solide d'oxyde dont la pression d'oxygène est $4,66 \cdot 10^{-7}$ atm., est très voisine de la droite NiO - NiFe₂O₄. Il y a eu obligatoirement transport d'oxygène de l'échantillon vers la tournure de cuivre mais ce transport est limité et ne se traduit pas par une variation de poids mesurable.

4.2.3. Agent réducteur : mélange (6 Ca₂Fe₂O₅ + 4 Fe₃O₄).

Nous avons enfin utilisé un réducteur dont la pression d'oxygène relative à l'équilibre est comprise entre celles relatives aux équilibres Ni/NiO et Cu/Cu₂O.

Il s'agit du mélange (6 Ca₂Fe₂O₅ + 4 Fe₃O₄) qui peut s'oxyder en ferrite monocalcique selon la réaction :



La variation d'enthalpie libre correspondante est (27) :

$$\Delta G_8^0 = 115600 - 48,9 T$$

Soit à 1000°C :

$$P_{O_2} = 6,94 \cdot 10^{-10} \text{ atm.}$$

Ce réducteur qui se présente sous forme de poudre est isolé dans une enveloppe d'or.

Les tubes scellés sont portés à 1000°C pendant 3 jours. Au bout de ce délai, les pertes et gains de poids sont si faibles qu'ils ne peuvent être évalués avec précision.

Or le ferrite dicalcique $Ca_2Fe_2O_5$ est beaucoup plus stable que $CaFe_2O_4$ (27). Dans ces conditions, l'oxydation du mélange ($6 Ca_2Fe_2O_5 + 4 Fe_3O_4$) est sans doute très lente.

Nous avons recommencé les mêmes expériences mais en laissant les tubes scellés à 1000°C pendant un mois. Les pertes de poids du ferrite de nickel et des mélanges ($NiO + Fe_2O_3$) sont quantitatives et sont traduites dans le tableau VI.

Les trois mélanges réduits, dont les points représentatifs sont y_1 , y_2 et y_3 (fig. 15) sont stables sous la pression d'oxygène relative à l'équilibre $6 Ca_2Fe_2O_5 + 4 Fe_3O_4 / 12 CaFe_2O_4$.

Echantillon à réduire	Rapport $\frac{O}{Ni + Fe}$	
	Initial	Final
$NiFe_2O_4$	1,333	1,312 (y_1)
0,6 NiO - 0,2 Fe_2O_3	1,200	1,165 (y_2)
0,8 NiO - 0,1 Fe_2O_3	1,100	1,055 (y_3)

TABLEAU VI.

Résultats des réactions de transport d'oxygène,
Agent réducteur ($6 Ca_2Fe_2O_5 + 4 Fe_3O_4$).

L'équilibre des pressions d'oxygène étant très lent à s'établir, rien n'autorise à conclure qu'il soit parfaitement réalisé, même au bout d'un mois.

Il faut cependant noter que la droite $y_1 y_2 y_3$ obtenue, très voisine de la droite $x_1 x_2 x_3$ ne pourrait en aucun cas se situer au-delà de cette dernière droite sur la figure 15.

En conséquence le spinelle de composition $0,87 \text{ NiFe}_2\text{O}_4 - 0,13 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ est en équilibre avec la solution solide d'oxyde $0,85 \text{ NiO} - 0,15 \text{ FeO}$ sous une pression d'oxygène $P_y = 6,94 \cdot 10^{-10}$ atm.

4.2.4. Conclusions.

L'utilisation des réactions de transport d'oxygène nous a permis de déterminer de façon approximative, la position et la pression d'oxygène relatives à deux lignes de conjugaison situées à l'intérieur du domaine biphasé $\text{NiO} - Y - Z - \text{NiFe}_2\text{O}_4$.

Sous $P_x = 4,42 \cdot 10^{-11}$ atm, le spinelle $0,840 \text{ NiFe}_2\text{O}_4 - 0,160 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ est en équilibre avec $0,82 \text{ NiO} - 0,18 \text{ FeO}$.

Sous $P_y = 6,94 \cdot 10^{-10}$ atm, le spinelle $0,870 \text{ NiFe}_2\text{O}_4 - 0,130 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ est en équilibre avec $0,85 \text{ NiO} - 0,15 \text{ FeO}$.

B.5. - REPRESENTATION DU SYSTEME Fe - Ni - O A 1000°C.

L'utilisation des quatre techniques suivantes :

- Réduction ménagée sous atmosphères contrôlées CO - CO₂
- Analyse radiocristallographique
- Piles à électrolyte solide
- Réactions de transport d'oxygène

nous a apporté des renseignements précieux résumés sur la figure 15. En particulier de nombreuses valeurs de pressions d'oxygène relatives soit à des lignes de conjugaison de domaines biphasés, soit à des domaines triphasés ont été déterminées avec précision. D'autre part les limites de certaines solutions solides ont été établies.

Les lignes de conjugaison alliage - spinelle et alliage - protoxyde de fer ne figurent pas toutes sur le diagramme. Nous avons seulement tracé les droites relatives à 2, 10, 17, 20, 30, 40, 50, 60 et 65 % CO.

Le domaine d'existence de la solution solide d'oxyde de nickel dans le protoxyde de fer est représenté sur la figure 15. Ainsi que nous l'avons vu, la solubilité n'a pas pu être obtenue directement ; elle a été déduite des lignes de conjugaison alliage - wüstite à l'aide de considérations qui seront exposées ultérieurement (§ C.1.2.)

La solubilité de NiO dans Fe_{1-x}O à sa limite supérieure d'oxydation correspond au point B. Cette solution solide d'oxyde de Fe (II), Fe (III) et Ni (II) est en équilibre avec une solution solide spinelle représentée par le point C. La position de ce dernier point est déduite du tracé des lignes de conjugaison alliage - spinelle. En effet, les alliages contenant plus de 80 % Ni étant en équilibre avec une phase spinelle, le point C représente également le spinelle en équilibre avec l'alliage A de composition Ni_{0,80}Fe_{0,20}. Dans le triangle ABC coexistent trois phases : alliage - oxyde - spinelle de compositions bien déterminées.

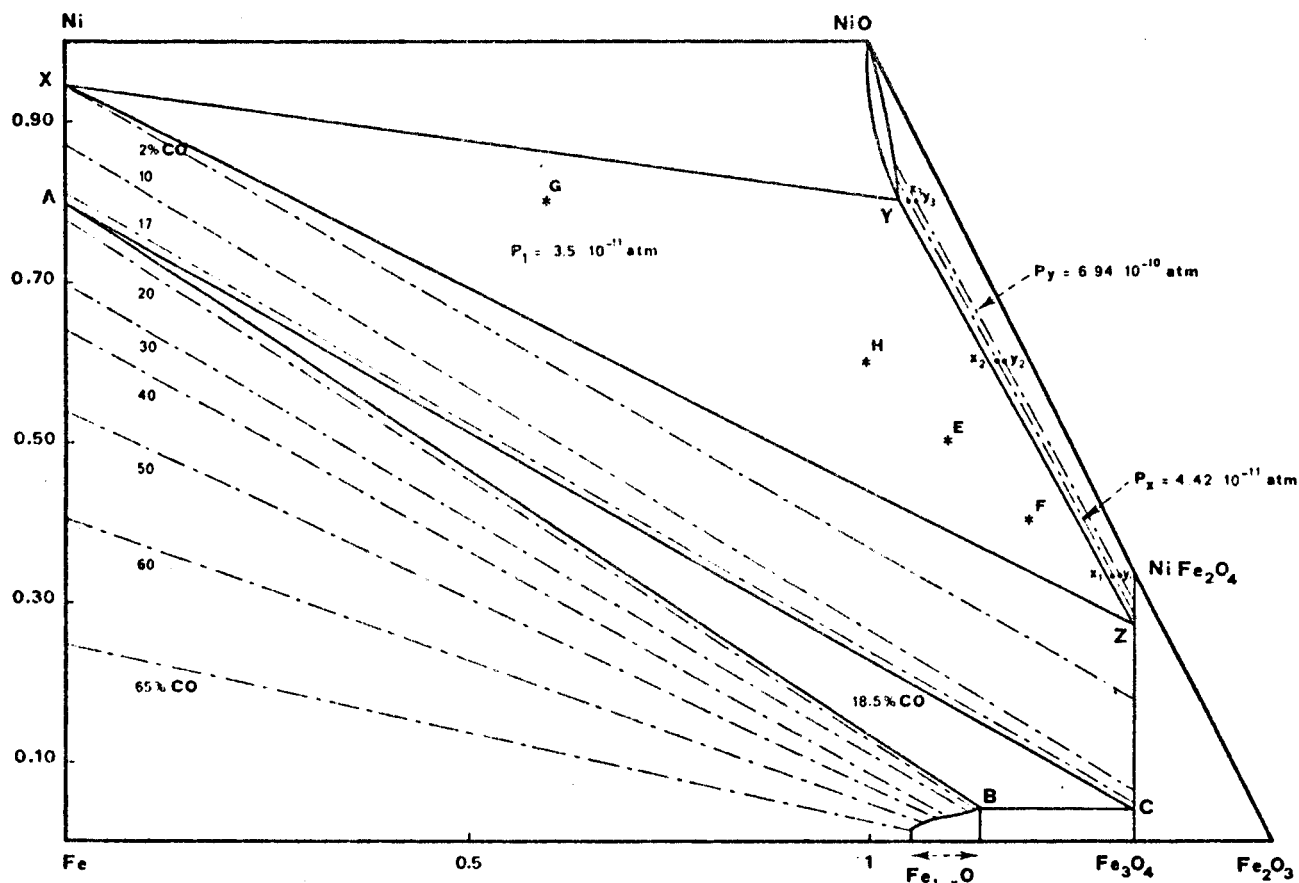
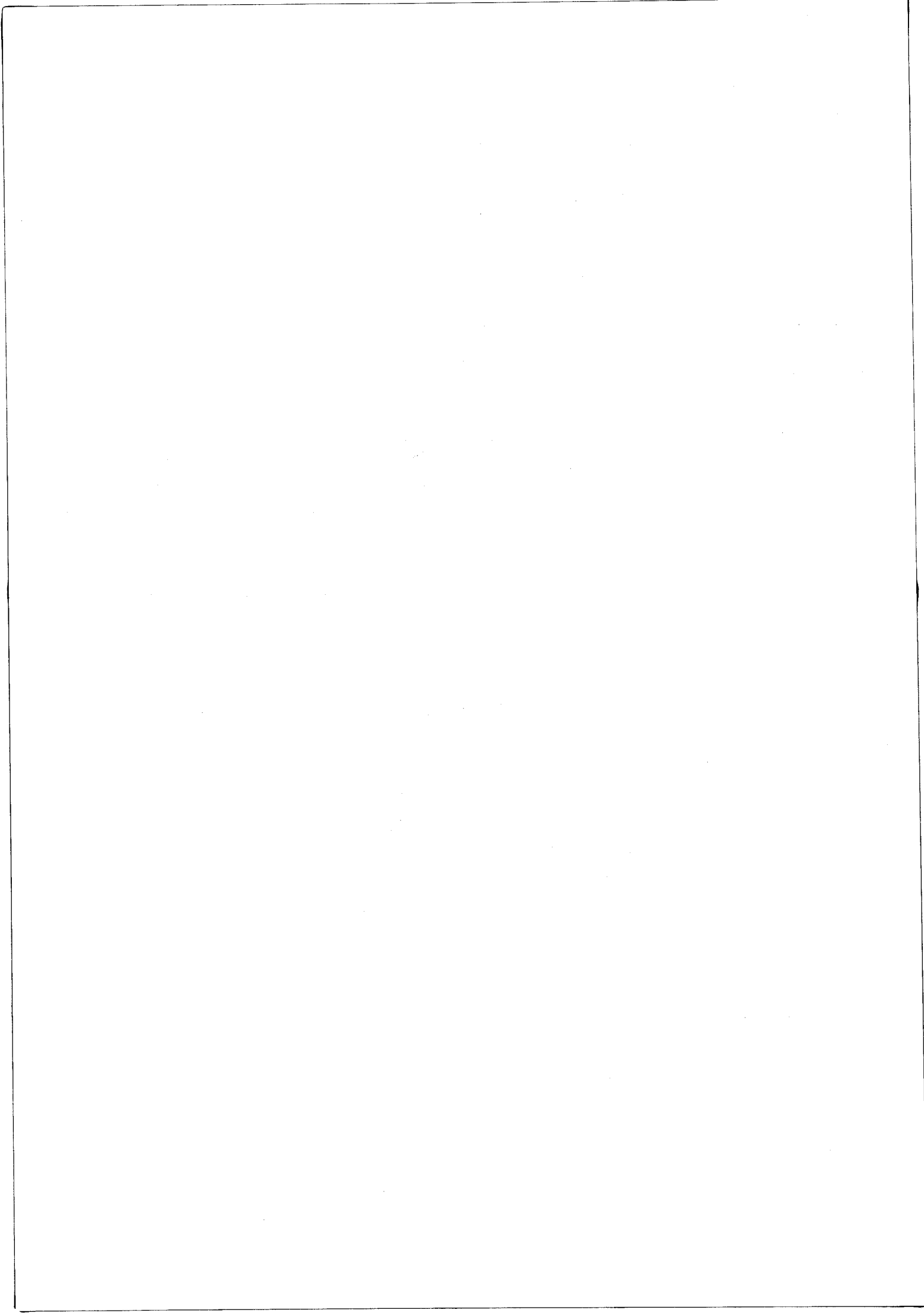


Figure 15 : Représentation du diagramme Fe - Ni - O à 1000°C.

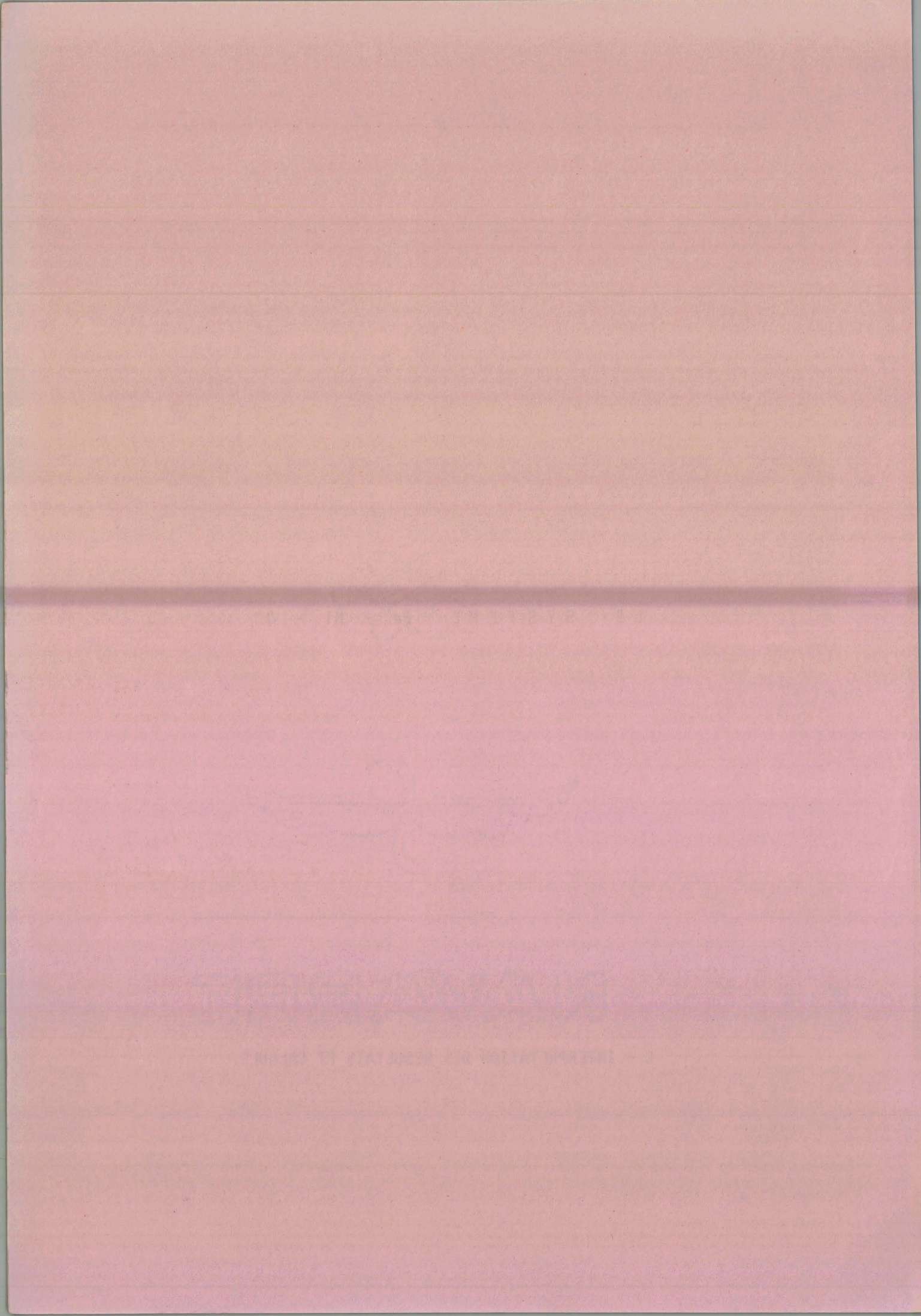
- A : 0,80 Ni - 0,20 Fe
- B : 0,045 NiO - 0,955 FeO_{1,1361}
- C : 0,10 NiFe₂O₄ - 0,90 Fe₃O₄
- X : 0,94 Ni - 0,06 Fe
- Y : 0,80 NiO - 0,20 FeO
- Z : 0,81 NiFe₂O₄ - 0,19 Fe₃O₄





LE SYSTEME Fe - Ni - O.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS ET CALCULS.



C.1. - ACTIVITE DES CONSTITUANTS DES ALLIAGES FER - NICKEL.

1.1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

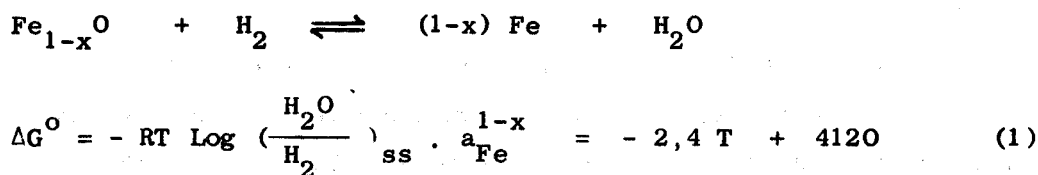
L'idéalité dans les alliages est très rare, mais lorsque les constituants ont un réseau cristallin voisin et forment une série de solutions solides désordonnées, on peut s'attendre à un comportement régulier. Les mesures d'activité du fer dans les alliages Fe - Ni diffèrent selon les auteurs (23, 28, 29 et 30) mais sont en accord sur le fait que les solutions solides approximativement régulières ne présentent qu'un écart négatif très faible à l'idéalité.

Les résultats que nous avons obtenus sous CO - CO₂ nous permettent de penser que la déviation doit être beaucoup plus importante.

En effet, un calcul très simple montre, qu'à 1000°C, l'activité du fer relative à l'alliage A, de composition (0,80 Ni - 0,20 Fe) est très inférieure à sa fraction molaire.

La solution solide métallique A représente la limite de la teneur en nickel au-delà de laquelle l'alliage ne s'oxyde plus avec formation de protoxyde de fer, mais avec formation d'une phase magnétique. Sa pression d'oxygène qui est celle relative à l'équilibre FeO / Fe₃O₄ permet le calcul de l'activité du fer.

Considérons l'équilibre d'un alliage Fe - Ni avec le protoxyde de fer :



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

La solution solide A qui est en équilibre avec la wüstite d'une part et la magnétite d'autre part a comme pression d'oxygène, celle relative à FeO / Fe₃O₄. Soit :

$$RT \text{ Log } \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)_{ss} = 17 T - 16350 \quad (1)$$

D'où

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

A 1000°C, la composition de la wüstite à sa limite supérieure d'oxydation est donnée par $x = 0,12$ (19).

Nous en déduisons que l'alliage A, de composition 0,20 Fe - 0,80 Ni est caractérisé par une activité ($a_{Fe} = 0,057$) très inférieure à sa concentration en fer ($x_{Fe} = 0,20$).

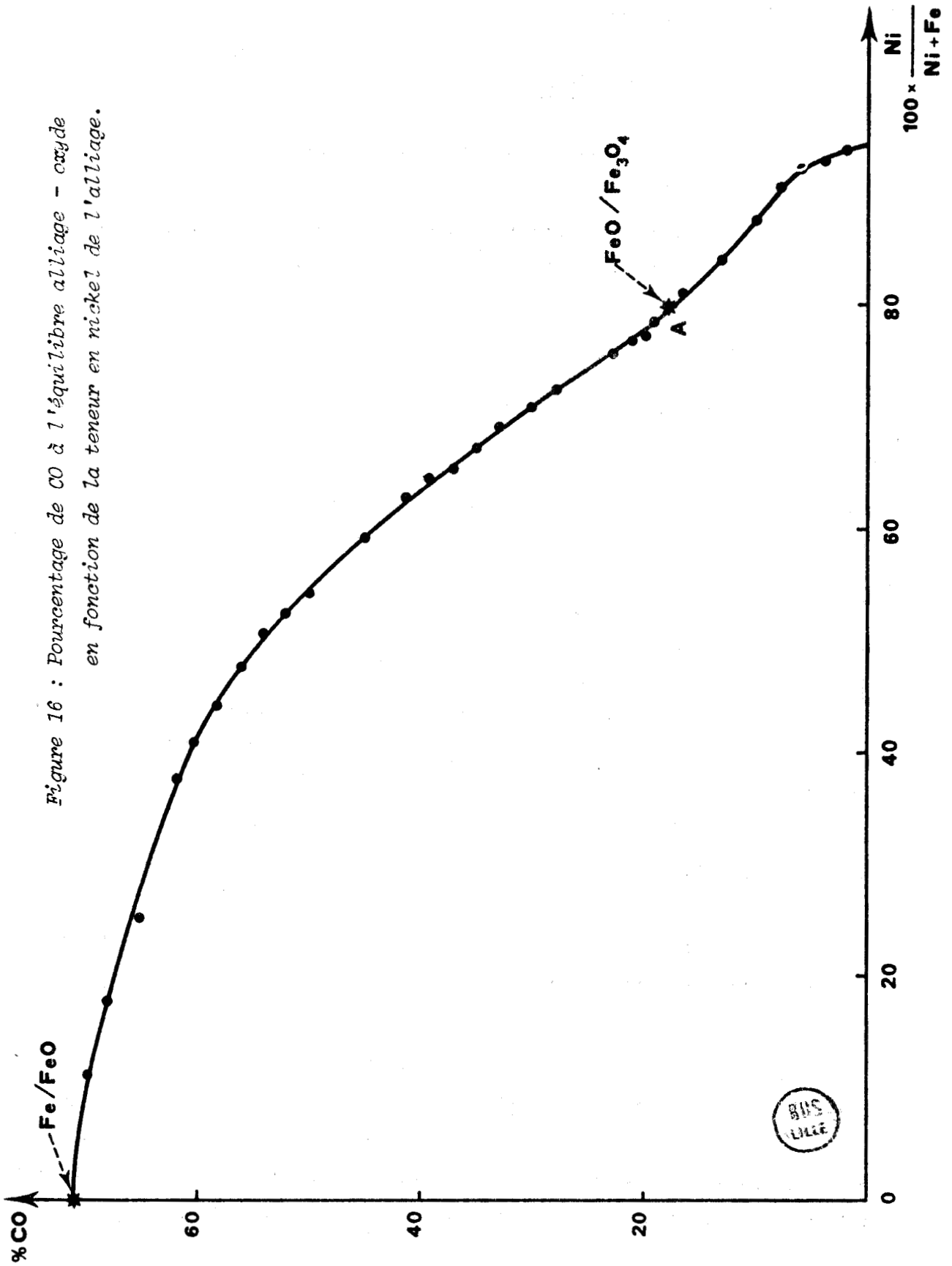
Ce calcul approché de l'activité du fer pour une composition particulière montre que les alliages fer - nickel présentent un écart négatif à la loi de RAOULT plus important que celui que leur attribuent KUBASCHEWSKI (28) et ORIANI (29). L'erreur de ces auteurs doit provenir du fait qu'ils utilisent une méthode statique pour déterminer les activités du fer : ils soumettent du fer pur ou un alliage Fe - Ni à une pression de vapeur d'eau égale à la tension de vapeur saturante à 0°C et mesurent la pression d'hydrogène à l'équilibre.

Pour étudier les équilibres relatifs aux alliages Ni - Fe nous avons utilisé une méthode dynamique et les valeurs obtenues vont confirmer l'écart négatif important à l'idéalité présenté par les solutions solides les plus riches en nickel.

Pour déterminer l'activité du fer dans les alliages Ni - Fe à 1000°C, nous avons soumis plusieurs mélanges ($NiO + Fe_2O_3$) à des réductions ménagées sous atmosphères CO - CO₂.

Les résultats ont été exposés précédemment (Tableaux I et II) et sont résumés sur la figure 16. Cette courbe représente la teneur en oxyde de carbone relative à l'équilibre alliage - oxyde ou alliage - spinelle en fonction de la composition de l'alliage.

Figure 16 : Pourcentage de CO à l'équilibre alliage - oxyde en fonction de la teneur en nickel de l'alliage.



1.2. ACTIVITE DU FER DANS LES ALLIAGES CONTENANT MOINS DE 80 % Ni.

1.2.1. Principe du calcul.

Les alliages dont la teneur en nickel est inférieure à 80 % sont en équilibre avec un protoxyde de fer FeO_y .

Considérons le protoxyde de fer FeO_y comme une solution solide de FeO et d'oxygène, l'état standard étant FeO dans le protoxyde pur en équilibre avec le fer.

L'équilibre :



implique :

$$a_{\text{Fe}} = 1 \text{ et } a_{\text{FeO}} = 1 \text{ lorsque } \% \text{ CO} = 71$$

Donc :

$$K_9 = \frac{P_{\text{CO}}^{\circ}}{P_{\text{CO}_2}^{\circ}} = 2,448$$

Lorsque y augmente, chaque FeO_y est en équilibre non plus avec le fer pur mais avec un alliage nickel - fer de plus en plus riche en nickel. La constante d'équilibre K_9 s'écrit alors :

$$K_9 = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}}}$$

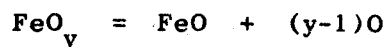
D'où l'activité du fer dans chaque alliage en équilibre avec un protoxyde FeO_y sous une atmosphère CO - CO_2 :

$$a_{\text{Fe}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{2,448} \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \quad [\text{E.1.}]$$

Le calcul de a_{Fe} nécessite donc au préalable la connaissance de l'activité du FeO en tenant compte du fait que ce dernier contient du NiO dissous.

1.2.2. Relation entre a_{FeO} et $\log P_{O_2}$

Considérons FeO_y comme une solution solide de FeO et d'oxygène :



l'état standard ($a_{FeO} = 1$) étant le protoxyde en équilibre avec le fer.

L'équation de GIBBS-DUHEM appliquée à cette solution solide :

$$d \text{Log } a_{FeO} + (y-1)d \text{Log } a_O = 0$$

permet d'écrire

$$\log a_{FeO} = - \int_{P_{O_2}^0}^{P_{O_2}} \frac{y-1}{2} d \log P_{O_2}$$

avec $y = \frac{[O]}{[Fe]}$. (En effet $a_O = \text{Cste} \cdot P_{O_2}^{1/2}$)

1.2.3. Calcul de a_{FeO} pour FeO pur.

A 1000°C , les variations de $\log P_{O_2}$ en fonction de $y = \frac{O}{Fe}$ sont données par RACCAH et VALLET (19). Elles sont représentées sur la courbe de la figure 17.

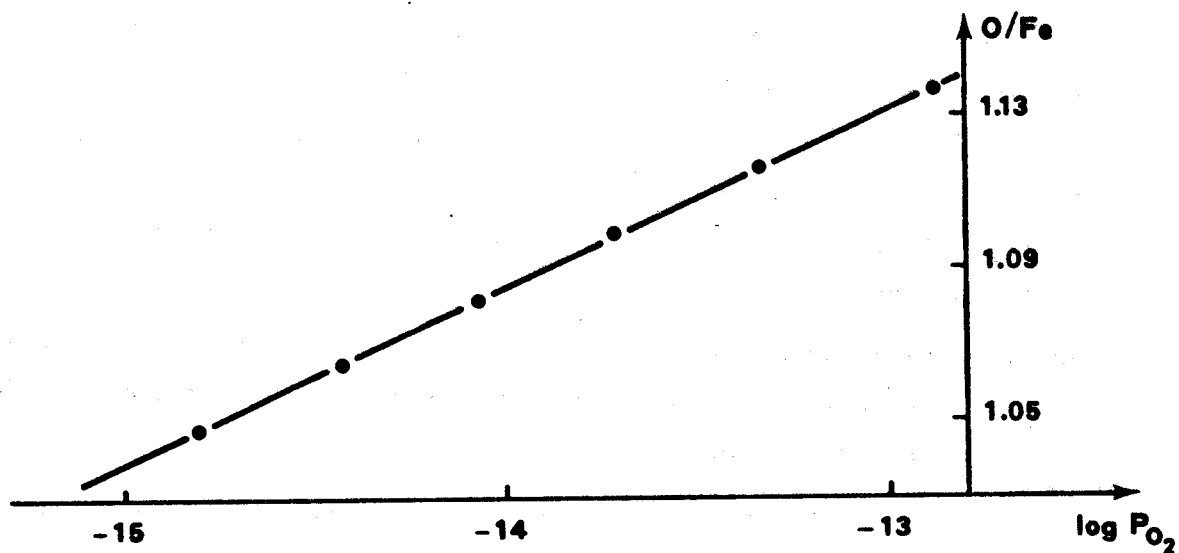


Figure 17.

Courbe de variation de $\log P_{O_2}$ en fonction de $y = \frac{O}{Fe}$ relatif à FeO_y d'après RACCAH et VALLET (19) pour $T = 1000^\circ\text{C}$.

L'activité d'un FeO_y correspondant à une valeur de P_{O_2} donnée peut être déterminée par intégration graphique.

Expérimentalement, on constate que les courbes $\frac{O}{\text{Fe}} = f(\log P_{\text{O}_2})$ sont des paraboles en dessous de 900°C et des droites au-dessus de cette température.

Par suite, y peut être assimilé à une fonction linéaire de $\log P_{\text{O}_2}$ soit :

$$y = C_1 \log P_{\text{O}_2} + C_2$$

et $\log a_{\text{FeO}}$ peut être calculé au moyen de l'expression [E.2] :

$$\log a_{\text{FeO}} = - \frac{C_1}{4} \left[\log^2 P_{\text{O}_2} - \log^2 P_{\text{O}_2}^o \right] - \frac{C_2 - 1}{2} \left[\log \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^o} \right] \quad [\text{E.2}]$$

C_1 et C_2 sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe de la figure 17.

$$C_1 = 0,0449$$

$$C_2 = 1,7147$$

A l'intérieur du diagramme Fe - Ni - O, nous avons déterminé plusieurs lignes d'équilibre alliage - FeO_y . Chacune de ces droites est caractérisée d'une part, par un % CO donc une valeur de $\log P_{\text{O}_2}$ et d'autre part, par une concentration en fer de l'alliage soit x_{Fe} .

Si en première approximation nous considérons que la solubilité de NiO dans FeO est nulle, la relation [E.2] permet de calculer pour chaque droite d'équilibre l'activité du FeO et la relation [E.1] fournit l'activité du fer correspondante.

Les résultats rassemblés dans le tableau VII permettent de tracer la courbe activité-composition relative au fer dans le cas où la solubilité de NiO dans FeO est nulle (figure 18).

En fait cette solubilité n'est pas nulle, mais elle est très faible. N'ayant pas pu la déterminer expérimentalement, nous nous proposons de la calculer à partir des lignes d'équilibre et de la courbe $a_{\text{Fe}} = f(x_{\text{Fe}})$ précédemment tracée.

% CO	$\log P_{O_2}$	a_{FeO}	a_{Fe}	x_{Fe}
19	- 12,847	0,810	0,0776	0,215
20	- 12,902	0,817	0,0834	0,227
21	- 12,955	0,823	0,0894	0,235
23	- 13,056	0,836	0,102	0,245
28	- 13,286	0,864	0,137	0,276
30	- 13,370	0,873	0,153	0,292
33	- 13,491	0,887	0,178	0,310
35	- 13,568	0,895	0,197	0,327
37	- 13,644	0,904	0,217	0,347
40	- 13,754	0,915	0,249	0,356
42	- 13,826	0,922	0,273	0,366
45	- 13,932	0,933	0,311	0,410
50	- 14,106	0,948	0,387	0,460
52	- 14,176	0,955	0,422	0,477
54	- 14,245	0,961	0,460	0,495
56	- 14,315	0,966	0,502	0,527
58	- 14,386	0,972	0,548	0,559
60	- 14,458	0,977	0,598	0,594
62	- 14,531	0,982	0,654	0,625
65	- 14,644	0,990	0,751	0,750
68	- 14,761	0,997	0,865	0,825
70	- 14,842	1,000	0,954	0,890

Tableau VII

Détermination des activités de FeO et de Fe pour FeO pur.



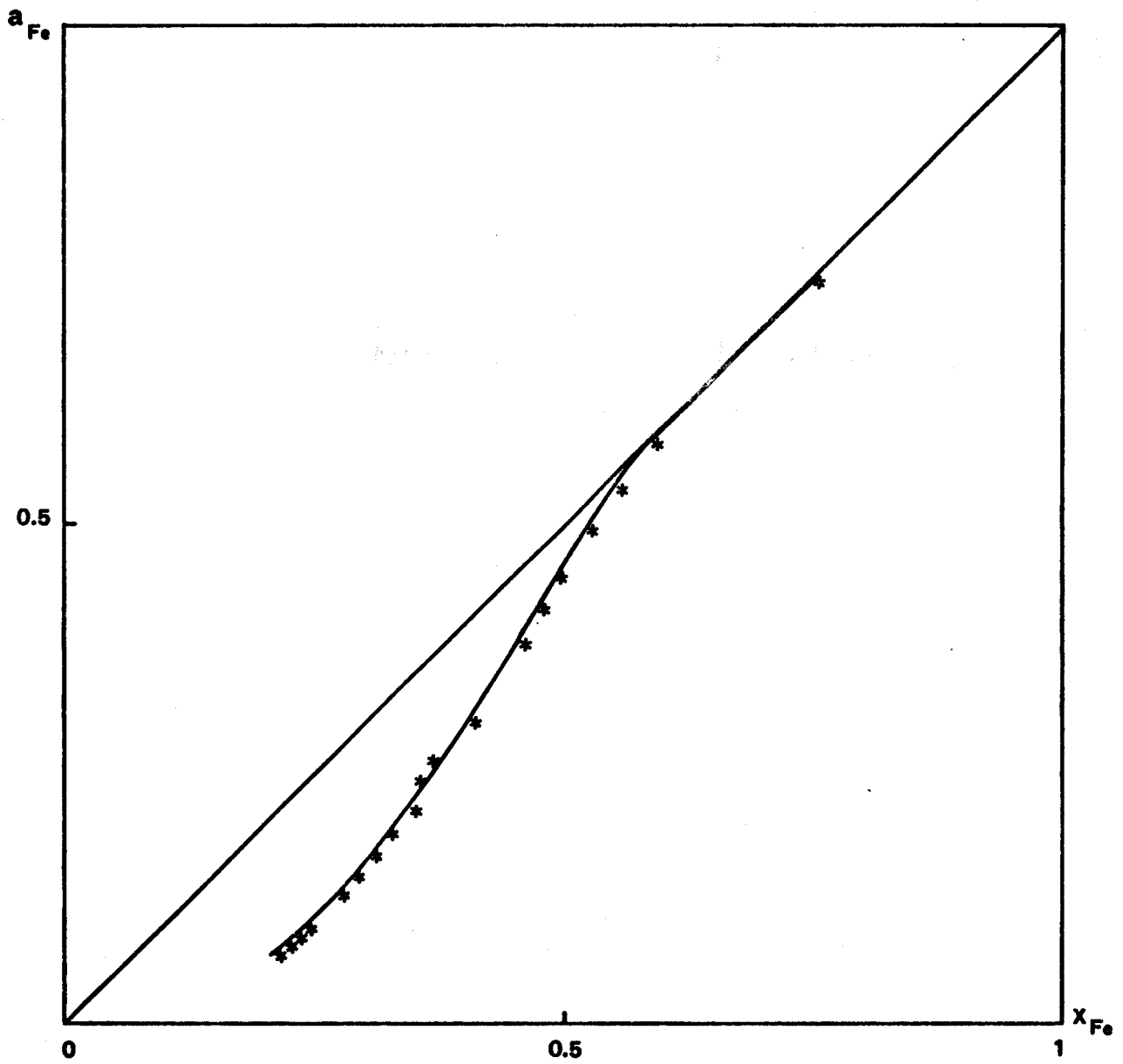


Figure 18 : Activité du fer dans les alliages définis par $x_{Ni} < 0,80$

— en supposant le protoxyde de fer pur

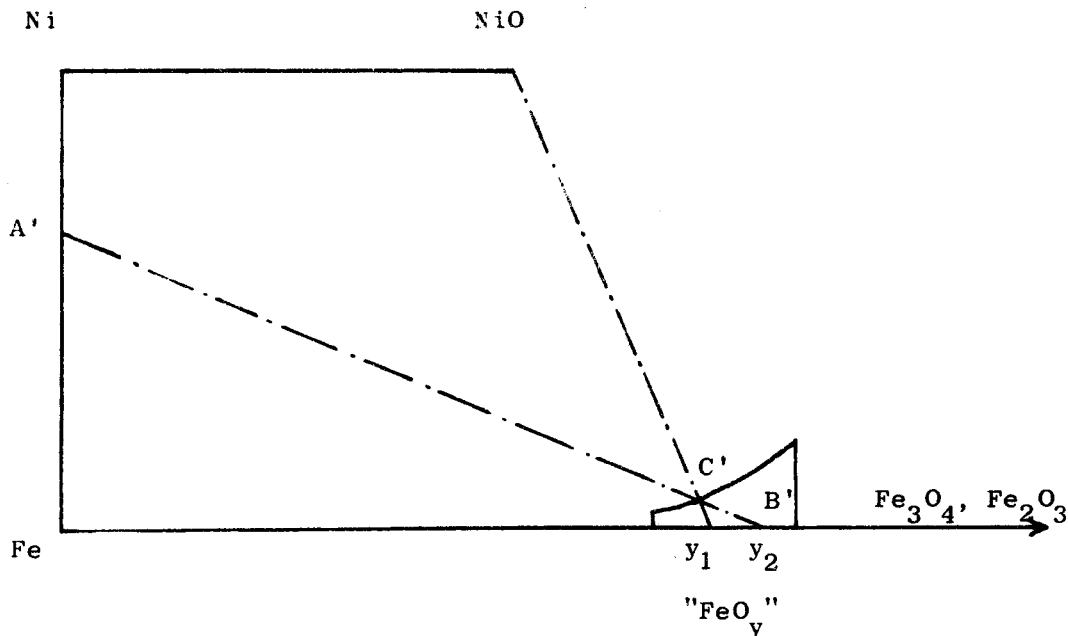
* en tenant compte de la solubilité de NiO dans FeO_y .



1.2.4. Calcul de la solubilité de NiO dans FeO_y.

a) Principe du calcul

Considérons à l'intérieur du diagramme Fe - Ni - O une ligne A'B' caractérisée par $P_{O_2} = \text{Cte}$ et $a_{Fe} = \text{Cte}$



S'il existe une solubilité de NiO dans FeO, l'alliage Ni - Fe de composition A' est en équilibre avec FeO_{y₁} saturé en NiO de point représentatif C' et non pas avec FeO_{y₂} de point représentatif B'.

Ce qui signifie que :

$$(a_{Fe})_{A'} = (a_{Fe})_{C'}$$

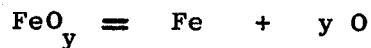
$$(a_{Fe})_{A'} \neq (a_{Fe})_{B'}$$

Le problème revient donc à calculer a_{Fe} dans FeO_y (y variant de 1,0489 à 1,1361) à tracer ensuite sur le diagramme Fe - Ni - O la ligne d'iso-activité du fer qui rencontrera la ligne NiO - FeO_y en un point C'. Ce point C' représente la limite de solubilité de NiO dans FeO_y.

b) Calcul de a_{Fe} dans FeO_y

FeO_y peut être considéré comme une solution de fer et d'oxygène

soit :



L'équation de GIBBS-DUHEM appliquée à cette solution solide :

$$d \log a_{\text{Fe}} + y d \log a_{\text{O}} = 0$$

permet d'écrire :

$$\log a_{\text{Fe}} = - \frac{1}{2} \int_{P_{\text{O}_2}^0}^{P_{\text{O}_2}} y d \log P_{\text{O}_2}$$

avec $y = \frac{[\text{O}]}{[\text{Fe}]}$ puisque , comme précédemment : $a_{\text{O}} = \text{Cste} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$

Or (figure 17) :

$$\log P_{\text{O}_2} = A_1 y + A_2$$

L'activité du fer dans FeO_y peut donc être calculée au moyen de la relation [E.3]

$$\log a_{\text{Fe}} = - \frac{A_1}{4} (y^2 - y_0^2) \quad [\text{E.3}]$$

avec $A_1 = 22,2477$

c) Détermination de la solubilité

En utilisant la relation [E.3] nous avons calculé l'activité du fer pour plusieurs valeurs y du protoxyde de fer.

La courbe activité - composition relative au fer (figure 18) nous permet de relier a_{Fe} à une concentration en fer de l'alliage fer - nickel.

Pour chaque fraction molaire du fer x_{Fe} , nous traçons à l'intérieur du diagramme Fe - Ni - O, la ligne d'isoactivité du fer qui lui correspond.

Compte tenu de la faible solubilité de NiO dans la wüstite, il est permis de supposer que le fer suit la loi de RAOULT. Les lignes isoactivité du fer sont alors des droites.

Chaque droite rencontre la ligne A'B' correspondante en un point C' qui représente la limite de solubilité de NiO dans FeO_y .

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau VIII.

$y = O/Fe$	a_{Fe}	x_{Fe}	Solubilité de NiO dans FeO
1,06	0,763	0,765	0,75 %
1,07	0,581	0,595	1,75 %
1,08	0,441	0,495	2,50 %
1,09	0,334	0,430	2,75 %
1,10	0,252	0,375	2,75 %
1,11	0,190	0,330	2,75 %
1,12	0,143	0,290	3 %
1,13	0,107	0,250	3,75 %
1,1361	0,090	0,235	4,25 %

Tableau VIII

Détermination approximative de la solubilité de NiO dans FeO.

d) Remarque

Ce domaine de solubilité que nous venons de définir n'est en fait qu'une première approximation.

En effet pour le déterminer nous avons utilisé une courbe activité - composition des alliages, calculée en supposant que FeO ne contienne pas NiO dissous.

Nous allons à présent procéder par itération. En effet, connaissant la solubilité de NiO dans FeO_y, nous allons calculer une nouvelle courbe activité - composition du fer dans les alliages ; celle-ci tiendra compte du fait que chaque alliage est en équilibre non pas avec FeO pur mais avec une solution solide (Ni, Fe)O.

A partir de cette courbe nous définirons ensuite le véritable domaine de solubilité de NiO dans FeO_y.

1.2.5. Résultats définitifs.

a) Courbe activité - composition du fer.

La solubilité de NiO dans FeO étant très faible, nous supposons que le protoxyde de fer suit la loi de RAULT.

Par suite, l'activité du FeO dans la solution solide (NiO, FeO) est égal au produit de a_{FeO} dans FeO pur (tableau VII) par la concentration en FeO dans la solution solide d'oxyde.

L'activité du fer relative à chaque droite d'équilibre est calculée par la relation [E.1]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IX et la nouvelle courbe $a_{\text{Fe}} = f(x_{\text{Fe}})$ est représentée sur la figure 18.

a_{FeO} si FeO pur	% FeO dans (Ni, Fe) O	a_{FeO} dans (Ni, Fe) O	a_{Fe}	x_{Fe}
0,810	95,25	0,771	0,0739	0,215
0,817	95,50	0,780	0,0796	0,227
0,823	95,75	0,789	0,0857	0,235
0,836	96,25	0,805	0,0982	0,245
0,864	96,625	0,834	0,132	0,276
0,873	96,875	0,846	0,148	0,292
0,887	97,00	0,860	0,173	0,310
0,895	97,125	0,870	0,191	0,327
0,904	97,25	0,879	0,211	0,347
0,915	97,25	0,890	0,242	0,356
0,922	97,25	0,897	0,265	0,366
0,933	97,25	0,907	0,303	0,410
0,948	97,375	0,924	0,377	0,460
0,955	97,375	0,930	0,411	0,477
0,961	97,50	0,936	0,449	0,495
0,966	97,75	0,944	0,491	0,527
0,972	98,00	0,952	0,537	0,559
0,977	98,25	0,960	0,588	0,594
0,982	98,75	0,970	0,640	0,625
0,990	99,00	0,980	0,743	0,750
0,997	99,50	0,992	0,850	0,825

Tableau IX

Calcul des activités de FeO et de Fe
en tenant compte de la solubilité de NiO dans FeO_y.

b) Domaine de solubilité de NiO dans FeO_y

En procédant de la même manière que précédemment, nous définissons pour chaque valeur y du protoxyde de fer, la solubilité de NiO (Tableau X).

y = O/Fe	a _{Fe}	x _{Fe}	Solubilité de NiO dans FeO _y
1,05	0,971	0,971	0,30 %
1,06	0,763	0,765	0,75 %
1,07	0,581	0,590	1,50 %
1,08	0,441	0,495	2,0 %
1,09	0,334	0,435	2,5 %
1,10	0,252	0,380	2,75 %
1,11	0,190	0,330	2,85 %
1,12	0,143	0,290	3 %
1,13	0,107	0,255	3,75 %
1,1361	0,090	0,240	4,50 %

Tableau X

Domaine de solubilité de NiO dans FeO_y

La courbe de la figure 19 qui représente le domaine de solubilité de l'oxyde de nickel dans la wüstite est tout à fait rigoureuse.

Elle diffère très peu de celle obtenue en première approximation.

Cette similitude des résultats s'explique par la faible solubilité des deux oxydes, il est donc inutile de pousser l'itération plus loin.

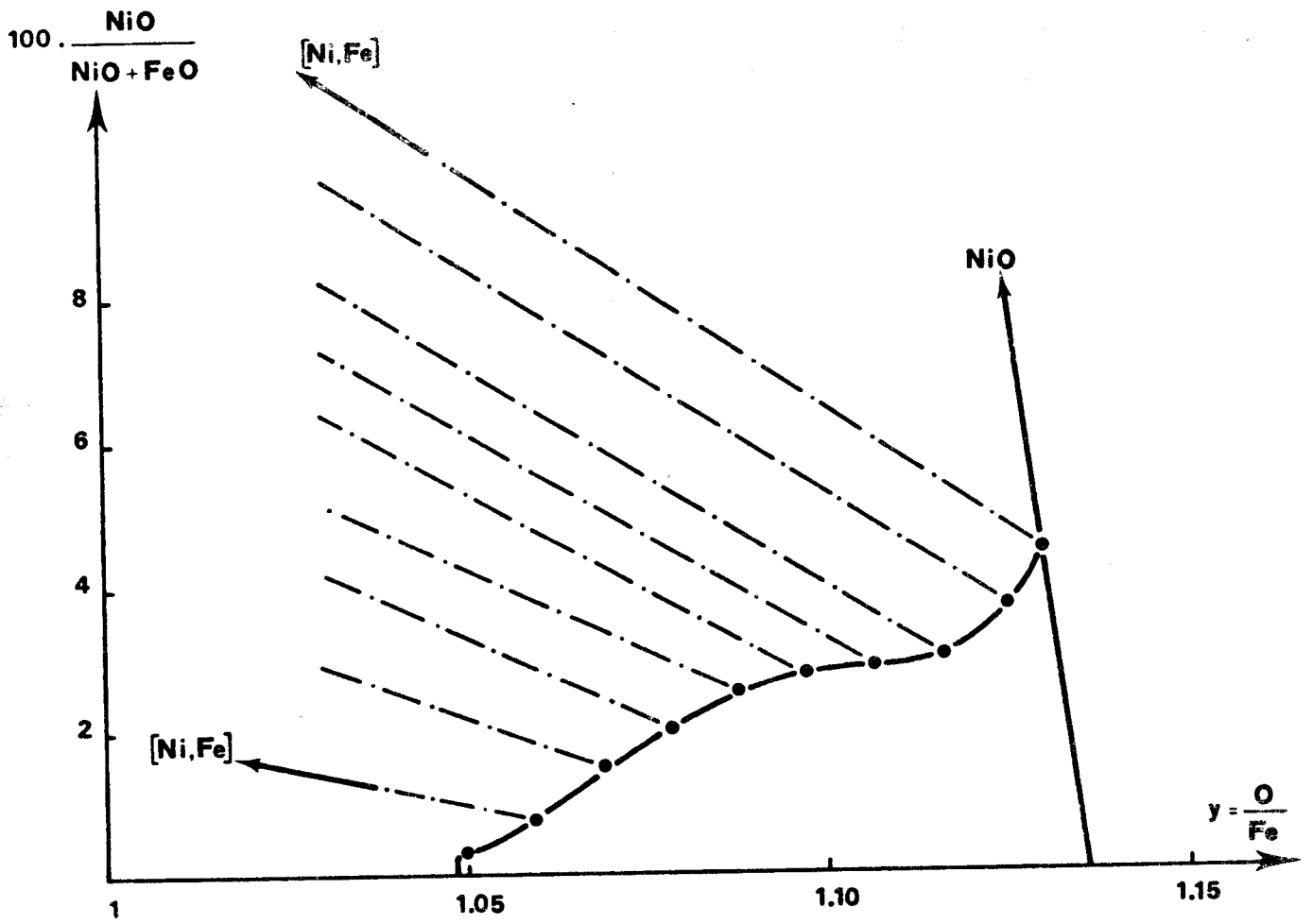


Figure 19

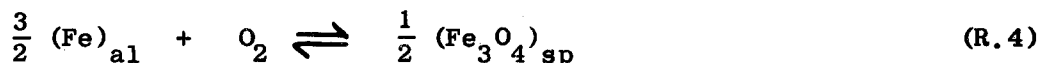
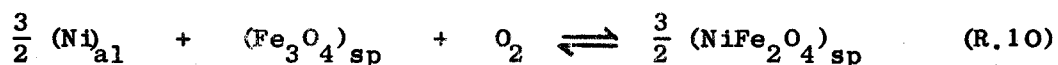
Représentation du domaine de solubilité de NiO dans FeO_y .

1.3. CALCUL DE a_{Fe} POUR LES ALLIAGES DONT LA TENEUR EN NICKEL EST COMPRISE ENTRE 80 ET 94 %.

Considérons pour cela, le quadrilatère AXZC. A l'intérieur de ce domaine chaque ligne de conjugaison traduit un équilibre entre une solution solide spinelle et un alliage dont la composition est comprise entre 80 % Ni (point A) et 94 % Ni (point X).

1.3.1. Equilibres à l'intérieur du domaine AXZC.

Entre les solutions solides spinelle (sp) et métallique (al) existent les deux équilibres suivants :



Les constantes d'équilibre correspondantes sont :

$$K_{10} = \frac{a_8^{3/2}}{a_2^{3/2} \cdot a_7 \cdot P_{O_2}}$$

$$K_4 = \frac{a_7^{1/2}}{a_1^{3/2} \cdot P_{O_2}}$$

Les différentielles de K_{10} et K_4 jointes aux équations de GIBBS-DUHEM relatives aux deux solutions solides fournissent un système de 4 équations à 5 inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{2} d \text{Log } a_8 - d \text{Log } a_7 - \frac{3}{2} d \text{Log } a_2 - d \text{Log } P_{O_2} = 0 \quad [D.1.] \\ \frac{3}{2} d \text{Log } a_1 - \frac{1}{2} d \text{Log } a_7 + d \text{Log } P_{O_2} = 0 \quad [D.2.] \\ x_1 d \text{Log } a_1 + (1 - x_1) d \text{Log } a_2 = 0 \quad [D.3.] \\ x_7 d \text{Log } a_7 + (1 - x_7) d \text{Log } a_8 = 0 \quad [D.4.] \end{array} \right.$$



Ces cinq inconnues sont a_1 , a_2 , a_7 , a_8 et $\text{Log } P_{O_2}$.

Les concentrations en fer et en magnétite, soient x_1 et x_7 sont fonction de $\text{Log } P_{O_2}$.

Les relations :

$$\text{Log } P_{O_2} = f(x_1) \quad (\text{figure 20})$$

$$\text{Log } P_{O_2} = f(x_7) \quad (\text{figure 21})$$

sont en effet connues à partir du moment où ont été tracées les droites de conjugaison dans le diagramme Fe - Ni - O sous diverses pressions d'oxygène.

1.3.2. Relations entre a_{Fe} et $\text{Log } P_{O_2}$

A partir du système d'équations précédemment citées, on déduit la relation [E.4]. Elle donne une expression de l'activité du fer qui est fonction de $\text{Log } P_{O_2}$ et des concentrations en fer et en magnétite dans l'alliage et dans la phase spinelle.

$$d \text{ Log } a_1 = \frac{- 2 (1 - x_1)}{2 + x_7 - 3 x_1} d \text{ Log } P_{O_2} \quad [\text{E.4}]$$

Pour simplifier l'écriture, posons :

$$g(x_1) = \frac{- 2(1 - x_1)}{2 + x_7 - 3 x_1}$$

Pour chaque ligne de conjugaison située à l'intérieur du quadrilatère AXZC il est possible de déterminer le $\text{Log } P_{O_2}$ correspondant au % CO à l'équilibre et de connaître la valeur de l'expression $g(x_1)$.

Ces calculs rassemblés dans le tableau XI permettent de tracer la courbe $\text{Log } P_{O_2}$ en fonction de $g(x_1)$.

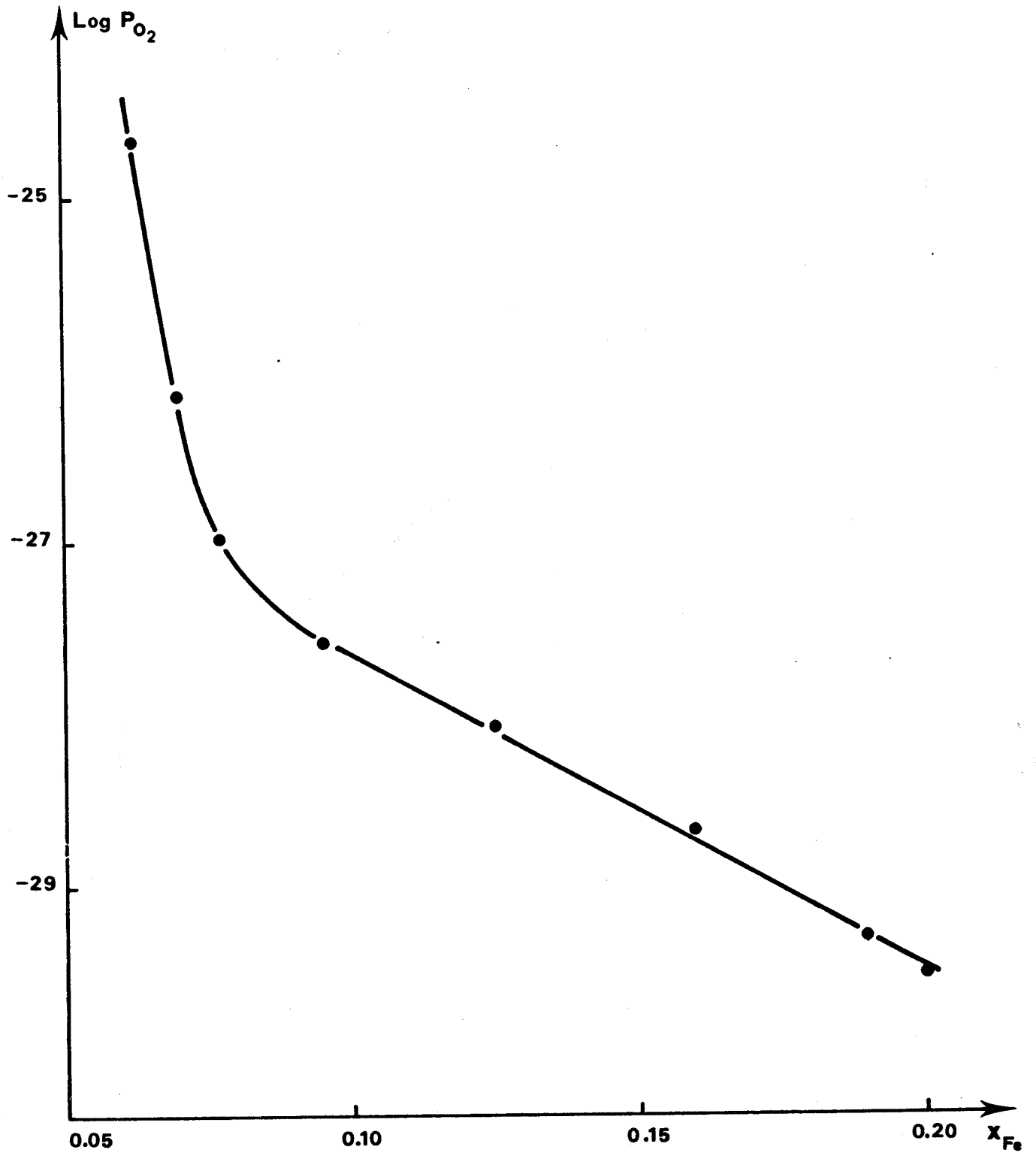


Figure 20. Variations de $\text{Log } P_{O_2}$ en fonction de la concentration en fer de l'alliage.



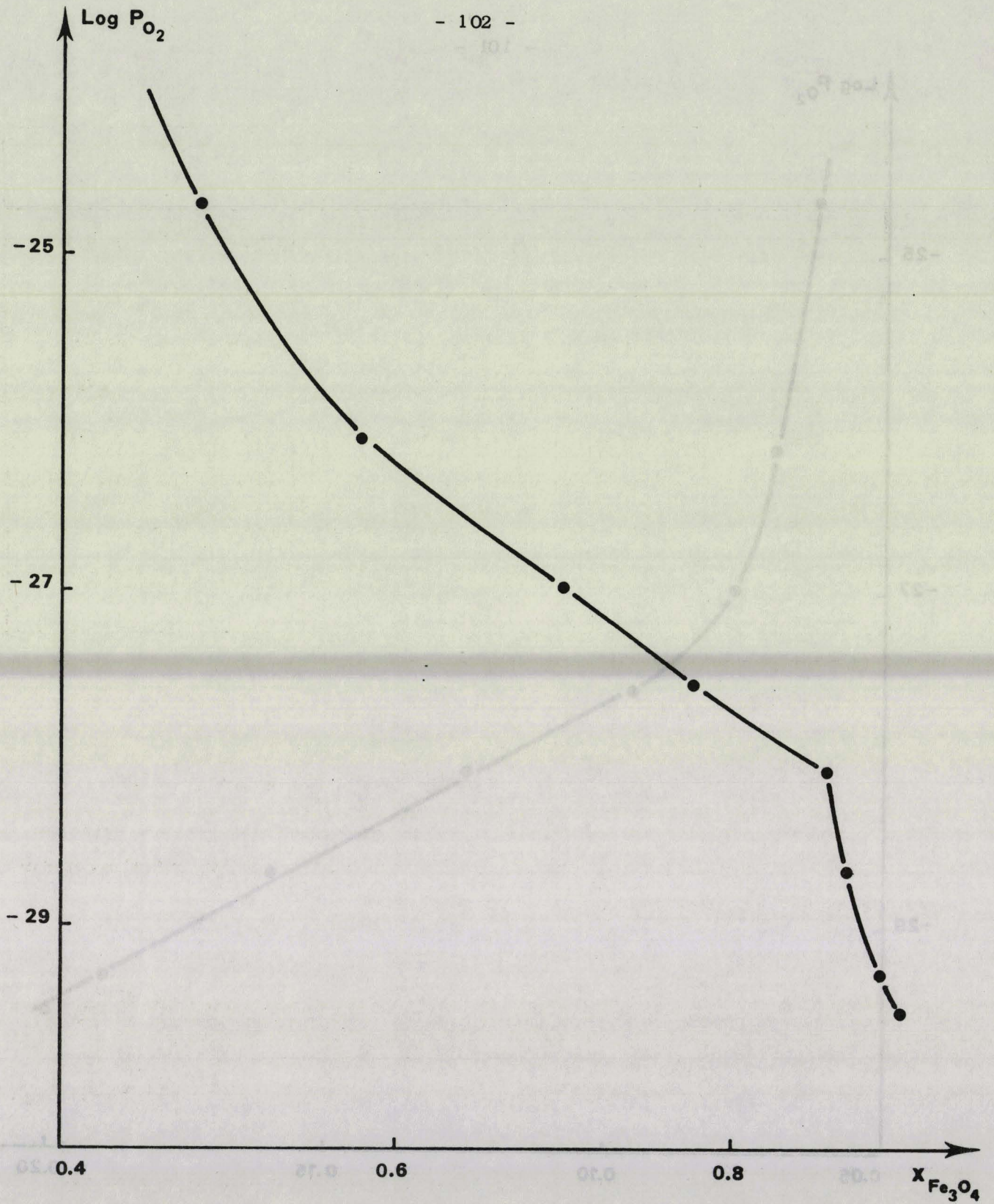


Figure 21 : Variations de $\text{Log } P_{O_2}$ en fonction de la concentration en Fe_3O_4 de la phase spinelle.



% CO	Log P _{O₂}	x ₁	x ₇	g(x ₁)
2	- 24,697	0,0625	0,4825	- 0,817
4	- 26,124	0,0700	0,5800	- 0,785
6	- 26,977	0,0775	0,7000	- 0,748
8	- 27,596	0,0950	0,7750	- 0,727
10	- 28,086	0,1250	0,8575	- 0,705
13	- 28,678	0,1600	0,8688	- 0,703
17	- 29,309	0,1900	0,8875	- 0,699
18,5	- 29,515	0,2000	0,9000	- 0,696

Tableau XI

Calcul de Log P_{O₂} et g(x₁)
relatifs à chaque ligne de conjugaison alliage - spinelle.

Pour un Log P_{O₂} choisi, l'activité du fer correspondante est déterminée par intégration graphique puisque :

$$\text{Log} \frac{a_1}{(a_1)_{\text{lim}}} = \int_{(P_{O_2})_{\text{lim}}}^{P_{O_2}} g(x_1) d \text{Log} P_{O_2} = \left[S \right]_{\text{Log} (P_{O_2})_{\text{lim}}}^{\text{Log} P_{O_2}}$$

La limite permettant de fixer la constante d'intégration est l'alliage de composition (0,20 Fe - 0,80 Ni) en équilibre sous 18,5 % CO, dont l'activité est connue (figure 18);

$$(x_1)_{\text{lim}} = 0,20 \quad (a_1)_{\text{lim}} = 0,0712$$



1.3.3. Courbe activité - composition du fer.

A chaque valeur de $\text{Log } P_{\text{O}_2}$ correspond une concentration en fer x_1 (figure 20), d'où, par intégration graphique l'activité du fer correspondante (Tableau XII).

$\text{Log } P_{\text{O}_2}$	S	a_{Fe}	C_{Fe}
- 29,514	0	0,0712	0,200
- 29,114	- 0,2787	0,0539	0,180
- 28,714	- 0,5584	0,0407	0,157
- 28,314	- 0,8392	0,0308	0,135
- 27,914	- 1,1224	0,0232	0,114
- 27,514	- 1,4107	0,0174	0,093
- 27,114	- 1,7052	0,0129	0,081
- 26,714	- 2,0059	0,0095	0,074
- 26,314	- 2,3133	0,0070	0,070
- 25,914	- 2,6270	0,0051	0,068
- 25,514	- 2,9457	0,0037	0,066
- 25,114	- 3,2683	0,0027	0,064
- 24,714	- 3,5939	0,0019	0,063

Tableau XII

Activité du fer dans les alliages définis par $0,80 < x_{\text{Ni}} < 0,94$

La courbe activité - composition relative au fer pour les alliages dont la teneur en nickel est comprise entre 80 et 94 % est représentée sur la figure 22.



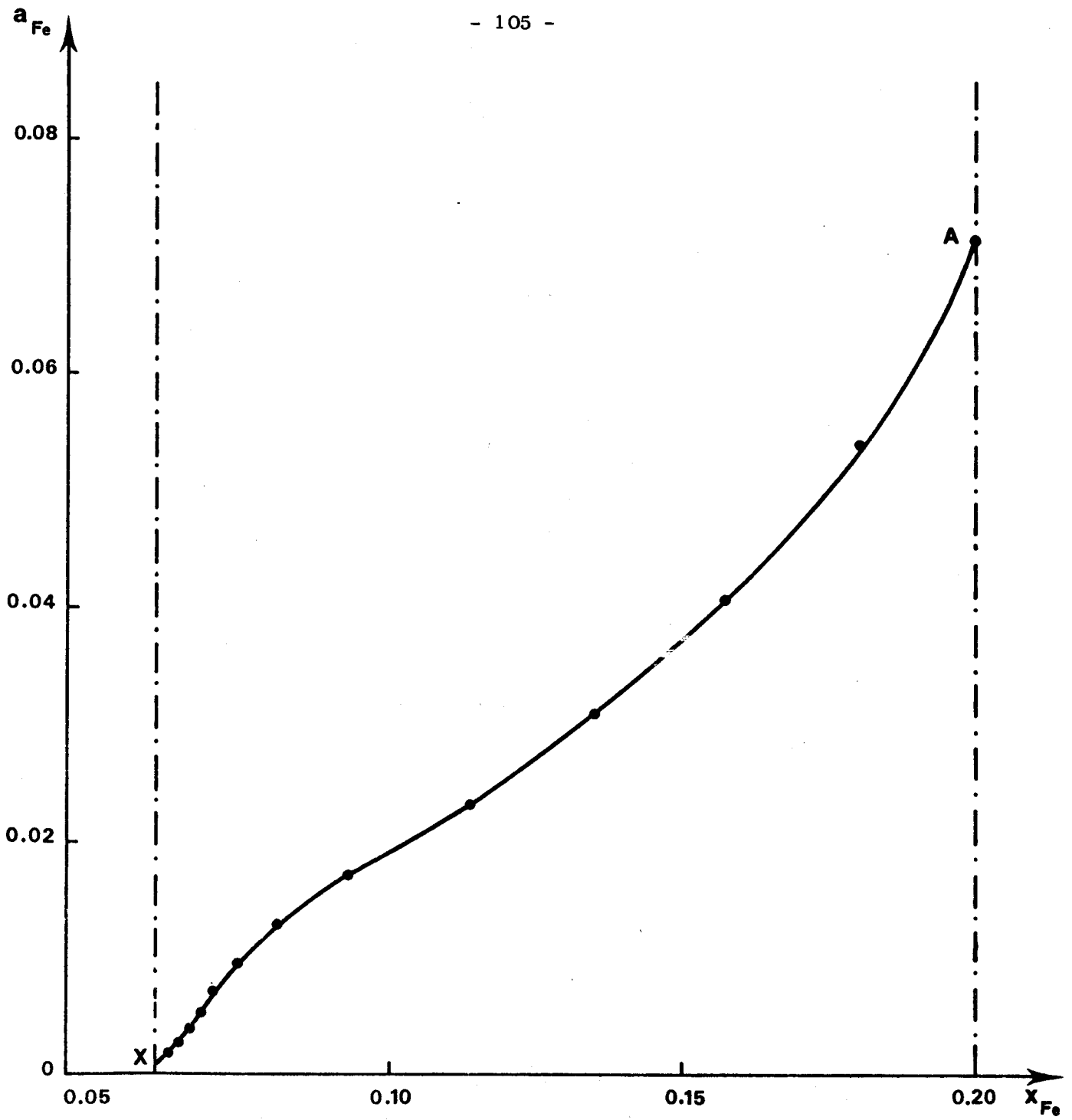


Figure 22.

Activité du fer dans les alliages définis par $0,80 < x_{Ni} < 0,94$



1.4. CALCUL DE a_{Fe} POUR LES ALLIAGES DONT LA TENEUR EN NICKEL EST SUPERIEURE

A 94 %.

Considérons pour cela le quadrilatère Ni - X - Y - NiO. A l'intérieur de ce domaine, chaque alliage est en équilibre avec une solution solide d'oxyde (Ni, Fe)O.

Contrairement aux deux autres domaines étudiés précédemment nous ne connaissons aucune ligne de conjugaison. En effet, les pressions d'oxygène qui caractérisent ces droites d'équilibre sont à la fois très voisines (3,50 à $4,42 \cdot 10^{-11}$ atm), et trop élevées pour être évaluées avec une bonne précision.

Nous ne disposons donc, d'aucune méthode pour déterminer les relations activité - composition du fer ou du nickel dans les alliages caractérisés par $x_{Ni} > 0,94$.

La seule hypothèse raisonnable que nous puissions faire, compte tenu du fait que ces alliages sont riches en nickel, est d'admettre que ce dernier suit la loi de RAOULT :

$$a_{Ni} = x_{Ni}$$

Le fer doit donc suivre la loi de HENRY dans cet intervalle :

$$a_{Fe} = \frac{1}{60} \cdot x_{Fe}$$

En réalité, l'examen de la figure 22 montre que la tangente au point ($x_1 = 0,06$, $a_1 = 0,0010$) ne passe pas par l'origine.

Il est donc vraisemblable que les alliages Fe - Ni ne suivent la loi de HENRY que pour des teneurs bien inférieures à 6 % Fe.

Le coefficient d'activité à l'origine doit donc être inférieur à 1/60.

1.5. DETERMINATION DE LA COURBE ACTIVITE - COMPOSITION RELATIVE AU NICKEL.

La figure 23 donne une représentation de la courbe activité - composition relative au fer pour les alliages fer - nickel.

L'activité du nickel dans l'alliage est obtenue par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM :

$$\text{Log } \gamma_2 = - \int_{x_1 = 0}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d \text{Log } \gamma_1 \quad [E. 5]$$

A partir de la courbe $\text{Log } \gamma_1 = f(x_1/x_2)$ on détermine par intégration graphique et pour chaque couple de valeurs (x_1, x_2) , $\text{Log } \gamma_2$ et par suite a_2 .

Le tableau XIII indique pour chaque concentration en nickel de l'alliage, l'activité correspondante.

La courbe activité - composition du nickel est représentée sur la figure 23.

x_{Ni}	a_{Fe}	$\text{Log } \gamma_{Ni}$	a_{Ni}
0,9225	0,0110	- 0,0073	0,915
0,875	0,0266	- 0,0210	0,857
0,840	0,0410	- 0,0370	0,809
0,800	0,0712	- 0,0687	0,746
0,755	0,0980	- 0,1120	0,675
0,7075	0,1480	- 0,1830	0,589
0,69	0,1730	- 0,2150	0,556
0,6725	0,1920	- 0,2508	0,523
0,644	0,2430	- 0,3040	0,475
0,590	0,3030	- 0,3830	0,402
0,540	0,3780	- 0,4660	0,339
0,505	0,4490	- 0,5294	0,297
0,4725	0,4910	- 0,5723	0,266
0,441	0,5370	- 0,6081	0,240
0,406	0,5880	- 0,6494	0,212
0,300	0,6900	- 0,6610	0,155
0,250	0,7400	- 0,6610	0,129
0,200	0,8000	- 0,6610	0,103
0,150	0,8500	- 0,6610	0,077
0,100	0,9000	- 0,6610	0,052
0,050	0,9500	- 0,6610	0,025



Tableau XIII

Activité du nickel dans les alliages fer - nickel.

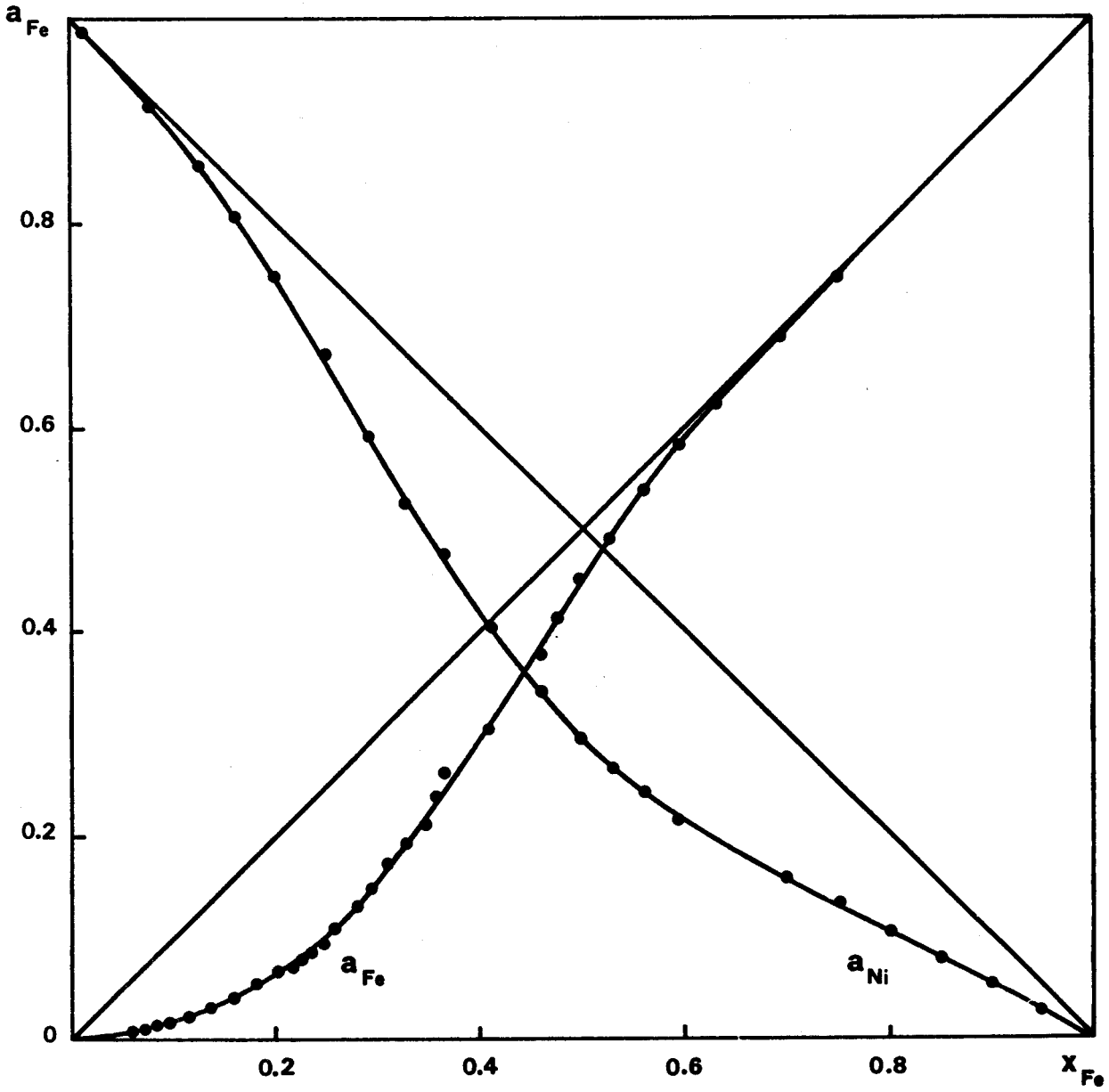


Figure 23. Relation activité - composition dans les alliages fer - nickel.



1.6. DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS.

Nos courbes activité - composition relatives aux constituants des alliages Fe - Ni représentées sur la figure 23, diffèrent totalement de celles proposées par ONO (25).

Pour ce dernier, les alliages riches en fer sont caractérisés par la relation $a_{Fe} > x_{Fe}$.

Il faut toutefois signaler que la plupart des auteurs sont d'accord sur le fait que ces alliages présentent un écart négatif à l'idéalité relativement faible. Citons comme exemples, les travaux de GATELLIER (23), DOBROVINSKII (31), ZELLARS (30) et VRESTAL (32).

Les résultats que nous avons obtenus, confirment la forte déviation négative à l'idéalité que nous avons soupçonnée.

Du point de vue physique, ceci signifie que dans le réseau métallique, les liaisons Fe - Ni sont plus fortes que les liaisons Fe - Fe et que les liaisons Ni - Ni ; c'est-à-dire qu'un atome de fer a plus tendance à s'entourer d'atomes de nickel que d'atomes de fer et réciproquement.

Les études structurales faites sur les alliages Fe - Ni confirment ce résultat. Cette tendance se traduit par l'apparition d'un ordre à courte distance et l'existence de cet ordre se manifeste aux basses températures par l'apparition de raies de surstructure sur les clichés RX, au voisinage de la composition Ni_3Fe .

Cet écart plus grand est également en accord avec les mesures d'enthalpies de formation des alliages fer - nickel solides et liquides effectuées par SPEISER (33) et les travaux de TSEMEKHMANN (34) sur le système Fe - Ni liquide.

Il semble toutefois incompatible avec le diagramme des phases caractérisé par l'existence d'un minimum sur le liquidus et le solidus.

1.7. REGULARITE DE LA SOLUTION SOLIDE. STABILITE D'EXCES.

1.7.1. Régularité de la solution solide Ni - Fe

Une solution solide régulière au sens de HILDEBRAND est une solution solide dans laquelle l'entropie d'excès est nulle.

L'entropie de mélange est donnée par l'expression :

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

Une solution solide régulière doit avoir en plus, une enthalpie de mélange telle que :

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

Les coefficients d'activité sont reliés aux concentrations par les relations :

$$\text{Log } \gamma_1 = \frac{\alpha (1 - x_1)^2}{RT} \qquad \text{Log } \gamma_2 = \frac{\alpha (1 - x_2)^2}{RT}$$

D'où :

$$a_i = x_i \exp \left[\beta (1 - x_i)^2 \right]$$

avec $\beta = \frac{\alpha}{RT}$, $i = 1, 2$.

Afin de déterminer si la solution solide fer - nickel est régulière, nous avons tracé sur la figure 24 la courbe des variations de $\text{Log } \gamma_{\text{Fe}}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}})^2$.

La courbe obtenue n'est pas une droite. En conséquence la solution solide fer - nickel n'est pas régulière au sens de HILDEBRAND.

Remarque La courbe donnant $\text{Log } \gamma_{\text{Fe}}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}})^2$ présente un point d'inflexion pour $x_{\text{Ni}}^2 = 0,56$ soit pour $x_{\text{Ni}} = 0,748$ donc au voisinage de la composition Ni_3Fe .

1.7.2. Stabilité d'excès.

Cette grandeur thermodynamique a été définie par DARKEN (35). C'est la stabilité (ou dérivée seconde de l'enthalpie libre intégrale de mélange par rapport à la composition) diminuée de la stabilité d'une solution idéale :

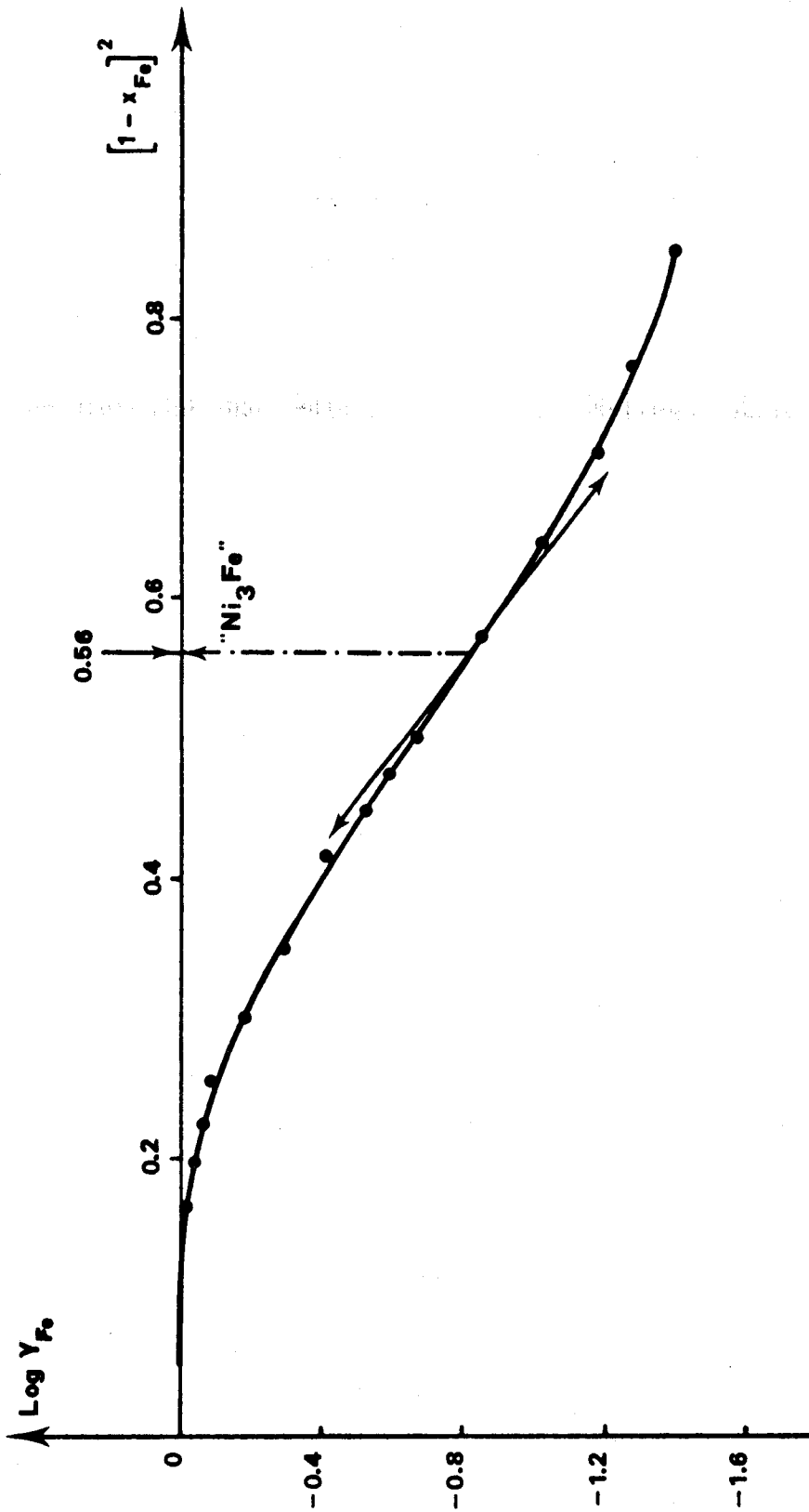


Figure 24 : Courbe $\text{Log } \gamma_{\text{Fe}} = f(1 - x_{\text{Fe}})^2$



$$St^{ex} = \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} - \frac{RT}{x_1 x_2}$$

soit

$$St^{ex} = -2 RT \frac{\partial \text{Log } \gamma_1}{\partial (1 - x_1)^2} = -2 RT \frac{\partial \text{Log } \gamma_2}{\partial (1 - x_2)^2}$$

Sur la figure 25, a été portée la stabilité d'excès de l'alliage Fe - Ni à 1000°C.

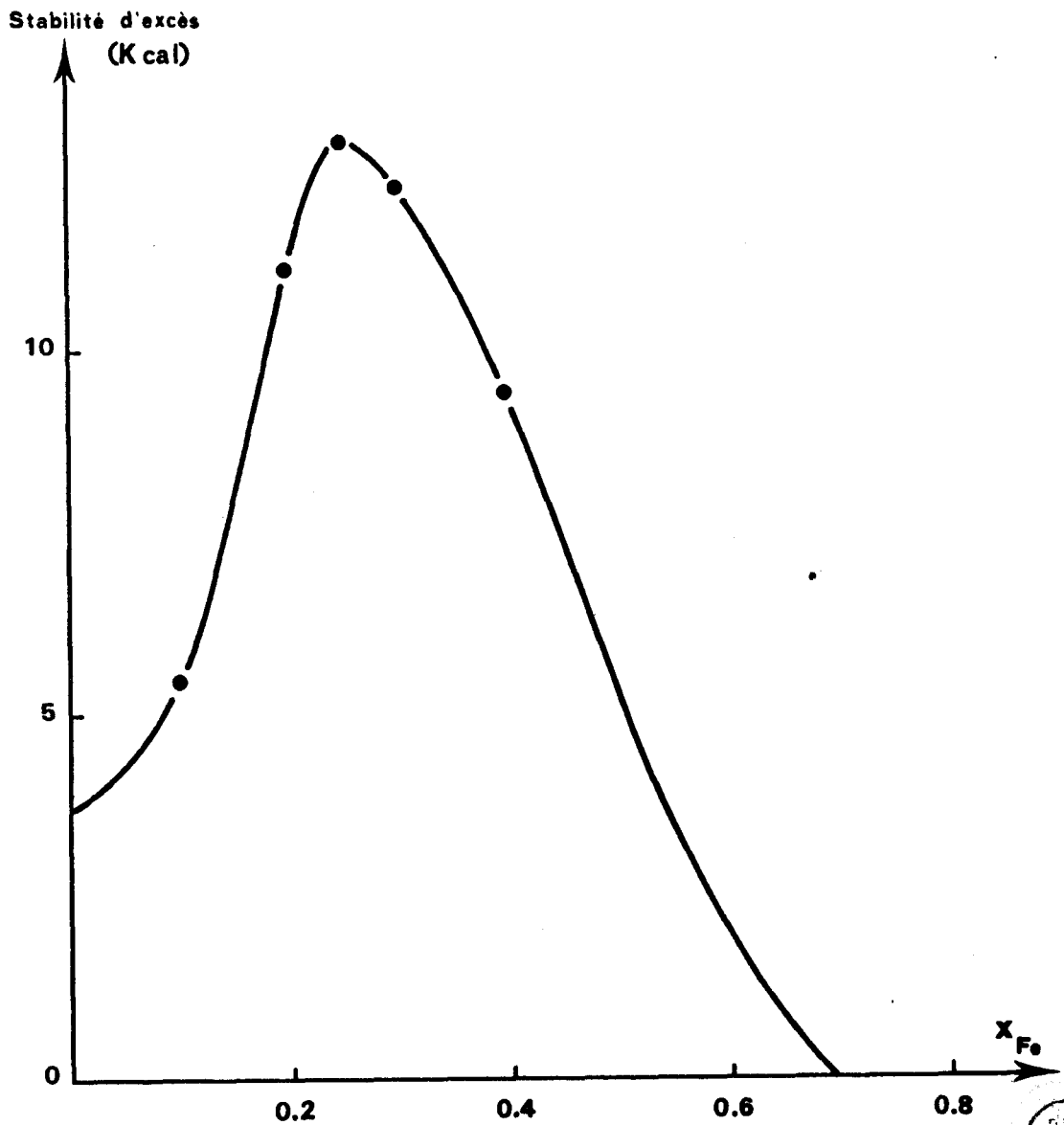


Figure 25.

Stabilité d'excès des alliages Fe - Ni en fonction de leur composition.



La stabilité d'excès présente un maximum au voisinage de la composition Ni_3Fe (Il correspond au point d'inflexion de la courbe donnant $\text{Log } \gamma_1$ en fonction de $(1 - x_1)^2$).

En conclusion, il existe donc encore une nette tendance à l'établissement d'un ordre pour cet alliage particulier et ceci, même à une température bien supérieure à celle où disparaissent les raies de surstructure de Ni_3Fe .

C.2. - COURBES ACTIVITE - COMPOSITION

RELATIVES AUX OXYDES DE NICKEL ET DE FER.

2.1. DOMAINE D'EXISTENCE DE LA SOLUTION SOLIDE (Ni - Fe)O.

Les domaines de solubilité réciproque des deux oxydes NiO et FeO ont été déterminés précédemment. La figure 26 en donne une représentation. Il apparaît que les solubilités sont d'autant plus importantes que le rapport $O / Ni + Fe$ est plus grand.

Ce résultat a été justifié (§ B.2.3.1.) dans le cas de solutions solides d'oxyde de nickel dans la wüstite.

Un raisonnement analogue montrerait que la solubilité de la wüstite dans NiO doit être d'autant plus élevée que son écart à la stoechiométrie est plus grand, rien n'interdisant a priori l'existence en solution solide dans NiO d'un protoxyde de fer contenant plus d'oxygène que $FeO_{1,136}$ et qui, par conséquent n'existerait pas à l'état libre.

En effet, la pression d'oxygène relative à l'équilibre Ni/NiO dépend peu de la teneur en protoxyde de fer de NiO, car l'activité du nickel diminue en même temps que celle de l'oxyde de nickel. L'expérience (§ B.3.2.3.) le confirme.

La solubilité d'un oxyde FeO_y dans NiO doit donc croître avec y puisque la pression d'oxygène sous laquelle FeO_y pur existe augmente également avec y et, de ce fait, son point représentatif dans le diagramme de la figure 5, se rapproche du domaine d'existence de NiO.

2.2. CALCUL DES ACTIVITES DE NiO ET DE FeO DANS LE DOMAINE CARACTERISE PAR $Ni / Ni + Fe < 0,80$.

2.2.1. Conditions du calcul.

L'expérience a montré que le domaine d'existence de la solution solide d'oxyde (Ni, Fe)O est très limité.

Nous nous proposons cependant de déterminer les relations :

$$a_4 = f(x_4) \quad (4 \text{ relatif à FeO})$$

$$a_5 = f(x_5) \quad (5 \text{ relatif à NiO})$$

le long de la ligne FeO - NiO.

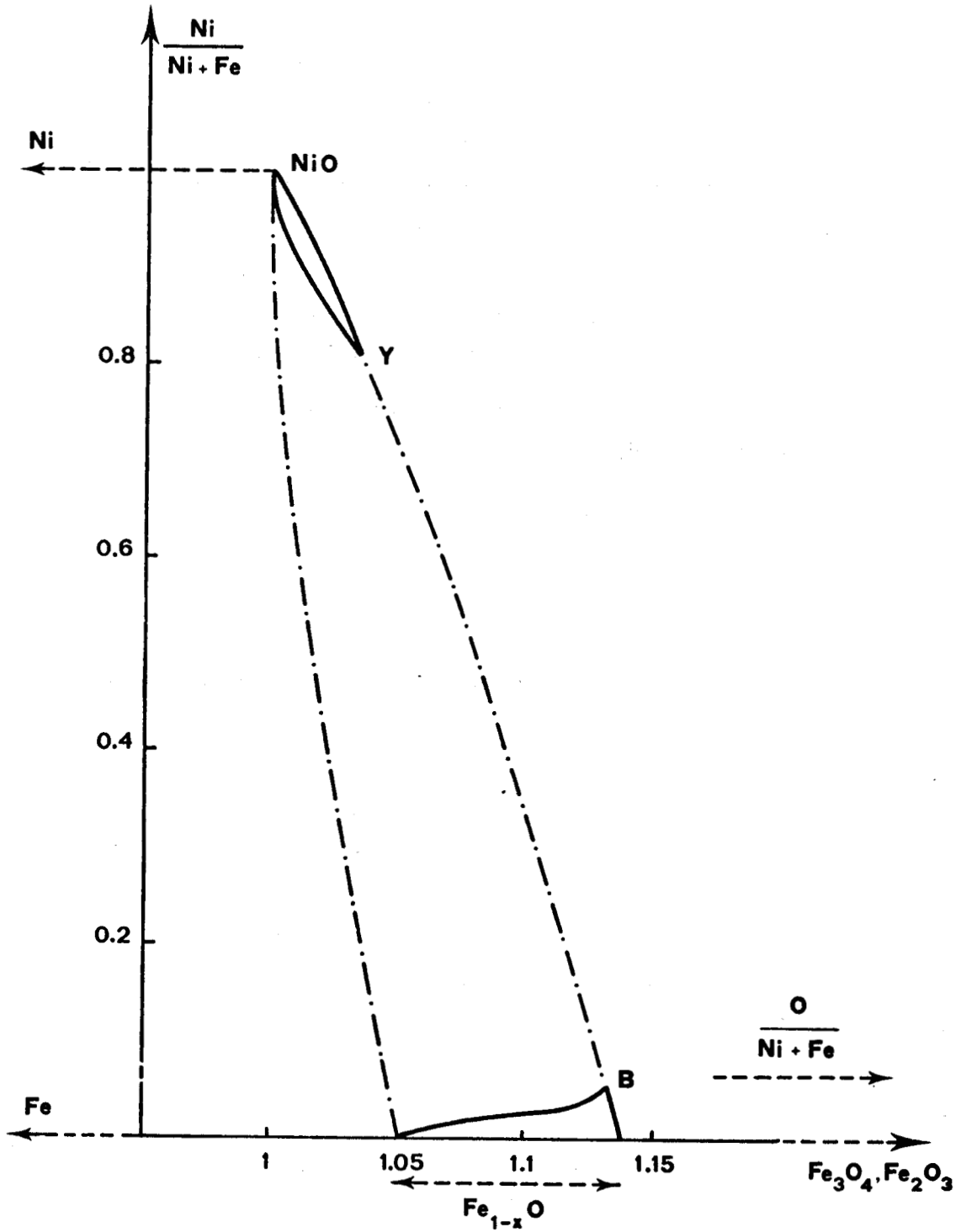


Figure 26. Domaines d'existence de la solution solide d'oxyde (Ni, Fe)O.



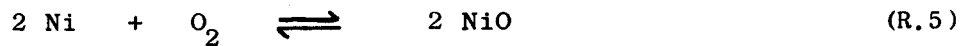
Chaque point de cette ligne représente en réalité un mélange biphasé sous une pression d'oxygène connue.

Dans ces conditions, a_{NiO} déterminé par exemple en un point où coexistent l'alliage et la wüstite représente a_{NiO} dans la wüstite saturée en NiO.

2.2.2. Détermination de a_{NiO}

a) Principe.

a_5 est déterminé à partir de l'équilibre :



$$\Delta G_5^0 = RT \log P_{O_2}^0 = RT \log \left[P_{O_2} \cdot \left(\frac{a_2}{a_5} \right)^2 \right]$$

D'où la relation [E.6] :

$$\log a_5 = \log a_2 + \frac{1}{2} \log P_{O_2} - \frac{1}{2} \log P_{O_2}^0 \quad [E.6]$$

Dans cette relation $P_{O_2}^0$ se rapporte à l'équilibre Ni/NiO. L'expression du ΔG_5^0 donné par CHIPMAN (2) conduit à la valeur :

$$\log P_{O_2}^0 = - 10,354$$

b) Calcul de a_{NiO}

Nous connaissons avec précision plusieurs lignes de conjugaison à l'intérieur du diagramme Fe - Ni - O.

Chacune d'elle est caractérisée par une pression d'oxygène à l'équilibre ; l'activité d'un composé est également la même en chaque point de la ligne.

Par la relation [E.6] nous pouvons calculer a_{NiO} relative à chaque droite d'équilibre.

La concentration en NiO sera égale par définition, au rapport Ni / Ni + Fe du point d'intersection de la ligne de conjugaison considérée et de la ligne NiO - FeO.

L'activité de NiO relative à chacune des droites d'égale pression d'oxygène est donnée dans le tableau XIV.

% CO	log P _{O₂}	a _{Ni}	a _{NiO}	x _{NiO}	x _{NiO} (saturé)
70	- 14,842	0,060	0,00034	0,0050	0,0010
68	- 14,761	0,090	0,00056	0,0125	0,0025
65	- 14,644	0,125	0,00089	0,0225	0,0050
62	- 14,531	0,190	0,00155	0,0325	0,0100
60	- 14,458	0,210	0,00186	0,0425	0,0150
58	- 14,386	0,240	0,00231	0,0475	0,0175
56	- 14,315	0,265	0,00277	0,0550	0,0175
54	- 14,245	0,295	0,00334	0,0600	0,0200
52	- 14,176	0,320	0,00393	0,0650	0,0200
50	- 14,106	0,340	0,00452	0,0675	0,0225
45	- 13,932	0,400	0,00651	0,0750	0,0225
42	- 13,826	0,455	0,00836	0,0800	0,0225
40	- 13,754	0,470	0,00938	0,0825	0,0225
37	- 13,644	0,485	0,01100	0,0875	0,0250
35	- 13,568	0,520	0,01290	0,0900	0,0250
33	- 13,491	0,555	0,01500	0,0950	0,0275
30	- 13,370	0,590	0,01830	0,1000	0,0275
28	- 13,286	0,620	0,02120	0,1075	0,0325
23	- 13,056	0,675	0,03000	0,1200	0,0375
21	- 12,955	0,695	0,03480	0,1250	0,0400
20	- 12,902	0,710	0,03780	0,1300	0,0425
19	- 12,847	0,725	0,04110	0,1350	0,0450
17	- 12,729	0,765	0,04970	0,2325	
13	- 12,455	0,810	0,07210	0,2450	
10	- 12,197	0,855	0,10240	0,2550	
8	- 11,985	0,890	0,13620	0,2800	
6	- 11,716	0,910	0,19000	0,3050	
4	- 11,346	0,920	0,29400	0,3350	
2	- 10,726	0,930	0,60600	0,3620	



Tableau XIV

Calcul de a_{NiO} le long de la ligne pseudo - binaire NiO - FeO.

c) Cas particuliers.

A l'intérieur des triangles ABC et XYZ, caractérisés l'un et l'autre par une valeur de $\log P_{O_2}$, a_{NiO} reste constant pendant que x_{NiO} varie entre deux limites.

α) Domaine A-B-C

La pression d'oxygène est celle relative à l'équilibre FeO / Fe_3O_4 soit

$$\log P_{O_2} = - 12,818$$

D'où :

$$a_{NiO} = 0,0439 \quad \text{pour} \quad 0,1375 < x_{NiO} < 0,2250$$

Cette activité représente en particulier l'activité de NiO au point B, solution solide de FeO_y saturée en NiO, à son maximum d'oxydation.

La fraction molaire de NiO dans FeO étant en ce point de 0,0450 (tableau X, figure 19) il est possible de considérer que NiO obéit à la loi de HENRY, dans la wüstite à sa limite supérieure d'oxydation, γ_5^0 étant alors peu différent de 1.

Il en est naturellement de même, quelle que soit la composition de la wüstite considérée, mais alors γ_5^0 diffère de l'unité (Tableau XIV).

β) Domaine X-Y-Z

La pression d'oxygène relative à ce domaine a été déterminée par la technique des piles à électrolyte solide.

$$\text{Si } P_{O_2} = 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ atm ; } \log P_{O_2} = - 10,455$$

D'où :

$$a_{NiO} = 0,832 \quad \text{pour} \quad 0,44 < x_{NiO} < 0,80$$

Cette activité représente en particulier a_{NiO} au point Y, solution solide de NiO saturée en protoxyde de fer ($x_{NiO} = 0,80$). Les solutions solides (Ni, Fe)O à leur limite inférieure d'oxydation s'écartent donc très peu de la loi de RAOULT.

d) Tracé de la courbe $a_{NiO} = f(x_{NiO})$

L'activité de l'oxyde de nickel le long de la ligne pseudo - binaire NiO - FeO est représentée sur la figure 27. Cette courbe n'a aucune

signification physique particulière ; elle permet de retrouver simplement a_{NiO} dans n'importe quelle phase située à l'extrémité d'une ligne de conjugaison coupant l'axe NiO - FeO.

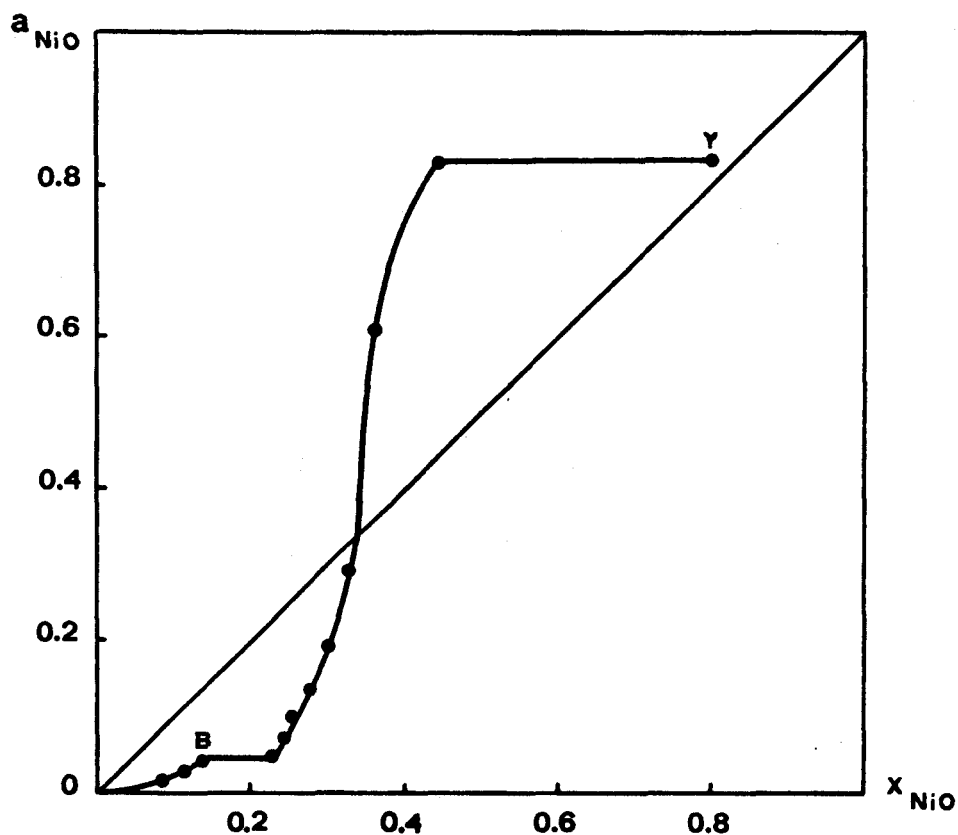


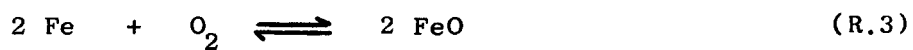
Figure 27.

Activité de NiO à 1000°C le long de la ligne pseudo-binaire NiO - FeO.

2.2.3. Détermination de a_{FeO}

a) Principe

Comme précédemment, a_4 est déterminé à partir de :



$$\Delta G_3^o = RT \text{ Log } P_{O_2}^o = RT \text{ Log } \left[P_{O_2} \cdot \left(\frac{a_{Fe}}{a_{FeO}} \right)^2 \right]$$

D'où la relation [E.7] :

$$\log a_4 = \log a_1 + \frac{1}{2} \log P_{O_2} - \frac{1}{2} \log P_{O_2}^o \quad [E.7]$$

Dans cette expression $P_{O_2}^o$ se rapporte à l'équilibre Fe/FeO soit

$$\log P_{O_2}^o = - 14,910 \quad (1).$$

b) Calcul de a_{FeO}

Nous procédons de la même manière que lors de la détermination de l'activité de l'oxyde de nickel (§ C.2.2.2. b).

L'activité du FeO relative à chaque ligne de conjugaison du système Fe - Ni - O est calculée au moyen de la relation [E.7]. Le tableau XV rassemble les résultats obtenus.

c) Cas particuliers

α) Domaine A - B - C

La pression d'oxygène est celle relative à l'équilibre FeO / Fe₃O₄ soit :

$$a_{FeO} = 0,778 \quad \text{pour} \quad 0,775 < x_{FeO} < 0,8625$$

Ce résultat est intéressant en ce sens qu'il représente en particulier a_{FeO} en B, c'est-à-dire pour le protoxyde de fer saturé en oxyde de nickel et à sa limite supérieure d'oxydation.

Sachant que l'activité de FeO dans FeO_{1,136} pur est 0,810, on retrouve que l'activité de ce protoxyde en présence de NiO, peut être considérée, avec une très bonne approximation, comme étant proportionnelle à sa concentration :

$$a_4 = 0,810 x_4 \quad (\text{dans FeO}_{1,136})$$

De même, dans le domaine monophasé (FeO_y, NiO) le protoxyde de fer suit la loi de RAULT :

$$a_4 = a_4^o x_4$$

a_4^o représentant l'activité de FeO dans FeO_y pur.

% CO	$\log P_{O_2}$	a_{Fe}	a_{FeO}	C_{FeO}
70	- 14,842	0,890	0,963	0,9950
68	- 14,761	0,825	0,979	0,9875
65	- 14,644	0,745	1,012	0,9775
62	- 14,531	0,620	0,959	0,9675
60	- 14,458	0,588	0,989	0,9575
58	- 14,386	0,537	0,981	0,9525
56	- 14,315	0,491	0,974	0,9450
54	- 14,245	0,449	0,965	0,9400
52	- 14,176	0,411	0,957	0,9350
50	- 14,106	0,377	0,951	0,9325
45	- 13,932	0,303	0,935	0,9250
42	- 13,826	0,265	0,925	0,9200
40	- 13,754	0,242	0,917	0,9175
37	- 13,644	0,211	0,907	0,9125
35	- 13,568	0,191	0,895	0,9100
33	- 13,491	0,173	0,886	0,9050
30	- 13,370	0,148	0,871	0,9000
28	- 13,286	0,132	0,856	0,8925
23	- 13,056	0,098	0,828	0,8800
21	- 12,955	0,086	0,816	0,8750
20	- 12,902	0,079	0,797	0,8700
19	- 12,847	0,0739	0,795	0,8650
17	- 12,729	0,0600	0,739	0,7675
13	- 12,455	0,0410	0,692	0,7550
10	- 12,198	0,0275	0,625	0,7450
8	- 11,985	0,0180	0,522	0,7200
6	- 11,716	0,0115	0,455	0,6950
4	- 11,346	0,0065	0,394	0,6650
2	- 10,726	0,0018	0,222	0,6380

Tableau XV

Calcul de a_{FeO} le long de la ligne pseudo - binaire NiO - FeO.



β) Domaine X - Y - Z

Si la pression d'oxygène relative à ce domaine est $3,5 \cdot 10^{-11}$ atm

$$a_{\text{FeO}} = 0,168 \quad \text{pour} \quad 0,20 < x_{\text{FeO}} < 0,56$$

Ce résultat représente également l'activité du protoxyde de fer au point Y ($x_4 = 0,2$)

FeO semble donc suivre également la loi de HENRY dans les solutions solides riches en NiO au moins à sa limite inférieure d'oxydation.

d) Tracé de la courbe $a_{\text{FeO}} = f(x_{\text{FeO}})$

L'activité du protoxyde de fer le long de la ligne pseudo-binaire FeO - NiO est représentée sur la figure 28.

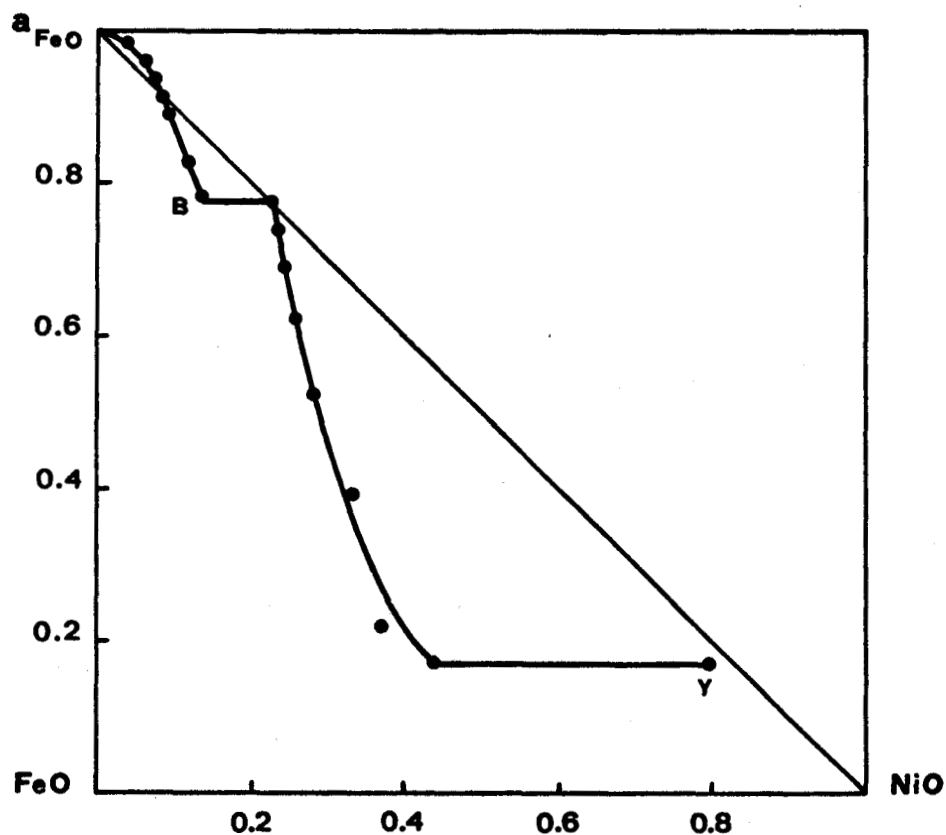


Figure 28.

Activité de FeO le long de la ligne pseudo-binaire NiO-FeO.

2.2.4. Remarque.

L'absence de données expérimentales ne permet pas d'évaluer l'activité de l'oxyde de nickel (a_5) ni celle du protoxyde de fer (a_4) entre Y et NiO.

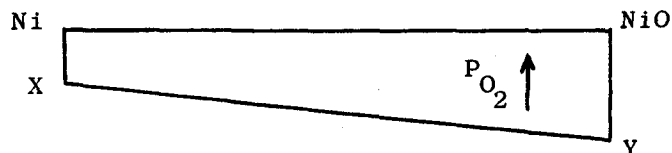
Le fait de trouver $a_5 \neq x_5$ au point Y autorise toutefois d'émettre l'hypothèse que l'oxyde de nickel suit la loi de RAOULT, puisque les solutions solides sont riches en NiO.

Le seul fait de trouver $a_4 \neq x_4$ n'autoriserait cependant pas la même hypothèse, car rien n'interdit a priori à une courbe activité-composition de couper la bissectrice. Ce sont les deux constatations réunies : $a_4 \neq x_4$ et $a_5 \neq x_5$ au point Y qui permettent d'affirmer que les solutions solides de protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel sont idéales, au moins à leur limite inférieure d'oxydation.

2.3. CALCUL DES ACTIVITES DE NiO ET DE FeO DANS LE DOMAINE CARACTERISE PAR Ni / Ni + Fe > 0,80.

2.3.1. Introduction.

Considérons pour cela le quadrilatère Ni - X - Y - NiO.



Nous avons défini précédemment :

X : alliage de composition : 0,94 Ni - 0,06 Fe

Y : solution solide limite de FeO dans NiO soit 0,80 NiO - 0,20 FeO.

La pression d'oxygène relative à l'équilibre Ni/NiO est égale à $4,41 \cdot 10^{-11}$ atm.

Celle qui caractérise la ligne de conjugaison XY a pour valeur $3,50 \cdot 10^{-11}$ atm.

A partir de l'équilibre :



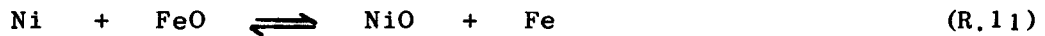
nous avons obtenu (§ C.2.2.2.c.β) l'activité de NiO au point Y.

$$a_5 = 0,832 \quad \text{pour} \quad x_5 = 0,800$$

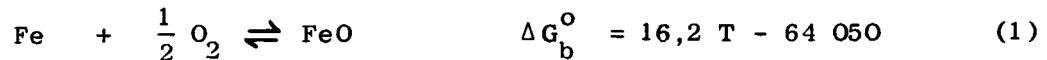
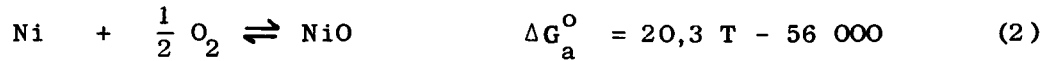
Il est maintenant nécessaire de vérifier la vraisemblance de l'idéalité des solutions solides (Ni, Fe)O.

2.3.2. Etude de l'équilibre (Ni, Fe) / (Ni, Fe)O

Considérons l'équilibre 11 :



Les enthalpies libres de formation des oxydes sont :



Par suite :

$$\Delta G_{11}^{\circ} = \Delta G_a^{\circ} - \Delta G_b^{\circ} = 4,10 T + 8050$$

A 1000°C:

$$K_{11} = \frac{a_5 \cdot a_1}{a_4 \cdot a_2} = 5,2736 \cdot 10^{-3}$$

2.3.3. Relation entre Log a_{FeO} et x_{Fe}

La différentielle de K_{11} à température constante jointe aux relations de GIBBS-DUHEM relatives aux deux solutions solides fournit un système de 3 équations à 4 inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} d \text{Log } a_5 + d \text{Log } a_1 - d \text{Log } a_4 - d \text{Log } a_2 = 0 \quad [\text{D.5}] \\ x_1 d \text{Log } a_1 + x_2 d \text{Log } a_2 = 0 \quad [\text{D.3}] \\ x_4 d \text{Log } a_4 + x_5 d \text{Log } a_5 = 0 \quad [\text{D.6}] \end{array} \right.$$

Entre les variables x_1 et x_4 existe une relation $x_4 = f(x_1)$ telle que :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(0) = 0 \\ f(x_1)_X = (x_4)_Y \end{array} \right.$$

Expérimentalement, on ne connaît que $(x_1)_X$ et $(x_4)_Y$. Ces valeurs étant relativement petites, il est raisonnable de confondre la courbe avec sa tangente à l'origine, donc d'écrire :

$$x_4 = \alpha x_1 \quad [\text{A.1}]$$

avec $\alpha = \frac{(x_4)_Y}{(x_1)_X} = 3,333$

Les relations activité - composition de l'alliage Ni - Fe sont connues.

Sachant qu'au voisinage du nickel pur, le fer suit la loi de HENRY ($a_1 = \gamma_1^0 x_1$) et le nickel la loi de RAOULT ($a_2 = 1 - x_1$), le système précédent conduit à la relation [E.8] :

$$d \text{ Log } a_4 = \frac{1 - \alpha x_1}{x_1 (1 - x_1)} dx_1 \quad [\text{E.8}]$$

que l'on peut encore écrire, en faisant intervenir les coefficients d'activité dans le but d'éliminer les problèmes de bornes :

$$d \text{ Log } \gamma_4 = \frac{1 - \alpha}{1 - x_1} dx_1 \quad [\text{E.8}']$$

Par intégration, il vient :

$$\gamma_4 = \gamma_4^0 x_2^{\alpha-1} \quad [\text{E.9}]$$

Si $\alpha = 1$, la solution (Ni, Fe)O suit la loi de HENRY et les lignes de conjugaison alliage - oxyde sont horizontales.

2.3.4. Relation entre a_{NiO} et x_{Ni} .

A partir du même système d'équations, il vient :

$$d \text{ Log } a_5 = \alpha \frac{dx_2}{x_2}$$

Soit :

$$a_5 = x_2^\alpha \quad [\text{E.10}]$$

2.3.5. Vérification des résultats obtenus.

La relation [E.10] permet de retrouver l'activité de l'oxyde de nickel au point Y :

$$(a_5)_Y = (x_2)_X^\alpha = 0,813$$

Cette valeur est très voisine de celle (0,832) obtenue précédemment (§ C.2.2.2.c.β), ce qui montre la validité des résultats précédents et

confirme le comportement très proche de l'idéalité des solutions solides (Ni, Fe)O.

L'activité du protoxyde de fer en ce même point est calculée à partir de l'expression de la constante d'équilibre K_{11} appliquée à la ligne de conjugaison XY :

$$(a_4)_Y = 0,165$$

Cette valeur est pratiquement identique à celle (0,168) obtenue précédemment (§ C.2.2.3.c.β) ce qui confirme l'expression de la constante K_{11} et la compatibilité des équations utilisées pour la calculer.

2.3.6. Calcul des activités de FeO et NiO.

Des relations établies précédemment et de la valeur de a_4 et a_5 en Y, on en tire :

$$\gamma_4^0 = 0,954$$

$$a_4 = \gamma_4^0 \left(1 - \frac{x_4}{\alpha}\right)^{\alpha-1} x_4$$

$$a_5 = \left(1 - \frac{x_4}{\alpha}\right)^\alpha \quad \text{avec } \alpha = \frac{10}{3}$$

Les relations activité - composition le long de la ligne FeO - NiO sont représentées sur la figure 29.

2.3.7. Calcul de γ_1^0

Les expressions précédentes ont été obtenues en faisant l'hypothèse simplificatrice qu'entre 0 et 6 % Fe, les alliages obéissent aux lois de RAOULT et d'HENRY.

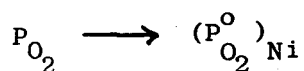
Il est possible, par itération, d'utiliser les résultats précédents pour évaluer le comportement du fer dans les alliages riches en nickel et obtenir ainsi une valeur plus précise du coefficient d'activité γ_1^0 .

Considérons en effet l'équilibre alliage - oxyde dans la région riche en nickel.

A chaque ligne de conjugaison correspond une pression d'oxygène qui peut être calculée aussi bien à partir de l'équilibre Fe / FeO que de l'équilibre Ni / NiO :

$$P_{O_2} = (P_{O_2}^o)_{Ni} \cdot \left(\frac{a_{NiO}}{a_{Ni}} \right)^2 = (P_{O_2}^o)_{Fe} \left(\frac{a_{FeO}}{a_{Fe}} \right)^2$$

Lorsque l'on s'approche de la ligne de conjugaison Ni - NiO :



D'où la valeur de $\left(\frac{a_{FeO}}{a_{Fe}} \right)$ lorsque x_1 et x_4 tendent vers 0.

En faisant intervenir les coefficients d'activité, il vient :

$$\gamma_1^o = \alpha \gamma_4^o \left| \frac{(P_{O_2}^o)_{Fe}}{(P_{O_2}^o)_{Ni}} \right|^{1/2} = 0,0168$$

valeur très voisine de celle obtenue (0,0145) en supposant que le fer dans l'alliage suit la loi de HENRY lorsque $x_1 < 0,06$.

Là encore il n'est pas nécessaire de poursuivre l'itération et de recalculer de nouvelles relations activité - composition dans la solution solide d'oxyde.

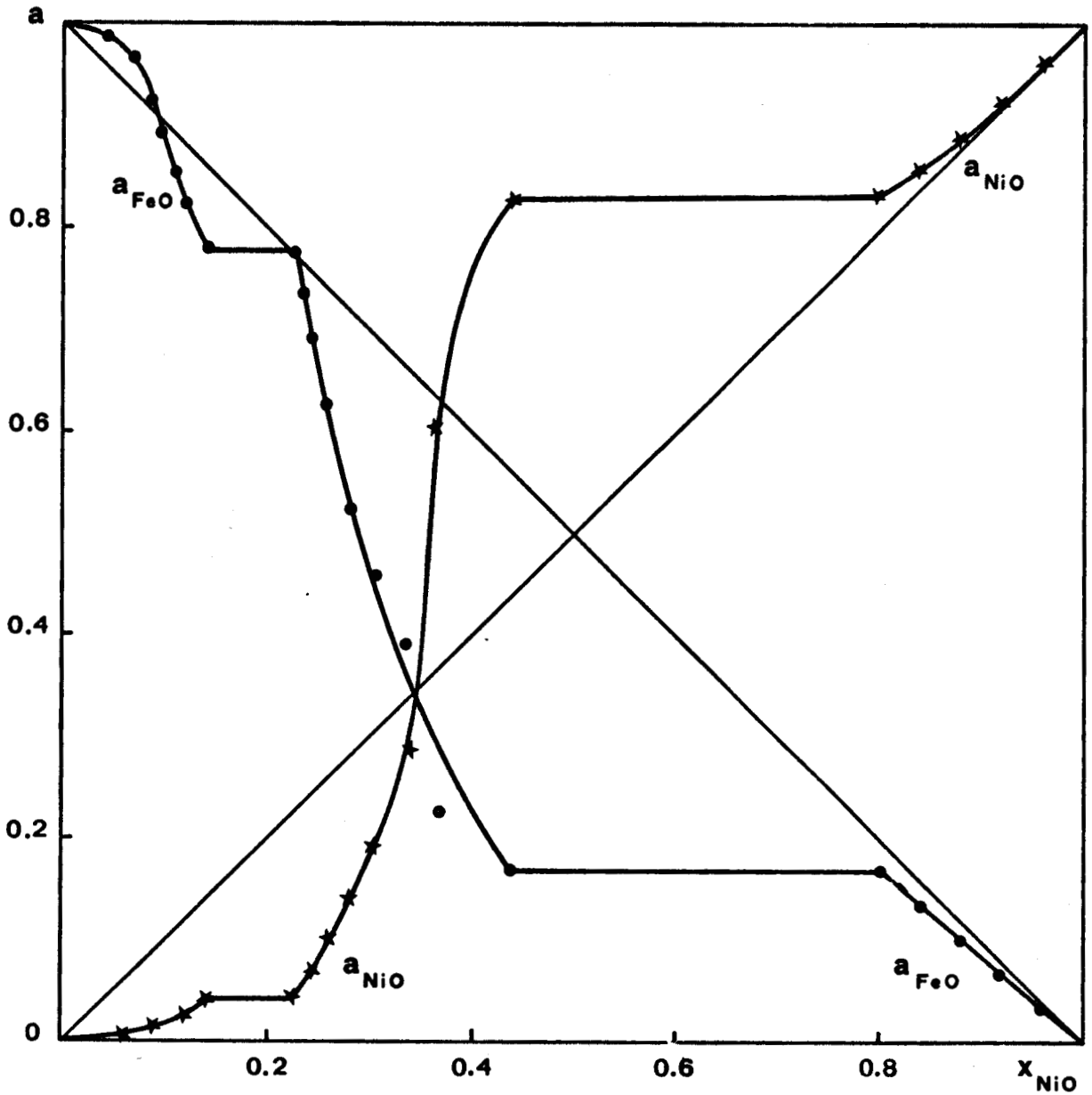
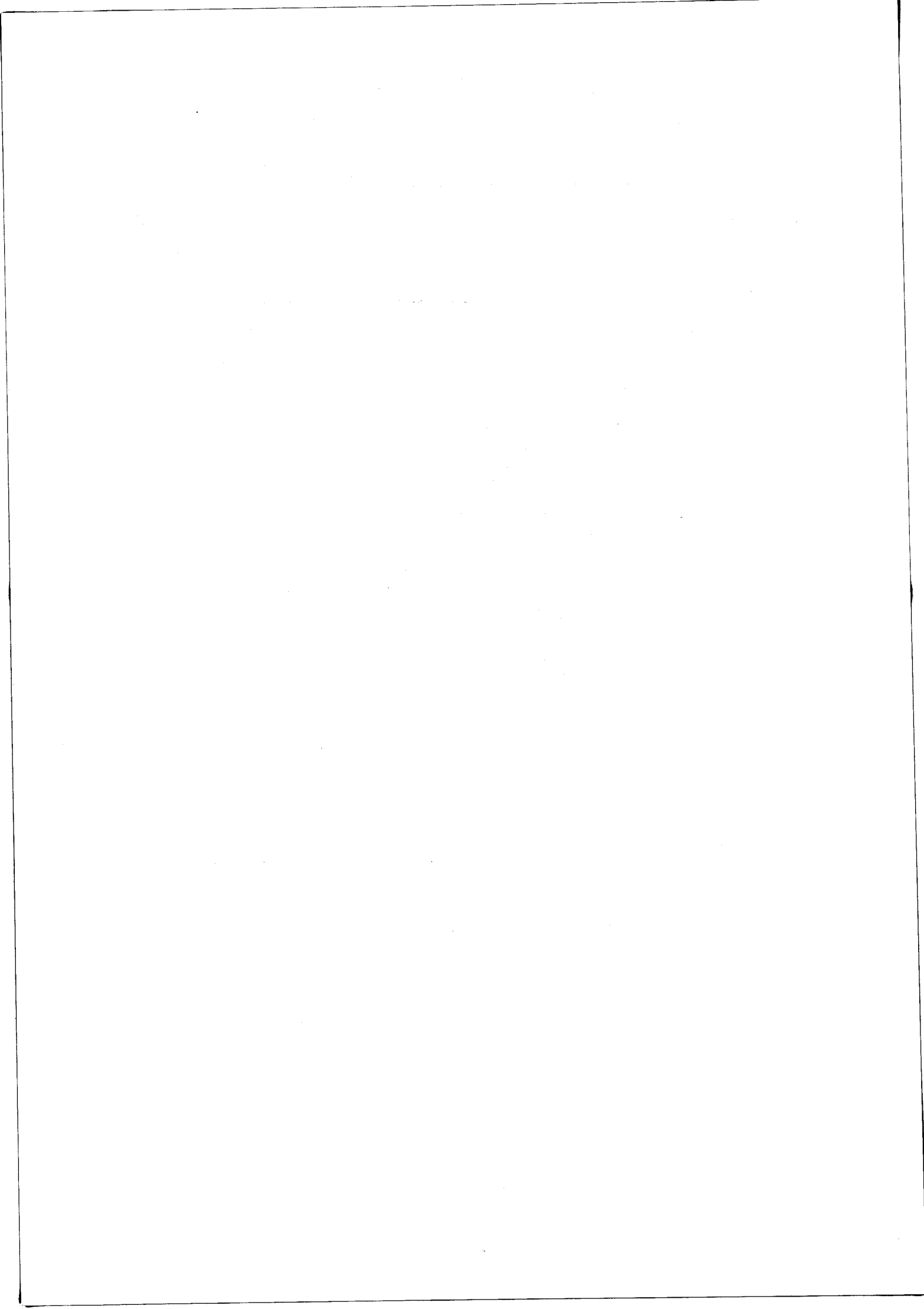


Figure 29. Activité des oxydes de fer et de nickel le long de la ligne pseudo-binaire NiO - FeO.





C.3. - ACTIVITE DES CONSTITUANTS DE LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE.

3.1. INTRODUCTION ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Plusieurs auteurs ont apporté leur contribution à l'étude thermodynamique de la solution solide $Fe_3O_4 - NiFe_2O_4$.

En particulier ZAIONCHKOVSKII (36) a déterminé l'enthalpie libre de formation du ferrite de nickel par calorimétrie.

KUSHKO (37) et POPOV (38) ont effectué l'un et l'autre, la réduction du ferrite de nickel sous hydrogène. Ils déduisent de cette étude une représentation des courbes activité - composition relatives à Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$.

Mais les résultats obtenus par ces deux auteurs sont très différents et leurs méthodes de calcul semblent erronées car elles ne tiennent jamais compte de la nature de la phase en équilibre avec la solution solide.

GORDEEV (39) a utilisé la technique des piles à électrolyte solide pour mesurer les pressions de dissociation des solutions solides $NiFe_2O_4 - Fe_3O_4$.

Il montre que les solutions solides $Ni_x Fe_{3-x} O_4$ sont approximativement idéales pour $x \leq 0,5$.

Enfin, WALLET et MARION (40) ont montré que la pression d'oxygène correspondant au début de la réduction du ferrite de nickel était donnée par :

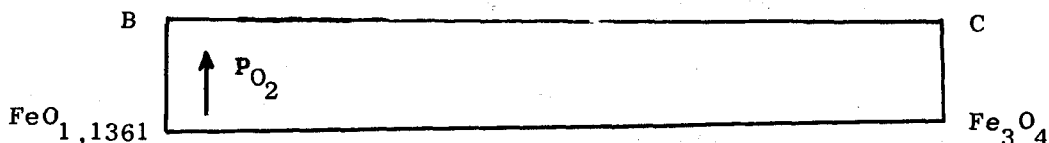
$$\log P_{O_2} = 3,6 - \frac{12\ 500}{T}$$

Pour calculer les relations activité composition dans la solution solide spinelle, nous la décomposerons en trois domaines suivant la nature de la phase en équilibre avec le spinelle :

0	<	x_8	<	$(x_8)_C$	équilibre $(FeO)_{ss} / (Fe_3O_4)_{ss}$
$(x_8)_C$	<	x_8	<	$(x_8)_Z$	équilibre alliage - spinelle
$(x_8)_Z$	<	x_8	<	1	équilibre spinelle - solution solide d'oxyde.

3.2. CALCUL DE $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ DANS LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE EN EQUILIBRE AVEC
FeO SATURE EN NiO.

Considérons pour cela, le quadrilatère suivant :



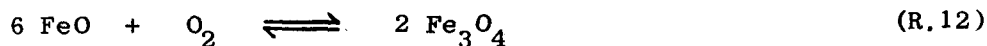
Nous avons défini précédemment :

B : solution solide limite de NiO dans FeO
 0,045 NiO - 0,955 FeO_{1,136}

C : 0,10 NiFe₂O₄ - 0,90 Fe₃O₄

Les variations de la pression d'oxygène à l'intérieur de ce domaine sont très faibles au point d'être indécélables avec notre appareillage.

Nous supposons que toutes les lignes de conjugaison (FeO)_{ss} / (Fe₃O₄)_{ss} sont caractérisées par la pression d'oxygène relative à l'équilibre FeO / Fe₃O₄, ce qui est vrai à moins de 0,5 % CO près.



Si FeO et Fe₃O₄ sont purs :

$$K_{12} = \frac{a_7^2}{a_4^6} \cdot \frac{1}{P_{\text{O}_2}^o}$$

Dans ce cas :

$$a_7 = 1 \quad a_4 = 0,814$$

D'où :

$$K_{12} = \frac{1}{(0,814)^6} \cdot \frac{1}{P_{\text{O}_2}^o}$$

En appliquant l'expression de K_{12} à la ligne de conjugaison BC, compte tenu du fait qu'au point B : $a_4 = 0,814 \times 0,955$, on obtient l'activité de la magnétite en C soit : $x_7 = 0,900$ $a_7 = 0,871$

3.3. CALCUL DE $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ DANS LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE EN EQUILIBRE AVEC UN ALLIAGE.

Considérons pour cela le quadrilatère AXZC. A chaque ligne de conjugaison correspond un équilibre entre un alliage et une solution solide spinelle dont la composition est comprise entre 19 % Fe_3O_4 (point Z) et 90 % Fe_3O_4 (point C).

3.3.1. Equilibres à l'intérieur du domaine AXZC

Ces équilibres ont été établis lors du calcul de l'activité du fer dans l'alliage (§ C.1.3.).

Nous disposons donc d'un système de 4 équations à 5 inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{2} d \text{Log } a_8 - d \text{Log } a_7 - \frac{3}{2} d \text{Log } a_2 - d \text{Log } P_{\text{O}_2} = 0 \quad [\text{D.1}] \\ \frac{3}{2} d \text{Log } a_1 - \frac{1}{2} d \text{Log } a_7 + d \text{Log } P_{\text{O}_2} = 0 \quad [\text{D.2}] \\ x_1 d \text{Log } a_1 + (1 - x_1) d \text{Log } a_2 = 0 \quad [\text{D.3}] \\ x_7 d \text{Log } a_7 + (1 - x_7) d \text{Log } a_8 = 0 \quad [\text{D.4}] \end{array} \right.$$

A partir de ce système d'équations, on déduit la relation [E.11].

Elle exprime l'activité de la magnétite en fonction de $\text{Log } P_{\text{O}_2}$ et des concentrations en Fe et Fe_3O_4 dans les deux solutions solides en équilibre :

$$d \text{Log } a_7 = \frac{-2(1 - x_7)}{2 + x_7 - 3x_1} d \text{Log } P_{\text{O}_2} \quad [\text{E.11}]$$

Pour simplifier l'écriture, posons :

$$h(x_7) = \frac{-2(1 - x_7)}{2 + x_7 - 3x_1}$$

A chaque ligne de conjugaison située dans le quadrilatère AXZC correspondent à la fois un potentiel oxygène et une valeur de l'expression $h(x_7)$.

Les calculs rassemblés dans le tableau XVI permettent de tracer sur la figure 30, $\text{Log } P_{\text{O}_2}$ en fonction de $h(x_7)$.

% CO	Log P _{O₂}	x ₁	x ₇	h(x ₇)
XZ	- 24,075	0,0600	0,1900	- 0,8060
2	- 24,696	0,0625	0,4825	- 0,4510
4	- 26,124	0,0700	0,5800	- 0,3544
6	- 26,977	0,0775	0,7000	- 0,2432
8	- 27,595	0,0950	0,7750	- 0,1807
10	- 28,085	0,1250	0,8575	- 0,1148
13	- 28,678	0,1600	0,8688	- 0,1098
17	- 29,309	0,1900	0,8875	- 0,0971
18,5	- 29,514	0,2000	0,9000	- 0,0870

Tableau XVI

Calcul de Log P_{O₂} et h(x₇)

relatifs à chaque ligne de conjugaison alliage - spinelle.

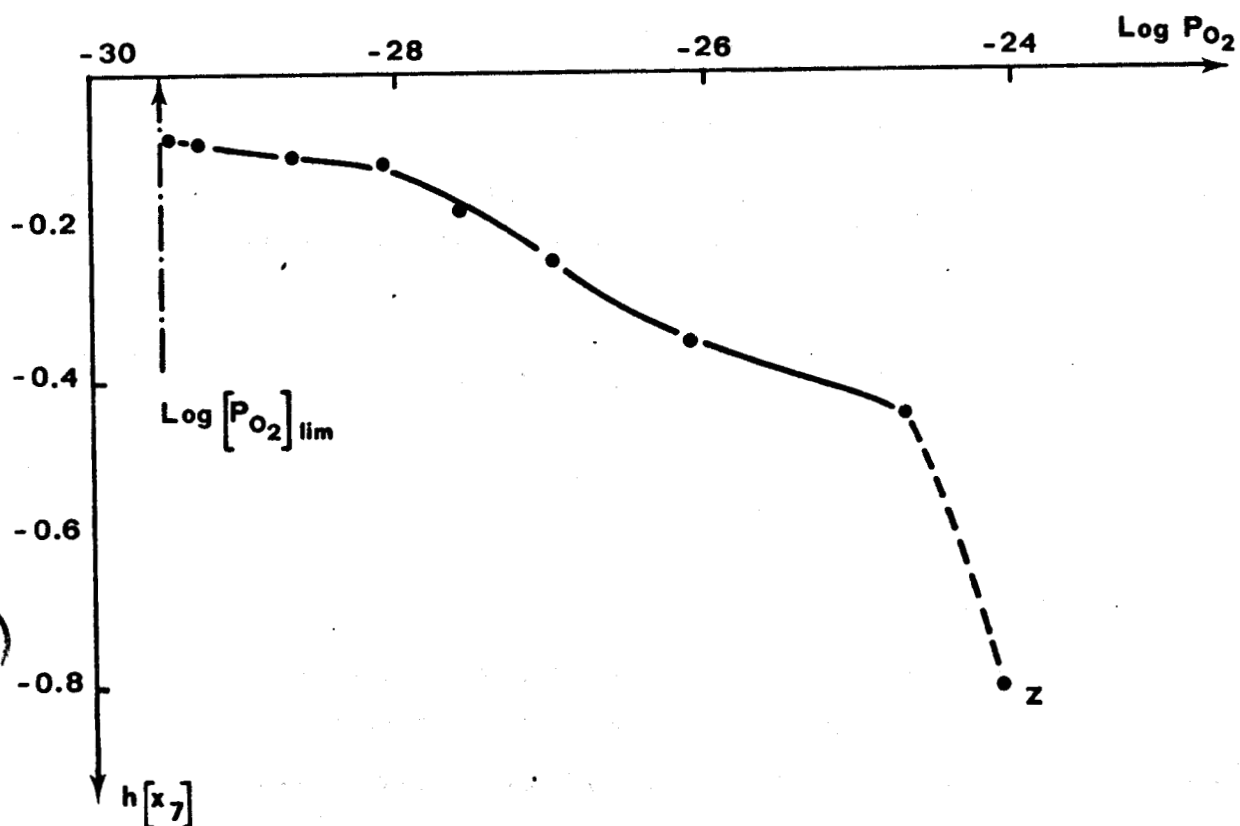


Figure 30.

Variation de Log P_{O₂} en fonction de h(x₇) dans la solution solide spinelle.

L'activité de la magnétite est obtenue par intégration graphique :

$$\text{Log} \frac{a_7}{(a_7)_{\text{lim}}} = \int_{(P_{O_2})_{\text{lim}}}^{P_{O_2}} h(x_7) d \text{Log} P_{O_2} = \left[S \right]_{\text{Log} (P_{O_2})_{\text{lim}}}^{\text{Log} P_{O_2}}$$

La limite d'intégration est la solution solide spinelle de composition (0,90 Fe₃O₄ - 0,10 NiFe₂O₄) et de point représentatif C

$$(x_7)_{\text{lim}} = 0,90 \quad (a_7)_{\text{lim}} = 0,871$$

3.3.2. Activité de la magnétite.

A chaque valeur de Log P_{O₂} correspond à la fois une concentration en Fe₃O₄ soit x₇ (fig. 21) et une activité de la magnétite correspondante obtenue par intégration graphique.

Les résultats rassemblés dans le tableau XVII nous permettent de tracer sur la figure 31, la partie (ab) de la courbe activité-composition relative à la magnétite dans le domaine défini par 0,4825 < x₇ < 0,90.

Log P _{O₂}	S	a _{Fe₃O₄}	x _{Fe₃O₄}
- 29,514	0	0,871	0,900
- 29,114	- 0,0359	0,847	0,881
- 28,714	- 0,0744	0,815	0,870
- 28,314	- 0,1169	0,781	0,862
- 27,914	- 0,1669	0,743	0,828
- 27,514	- 0,2304	0,697	0,764
- 27,114	- 0,3116	0,643	0,714
- 26,714	- 0,4124	0,582	0,662
- 26,314	- 0,5339	0,515	0,610
- 25,914	- 0,6744	0,447	0,564
- 25,514	- 0,8296	0,383	0,530
- 25,114	- 0,9964	0,324	0,503
- 24,714	- 1,1724	0,272	0,484
- 24,075	- 1,5679	0,183	0,190

Tableau XVII

Activité de la magnétite dans le domaine défini par 0,19 < x₇ < 0,90

Lorsque $0,19 \leq x_7 < 0,4825$, toutes les lignes de conjugaison issues de la solution solide spinelle convergent au voisinage de l'alliage de composition X (tableau I et figure 15), ce qui se traduit par un changement brutal de direction sur la courbe $h(x_7)$ vs $\text{Log } P_{O_2}$ (figure 30) et une activité qui, dans cet intervalle de composition dépend peu de la concentration (figure 31).

L'allure peu satisfaisante de l'activité de la magnétite en fonction de sa concentration s'explique donc par la convergence des lignes de conjugaison vers X, convergence observée expérimentalement et qu'il est difficile de mettre en doute, puisque dans cette région du domaine, chaque droite de conjugaison a pu être déterminée avec une grande précision, à l'aide de 8 points expérimentaux.

Il est possible que la brusque évolution de l'activité de la magnétite en fonction de sa concentration (figure 31) traduise une modification dans la structure des solutions solides.

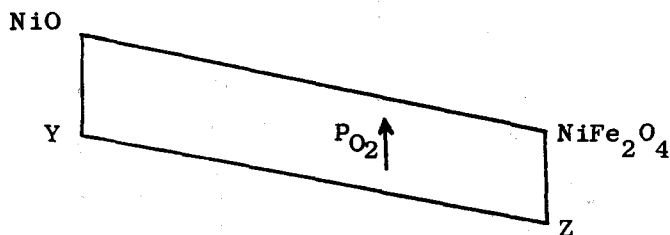
En effet, nous avons déjà observé que le paramètre cristallin des solutions solides (figure 10) présentait une cassure très nette pour une teneur en magnétite de 59 %.

L'activité calculée en Z, à la limite supérieure d'intégration est :

$$(x_7)_Z = 0,190 \quad (a_7)_Z = 0,183.$$

3.4. ACTIVITES DE Fe_3O_4 ET $NiFe_2O_4$ DANS LA SOLUTION SOLIDE DEFINIE PAR $x_7 \leq 0,19$.

Ces solutions solides sont en équilibre avec l'oxyde de nickel ayant dissous du protoxyde de fer, les droites de conjugaison se situant dans le quadrilatère NiO - Y - Z - $NiFe_2O_4$.



Y : solution solide de NiO saturée en FeO : 0,20 FeO - 0,80 NiO

Z : solution solide spinelle de composition : 0,19 Fe_3O_4 - 0,81 $NiFe_2O_4$.

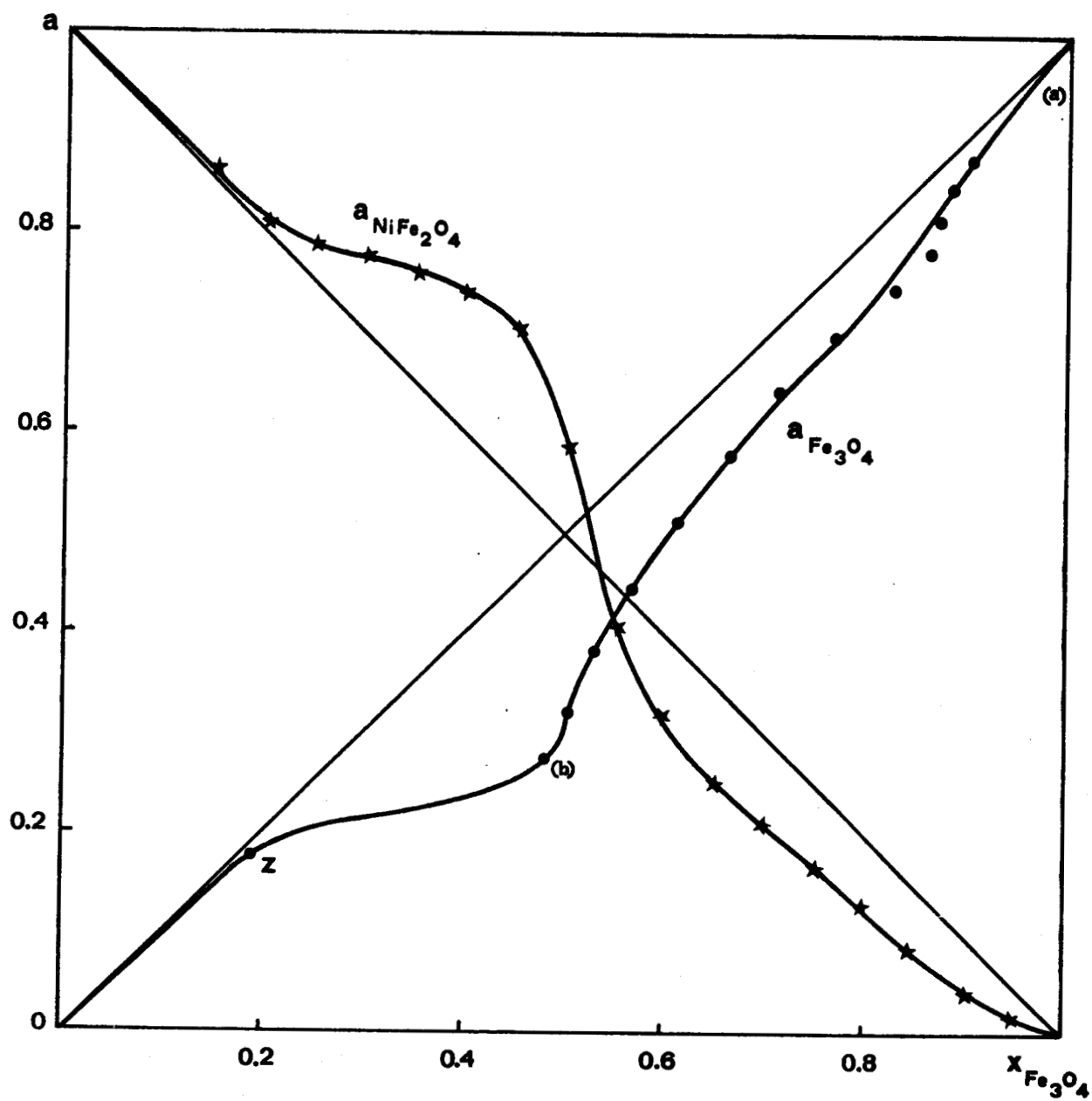
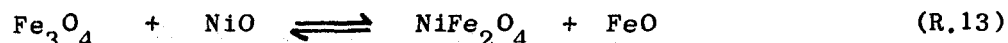


Figure 31. Relations activité - composition des constituants de la solution solide spinelle.



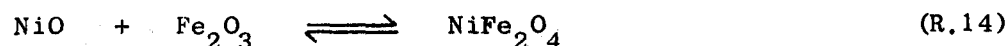
3.4.1. Etude de l'équilibre $(Ni, Fe)Fe_2O_4 - (Ni, Fe)O$

L'enthalpie libre de l'équilibre 13



ne peut être atteinte que si l'enthalpie libre de formation du ferrite de nickel à partir de ses oxydes est connue.

Elle a été déterminée à l'aide de mesures de forces électromotrices par SCHMALZRIED et TRETJAKOV (41) qui proposent :



$$\Delta G_{14}^{\circ} = - 4720 - 1,00 T \quad (+ 300 \text{ cal/mole})$$

D'où l'on tire, connaissant les grandeurs thermodynamiques relatives aux oxydes de fer (1) et de nickel (2) :

$$\Delta G_{13}^{\circ} = + 840 - 0,067 T$$

soit

$$K_{13} (1273^{\circ}K) = 0,74$$

Une telle valeur de K_{13} est vraisemblable ; en effet, si l'on applique l'expression de K_{13} à la ligne de conjugaison YZ, on obtient en première approximation, c'est-à-dire en posant $a_g = 0,81$ au point Z :

$$K_{13} = 0,89.$$

Il est néanmoins possible d'obtenir rigoureusement l'activité des constituants dans la solution solide spinelle, et de ce fait, d'en déduire une valeur plus exacte de la constante d'équilibre K_{13} .

Le principe du calcul que nous appliquerons au quadrilatère NiO - Y - Z - NiFe₂O₄ sera identique à celui que nous avons appliqué au quadrilatère Ni - X - Y - NiO (§ C.2.3.3.)

3.4.2. Relation entre $a_{Fe_3O_4}$ et x_{FeO}

En différenciant K_{13} à température constante et en appliquant la relation de GIBBS-DUHEM aux deux solutions solides en équilibre, on obtient un système de 3 équations à 4 inconnues :

$$\begin{cases} d \text{ Log } a_8 + d \text{ Log } a_4 - d \text{ Log } a_7 - d \text{ Log } a_5 = 0 & \text{[D.7]} \\ x_7 d \text{ Log } a_7 + x_8 d \text{ Log } a_8 = 0 & \text{[D.4]} \\ x_4 d \text{ Log } a_4 + x_5 d \text{ Log } a_5 = 0 & \text{[D.6]} \end{cases}$$

Nous choisirons comme variables x_4 dans la solution solide d'oxyde et x_7 dans la phase spinelle ; entre ces variables, nous supposerons la relation linéaire, hypothèse difficile à vérifier avec une bonne précision expérimentalement, mais compatible avec les résultats des réactions de transport et justifiée par l'intervalle relativement faible (0 à 20 %) de coexistence des deux solutions solides :

$$x_7 = \beta x_4 \quad \text{[A.2]}$$

avec :

$$\beta = \frac{(x_7)_Z}{(x_4)_Y} = 0,95.$$

Les propriétés thermodynamiques de la solution solide (Ni, Fe)O sont connues et ont été déterminées à leur limite inférieure d'oxydation : avec une bonne approximation l'oxyde de nickel et l'oxyde de fer suivent respectivement les lois de RAOULT et de HENRY.

Nous pouvons considérer qu'il en est de même à la limite supérieure d'oxydation.

Nous le vérifierons en effet au chapitre III dans le cas des solutions diluées de protoxyde de fer dans MgO ; or l'épaisseur du domaine est plus faible lorsque le protoxyde de fer est dilué dans NiO que dans MgO ; elle devient nulle en Y.

En remplaçant la différentielle [D.6] par les approximations [A.3] et [A.4]

$$a_4 = \gamma_4^0 x_4 \quad \text{[A.3]}$$

$$a_5 = 1 - x_4 \quad \text{[A.4]}$$

on obtient un système de 5 équations : [D.4], [D.7], [A.2], [A.3], [A.4] conduisant à la relation [E.12]

$$d \text{ Log } a_7 = \frac{1 - \beta x_4}{x_4 (1 - x_4)} dx_4 \quad \text{[E.12]}$$

Soit, en faisant intervenir les coefficients d'activité pour éviter les problèmes de limites :

$$d \text{ Log } \gamma_7 = \frac{1 - \beta}{1 - x_4} dx_4 \quad [\text{E.12}']$$

qui, par intégration donne :

$$\gamma_7 = \gamma_7^0 x_5^{\beta-1} \quad [\text{E.13}]$$

β étant peu différent de 1, le comportement de la magnétite dans la solution solide spinelle s'écarte peu de la loi de HENRY :

$$\gamma_7 \neq \gamma_7^0 = 0,964$$

3.4.3. Relation entre $a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$ et x_{NiO} .

Le même système de 5 équations [D.4], [D.7], [A.2], [A.3] et [A.4] permet de définir :

$$a_8 = x_5^\beta \quad [\text{E.14}]$$

D'où l'activité du ferrite de nickel au point Z :

$$(x_8)_Z = 0,81 \quad (a_8)_Z = (x_5)_Y^\beta = 0,809$$

Le ferrite de nickel suit donc la loi de RAOULT.

Examinons maintenant ce que devient l'équilibre 13 lorsque la ligne de conjugaison spinelle - oxyde se rapproche de la ligne $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiO}$.

Les activités de FeO et de Fe_3O_4 tendent vers 0 tandis que celles de NiO et de NiFe_2O_4 tendent vers l'unité.

La constante d'équilibre K_{13} peut alors s'écrire :

$$K_{13} = \lim_{x_7 \rightarrow 0} \frac{\gamma_4 x_4}{\gamma_7 x_7} = \frac{\gamma_4^0}{\beta \gamma_7^0}$$

Or $\gamma_4^0 = 0,954$ (§ C.2.3.6.)

D'où :

$$K_{13} = \frac{0,954}{0,95 \cdot 0,964} = 1,042$$

valeur peu différente de celle calculée à partir de la droite YZ ($K_{13} = 0,89$).

Néanmoins, les approximations [A.2], [A.3] et [A.4] relatives au comportement de la solution solide spinelle au voisinage du ferrite de nickel sont moins bonnes que les approximations analogues faites sur la solution solide d'oxyde riche en NiO.

3.5. ACTIVITE DES CONSTITUANTS DANS LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE.

3.5.1. Activité de la magnétite.

La magnétite, dont l'activité déduite de nos mesures d'équilibre est représentée sur la figure 31 présente :

- un comportement presque idéal lorsque $x_7 < 0,19$
- un écart négatif à l'idéalité lorsque $x_7 > 0,19$.

Dans l'intervalle $0,20 < x_7 < 0,45$, l'activité, voisine de 0,22 varie très peu avec la concentration, ce qui traduit une nette tendance à la démixion de la solution solide spinelle.

Un comportement analogue de la magnétite a également été signalé par KUSHKO (37) qui attribue aux solutions solides spinelle un écart à la loi de RAOULT qui, de positif au voisinage du ferrite de nickel, devient négatif vers la magnétite.

Malheureusement, ses données ne peuvent pas être prises en considération car l'activité de la magnétite y est définie d'une façon erronée comme le rapport de deux pressions d'oxygène à l'équilibre, sans tenir compte de la nature de la seconde phase condensée présente.

Ce comportement peu régulier peut difficilement être expliqué par une variation du degré d'inversion de la solution solide en fonction de sa composition, puisque la magnétite et le ferrite de nickel sont des spinelles inverses.

Tout au plus peut-on remarquer que cette interaction répulsive entre les ions Fe^{++} et Ni^{++} situés dans un même site cristallin qui se traduit par

une tendance à la démixion se retrouve entre NiO et FeO, le mélange des deux oxydes provoquant une dismutation du protoxyde de fer.

Un tel phénomène pourrait également expliquer la cassure observée dans la courbe d'évolution du paramètre cristallin des solutions solides au voisinage de la composition $x_7 = 0,59$.

3.5.2. Activité du ferrite de nickel

Elle est déduite de l'activité de la magnétite (figure 31) par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM :

$$\text{Log } \gamma_8 = - \int_{x_7 = 0}^{x_7} \frac{x_7}{x_8} d \text{Log } \gamma_7 \quad [\text{E.15}]$$

Le tableau XVIII donne pour chaque concentration en NiFe_2O_4 de la phase spinelle, l'activité correspondante.

Comme la magnétite, le ferrite de nickel présente un écart à l'idéalité qui, de positif côté ferrite devient négatif du côté de la magnétite (figure 31).

Le coefficient d'activité de NiFe_2O_4 passe par un maximum pour $x_7 = 0,45$, ainsi d'ailleurs que le coefficient d'activité de la magnétite, conformément à l'équation de GIBBS-DUHEM.

$x_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$\text{Log } \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$\text{Log } \gamma_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$
0,95	0,050	0	0	0,950
0,90	0,100	0	0	0,900
0,85	0,140	- 0,069	0,010	0,858
0,80	0,185	- 0,078	0,012	0,810
0,75	0,200	- 0,223	0,054	0,792
0,70	0,210	- 0,357	0,105	0,778
0,65	0,220	- 0,464	0,157	0,760
0,60	0,230	- 0,553	0,210	0,741
0,55	0,245	- 0,608	0,251	0,707
0,50	0,300	- 0,511	0,163	0,589
0,45	0,420	- 0,270	- 0,105	0,405
0,40	0,500	- 0,182	- 0,224	0,320
0,35	0,570	- 0,131	- 0,310	0,257
0,30	0,625	- 0,113	- 0,348	0,212
0,25	0,680	- 0,098	- 0,388	0,170
0,20	0,735	- 0,085	- 0,433	0,130
0,15	0,800	- 0,061	- 0,549	0,087
0,10	0,880	- 0,022	- 0,835	0,043
0,05	0,950	0	- 1,143	0,016

Tableau XVIII

Relation activité - concentration du ferrite de nickel.

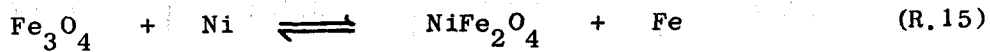


3.6. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE NiFe_2O_4 A 1000°C .

Elles peuvent être déduites directement des lignes de conjugaison alliage - spinelle.

3.6.1. Cohérence des résultats obtenus.

L'équilibre (R.15), entre un alliage et une solution solide :



caractérisé par :

$$K_{15} = \frac{a_8 \cdot a_1}{a_7 \cdot a_2}$$

est vérifié pour chaque ligne de conjugaison située à l'intérieur du domaine AXZC.

Il est donc possible de calculer K_{15} pour chaque droite expérimentale (tableau XIX) et par conséquent, de vérifier la "constance" de cette "constante d'équilibre".

% CO	x_1	x_7	a_1	a_8	a_2	a_7	K_{15}
ligne XZ	0,06	0,19	0,0010	0,820	0,935	0,175	0,00501
2	0,0625	0,4825	0,0018	0,645	0,930	0,270	0,00462
4	0,07	0,58	0,0065	0,350	0,920	0,470	0,00526
6	0,0775	0,70	0,0115	0,215	0,910	0,625	0,00435
8	0,095	0,775	0,0180	0,150	0,890	0,705	0,00430
10	0,125	0,8575	0,0275	0,080	0,855	0,805	0,00320
13	0,160	0,8688	0,0410	0,065	0,810	0,825	0,00399
17	0,190	0,8875	0,0600	0,050	0,765	0,860	0,00456
18,5	0,200	0,900	0,0700	0,045	0,750	0,880	0,00473

Tableau XIX

Calcul de la constante K_{15} relative aux lignes de conjugaison alliage - spinelle

Les résultats obtenus sont parfaitement cohérents, car, en éliminant les valeurs extrêmes du tableau XIX, on obtient (à 1273°K) :

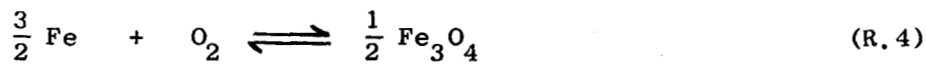
$$\overline{K}_{15} = 0,00451 (\pm 0,0006)$$

soit

$$\Delta G_{15}^0 = 13660 (\pm 350) \text{ calories.}$$

L'équilibre 15 ne fait pas intervenir les pressions d'oxygène associées à chaque ligne de conjugaison.

En les considérant, il est possible de retrouver directement à partir de nos résultats expérimentaux, l'enthalpie libre de formation de la magnétite (tableau XX) :



% CO	$a_7^{1/2}$	$a_1^{3/2}$	P_{O_2}	K_4
ligne XZ	0,418	$3,162 \cdot 10^{-5}$	$3,500 \cdot 10^{-11}$	$3,777 \cdot 10^{14}$
2	0,520	$7,637 \cdot 10^{-5}$	$1,880 \cdot 10^{-11}$	$3,622 \cdot 10^{14}$
4	0,686	$5,240 \cdot 10^{-4}$	$4,512 \cdot 10^{-12}$	$2,902 \cdot 10^{14}$
6	0,791	$1,233 \cdot 10^{-3}$	$1,923 \cdot 10^{-12}$	$3,336 \cdot 10^{14}$
8	0,840	$2,415 \cdot 10^{-3}$	$1,036 \cdot 10^{-12}$	$3,357 \cdot 10^{14}$
10	0,897	$4,560 \cdot 10^{-3}$	$6,345 \cdot 10^{-13}$	$3,100 \cdot 10^{14}$
13	0,908	$8,302 \cdot 10^{-3}$	$3,508 \cdot 10^{-13}$	$3,118 \cdot 10^{14}$
17	0,922	$1,470 \cdot 10^{-2}$	$1,867 \cdot 10^{-13}$	$3,359 \cdot 10^{14}$
18,5	0,938	$1,852 \cdot 10^{-2}$	$1,520 \cdot 10^{-13}$	$3,332 \cdot 10^{14}$

Tableau XX

Calcul de la constante K_4 relative à l'équilibre $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

$$\bar{K}_4 = \frac{a_7^{1/2}}{a_1^{3/2} \cdot P_{O_2}} = (3,32 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$$

D'où :

$$\Delta G_4^0 = - 84550 (\pm 250) \text{ cal. à } 1273 \text{ K}$$

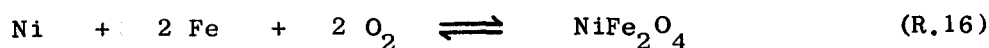
Ce résultat qui montre la parfaite cohérence des pressions d'oxygène utilisées est d'autant plus remarquable que l'équilibre R.4 est difficile à atteindre directement : le fer pur ne donne en effet un équilibre stable avec la magnétite qu'aux températures inférieures à celles du point triple de CHAUDRON (570°C).

Il est par ailleurs en excellent accord avec les compilations les plus récentes relatives aux oxydes de fer, rassemblées dans l'ouvrage de BARIN et KNACKE (42). Ces auteurs permettent en effet de calculer :

$$\Delta G_4^0 = - 84472 \text{ cal} \quad (T = 1273 \text{ K})$$

3.6.2. Enthalpie libre de formation du ferrite de nickel.

L'enthalpie libre de formation de $NiFe_2O_4$ à partir de ses éléments :



peut également être obtenue directement à partir des droites de conjugaison alliage - spinelle (tableau XXI).

En éliminant les valeurs extrêmes il vient :

$$\bar{K}_{16} = \frac{a_8}{a_2 \cdot a_1^2 \cdot P_{O_2}^2} = (4,9 \pm 1,1) \cdot 10^{26}$$

soit :

$$\Delta G_{16}^0 = - 155 600 (\pm 600) \text{ cal. à } 1273 \text{ K}$$

Remarquons par ailleurs que K_4 , K_{15} et K_{16} ne sont pas indépendants.

On vérifie aisément que :

$$\Delta G_{15}^0 = \Delta G_{16}^0 - 2 \Delta G_4^0 = 13 500 (\pm 1100) \text{ cal.}$$

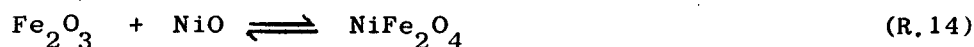
La détermination directe de ΔG_{15}° fournit naturellement une meilleure précision (13660 ± 350) cal.

% CO	a_8	a_2	a_1^2	$P_{O_2}^2$	K_{16}
ligne XZ	0,820	0,935	$1,000 \cdot 10^{-6}$	$12,25 \cdot 10^{-22}$	$7,159 \cdot 10^{26}$
2	0,645	0,930	$3,240 \cdot 10^{-6}$	$3,534 \cdot 10^{-22}$	$6,057 \cdot 10^{26}$
4	0,350	0,920	$4,225 \cdot 10^{-5}$	$20,36 \cdot 10^{-24}$	$4,422 \cdot 10^{26}$
6	0,215	0,910	$1,323 \cdot 10^{-4}$	$3,698 \cdot 10^{-24}$	$4,829 \cdot 10^{26}$
8	0,150	0,890	$3,240 \cdot 10^{-4}$	$1,073 \cdot 10^{-24}$	$4,848 \cdot 10^{26}$
10	0,080	0,855	$7,563 \cdot 10^{-4}$	$40,26 \cdot 10^{-26}$	$3,073 \cdot 10^{26}$
13	0,065	0,810	$1,681 \cdot 10^{-3}$	$12,306 \cdot 10^{-26}$	$3,879 \cdot 10^{26}$
17	0,050	0,765	$3,600 \cdot 10^{-3}$	$3,474 \cdot 10^{-26}$	$5,226 \cdot 10^{26}$
18,5	0,045	0,750	$4,900 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-26}$	$5,300 \cdot 10^{26}$

Tableau XXI

Calcul de la constante K_{16} relative à l'équilibre de formation de $NiFe_2O_4$ à partir de ses éléments.

Ces résultats permettent d'accéder à l'enthalpie libre de formation du ferrite de nickel à partir de ses oxydes :



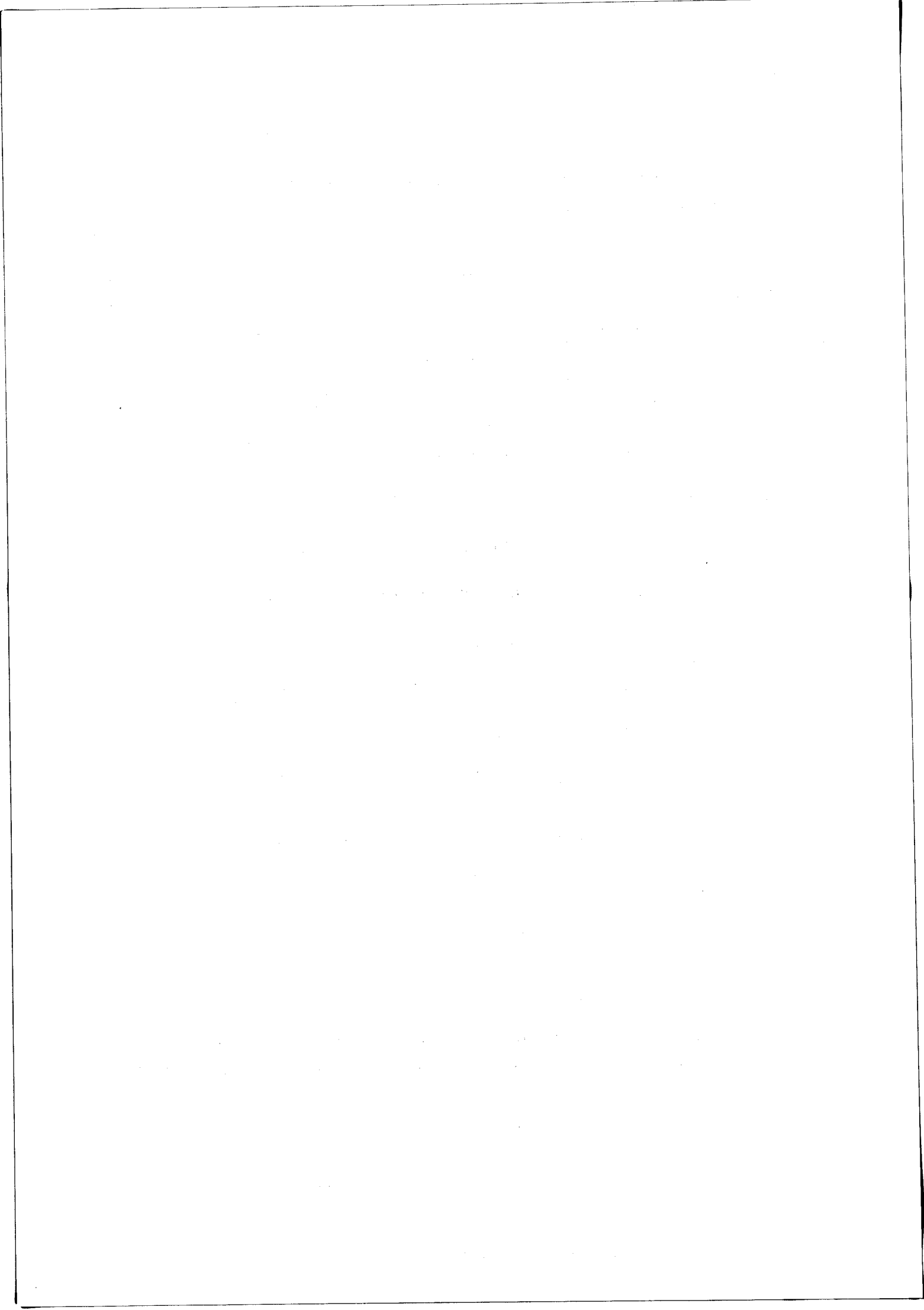
Les enthalpies libres de formation de NiO et de Fe_2O_3 à partir de leurs éléments sont calculées à partir de la compilation de BARIN et KNACKE (42)

$$\Delta G_{14}^{\circ} = \Delta G_{16}^{\circ} - \Delta G_{f(NiO)}^{\circ} - \Delta G_{f(Fe_2O_3)}^{\circ}$$

$$\Delta G_{14}^{\circ} = - 155 600 + 30 355 + 118 089$$

soit :

$$\Delta G_{14}^{\circ} = - 7156 \text{ cal. } (T = 1273 \text{ K})$$

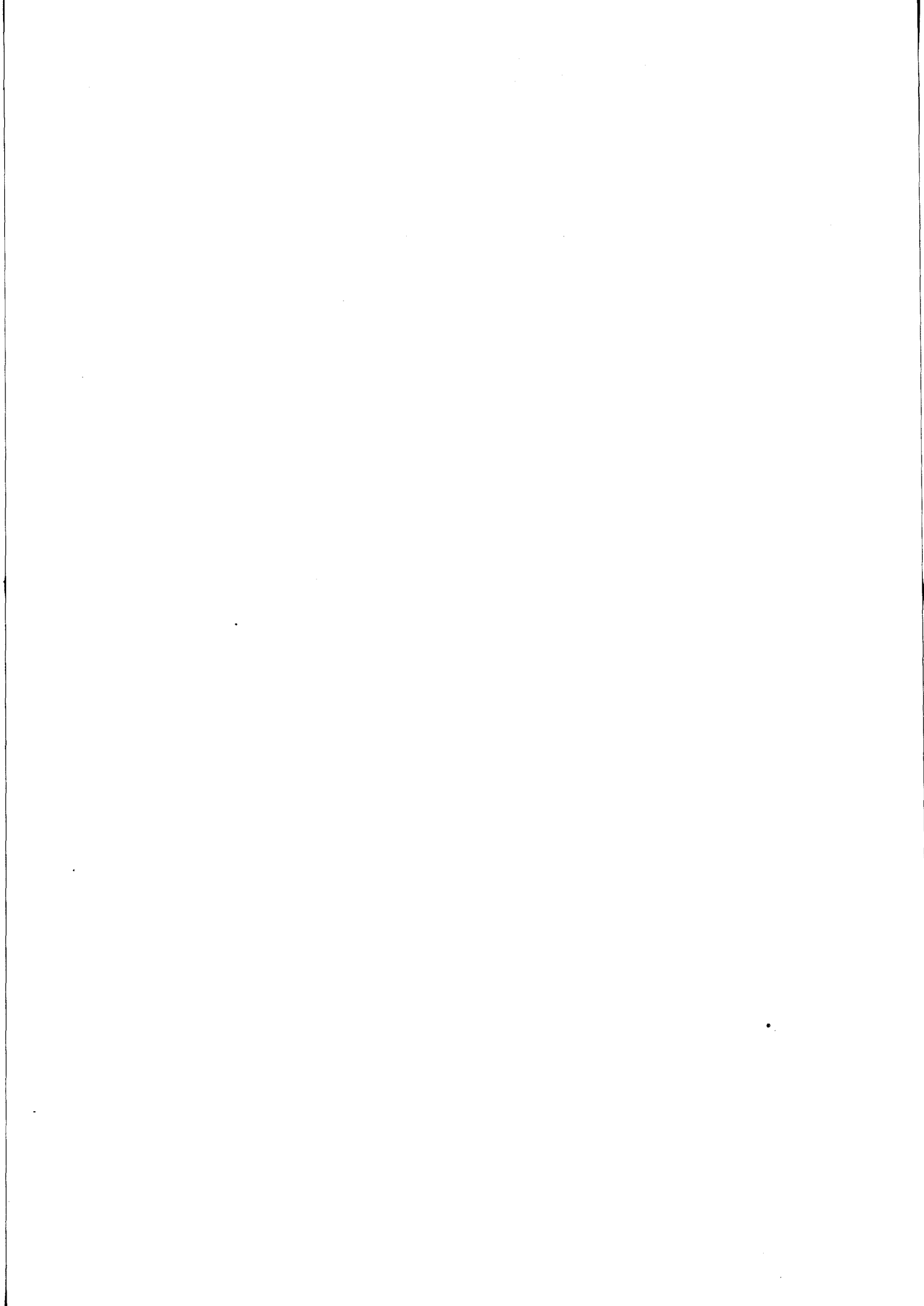


BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- (1) P. PERROT, *Thèse Nancy*, 1966.
Rev. Chim. Minér., 4, 1967, p. 465-93.
- (2) J. CHIPMAN, *J. Pure Appl. Chem.*, 5, 1962, p. 361.
- (3) G. CHAUDRON, *Ann. Chim.*, 16, 1921, p. 221.
- (4) M.J. BRABERS, W.J. HEIDEGGER, C.E. BIRCHENALL, *J. Chem. Phys.*, 53, 1956, p. 810-6.
- (5) L.A. MORRIS, W.W. SMELTZER, *Acta. Met.*, 15, 1967, p. 1591-6.
- (6) A.D. DALVI, W.W. SMELTZER, *J. Electrochem. Soc.*, 117, (11), 1970, p. 1431-6.
- (7) N. GUISEZ, *Thèse 3ème cycle*, Lille, 1969.
- (8) K. ONO, K. YOKOGAWA, A. YAMAGUCHI, J. MORIYAMA, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 35, (8), 1971, p. 750-6.
- (9) G.S. VIKTOROVICH, U.S. ZHAGLOV, D.I. LISOVSKII, *Zh. Fiz. Khim.*, 46, (6), 1972, p. 1539-40.
- (10) A.G. ZALAZINSKI, V.F. BALAKIREV, G.I. CHUFAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 47, (2), 1973, p. 457-8.
- (11) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, *La thermochimie en métallurgie*, Ed. Gauthier-Villars, 1964.
- (12) G.P. POPOV, *Dokl. Ak. Nauk. S.S.S.R.*, 140, 1961, p. 1338-40.
- (13) M. CATHELAIN, *Thèse 3ème cycle*, Lille, 1969.
- (14) H.J. YEARIAN, J.M. KORTRIGHT, R.H. LANGENHEIM, *J. Chem. Phys.*, 22, (7), 1954, p. 1196-9.
- (15) SWANSON, TATGE, *Rep. N.B.S.*, 1950 (Fiche A.S.T.M. n° 4 - 835).
- (16) F. MARION, *Thèse Nancy*, 1955.
- (17) C. OFFROY, *Thèse Nancy*, 1962.
- (18) G. LEMAITRE, *Thèse 3ème cycle*, Lille, 1977.

- (19) P. VALLET, P. RACCAH, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62, 1965, p. 1-29.
- (20) S.F. PAL'GUEV, Z.S. VOLCHENKOVA, *Electrochemistry of molten and solid electrolyte*, 1, 1959, p. 97.
- (21) C. SABY, *Thèse 3ème cycle*, Lille, 1972.
- (22) F.D. RICHARDSON, J.E. JEFFES, *J. Iron and Steel Inst.*, 160, 1948, p. 261.
- (23) C. GATELLIER, D. HENRIET, M. OLETTE, *C.R. Acad. Sc.*, 271, 1970, p. 453-6.
- (24) H. DAVIES, W.W. SMELTZER, *J. Electroch. Soc.*, 119, (10), 1972, p. 1362-8.
- (25) K. ONO, Y. UEDA, A. YAMAGUCHI, J. MORIYAMA, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 36, (3), 1972, p. 188-94.
- (26) M.C. DUFOUR, P. PERROT, *Rev. Chim. Minér.*, 6, 1969, p. 427-39.
- (27) M.C. DUFOUR, *Thèse 3ème cycle*, Lille, 1969.
- (28) O. KUBASCHEWSKI, O. VON GOLDBECK, *Trans. Farad. Soc.*, 45, 1949, p. 948-60.
- (29) R.A. ORIANI, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 448.
- (30) G.R. ZELLARS, S.L. PAYNE, J.P. MORRIS, R.L. KIPP, *Trans A.I.M.E.*, 215, 1959, p. 181-5.
- (31) R. Yu. DOBROVINSKI, V.J. BALAKIREV, Yu. N. KURUCHIN, A.N. MEN, G.I. CHUFAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 40, (9), 1966, p. 2346-7.
- (32) J. VRESTAL, A. POKORNA, K. STRANSKY, *Kovove Mat.*, 12, (1), 1974, p. 3-9.
- (33) R. SPEISER, A.J. JACOBS, J.W. SPRETNACK, *Trans. A.I.M.E.*, 215, 1959, p. 185-92.
- (34) L. Sh. TSEMEKHMEN, S.E. VAISBURD, Z.F. SHIROKOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 45, (8), 1971, p. 2074-6.
- (35) L.S. DARKEN, *Trans. A.I.M.E.*, 239, 1967, p. 80-9.
- (36) Ya. A. ZAIONCHKOVSKII, E.V. RUBAL'SKAYA, *Neorg. Materialy*, 1, (2), 1965, p. 257-9.
- (37) M.T. KUSHKO, V.F. BALAKIREV, R. Yu. DOBROVINSKII, G.P. POPOV, A.N. MEN, G.I. CHUFAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 43, (12), 1969, p. 3095-7.
- (38) G.P. POPOV, G.I. CHUFAROV, *Dokl. Ak. Nauk. S.S.S.R.*, 141, 1961, p. 877-9.
- (39) I.V. GORDEEV, Yu. D. TRET'YAKOV, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim*, 18, (2), 1963, p. 32-4.

- (40) N. WALLET, F. MARION, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 1963, p. 2668-72.
- (41) H. SCHMALZRIED, Yu. D. TRET'YAKOV, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 396.
- (42) I. BARIN, O. KNACKE, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Verlag Ed. 1973.



CHAPITRE III

LE SYSTEME Fe - Mg - O.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

Le diagramme Fe - Mg - O est caractérisé par la présence d'un seul oxyde mixte de fer et de magnésium MgFe_2O_4 et par l'existence de deux solutions solides en toutes proportions qui sont FeO - MgO et Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 .

Malgré la multitude de travaux effectués sur ce système en phase solide, de nombreux points obscurs sont encore à préciser.

Nous avons donc repris l'étude du diagramme Fe - Mg - O en nous fixant comme objectifs principaux :

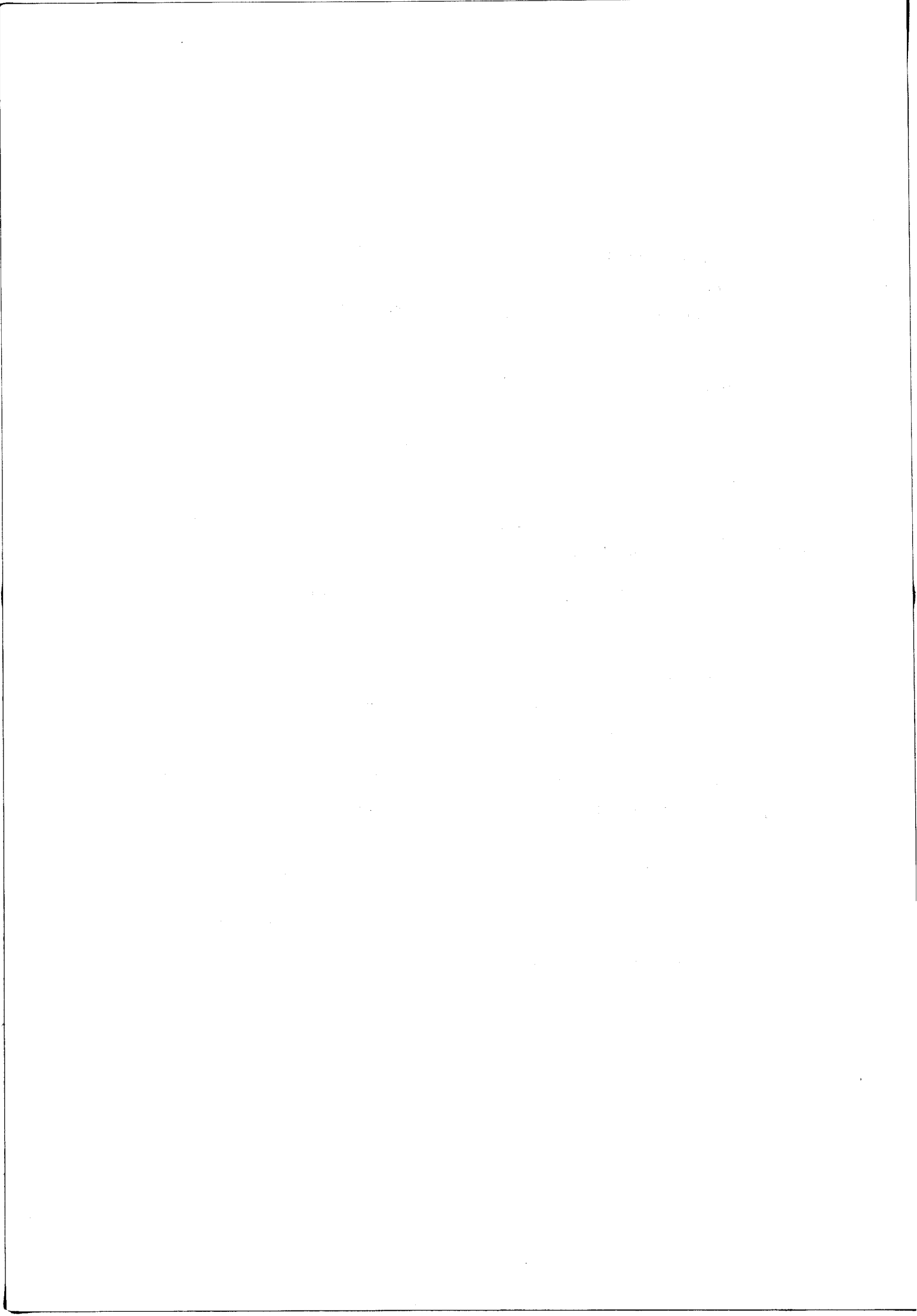
- la connaissance du comportement de la solution solide de magnésio-wüstite sous pression d'oxygène élevée et de la frontière du domaine

- la détermination des équilibres entre magnésio-wüstite et magnésio-spinelle.

Les résultats obtenus nous permettront d'évaluer les propriétés thermodynamiques de ces deux solutions solides et de proposer un modèle pour la magnésio-wüstite $y\text{Fe}_{1-x}\text{O}$, $(1-y)\text{MgO}$.

D'autre part, la connaissance complète des deux ternaires Fe - Ni - O et Fe - Mg - O est la condition fondamentale à remplir avant d'entreprendre l'étude du système quaternaire Fe - Ni - Mg - O dont les résultats feront l'objet du chapitre IV.

Le système Fe - Mg - O sera traité avec les mêmes techniques que Fe - Ni - O. Pour cette raison, le principe des calculs ne sera exposé que brièvement.



A - RESULTATS ANTERIEURS

Le système Fe - Mg - O a fait l'objet de travaux (1 à 9) principalement consacrés aux équilibres entre le fer métal et la magnésio-wüstite, étudiés aussi bien sous atmosphère oxydo-réductrices CO - CO₂ ou H₂ - H₂O que par mesures des forces électromotrices.

Les résultats obtenus concordent raisonnablement, montrant que la solution solide en équilibre avec le fer, présente un écart positif à l'idéalité ; par suite de l'imprécision des mesures, il n'est guère possible de mettre en évidence une variation de l'activité du protoxyde de fer en fonction de la température.

Nous ne reprendrons pas ces travaux et nous adopterons pour l'activité du protoxyde de fer et de l'oxyde de magnésium dans la solution solide à sa limite inférieure d'oxydation, l'expression proposée par BERTHET et PERROT (8)

$$a_i = x_i \exp \beta (1 - x_i)^2$$

avec

$$\beta = 1,115 \pm 0,005$$

Cette expression représente une bonne synthèse des résultats expérimentaux de SHASHKINA et GERASIMOV obtenus à 860°C, 960°C et 1060°C (1), BERTHET à 850°C (8), SCHMAHL, FRISCH et STOCK à 900°C (2), MAJA et ABBATTISTA à 800°C (9).

La régularité de la solution solide de magnésio-wüstite est bien vérifiée dans tout le domaine de composition, à l'exception de la région la plus riche en protoxyde de fer, pour laquelle des résultats précis sont plus difficiles à obtenir.

Les propriétés de la solution solide spinelle n'ont jamais pu être étudiées avec précision en raison des pressions d'oxygène trop élevées mises en jeu et de la complexité de l'équilibre entre deux phases (les deux solutions solides FeO - MgO et Fe₃O₄ - MgFe₂O₄) de composition variable.

En effet, d'après WALLET et MARION (10) la pression d'oxygène au début de la réduction du ferrite de magnésium pur est donnée par :

$$\log P_{O_2} = 1,06 - \frac{9000}{T}$$

Cette pression d'oxygène est inférieure à celle que l'on observe dans le cas du ferrite de nickel pur ; il s'ensuit que le ferrite de magnésium doit perdre son oxygène plus facilement que le ferrite de nickel, ce qui est effectivement vérifié par l'expérience.

Par ailleurs BERTHET et PERROT (8) ont pu, au moyen de quelques hypothèses simplificatrices, montrer que la solution solide spinelle est approximativement régulière et évaluer l'enthalpie libre de formation du ferrite de magnésium à partir de ses oxydes :

$$\Delta G_f (\text{MgFe}_2\text{O}_4) = - 4950 \text{ cal/mole à } 850^\circ\text{C}.$$

Ce résultat est en bon accord avec l'évaluation de TRETYAKOV et SCHMALZRIED (11) obtenue par mesure de forces électromotrices

$$\Delta G_f (\text{MgFe}_2\text{O}_4) = - 5,750 + 0,32 T \text{ (Kcal/mole)}$$

B - ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME Fe - Mg - O.

1 - REDUCTION MENAGEE DE MELANGES ($MgO + Fe_2O_3$)

SOUS ATMOSPHERES $H_2 - H_2O$

1.1. EXPERIENCES REALISEES

Nous avons utilisé les atmosphères hydrogène - vapeur d'eau pour suivre la réduction progressive des échantillons suivants :

0,20 MgO	-	0,80 Fe_2O_3	(11 % MgO)
0,50 MgO	-	0,50 Fe_2O_3	(33 % MgO)
0,66 MgO	-	0,33 Fe_2O_3	(50 % MgO)
0,80 MgO	-	0,20 Fe_2O_3	(66 % MgO)

Ce travail a été effectué aux températures de 750°C, 900°C et 1000°C.

Les échantillons à réduire sont placés à l'intérieur d'un four dans lequel circule, soit un mélange $H_2 - H_2O$, soit un mélange $H_2 + N_2 - H_2O$ caractérisé par une pression d'oxygène bien définie.

Les produits de la réduction sont ensuite trempés puis analysés par voie chimique (dosage des ions ferreux et ferriques, détermination du rapport O/Fe et détection du fer métal).

Les tableaux XXII et XXIII rassemblent les résultats obtenus à 750°C. De même les tableaux XXIV et XXV font la synthèse de ceux obtenus à 900°C et le tableau XXVI celle des mesures à 1000°C.

Les figures 32 et 33 donnent respectivement pour 750°C et 900°C, une représentation des isothermes de réduction (% H_2 en fonction du rapport O/Fe) pour les différentes solutions solides $y Fe_{1-x}O$, $(1-y)MgO$ ainsi étudiées.

% H ₂	log P _{O₂}	Fe ₂ O ₃	Mg / Mg + Fe	
			0,33	0,66
6	- 17,175	1,333	1,340	1,208
8	- 17,444	1,340	1,400	
11	- 17,750	1,340	1,298	1,133
15	- 18,060	1,329	1,195	1,060
19	- 18,310	1,328	1,164	1,054
23	- 18,515	1,331	1,111	1,016
29	- 18,787		1,070	1,047
32,5	- 18,930	1,329	1,051	1,008
34	- 18,988	1,112	1,051	1,028
39	- 19,176	1,093	1,054	1,017
40	- 19,213	1,105	1,061	1,025
43	- 19,320	1,119	1,037	1,007
46,5	- 19,443	1,116	1,020	1,004
50	- 19,565	1,083	1,047	
53	- 19,670	1,101	1,010	
55	- 19,740	1,076	1,010	
58	- 19,845	1,093	1,010	
61	- 19,954	1,054	1,063	
61,5	- 19,972	1,064	1,050	
62,5	- 20,008	Fe ⁰	1,050	
64	- 20,065		1,050	
67	- 20,181		ε Fe ⁰	
69	- 20,260		Fe ⁰	
70,5	- 20,321			Fe ⁰
72	- 20,386			

BUS
LILLE

Tableau XXII
Rapport O/Fe en fonction de log P_{O₂} (T = 750°C)

$\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}} = 0,11$		
% H ₂	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	log P _{O₂}
7	1,360	- 17,318
11	1,360	- 17,749
18	1,310	- 18,248
21,5	1,220	- 18,440
25,5	1,130	- 18,634
34,5	1,120	- 19,008
35	1,120	- 19,027
44	1,090	- 19,355
47	1,080	- 19,461
51	1,090	- 19,600
54	1,090	- 19,704
57	1,090	- 19,810
61,5	1,075	- 19,972
65	1,050	- 20,103
68	Fe ⁰	- 20,220
73	Fe ⁰	- 20,429

Tableau XXIII

Rapport O/Fe en fonction de log P_{O₂} (T = 750°C)



% H ₂	log P _{O₂}	Fe ₂ O ₃	Mg / Mg + Fe	
			0,33	0,66
5	- 13,708	1,326	1,399	1,343
6	- 13,876	1,333	1,396	1,317
7	- 14,019	1,335	1,309	1,099
11	- 14,450	1,338	1,132	1,054
14,5	- 14,725	1,325	1,094	1,032
19	- 15,006	1,122	1,042	1,039
22,5	- 15,192	1,112	1,065	1,029
25	- 15,312	1,101	1,049	1,019
28	- 15,446	1,110	1,041	1,019
32	- 15,611	1,066	1,008	1,019
35	- 15,728	1,070	1,066	1,035
37	- 15,804	1,070	1,050	1,020

Tableau XXIV

Rapport O/Fe en fonction de log P_{O₂} (T = 900°C).



$\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}} = 0,11$		
% H ₂	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	log P _{O₂}
9	1,342	- 14,256
10	1,281	- 14,357
12	1,130	- 14,535
15	1,149	- 14,759
19	1,070	- 15,006
20	1,070	- 15,062
24	1,100	- 15,265
29	1,080	- 15,488
35	1,063	- 15,728
40	1,050	- 15,914
44	1,090	- 16,056
51	1,071	- 16,301
54	1,074	- 16,405
57	1,080	- 16,511
62	Fe ^o	- 16,691
67	Fe ^o	- 16,881

Tableau XXV

Rapport O/Fe en fonction de log P_{O₂} (T = 900°C).



% H ₂	log P _{O₂}	Mg / Mg + Fe				Fe ₂ O ₃
		0,11	0,33	0,50	0,66	
1	- 10,542		1,409	1,376	1,322	1,333
3	- 11,514		1,396	1,364	1,311	1,334
5	- 11,976		1,382	1,355	1,288	1,329
7	- 12,287	1,350	1,319		1,180	1,333
9	- 12,524	1,308	1,208	1,120	1,083	1,330
11	- 12,717	1,135	1,104		1,030	1,331
17	- 13,156	1,080	1,075		1,035	1,094
20	- 13,329	1,097	1,025		1,001	1,084

Tableau XXVI

Rapport O/Fe en fonction de log P_{O₂} (T = 1000°C).

Sur les figures 34 et 35, nous avons tracé les variations de log P_{O₂} en fonction de log $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ pour chacun des échantillons dont nous avons suivi la réduction à 750°C et à 900°C.

Sur la figure 36 nous avons représenté les lignes de conjugaison magnésio-wüstite - magnésio-spinelle déterminées à partir des expériences réalisées à 1000°C.



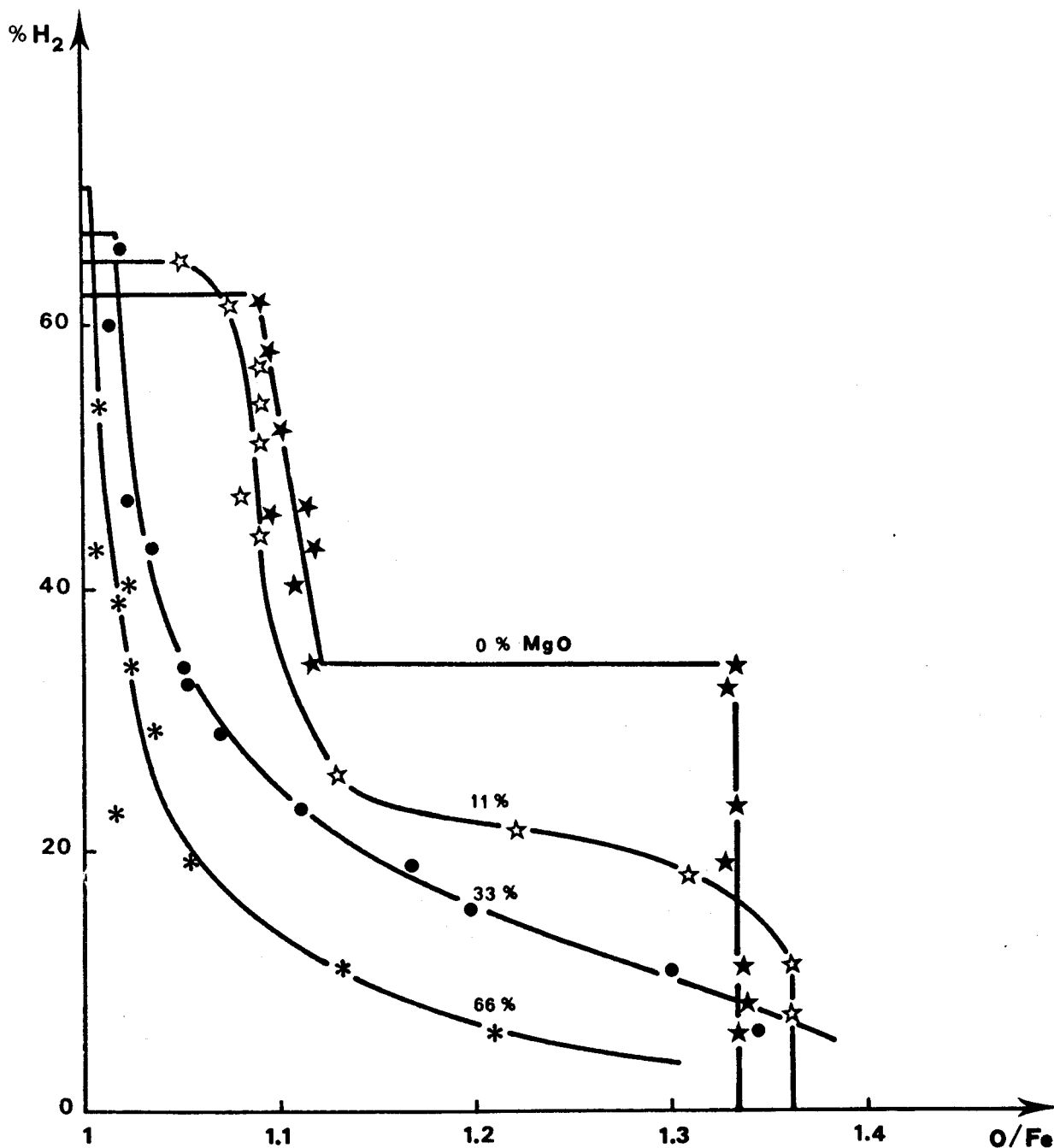


Figure 32. Solutions solides $y \text{Fe}_{1-x}\text{O}$, $(1-y)\text{MgO}$

Isothermes de réduction ($\% \text{H}_2$ vs $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$) à $T = 750^\circ\text{C}$.



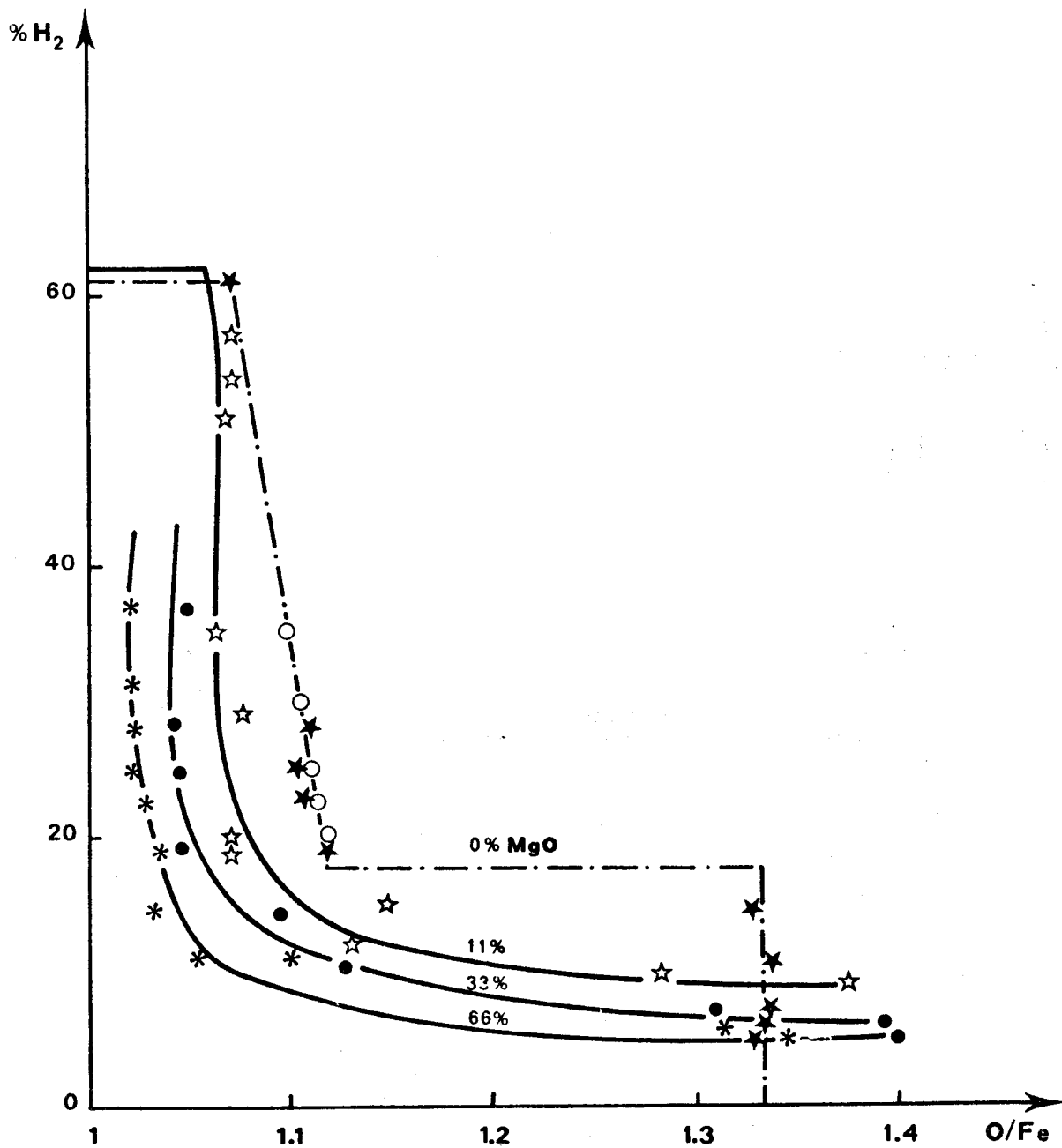


Figure 33. Solutions solides $y \text{ Fe}_{1-x}\text{O}$, $(1-y)\text{MgO}$

Isothermes de réduction ($\% \text{H}_2$ vs $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$) à $T = 900^\circ\text{C}$.

○ Fe_{1-x}O à 900°C (d'après RACCAH et VALLET (35)).



Figure 34. Solutions solides y $Fe_{1-x}O, (1-y)MgO$
Isothermes de réduction ($\log P_{O_2}$ vs $\log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$) à $T = 750^\circ C$.

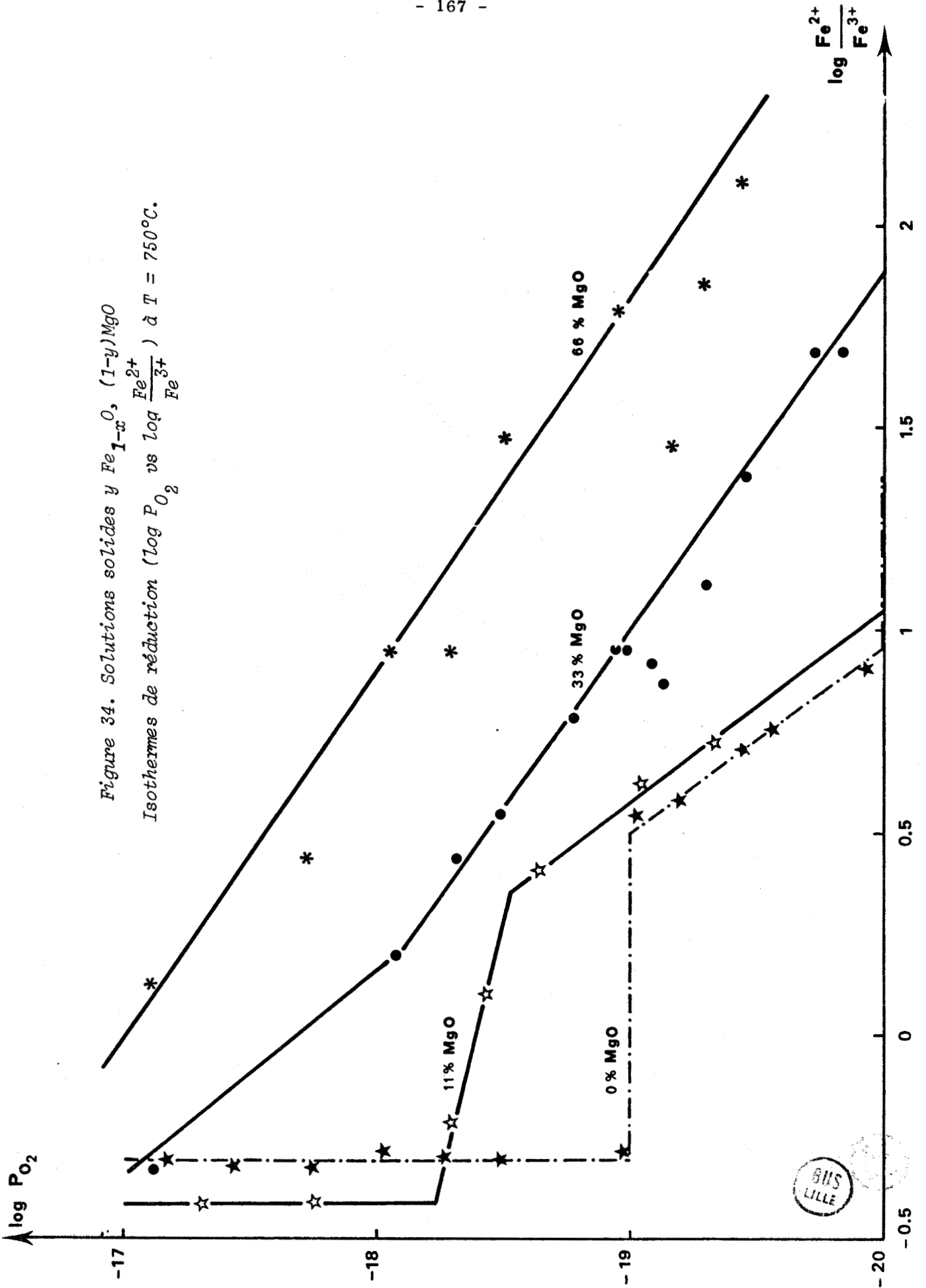
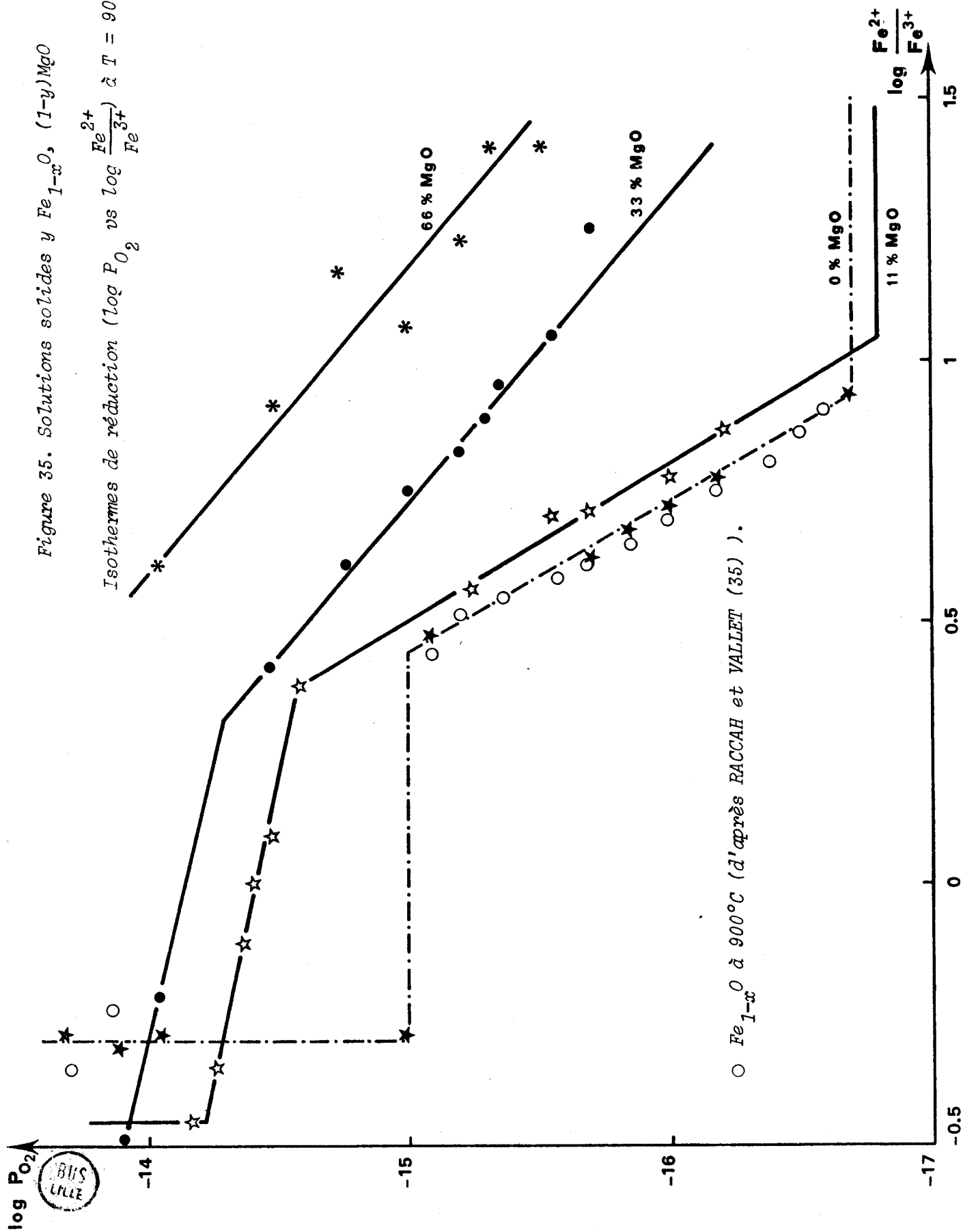


Figure 35. Solutions solides $Fe_{1-x}O, (1-y)MgO$

Isothermes de réduction ($\log P_{O_2}$ vs $\log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$) à $T = 900^\circ C$.



○ $Fe_{1-x}O$ à $900^\circ C$ (d'après FACCAH et VALLET (35)).



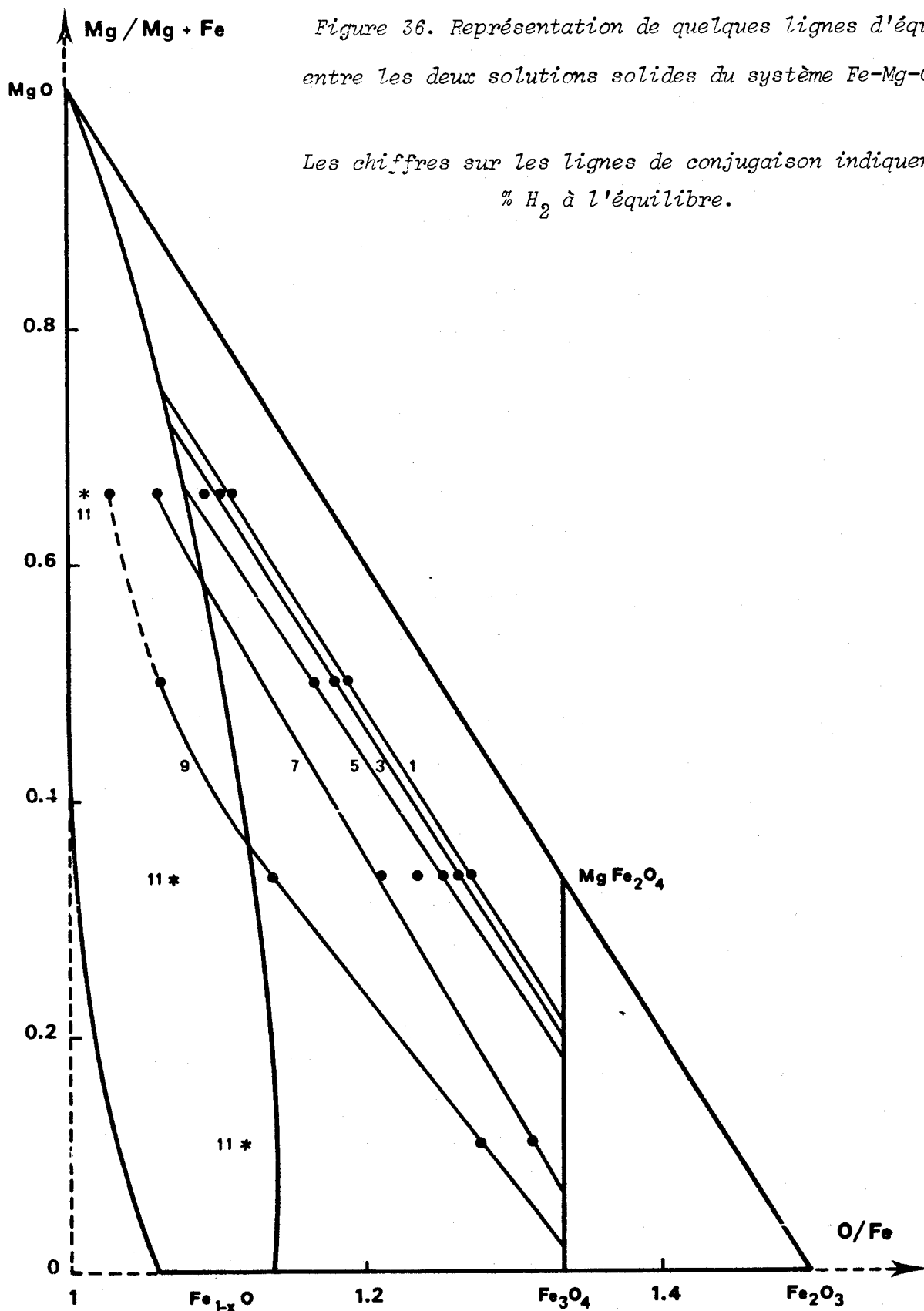


Figure 36. Représentation de quelques lignes d'équilibre entre les deux solutions solides du système Fe-Mg-O à 1000°C.

Les chiffres sur les lignes de conjugaison indiquent le % H_2 à l'équilibre.



1.2. INTERPRETATION DES COURBES OBTENUES.

Si la limite inférieure d'oxydation de la magnésio-wüstite est parfaitement définie, il n'en est malheureusement pas de même de sa limite supérieure.

En effet en portant, pour une teneur en oxyde de magnésium donnée, le rapport $O/Fe = 1 / 1-x$, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer, en fonction de la teneur en hydrogène d'un mélange H_2 / H_2O , on obtient une courbe qui, pour les fortes teneurs en hydrogène présente une cassure nette correspondant à l'apparition du fer métal.

Il est par contre difficile de déceler sur la partie horizontale de l'isotherme l'apparition de la phase magnétique car celui-ci ne présente plus de cassure dès que la teneur en MgO dépasse 10 % (figure 32). Il est traditionnel de situer au maximum de courbure la limite indiquant le passage de la région monophasée à la région biphasée.

Ce point de vue conduit à attribuer à la solution solide $y Fe_{1-x} O, (1-y)MgO$ une non stoechiométrie d'autant plus étroite que y est plus petit.

Sa justification vient du fait, qu'à pression d'oxygène constante, x et y varient dans le même sens, les isobares portées sur le diagramme des phases tendant à se rapprocher de la composition stoechiométrique au fur et à mesure que la teneur en oxyde de magnésium de la solution solide augmente.

Malheureusement plusieurs observations semblent montrer que le domaine de non stoechiométrie de la solution solide croît avec la teneur en oxyde de magnésium.

D'après le diagramme des phases du système $Fe - Mg - O$ tracé aux températures supérieures à $1000^\circ C$ par WOODHOUSE et WHITE (12) MgO peut dissoudre une quantité non négligeable d'un protoxyde $Fe_{1-x} O$ plus riche en oxygène que la wüstite pure à son maximum d'oxydation et dont la composition peut aller jusqu'à celle de la magnétite.

Par ailleurs, ALCOCK et IYENGAR (7) en étudiant les magnésio-wüstites contenant plus de 80 % en MgO ont montré que leurs domaines d'existence couvrant un grand intervalle de pressions d'oxygène présentaient une non stoechiométrie bien plus importante que celle du protoxyde de fer pur.

Les limites du domaine n'ont malheureusement pas été précisées, mais leurs résultats ont été confirmés récemment par VALLET, PLUSCHKELL et ENGELL (13).

La limite supérieure d'oxydation des solutions solides de magnésio-wüstite peut apparaître si l'on trace les isothermes de réduction sur un diagramme $\log P_{O_2}$ en fonction de $\log [Fe^{2+} / Fe^{3+}]$.

Toutefois, l'apparition de la phase spinelle ne se traduit par une cassure qu'aux faibles teneurs en oxyde de magnésium.

Aux plus fortes teneurs, les pressions d'oxygène mises en jeu sont trop élevées pour être obtenues avec précision par un mélange $H_2 - H_2O$.

Les isothermes des figures 34 et 35 sont intéressantes en ce sens qu'elles montrent un régime de réduction différent suivant la teneur en MgO.

Le rapport Fe^{2+} / Fe^{3+} est approximativement proportionnel à $(P_{O_2})^\alpha$, l'exposant α étant fonction de la température et différent également suivant que la magnésio-wüstite est riche en oxyde de magnésium ou non.

α à 900°C passe de - 4 à - 2 entre 11 % et 33 % MgO (figure 35) ; à 750°C, il passe de - 2 à - 1 (figure 34).

ALCOCK et IYENGAR (7) observent également pour les fortes teneurs en MgO, une fonction puissance mais admettent au voisinage de la limite inférieure de réduction, que le rapport Fe^{2+} / Fe^{3+} est pratiquement indépendant de la pression d'oxygène.

En réalité, ce rapport est difficile à mesurer avec précision en raison de la très faible teneur en Fe^{3+} des solutions solides aux faibles pressions d'oxygène. C'est ce que traduit la dispersion systématique des points que l'on observe sur les figures 34 et 35 lorsque le rapport O/Fe est inférieur à 1,05.

L'examen des résultats de BERTHET (4) à 850°C permet de faire la même constatation : les six isothermes correspondant aux teneurs en magnésium de 3,8 - 8 - 15,6 - 40,8 - 53,2 et 60,2 % sont linéaires dans le domaine monophasé et se répartissent en 2 familles : la pente des 3 premières dans le plan $\log P_{O_2} - \log \frac{Fe^{++}}{Fe^{+++}}$ est approximativement égale à 4 tandis que la pente des trois dernières est égale à 2.

2 - ETUDE DU DOMAINE BIPHASE.

Le tracé des isothermes de réduction ne permet pas d'obtenir facilement la limite supérieure d'oxydation de la magnésio-wüstite, car une faible variation de la pression d'oxygène engendre au voisinage de cette limite, une forte variation du rapport O/Fe.

La connaissance des lignes de conjugaison du domaine biphasé est donc nécessaire pour obtenir cette limite.

La détermination des droites d'équilibre entre les deux solutions solides (Fe, Mg)O et (Fe, Mg)Fe₂O₄ a été entreprise à deux températures 850°C et 1000°C, en utilisant des techniques différentes.

2.1. ETUDE DE LA REACTION (MgO + Fe₃₋₄O₄) A 850°C.

Plusieurs mélanges (MgO + Fe₃O₄) isolés dans des tubes de vycor scellés sous vide, sont placés à 850°C pendant 3 jours.

Les produits issus de la réaction sont d'une part une solution solide d'oxyde, d'autre part une solution solide spinelle.

Nous avons mesuré le paramètre cristallin de la phase magnésio-wüstite et déterminé la composition à l'équilibre de cette solution solide, en utilisant la courbe d'étalonnage donnée par BERTHET (4) et MAJA (9) et représentée sur la figure 37.

Il n'est pas possible de procéder de la même manière pour la phase spinelle car les paramètres cristallins de la magnétite et du ferrite de magnésium sont trop voisins (8,4003 et 8,3868 Å).

Par contre, les points de Curie diffèrent sensiblement, ce qui rend possible l'obtention de la composition de la solution solide spinelle avec une bonne précision. Cette mesure nécessite le tracé préalable d'une courbe d'étalonnage (figure 38).

Le point de Curie du ferrite de magnésium est différent suivant le mode de préparation.

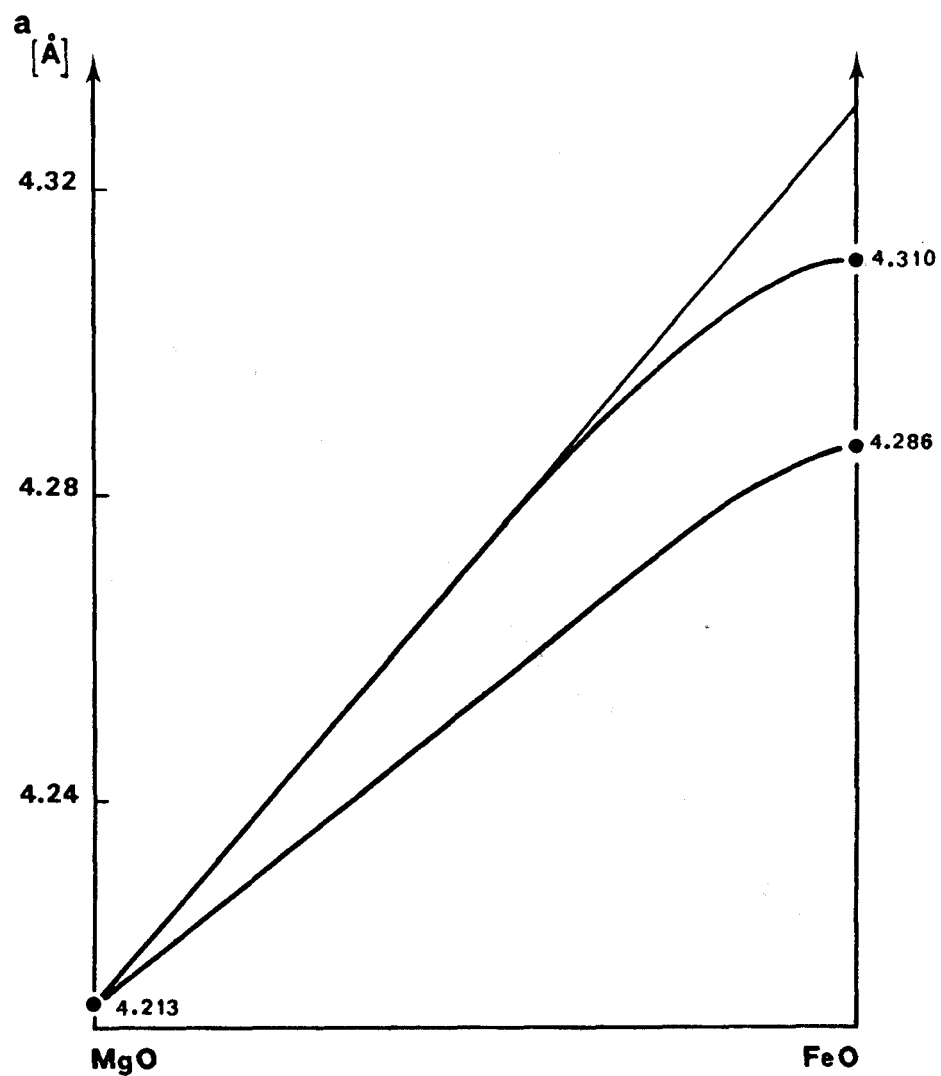


Figure 37 : Paramètre des solutions solides de magnésiowüstite

d'après BERTHET (4) MAJA et ABBATISTA (9).



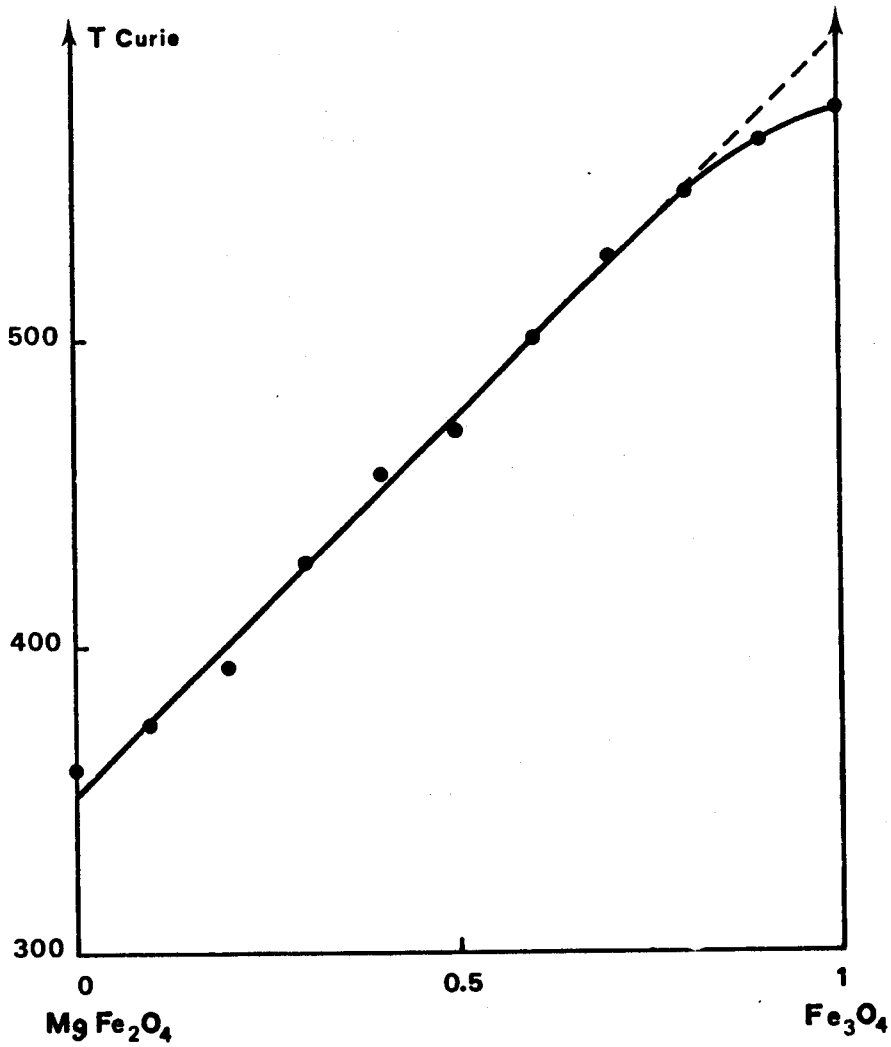


Figure 38. Evolution de la température de Curie en fonction de la composition de la solution solide $MgFe_2O_4 - Fe_3O_4$ préparée à $850^\circ C$.



La variation du point de Curie des solutions solides spinelles en fonction de la composition n'est pas linéaire, $MgFe_2O_4$ ne présentant pas, contrairement à la magnétite, une inversion totale.

Sur le diagramme Fe - Mg - O, les points représentatifs du mélange de départ et des deux solutions solides doivent s'aligner.

Les résultats obtenus sont schématisés dans le tableau XXVII.

Composition du mélange initial $\frac{100 \text{ Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}}$	Phase magnésio-wüstite		Phase spinelle	
	a (Å)	% MgO	T _{Curie} (°C)	% $MgFe_2O_4$
0	4,286	0	575	0
10	4,272	26	543	22
15	4,262	38	534	27
20	4,255	46	524	31,6
25	4,248	55	514	36
30	4,246	57	505	39,5
35	4,243	61	502	40,8
40	4,240	65	500	42
50	4,232	75	481	49,5
60	4,230	77	473	52,8
70	4,227	82	463	56,8
80	4,222	88	420	72,4
90	4,220	90	405	77,5
100	4,213	100	360	100

Tableau XXVII

Composition des solutions solides à l'équilibre (T = 850°C)



Le diagramme Fe - Mg - O à 850°C, tracé sur la figure 39 fait apparaître les limites de la solution solide de magnésio-wüstite, ainsi que les droites de conjugaison du domaine biphasé.

Le rapport O/Fe au degré maximal d'oxydation de la magnésio-wüstite augmente avec la teneur en oxyde de magnésium et tend approximativement vers 4/3, ce qui correspond à la magnétite.

La magnétite ne se dissout vraisemblablement pas dans MgO, mais réagit toujours suivant l'équilibre :



2.2. REDUCTION MENAGEE SOUS ATMOSPHERES CO - CO₂, DE MELANGES (MgO + Fe₂O₃)

A 1000°C.

La méthode précédente fournit la position des droites de conjugaison du système mais ne permet pas de connaître la pression d'oxygène correspondant à chacune des lignes.

De plus elle n'est pas applicable aux températures trop élevées en raison de la réactivité de la wüstite vis-à-vis de la silice.

Si par contre, on soumet plusieurs mélanges Fe₂O₃ - MgO à une même atmosphère CO - CO₂, les points représentatifs des produits finals de la réduction doivent se placer sur une même droite lorsque le système est biphasé.

Dans ce cas, les compositions des deux solutions solides (paramètre cristallin de la solution solide de magnésio-wüstite et point de Curie de la phase spinelle) ne dépendent pas de la position du mélange sur la droite.

Le tableau XXVIII donne les résultats obtenus à la température de 1000°C sous atmosphères CO - CO₂.

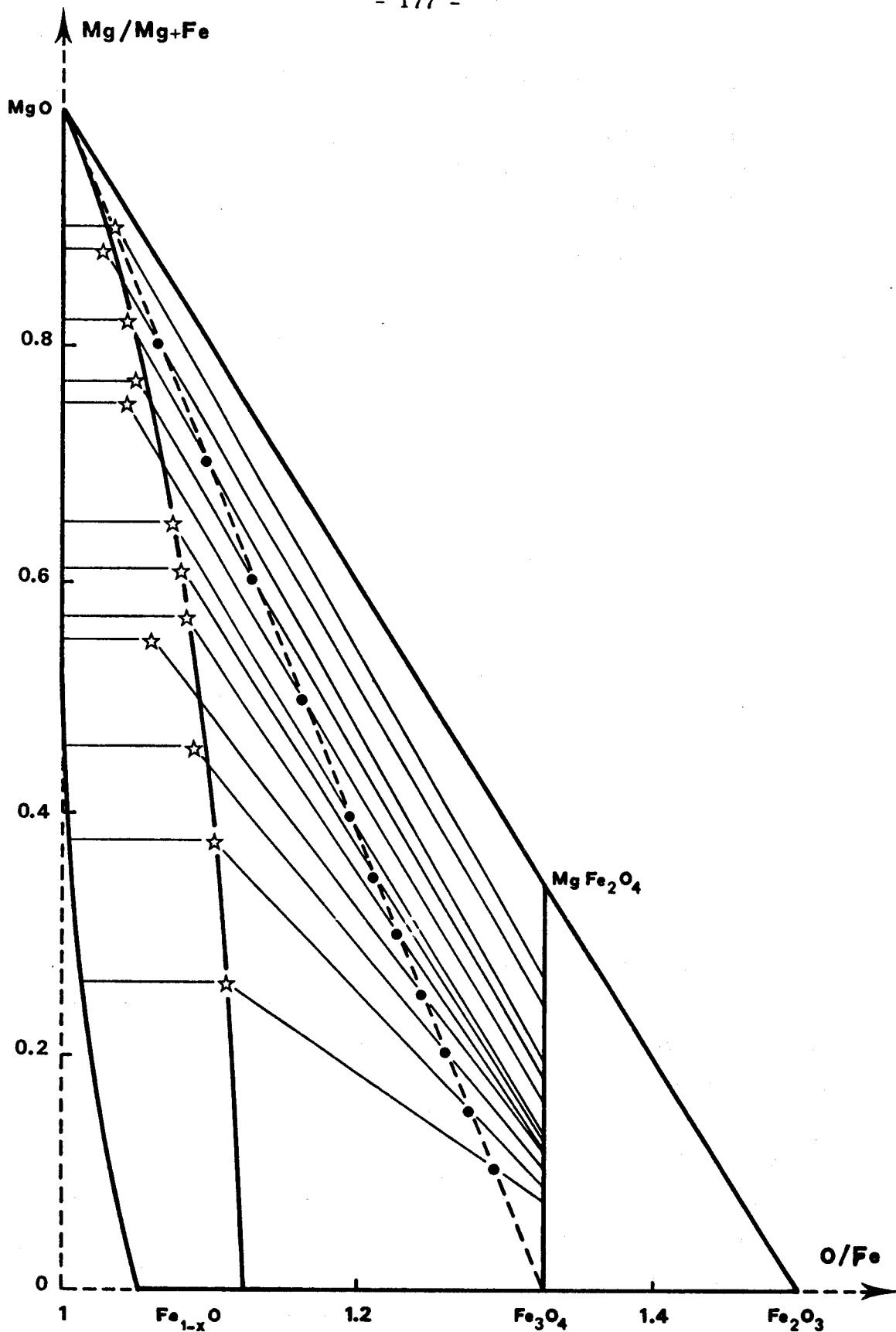


Figure 39. Tracé de la limite supérieure d'oxydation des solutions solides de magnésiowüstite à 850°C.



% CO	- log P _{O₂}	% Fe ₃ O ₄	% Fe _{1-x} O
1,5	10,471	37	20
3	11,087	53	40
4	11,346	56	47
6	11,716	63	60
8	11,985	72	68
10	12,198	78	76,5
13	12,455	83	85
14	12,529	85	86
15	12,599	89	89,5
17	12,729	93	93,5
18,5	12,818	100	100

Tableau XXVIII

Composition des phases à l'équilibre (T = 1000°C).

Le diagramme Fe - Mg - O représenté à 1000°C sur la figure 40 montre que les droites de conjugaison sont déterminées avec une grande précision, en moyenne à l'aide de 4 ou 5 points alignés, sauf pour les fortes teneurs en protoxyde de fer où elles sont alors presque horizontales. Une faible variation de composition de l'atmosphère permet de passer d'un domaine monphasé à l'autre.

Cette méthode ne permet pas d'atteindre les domaines les plus riches en oxyde de magnésium en raison des atmosphères trop oxydantes nécessaires, donc difficiles à préparer.

La première droite (1,5 % CO) a été déterminée par une atmosphère H₂ - N₂ - H₂O et non CO - CO₂.

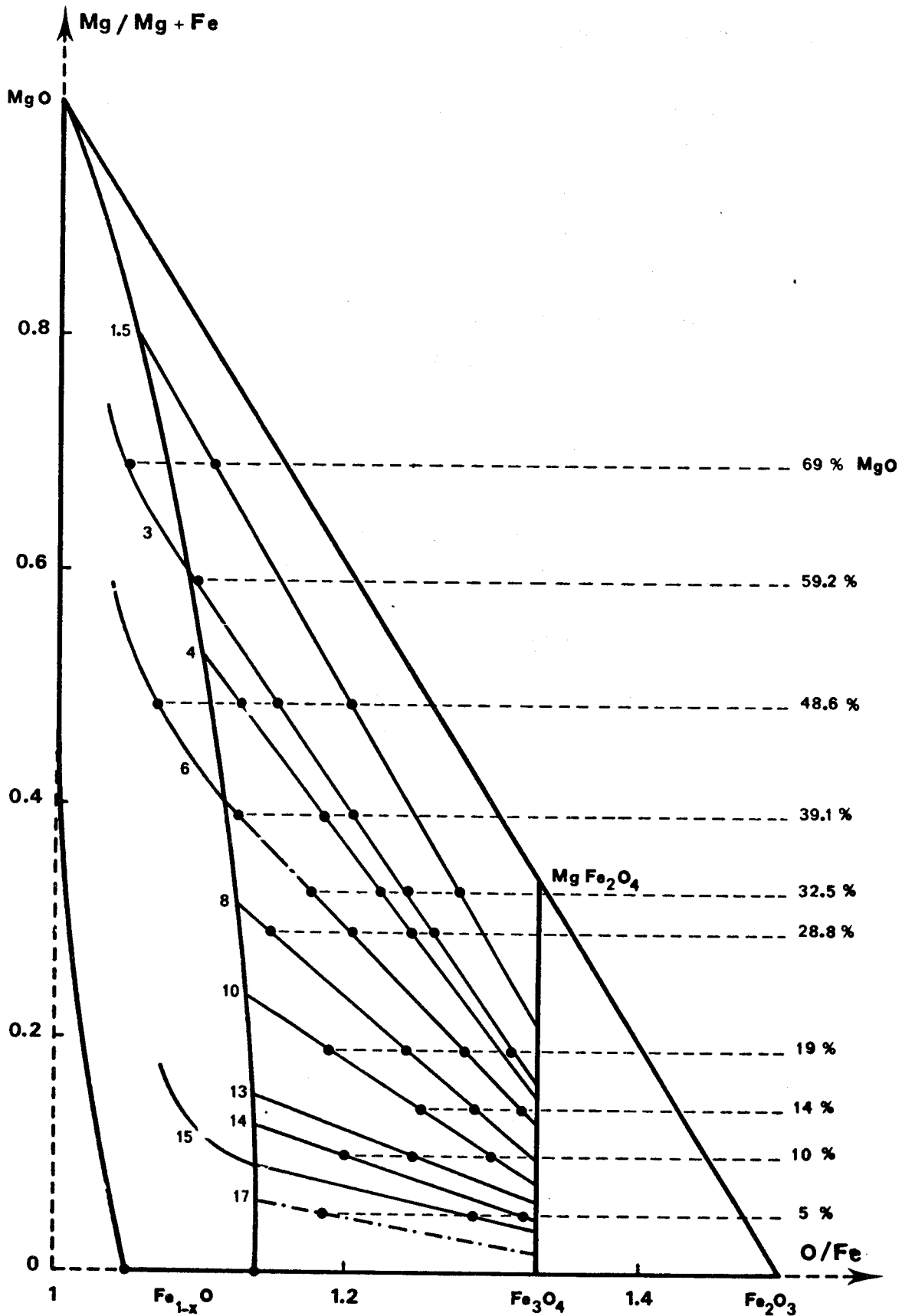


Figure 40. Diagramme Fe - Mg - O à 1000°C.

Les chiffres sur les lignes de conjugaison indiquent les % CO à l'équilibre.

2.3. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS A 850°C ET 1000°C.

La figure 41 permet de comparer la composition des deux phases en équilibre à 850°C et 1000°C.

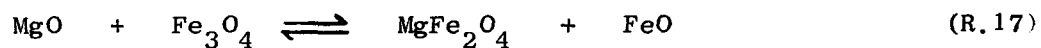
La courbe obtenue à 850°C est en bon accord avec celle déduite par BERTHET et PERROT (8) de l'étude des isothermes de réduction sous atmosphères $H_2 - H_2O$.

Les nombres indiquent le pourcentage d'oxyde de carbone à l'équilibre.

Ils sont expérimentaux à 1000°C et calculés à partir des résultats de BERTHET (4) à 850°C.

SCHMAHL et coll. (2) admettent que la courbe est pratiquement confondue avec la première bissectrice.

Au contraire BOGOSLOVSKII et coll. (14) pensent qu'à l'équilibre tout le fer se retrouve dans la phase spinelle ce qui impliquerait que l'équilibre :



soit très déplacé vers la gauche, résultat peu compatible avec la valeur de l'enthalpie libre de formation du ferrite de magnésium.



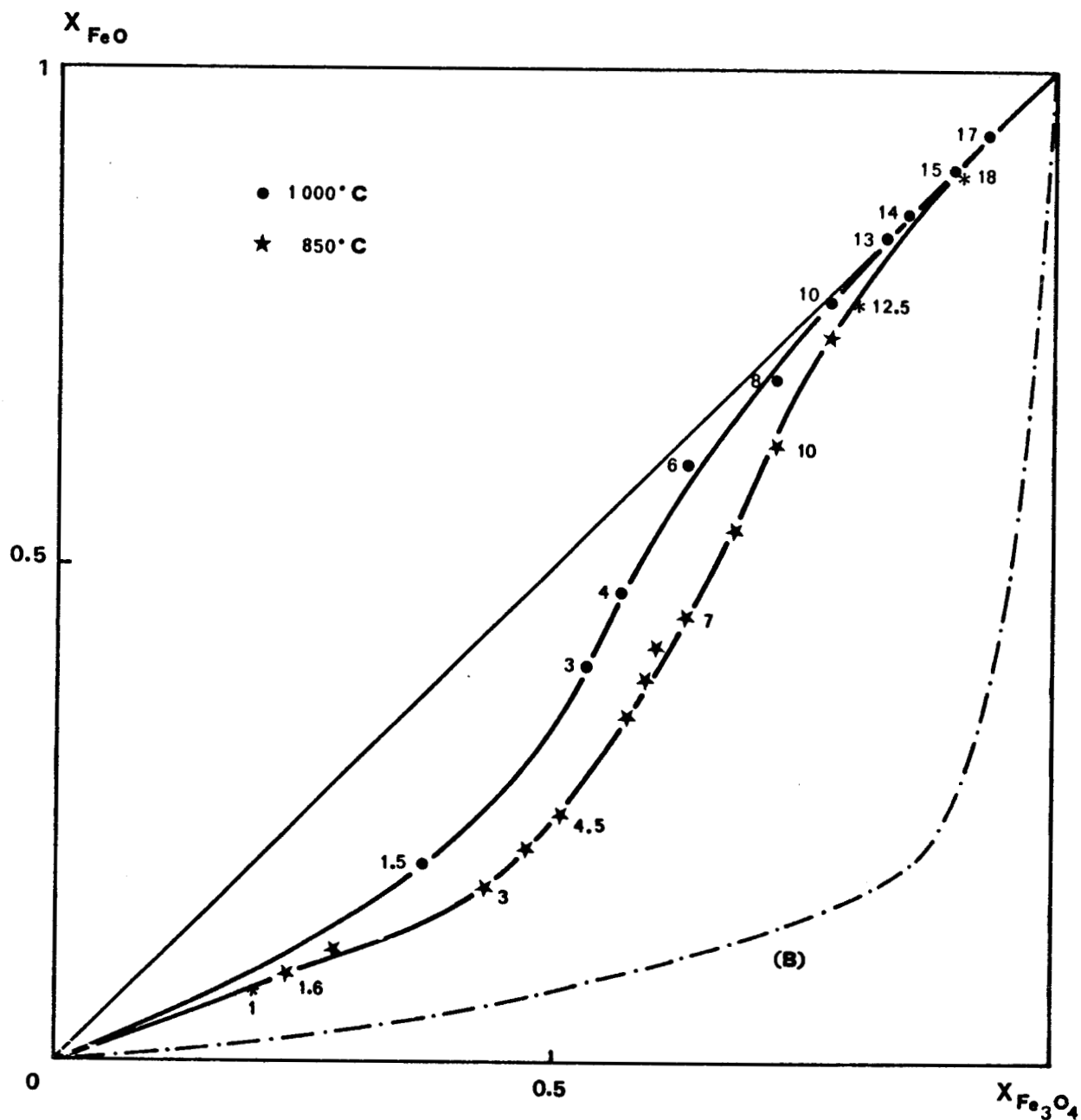


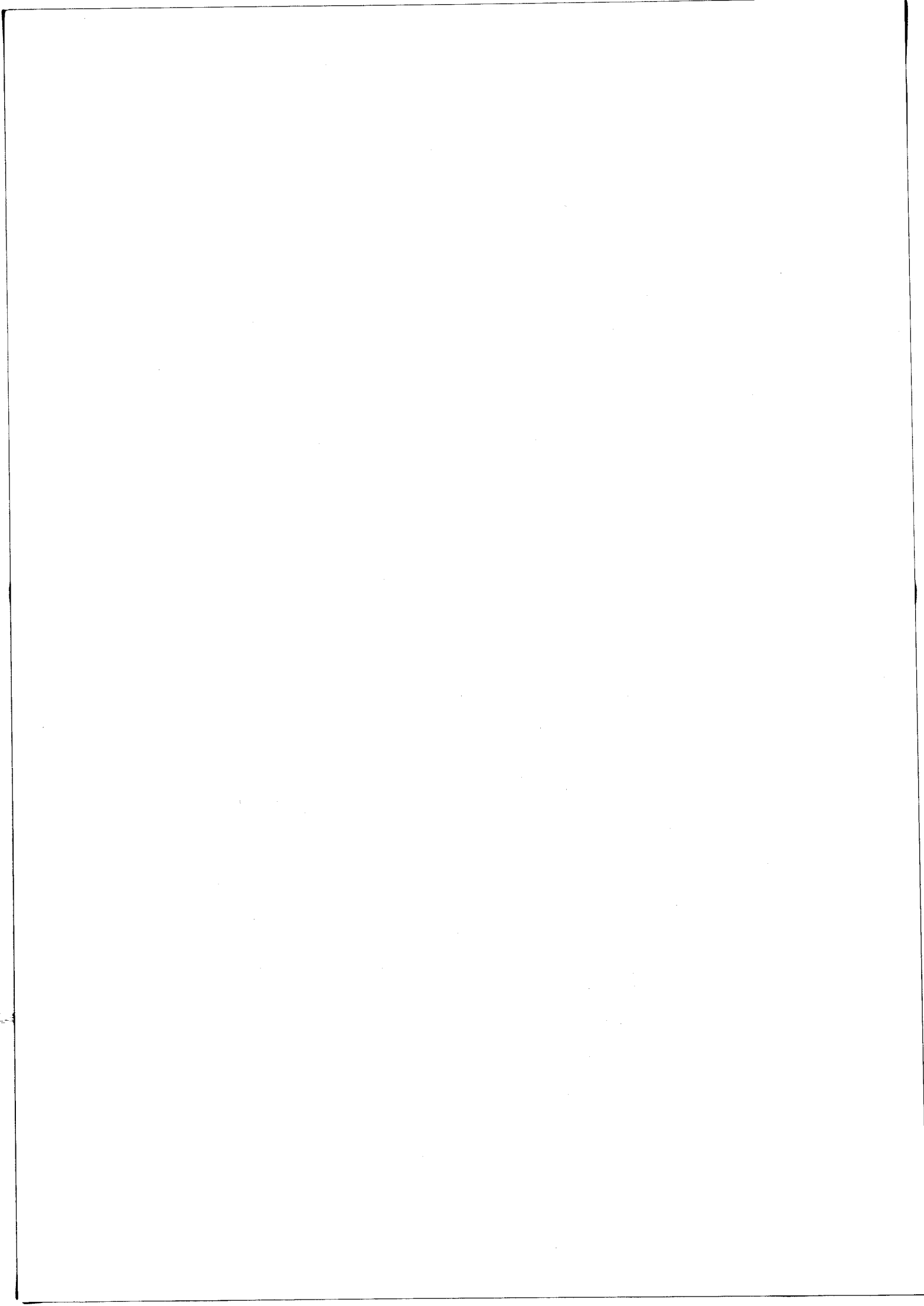
Figure 41. Composition des phases à l'équilibre dans le domaine de coexistence des solutions solides de magnésiowüstite et de magnésiospinelle.

Les chiffres indiquent le % CO à l'équilibre

(B) : d'après BOGOSLOVSKII et coll.(14)

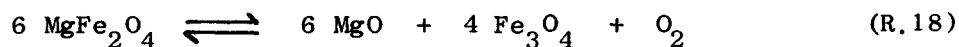
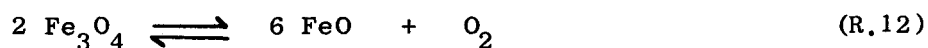
* : d'après BERTHET (4).





C - INTERPRETATION DES RESULTATS ET CALCULS.

Les équilibres entre les deux solutions solides peuvent être représentés par le système des trois équations suivantes :



Ces trois équations ne sont indépendantes que prises deux par deux. Elles permettent d'obtenir les relations activité - composition dans les deux solutions solides connaissant leur variation d'enthalpie libre.

Comme les propriétés thermodynamiques de la solution solide de magnésio-wüstite sont connues par ailleurs, elles nous permettront de calculer celles de la solution solide spinelle, ainsi que l'enthalpie libre de formation du ferrite de magnésium.

1 - SOLUTION SOLIDE DE MAGNESIO-WÜSTITE.

Le calcul de a_{FeO} et a_{MgO} à l'intérieur du domaine est possible, à partir du moment où, considérant la magnésio-wüstite comme une solution solide ternaire de FeO, MgO et O, l'activité de l'un de ses constituants, en l'occurrence l'oxygène, est connue expérimentalement.

Nous avons utilisé, pour calculer a_{FeO} à la limite supérieure d'oxydation de la solution solide, une méthode dérivée de celle de DARKEN (15), proposée par BALESSENT, EVRARD et GLEITZER (16).

L'état de référence pour le protoxyde de fer ($a_{\text{FeO}} = 1$) est la wüstite pure en équilibre avec le fer métal.

L'activité de la wüstite dans son domaine d'existence est donnée par :

$$\text{Log } a_{\text{FeO}} = - \int_{(\text{O/Fe})_0}^{(\text{O/Fe})} \left(\frac{\text{O}}{\text{Fe}} - 1 \right) d \text{Log } P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$(\text{O/Fe})_0$ représente la composition du protoxyde en équilibre avec le fer.

L'activité du protoxyde de fer à sa limite supérieure d'oxydation est alors :

$$\begin{aligned} a_{\text{FeO}} &= 0,873 && (\text{à } 850^\circ\text{C}) \\ a_{\text{FeO}} &= 0,851 && (\text{à } 900^\circ\text{C}) \\ a_{\text{FeO}} &= 0,813 && (\text{à } 1000^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

L'activité du protoxyde de fer dans la solution solide ternaire est calculée par la relation de BALESSENT (16)

$$\text{Log } a_{\text{FeO}} = - \text{Log } \rho_0 + (1 - \alpha) \text{Log } \rho + I - \beta \left(\frac{\partial I}{\partial \beta} \right)_\alpha$$

avec

$$\rho = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) ; \quad \alpha = \frac{\text{O}}{\text{Mg} + \text{Fe}} ; \quad \beta = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}}$$

$$I = \int_{\alpha=\beta}^{\alpha} \text{Log } \rho \, d\alpha$$

L'activité de l'oxyde de magnésium peut être obtenue en chaque point du domaine par une relation analogue :

$$\text{Log } a_{\text{MgO}} = (1 - \alpha) \text{Log } \rho + I + (1 - \beta) \left(\frac{\partial I}{\partial \beta} \right)_\alpha$$

mais il est plus simple d'intégrer la relation de GIBBS-DUHEM le long d'une ligne isoactivité de l'oxygène ($P_{\text{O}_2} = \text{Cte}$).

Dans ce cas :

$$x_{\text{MgO}} d \text{Log } a_{\text{MgO}} + x_{\text{FeO}} d \text{Log } a_{\text{FeO}} = 0$$

Soit :

$$\text{Log } \frac{a_6}{0,975} = - \int_{x_4=0,025}^{x_4} \frac{x_4}{x_6} d \text{Log } a_4 \quad [\text{E.16}]$$

Les résultats obtenus rassemblés dans les tableaux (XXIX à XXXII) sont reportés sur la figure 42.

x_{FeO}	a_{FeO}	a_{MgO}
0,025	0,100	0,975
0,050	0,200	0,948
0,100	0,300	0,917
0,170	0,400	0,877
0,270	0,500	0,822
0,400	0,600	0,747
0,480	0,650	0,702
0,580	0,700	0,645
0,665	0,750	0,574
0,750	0,800	0,489
0,825	0,850	0,388
0,900	0,900	0,262

Tableau XXIX

Calcul de a_{MgO} le long de la ligne $P_{\text{O}_2} = (P_{\text{O}_2})_{\text{Fe/FeO}}$.

x_{FeO}	a_{FeO}	a_{MgO}
0,025	0,100	0,975
0,050	0,200	0,948
0,100	0,300	0,917
0,180	0,400	0,875
0,275	0,500	0,818
0,410	0,600	0,741
0,510	0,650	0,693
0,610	0,700	0,629
0,750	0,750	0,537
0,880	0,800	0,385
1,000	0,860	

Tableau XXX

Calcul de a_{MgO} le long de la ligne $P_{\text{O}_2} = (P_{\text{O}_2})_{\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4}$.



x_{FeO}	a_{FeO}	a_{MgO}
0,025	0,100	0,975
0,050	0,200	0,949
0,100	0,300	0,918
0,175	0,400	0,876
0,235	0,500	0,827
0,385	0,600	0,759
0,570	0,650	0,703
0,680	0,700	0,619
0,830	0,750	0,486

Tableau XXXI

x_{FeO}	a_{FeO}	a_{MgO}
0,025	0,100	0,975
0,050	0,200	0,949
0,100	0,300	0,918
0,170	0,400	0,877
0,300	0,500	0,817
0,500	0,580	0,735

Tableau XXXII

Calcul de a_{MgO} le long de deux lignes iso-activité d'oxygène situées à l'intérieur du domaine.



Leur cohérence peut être facilement vérifiée : en effet, en chaque point du domaine, les tangentes aux courbes iso-activité de l'oxygène, du protoxyde de fer et de la magnésie coupent respectivement les lignes FeO - MgO, Mg - O et Fe - O en trois points qui doivent être alignés.

La figure 43 donne l'activité de FeO et MgO aux frontières du domaine, côté fer et côté magnétite à 1000°C.

Pour une composition de la solution solide donnée, l'activité des éléments varie peu avec la température. L'activité à la limite côté magnétite varie seulement légèrement en raison de la modification de frontière.

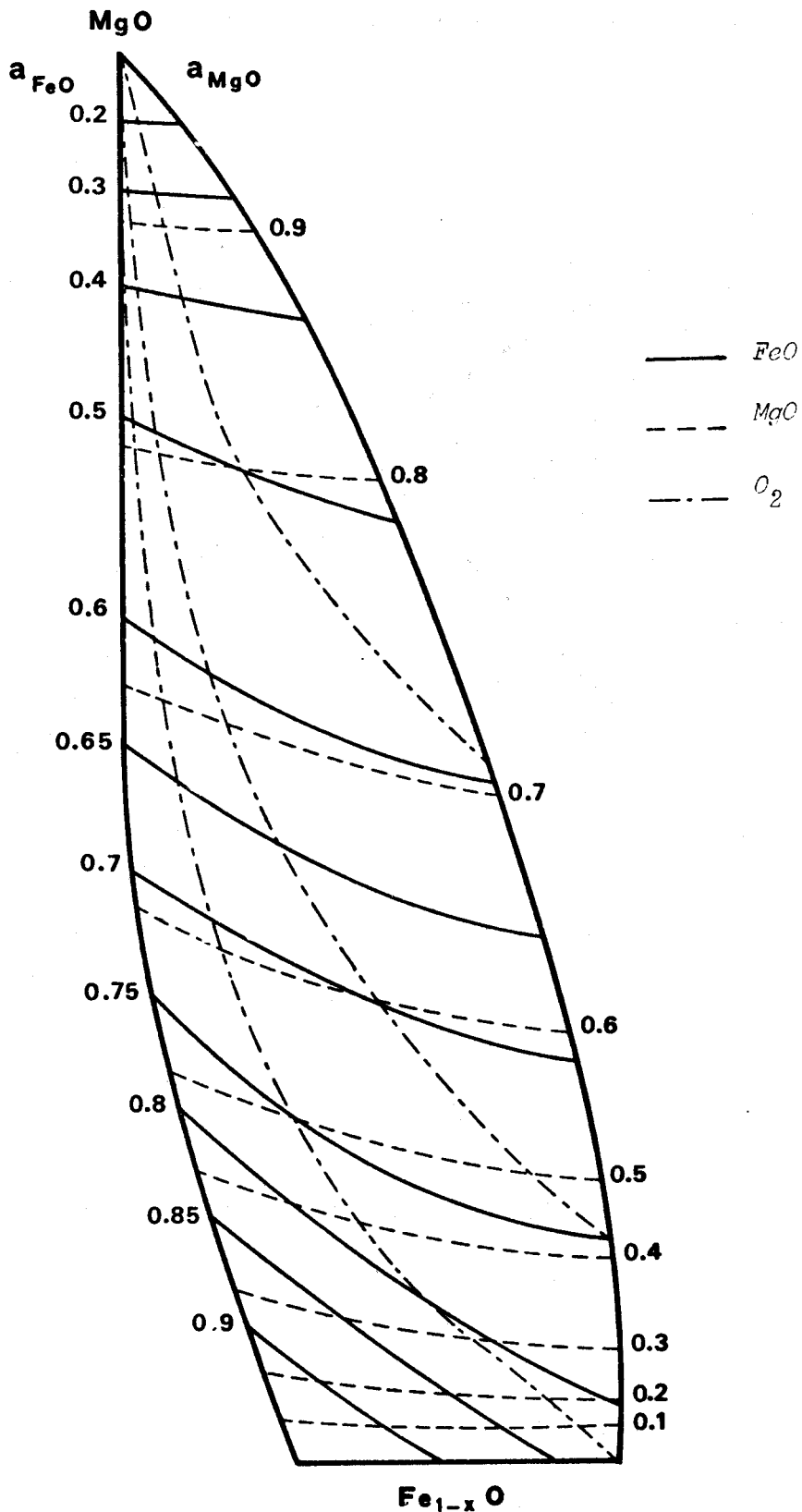


Figure 42. Activité des constituants de la solution solide de magnésiowüstite à 1000°C.



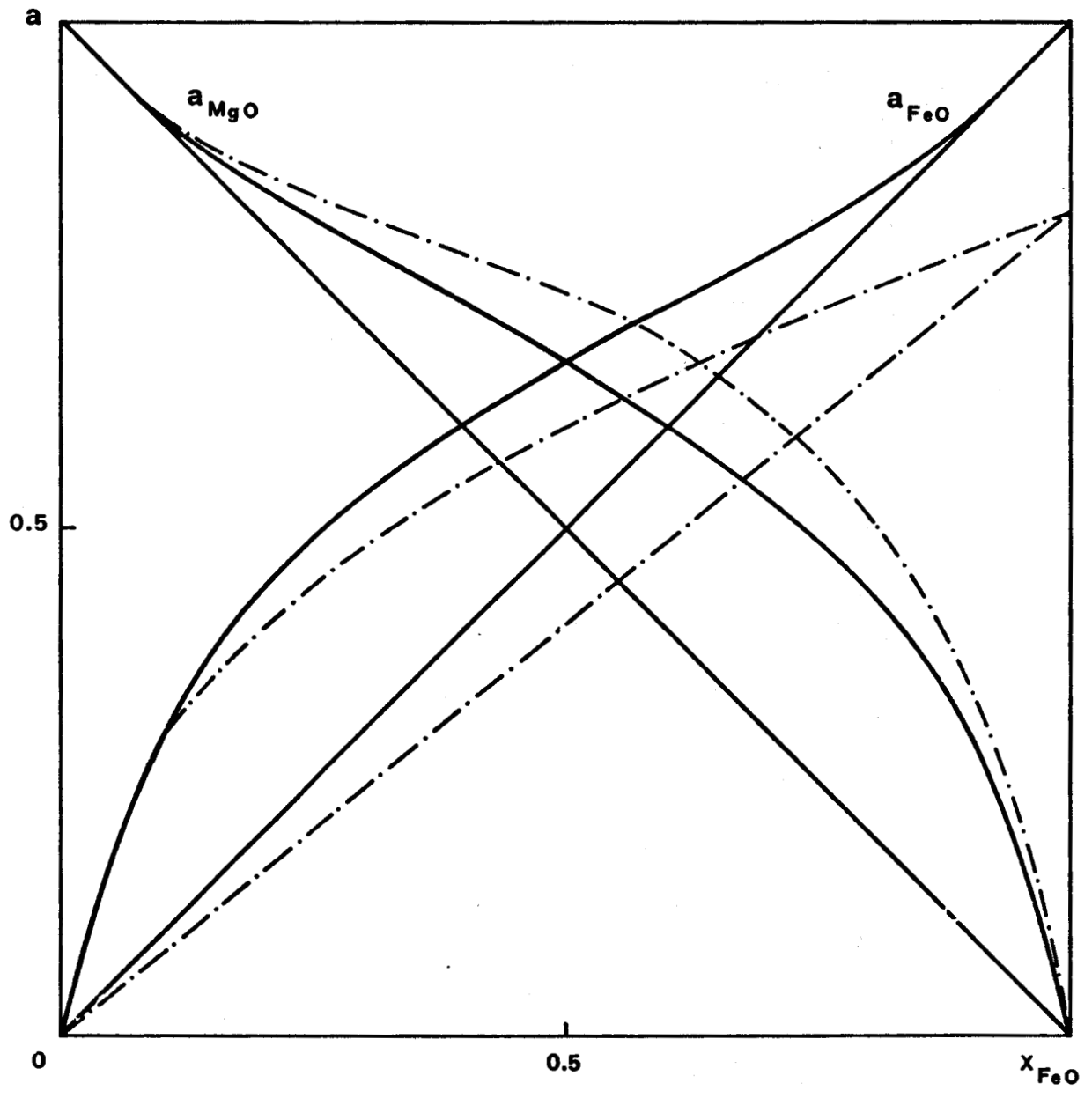


Figure 43. Activité de FeO et de MgO aux frontières du domaine de la magnésio-wüstite à 1000°C.



— côté fer
- · - · côté magnétite

2 - SOLUTION SOLIDE SPINELLE.

L'activité de la magnétite peut être atteinte à partir des droites de conjugaison.

La constante d'équilibre de l'équation 17 (R.17) s'écrit :

$$K_{17} = \frac{a_9 \cdot a_4}{a_7 \cdot a_6} = F(x_7) \frac{\gamma_9}{\gamma_7}$$

avec :

$$F = \frac{x_9 \cdot a_4}{x_7 \cdot a_6}$$

F est une fonction de x_7 déterminée par l'expérience.

En différenciant K_{17} (T) à température constante et en utilisant la relation de GIBBS-DUHEM, on obtient un système de deux équations différentielles à deux inconnues, d'où l'on tire :

$$\log \gamma_7 = \int_{x_7=1}^{x_7} (1 - x_7) d \log F \quad [E.17]$$

Il serait théoriquement possible d'utiliser la constante d'équilibre de la réaction (R.12)

$$K_{12} (T) = \rho_o (a_4)_o^3 = \rho \cdot \frac{a_4^3}{a_7}$$

mais la présence d'activités au cube et l'imprécision des pressions d'oxygène rendent son utilisation illusoire.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XXXIII et les figures 44 et 45 donnent la représentation des courbes activité - composition de la magnétite et du ferrite de magnésium à 850°C et 1000°C.

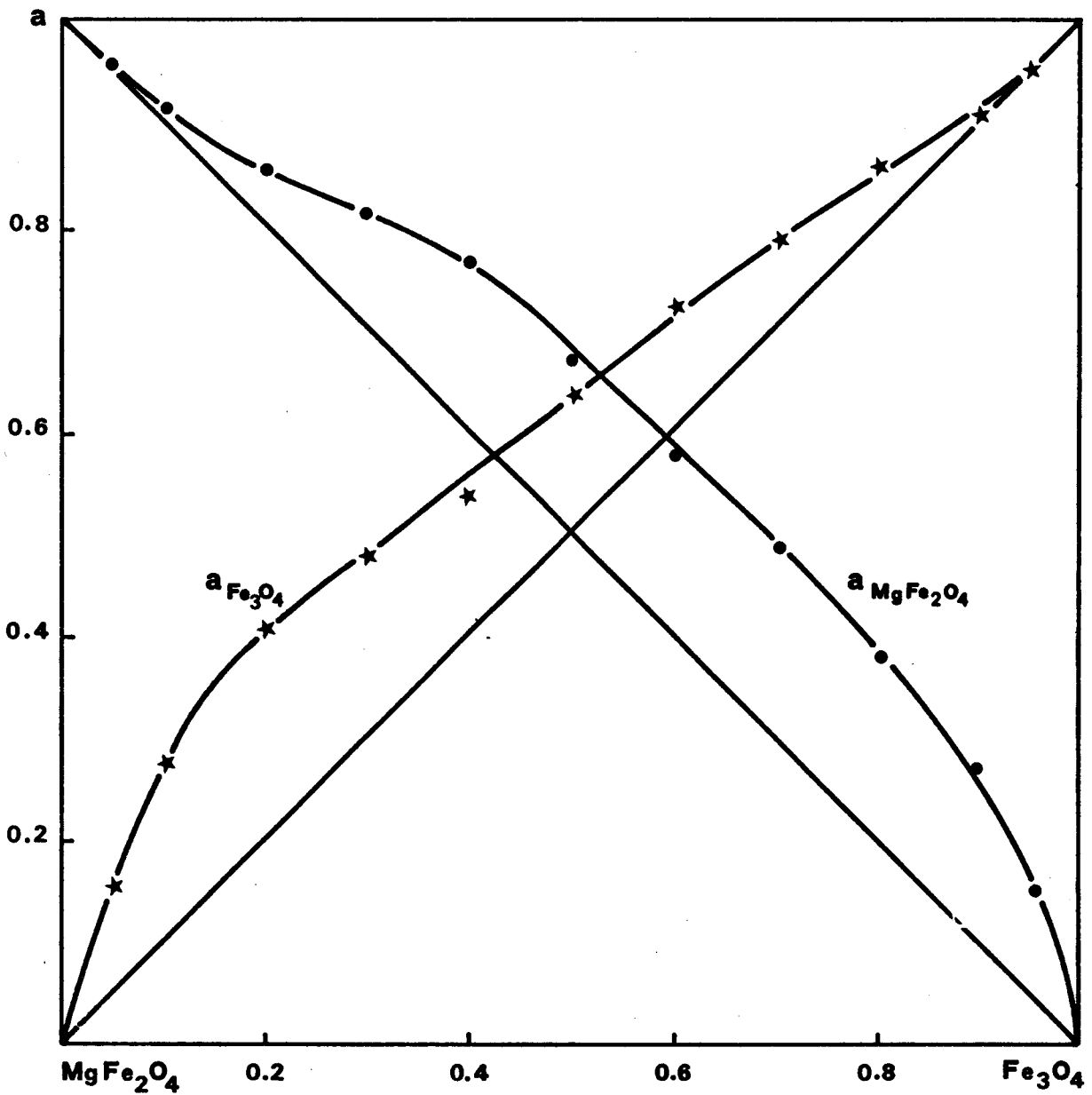


Figure 44. Courbes activité - composition de Fe₃O₄ et MgFe₂O₄ à 850°C.



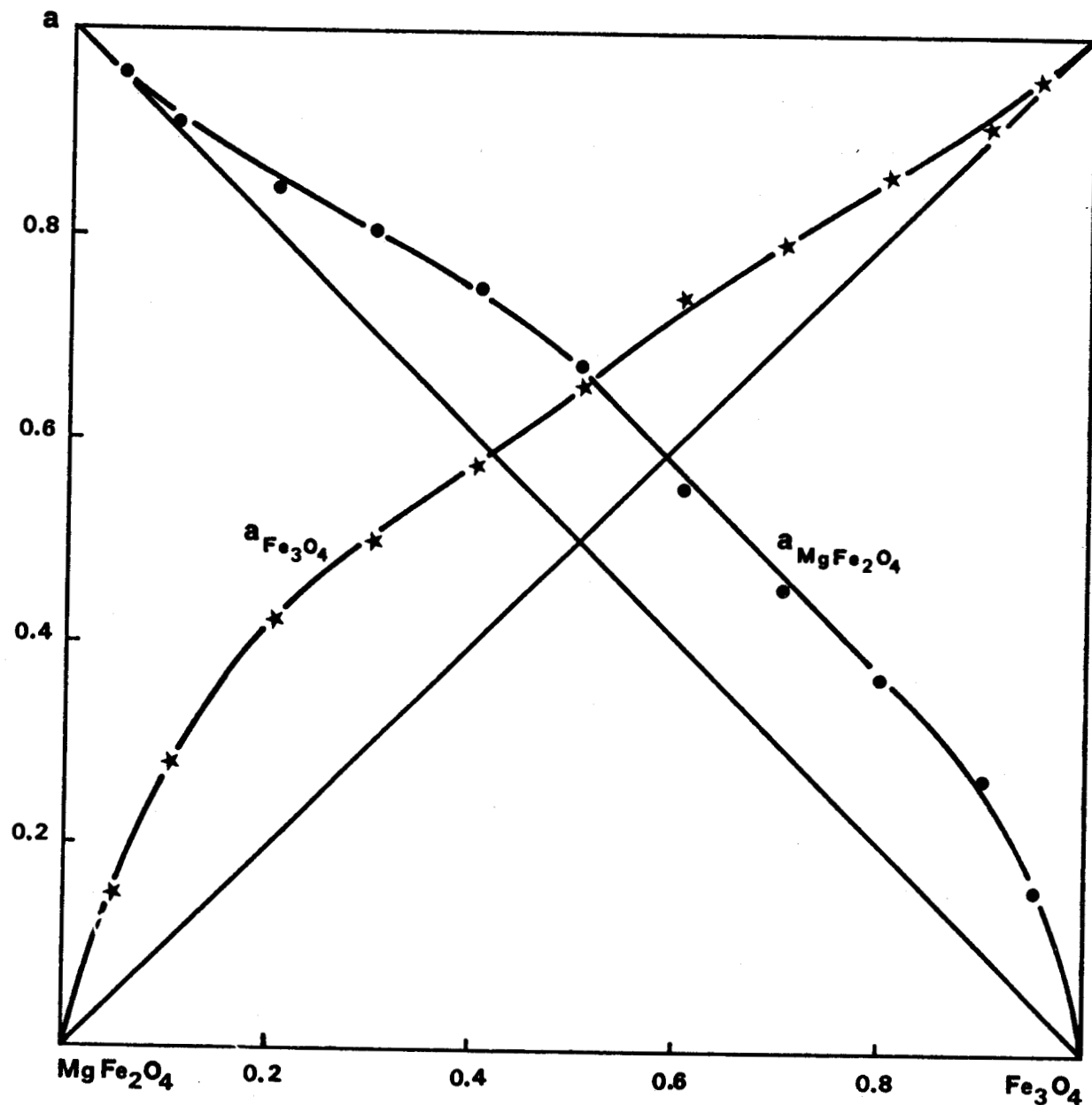


Figure 45. Courbes activité - composition de Fe_3O_4 et MgFe_2O_4 à 1000°C .



$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	T = 850°C		T = 1000°C	
	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$
0,05	0,154	0,953	0,150	0,955
0,1	0,273	0,911	0,280	0,913
0,2	0,407	0,855	0,421	0,848
0,3	0,475	0,814	0,496	0,806
0,4	0,533	0,767	0,574	0,746
0,5	0,632	0,668	0,652	0,674
0,6	0,716	0,574	0,742	0,553
0,7	0,784	0,487	0,798	0,456
0,8	0,853	0,379	0,862	0,365
0,9	0,909	0,271	0,912	0,269
0,95	0,952	0,149	0,953	0,158
1	1	0	1	0

Tableau XXXIII

Activités de la magnétite et du ferrite de magnésium dans la solution solide spinelle.

Les solutions solides spinelles ne sont pas régulières et la courbe $\log \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$ présente une cassure pour $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,4$ à 850°C et pour $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,3$ à 1000°C (figure 46).



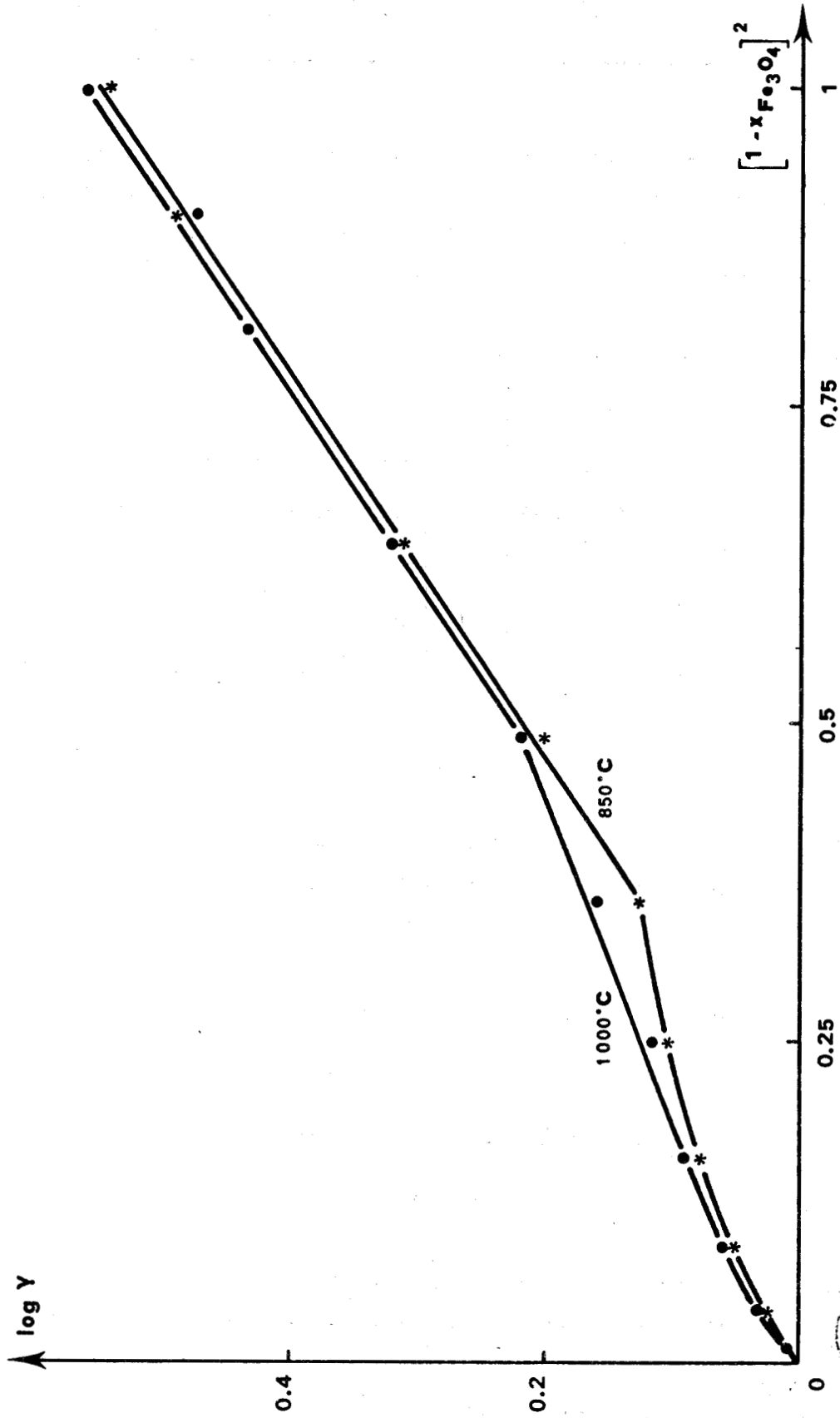


Figure 46. Coefficient d'activité de Fe_3O_4 dans les solutions solides spinelles.



3 - ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DE $MgFe_2O_4$.

Les lignes d'équilibre magnésio-wüstite - magnésio-spinelle nous permettent de calculer la constante K_{17} relative à l'équilibre 17 (R.17). Cette constante ne devant pas dépendre de la droite choisie, constitue un bon test de cohérence des résultats obtenus.

$x_{Fe_3O_4}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔG_{17}° (1123 K)	1605	1366	1177	1245	1292	1244	1230	1178	975
ΔG_{17}° (1273 K)	1218	1121	1105	1032	1073	1198	1222	1232	1164

Tableau XXXIV

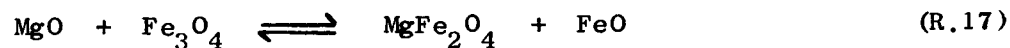
Calcul de la constante K_{17} (T).

En éliminant les deux valeurs extrêmes à 850°C correspondant aux extrémités du domaine où la précision est moindre, on obtient :

$$\Delta G_{17}^{\circ} (1123 \text{ K}) = - 1250 \pm 100 \text{ cal.}$$

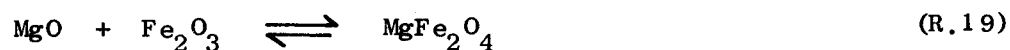
$$\Delta G_{17}^{\circ} (1273 \text{ K}) = - 1150 \pm 100 \text{ cal.}$$

D'où, pour l'équilibre 17 :



$$\Delta G_{17}^{\circ} (T) = - 2000 + 0,67 T$$

Ce résultat joint aux données relatives à Fe_2O_3 (17) et à Fe_3O_4 (18) permet de proposer une expression pour l'enthalpie libre de formation de $MgFe_2O_4$ à partir de ses oxydes :



$$\Delta G_{19}^{\circ} = - 0,263 T - 7560.$$

D - MODELE DE SOLUTIONS SOLIDES $Fe_{1-x}O$, MgO.

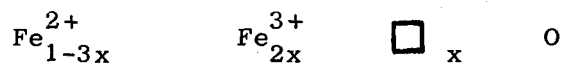
Il est naturel de chercher à décrire le comportement des solutions solides de magnésio-wüstite en généralisant l'un des nombreux modèles proposés pour le protoxyde de fer.

Jusqu'à présent, le faible nombre de données relatives au comportement de ces solutions solides à l'intérieur de leur domaine d'existence, dont la forme n'était d'ailleurs même pas connue avec précision, ne permettait pas d'entreprendre cette démarche avec une chance de succès.

Les seuls essais d'extrapolation des propriétés de la wüstite au comportement des solutions solides de magnésio-wüstite, relativement récents (13), (19), concernent les solutions solides les plus riches en MgO aux températures supérieures à 1000°C.

1 - DESCRIPTION DU PROTOXYDE DE FER.

L'interprétation la plus directe de la formule $Fe_{1-x}O$ consiste à admettre la présence de cations Fe^{3+} dans les sites normaux (octaédriques) de la structure NaCl, les charges supplémentaires introduites étant compensées par des vacances d'ions Fe^{2+} :



L'équilibre du protoxyde de fer avec l'oxygène est représenté par la relation 20 :



Ce modèle rend compte des mesures de densité ou de conductibilité électrique faites sur le protoxyde de fer ; il n'est toutefois pas satisfaisant, car il ne permet pas par exemple de retrouver le domaine d'existence de la wüstite, ni la forme des isobares.

Il est possible d'obtenir une meilleure coïncidence en supposant que le Fe^{3+} puisse s'unir aux lacunes pour former des complexes.

En effet, dès 1960, ROTH (20) montre que les résultats observés par diffraction des neutrons ne sont interprétables que si l'on admet la présence d'une proportion non négligeable d'ions Fe^{3+} occupant des sites tétraédriques en position intersticielle.

De nombreuses descriptions de la wüstite faisant intervenir des défauts complexes ont été proposées (21 à 24).

Ces défauts peuvent former des amas et ROTH suggère que de tels amas, joints aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} adjacents occupant des sites octaédriques peuvent être regardés comme une région élémentaire de structure spinelle Fe_3O_4 .

Les raies de surstructure observées dans le protoxyde de fer du côté oxydé, donc le plus riche en amas ont pu être interprétées à l'aide d'un tel modèle mais MANENC et coll. (25, 26) ont montré que la taille du sur-réseau était fonction de la composition.

Par ailleurs, KOCH et coll. (27, 28) ont proposé un modèle d'amas dans lequel 4 ions Fe^{3+} sur des sites tétraédriques sont groupés dans une cage d'oxygène avec 13 vacances cationiques (figure 47).

Un tel amas possède une charge négative de $14 e^-$ compensés par des ions Fe^{3+} situés dans les sites octaédriques au voisinage immédiat.

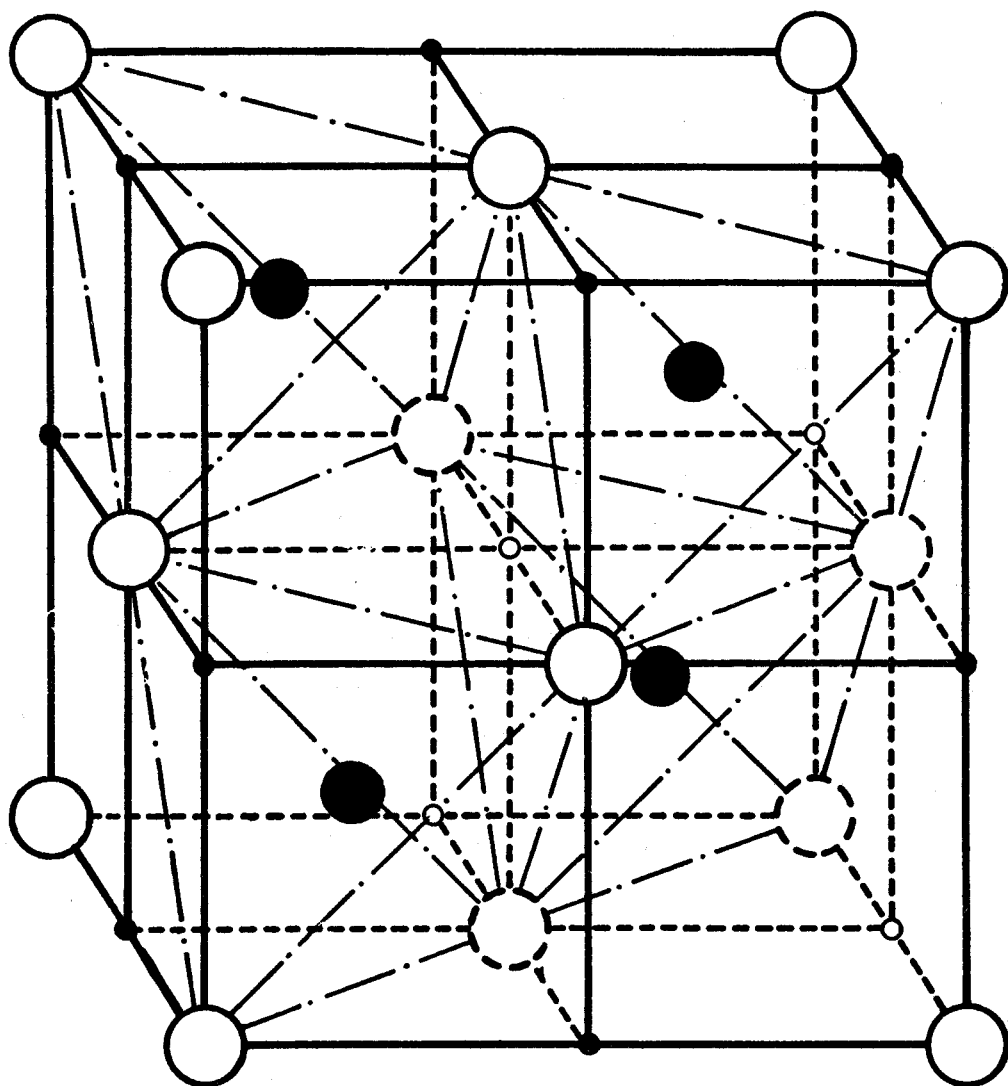
Les travaux de FENDER (29) par diffraction des neutrons lents ont confirmé l'existence des amas de KOCH et non ceux de structure type spinelle proposés par ROTH.

Ils ont même permis de supposer la présence "d'amas d'amas".

EVRARD (30) a montré que de tels amas sont présents dans la wüstite quelle que soit sa composition; seule varie leur disposition.

Figure 47. Modèle de wüstite selon KOCH

- Fe^{3+} intersticiel
- oxygène
- vacance de Fe^{2+}

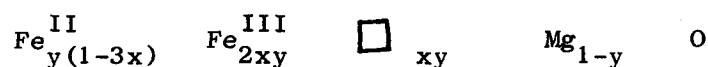


BIS
LILLE

2 - APPLICATION A LA MAGNESIOWÜSTITE.

2.1. DESCRIPTION CLASSIQUE.

La magnésiwüstite $y \text{Fe}_{1-x} \text{O}$, $(1-y)\text{MgO}$ considérée comme une solution solide d'ions et de vacances répartis dans les sites octaédriques du réseau d'oxygène peut s'écrire :



L'équilibre 20 (R.20) appliqué à cette représentation conduit à la relation :

$$K_{20} = \frac{x^3 y}{(1-3x)^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Ce modèle ne rend manifestement pas compte des propriétés de la magnésiwüstite.

En effet, il implique qu'à potentiel oxygène constant, une augmentation de la teneur en MgO se traduise par une augmentation de x , ce qui est contraire à l'expérience.

Le modèle ne pourrait s'appliquer que si l'on introduit des coefficients d'activité, ce qui lui enlèverait tout intérêt : une diminution de y devrait entraîner une diminution de l'activité des ions Fe^{2+} et ne modifier que très peu celle des ions Fe^{3+} .

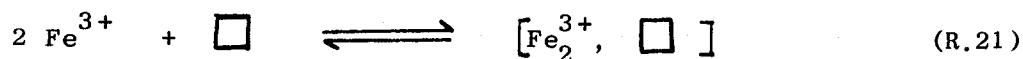
Cette constatation montre toutefois que le modèle peut être amélioré par l'introduction d'amas.

2.2. MODELE DE BRYNESTAD ET FLOOD.

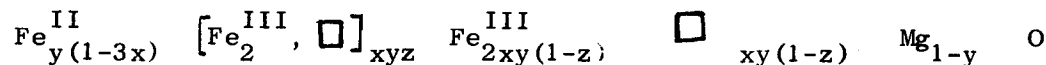
BRYNESTAD et FLOOD (31) en étudiant à 1400°C , quelques magnésiwüstites diluées montrent que leurs résultats sont bien représentés en utilisant la constante d'équilibre :

$$K = \frac{N_{\text{Fe}^{3+}}}{N_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

différente de celle relative au protoxyde de fer pur et émettent l'hypothèse de la formation de complexes $[2 \text{Fe}^{3+}, \square]$ selon la réaction 21 :



Si on appelle z la fraction d'ions Fe^{3+} complexés, ce modèle revient à écrire la solution solide sous la forme suivante :



D'où :

$$K_{20} = \frac{4 x^3 y (1-z)^3}{(1-2xyz)(1-3x)^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

L'expérience montrant qu'à P_{O_2} constante, une diminution de y entraîne celle de x , il est nécessaire que z décroisse également.

L'expression de K_{21} :

$$K_{21} = \frac{z(1-2xyz)^2}{4 x^2 y^2 (1-z)^3}$$

montre que z doit effectivement décroître avec x et y .

Les constantes K_{20} et K_{21} ont été calculées point par point en utilisant les frontières côté fer et côté magnétite de la wüstite pure.

Entre 1000 et 1300 K, il est possible d'écrire :

$$\text{RT Log } K_{20} = 62\,700 - 29,7 T$$

$$\text{RT Log } K_{21} = 11\,700 - 4,9 T$$

Une équation implicite approchée des courbes donnant P_{O_2} en fonction de O/Fe peut être obtenue en négligeant $2xyz$ devant 1.

$$K_{20} u = 4 y (x - K_{20} K_{21} y u)^3$$

avec

$$u = (1 - 3x)^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

L'erreur la plus importante introduite par cette approximation se situe au niveau de la wüstite pure ($y = 1$) du côté oxydé (x et z maximaux). Néanmoins la relation ainsi obtenue (figure 48) s'écarte peu de l'expérience.

Si le modèle donne une bonne description des propriétés du protoxyde de fer pur, il ne peut malheureusement pas être généralisé aux solutions solides de magnésio-wüstite.

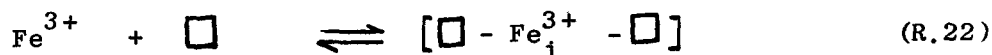
Comme dans le modèle précédent, l'addition de MgO ne conduit pas à une diminution de Fe^{3+} , mais à une légère augmentation.

Ce phénomène peut s'expliquer par l'influence polarisante des ions Mg^{++} sur les autres ions, en particulier sur les ions Fe^{++} du réseau.

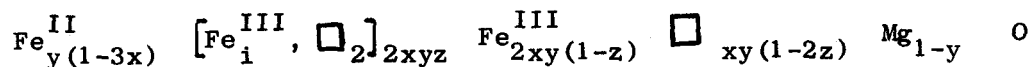
A partir de considérations thermodynamiques statistiques, MEN (32) démontre que cette structure de complexe est peu vraisemblable. ARIYA (33) envisage toutefois la formation d'amas de type $[Fe_2^{3+}, \square]_r$.

2.3. MODELE DE ROTH.

Ce modèle, développé avec succès dans le cas de la wüstite pure (23, 24) revient à admettre le passage d'une fraction z des ions Fe^{3+} en position intersticielle, ce qui implique la création d'une même quantité de vacances :



La magnésio-wüstite pourrait alors être représentée par :



Un tel modèle ne permet le passage dans les sites intersticiels que de 50 % au maximum des ions Fe^{3+} présents.

Un calcul analogue au précédent montre qu'il décrit également bien le comportement de la wüstite pure (figure 48) mais non celui des solutions solides de magnésio-wüstite.

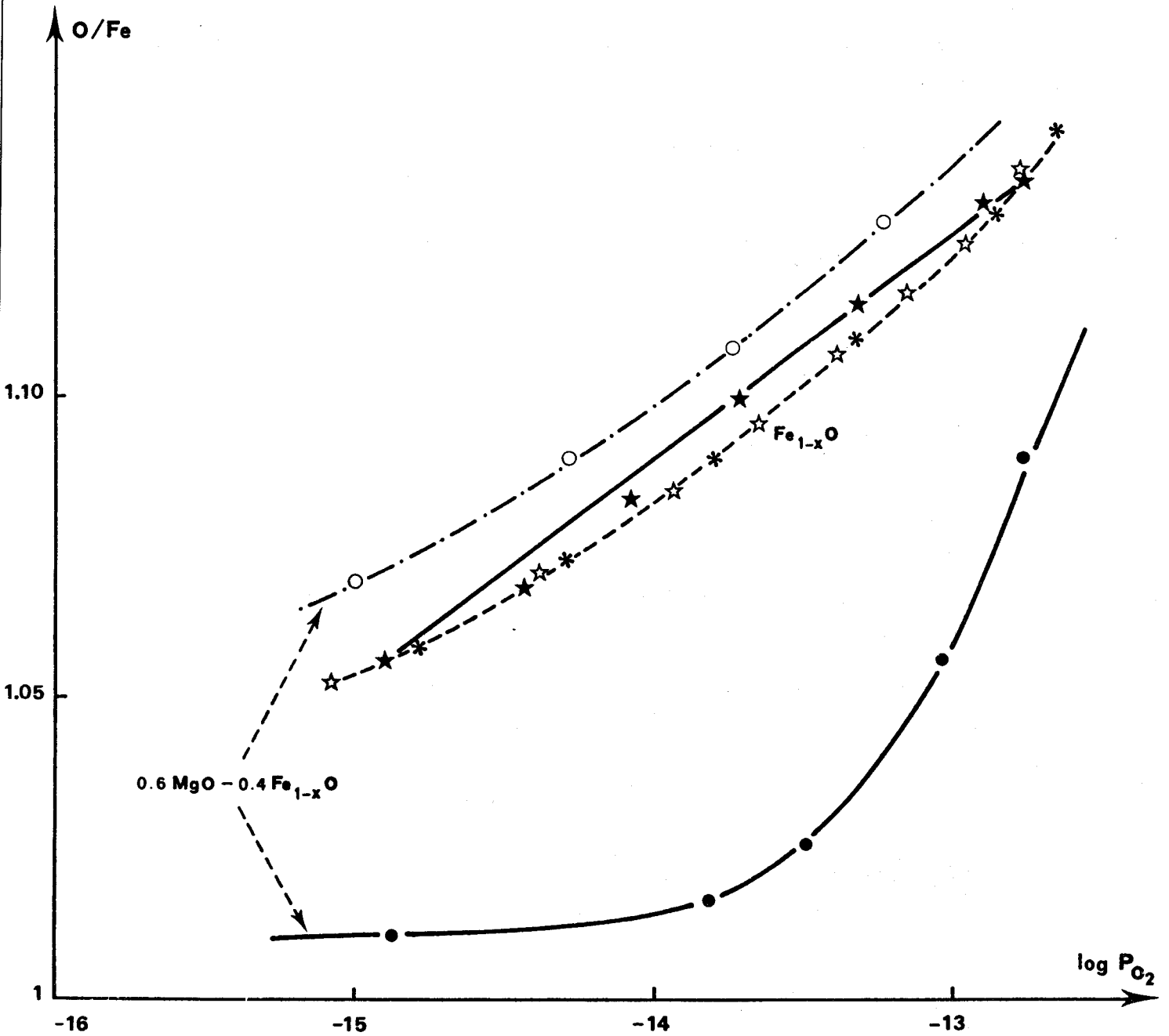


Figure 48. Tracé à 1000°C de la courbe $\log P_{O_2}$ vs $\frac{O}{Fe} = \frac{1}{1-x}$

FeO pur

- ★ valeurs expérimentales
- ☆ valeurs obtenues à partir du modèle de BRYNESTAD et FLOOD
- * valeurs obtenues à partir du modèle de ROTH.

0,6 MgO - 0,4 Fe_{1-x}O

- valeurs expérimentales
- valeurs obtenues à partir du modèle de BRYNESTAD et FLOOD.



L'équation des courbes donnant P_{O_2} en fonction de O/Fe est symbolisée par la relation :

$$x - u = K_{22} u y (x + u)$$

avec

$$u = \sqrt{x^2 - K_{20} K_{22} (1 - 3x)^2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

A 1000°C on trouve :

$$K_{20} = 10\,300 \quad \text{et} \quad K_{22} = 6,5$$

2.4. MODELE DE KOCH.

Une structure analogue à celle représentée sur la figure 47 permet d'expliquer l'échec des modèles précédents.

En effet, la présence dans un espace restreint d'ions Fe^{3+} en concentration supérieure à la concentration statistique enlève l'espoir d'obtenir un modèle valable basé uniquement sur la loi d'action de masse appliquée à un équilibre plus ou moins complexe entre ions Fe^{++} , Fe^{+++} et lacunes.

Si l'on suppose tous les ions Fe^{3+} associés aux lacunes sous forme d'amas, il est possible d'écrire la constante de l'équilibre R 20 sous la forme :

$$K_{20} (T) = \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} \cdot \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}$$

D'où :

$$\log P_{O_2} = -4 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - 2 \log K_{20} (T)$$

Cette expression permet de retrouver la pente égale à - 4, caractéristique des isothermes ($\log P_{O_2}$ vs $\log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$) relatives aux magnésio-wüstites les plus riches en protoxyde de fer.

Le modèle de KOCH ainsi interprété donne une meilleure description du comportement des solutions solides : il montre qu'à pression d'oxygène constante, le rapport $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$ n'est pas fonction de la teneur en

magnésie de la solution solide ; les modèles précédents faisaient apparaître une diminution de ce rapport tout à fait contraire à l'expérience.

Il est possible d'améliorer le modèle en introduisant un coefficient d'activité des ions Fe^{++} , qui tiendrait compte du pouvoir polarisant des ions Mg^{++} sur les ions Fe^{++} occupant les mêmes sites octaédriques.

Un coefficient d'activité $\gamma_{\text{Fe}^{++}}$ supérieur à l'unité, ce qui est d'ailleurs conforme à l'expérience, aurait pour effet de déplacer les isothermes vers les rapports $[\text{Fe}^{++}] / [\text{Fe}^{+++}]$ élevés avec l'augmentation de la teneur en magnésie, leur pente restant constante et égale à - 4.

Notons toutefois que ce modèle ne permet pas de décrire le comportement des isothermes correspondant aux fortes teneurs en oxyde de magnésium, l'expérience montrant que la pente de ces isothermes est voisine de - 2 au lieu de - 4.

3 - DISCUSSION DES RESULTATS.

Des résultats précédents, il ressort que les solutions solides de magnésio-wüstite présentent deux comportements différents suivant que leur teneur en oxyde de magnésium est supérieure ou non à une limite que l'on peut grossièrement situer au voisinage de 20 %.

La différence la plus visible entre les deux domaines s'observe sur les isothermes de réduction représentées sous forme d'un diagramme

$$\log P_{O_2} \text{ vs } \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Cette différence se retrouve également lorsque l'on étudie la réductibilité des solutions solides. OFFROY (34) a en effet montré que si l'on porte en fonction de N_{FeO} l'expression :

$$\alpha = \frac{\log \gamma_{FeO}}{(1 - N_{FeO})^2}$$

tirée des résultats de BERTHET (4), on observe (figure 49) une valeur constante lorsque $N_{FeO} < 0,6$ et une augmentation considérable de la valeur de α lorsque $N_{FeO} > 0,8$.

Plusieurs explications peuvent être avancées :

- L'activité du protoxyde de fer est mesurée le long d'une courbe qui s'écarte peu de la droite MgO - FeO lorsque $N_{FeO} < 0,6$ mais qui s'en écarte considérablement au voisinage de la wüstite pure.
- La constante $\rho = 0,562$ utilisée par BERTHET pour l'équilibre $Fe - Fe_{1-x}O$ à 850°C serait inexacte ; dans ce cas la valeur $\rho = 0,566$ conviendrait mieux (figure 50) et permettrait de considérer α constant, compte tenu de l'imprécision sur N_{MgO}^2 pour les fortes valeurs de N_{FeO} .
- Il y aurait une discontinuité dans les propriétés des solutions solides au voisinage de $N_{FeO} = 0,8$. Cette explication est la plus satisfaisante d'autant plus qu'elle confirmerait les résultats obtenus par EVRARD (30) sur les

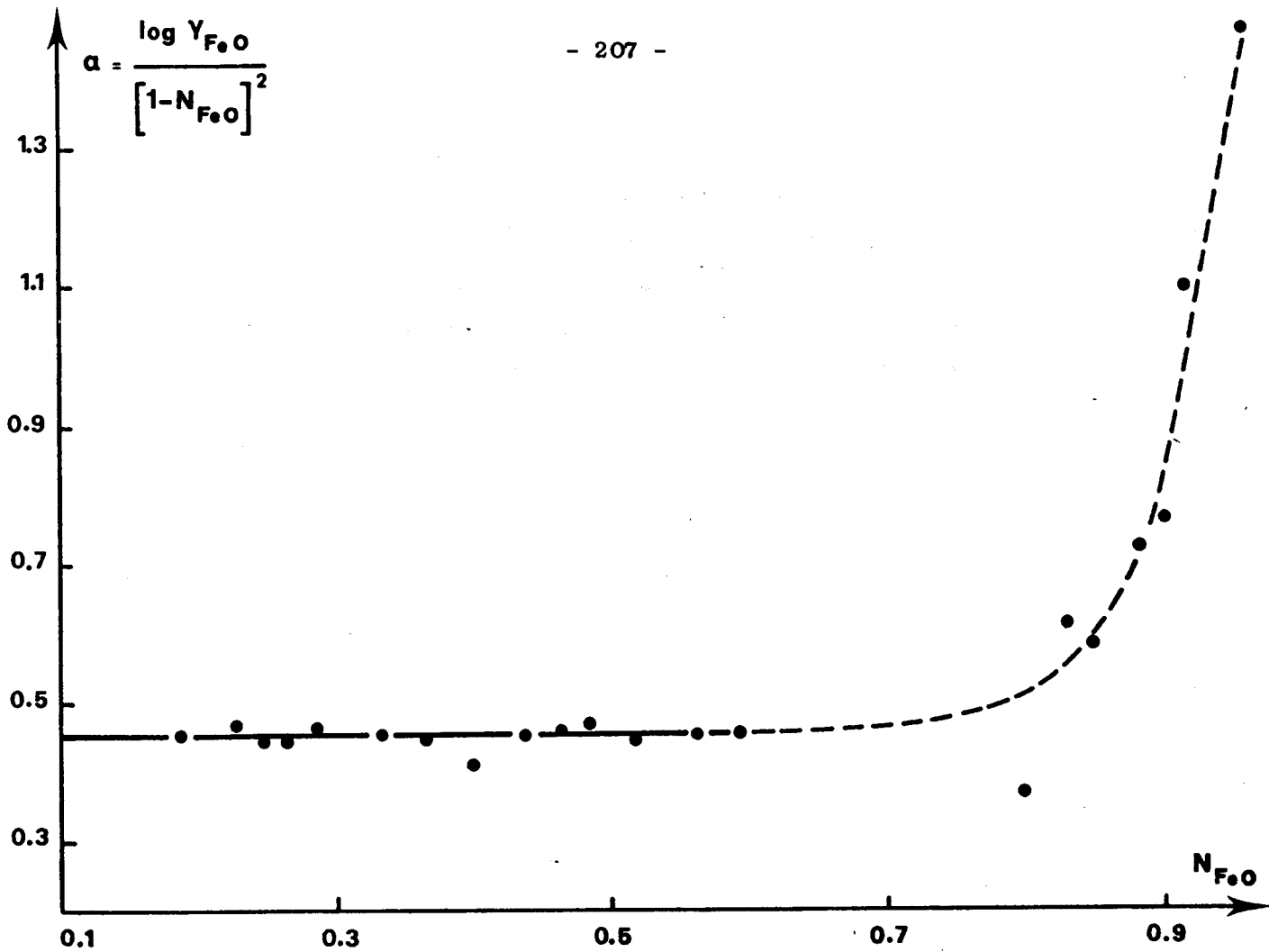


Figure 49. Courbe des variations de α en fonction de N_{FeO}

$$T = 850^{\circ}C ; \rho = \frac{H_2O}{H_2} = 0,562 ; \gamma_4^O = 2,846.$$

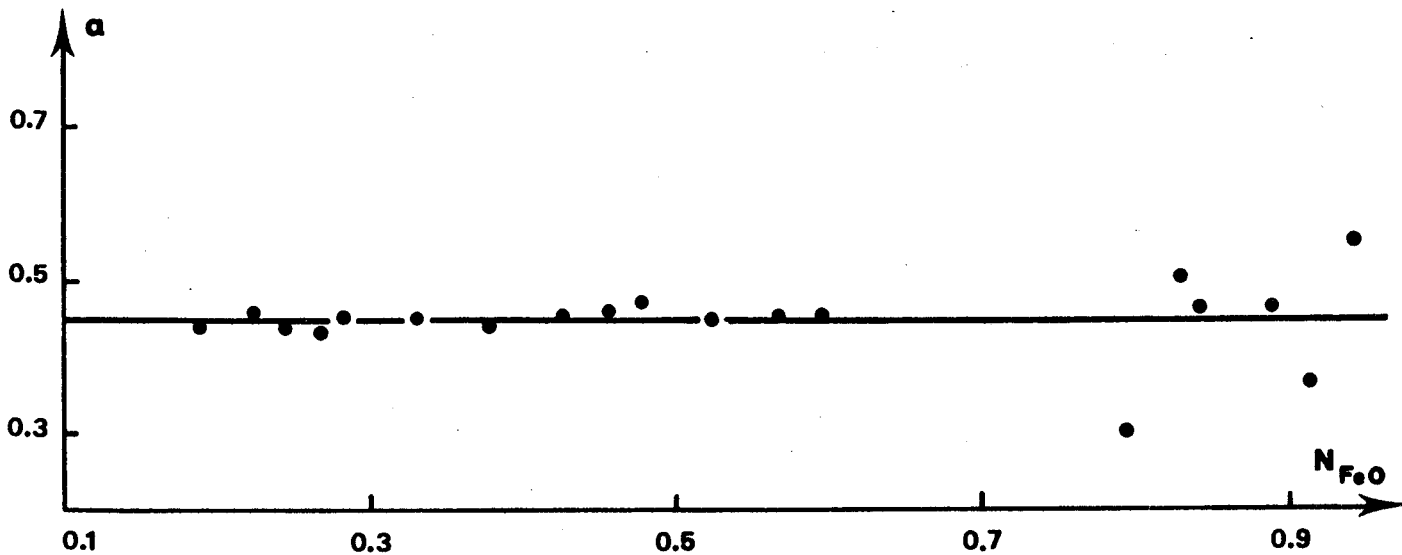


Figure 50. Courbe des variations de α en fonction de N_{FeO}

$$T = 850^{\circ}C ; \rho = \frac{H_2O}{H_2} = 0,566 ; \gamma_4^O = 2,786.$$



solutions solides d'oxyde de magnésium et d'oxyde de manganèse dans la wüstite. L'étude de leurs propriétés magnétiques a mis en évidence un changement de comportement pour des teneurs supérieures à 20 % en magnésium ou en manganèse, qui pouvait être attribué à la formation d'une structure lamellaire.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.

- (1) A.V. SHASHKINA, Ya. I. GERASIMOV, *Zh. Fiz. Khim.*, 27, 1953, p. 399-410.
- (2) L.G. SCHMAHL, B. FRISCH, G. STOCK, *Arch. Eisenhüttenw.*, 32, 1961, p. 297-302.
- (3) W.C. HAHN, A. MUAN, *Trans. A I M E*, 224, 1962, p. 416-420.
- (4) A. BERTHET, *Thèse Nancy*, 1963.
- (5) Yu. A. KORNEEV, V.F. BALAKIREV, A.N. MEN, G.I. CHUFAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 2625-8.
- (6) T. KATSURA, S. KIMURA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38, 1965, p. 1664-70.
- (7) C.B. ALCOCK, G.N.K. IYENGAR, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, (8), 1967, p. 219-29.
- (8) A. BERTHET, P. FERROT, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 67, 1970, p. 747-53.
- (9) M. MAJA, F. ABBATTISTA, *Metall. Ital.*, 65, 1973, p. 565-70.
- (10) N. WALLET, F. MARION, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 1963, p. 2668-72.
- (11) Yu. D. TRET'YAKOV, H. SCHMALZRIED, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 396-402.
- (12) D. WOODHOUSE, J. WHITE, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 54, 1955, p. 333.
- (13) P.M. VALET, W. PLUSCHKELL, H.J. ENGELL, *Arch. Eisenhüttenw.*, 46, (6), 1975, p. 383-8.
- (14) V.N. BOGOSLOVSKII, M.J. ZHURAVLEVA, A.N. MEN, B.D. AVERBUKH, G.I. CHUFAROV, *Izv. Ak. Nauk. SSSR. Neorg. Mater.*, 2, 1966, p. 1058-63.
- (15) L.S. DARKEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2909.
- (16) D. BALESDENT, O. EVRARD, C. GLEITZER, *Rev. Chim. Miner.*, 9, 1972, p. 233-44.
- (17) F.D. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 1948, p. 261.
- (18) P. FERROT, *Rev. Chim. Minér.*, 4, 1967, p. 465-493.
- (19) A. KRAWITZ, J.B. COHEN, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, (5/6), 1975, p. 170-7.
- (20) W.L. ROTH, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 140.
- (21) P. KOFSTAD, A.Z. HED, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 102-4.
- (22) K. ONO, A. YAMAGUCHI, J. MORIYAMA, *Nippon Kinz. Gak.*, 35, 1971, p. 871-7.

- (23) J. JANOWSKY, M. JAWORSKY, R. BENESCH, *Arch. Eisenhüttenw.*, 44, 1973, p. 721-5.
- (24) K. LOHBERG, W. STANNEK, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 79, 1975, p. 244-255.
- (25) J. MANENC, G. VAGNARD, J. BENARD, *Compt. Rend.*, 254, 1962, p. 1777.
- (26) T. HERAI, B. THOMAS, J. MANENC, J. BENARD, *Compt. Rend.*, 258, 1964, p. 4528.
- (27) F.B. KOCH, M.E. FINE, *J. Appl. Phys.*, 38, 1966, p. 1470.
- (28) F.B. KOCH, J.B. COHEN, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 275-87.
- (29) B.E.F. FENDER, F.D. RILEY, *J. Phys. Chem. Soc.*, 30, 1969, p. 793.
- (30) O. EVRARD, *Rev. Chim. Miner.*, 8, 1971, p. 63.
- (31) J. BRYNESTAD, H. FLOOD, *Z. Electrochem.*, 62, 1956, p. 953.
- (32) A.N. MEN, *Zh. Fiz. Khim.*, 36, 1962, p. 2313.
- (33) C.M. ARIYA, *Thèse Leningrad (1964) Citée par Yu.D. TRETYAKOV Termodinamiki Ferritov (Ed. Khimiya, 1967)*.
- (34) C. OFFROY, *Communication personnelle*.
- (35) P. VALLET, P. RACCAH, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62, 1965, p. 1-29.

CHAPITRE IV

LE SYSTEME Fe - Ni - Mg - O.

CHAPTER IV

THE SYSTEM OF THE

Connaissant parfaitement les équilibres des phases dans les deux systèmes Fe - Ni - O et Fe - Mg - O à 1000°C, il nous a semblé judicieux d'en faire la synthèse et pour cela d'entreprendre l'étude du système quaternaire Fe - Ni - Mg - O, à cette même température. Cet objectif est d'autant plus intéressant qu'il n'existe, à notre connaissance aucun travail relatif à ce diagramme.

A - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES

DANS LE SYSTEME PSEUDO-TERNAIRE MgO - NiO - FeO.

1 - SOLUTIONS SOLIDES NiO - MgO.

Les solutions solides NiO - MgO ont été préparées par calcination des oxydes de nickel et de magnésium à 1000°C pendant une semaine ; MgO étant obtenu par décomposition de l'oxalate de magnésium $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 800°C pendant plusieurs jours et sa pureté étant ensuite déterminée par analyse chimique.

Il est possible d'obtenir ces mêmes solutions solides à plus basse température en coprécipitant les hydroxydes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puis en les calcinant vers 500 - 600°C. Ce deuxième procédé, plus rapide, conduit à des solutions solides homogènes (1, 2) mais il est alors nécessaire de les analyser, les hydroxydes ne précipitant pas de manière quantitative.

Le tableau XXXV donne le paramètre des solutions solides (Ni - Mg)O en fonction de leur composition. Elles présentent un écart négatif à la loi de VEGARD (figure 51).

Composition des solutions solides	Paramètre (Å)
NiO	4,1781 ± 0,0006
0,9 NiO - 0,1 MgO	4,1799 ± 0,0008
0,8 NiO - 0,2 MgO	4,1818 ± 0,0010
0,7 NiO - 0,3 MgO	4,1836 ± 0,0008
0,6 NiO - 0,4 MgO	4,1861 ± 0,0011
0,5 NiO - 0,5 MgO	4,1888 ± 0,0010
0,4 NiO - 0,6 MgO	4,1933 ± 0,0006
0,3 NiO - 0,7 MgO	4,1983 ± 0,0011
0,2 NiO - 0,8 MgO	4,2039 ± 0,0009
0,1 NiO - 0,9 MgO	4,2087 ± 0,0008
MgO	4,2131 ± 0,0010

Tableau XXXV

Paramètre cristallin de la solution solide (Ni - Mg)O.

Plusieurs auteurs ont évalué l'activité de NiO dans la solution solide (Ni - Mg)O.



SEETHERAMAN et ABRAHAM (1) en utilisant la technique des piles, trouvent que celle-ci présente un écart positif à la loi de RAOULT.

Par contre, POPOV et STROKATOVA (3) annoncent une enthalpie de mélange négative, ce qui laisserait prévoir un écart négatif à l'idéalité.

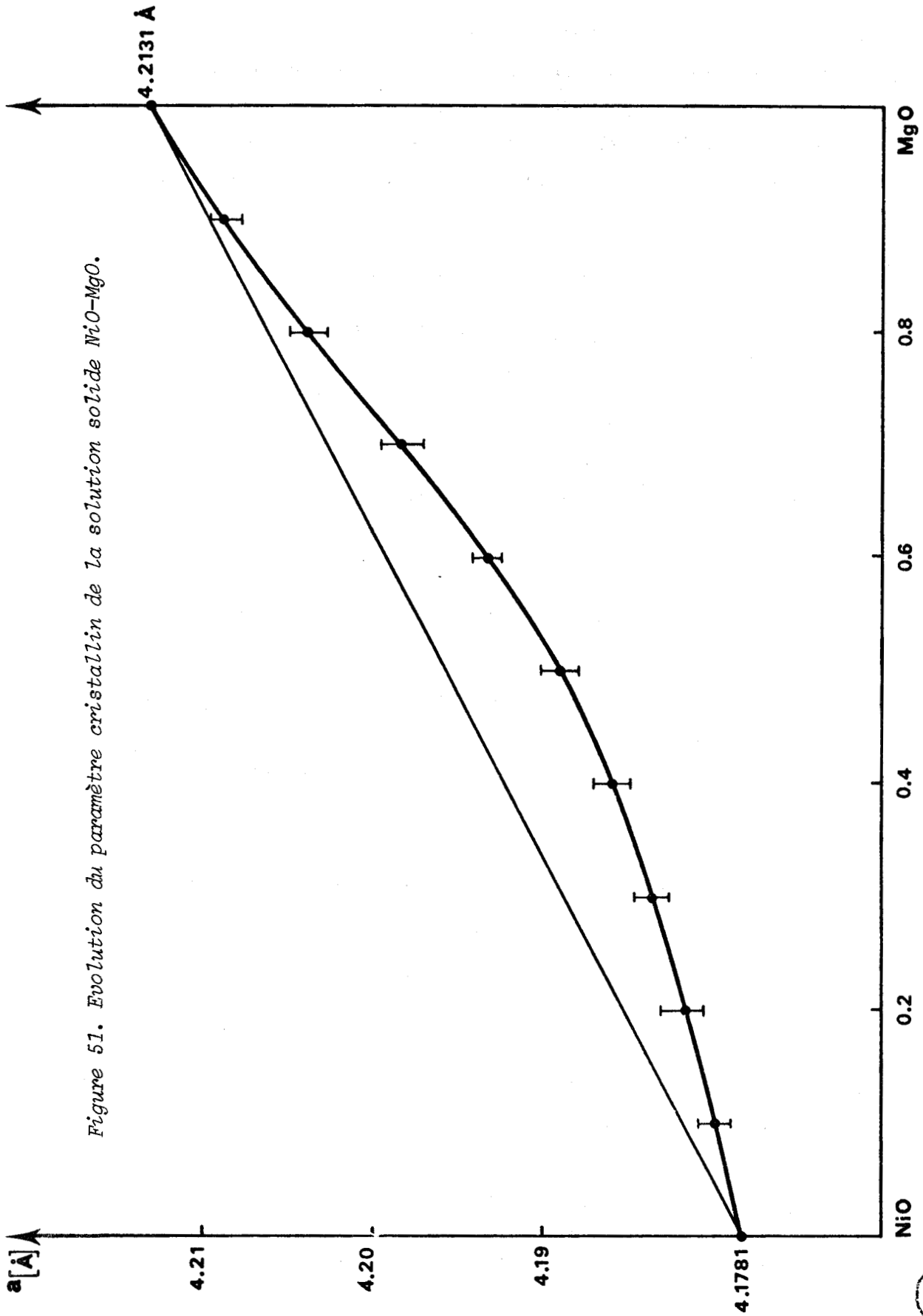


Figure 51. Evolution du paramètre cristallin de la solution solide NiO-MgO.

SUS
LILLE

Enfin les travaux de PETOT, PETOT-ERVAS et RIGAUD (4), ceux de HAHN et MUAN (5) démontrent que la solution solide peut être considérée comme idéale dans tout le domaine de composition. Cette hypothèse est confirmée par les résultats obtenus sur les systèmes ternaires MgO - NiO - TiO₂ (6) et MgO - NiO - MnO (7) ; nous la retiendrons dans la suite de ce travail.

2 - SOLUTIONS SOLIDES FeO - MgO.

Les solutions solides Fe_{1-x}O - MgO, déjà décrites dans le chapitre III, s'obtiennent par réduction des mélanges (MgO + Fe₂O₃) sous atmosphères H₂ - H₂O.

Des travaux antérieurs (8 à 13) ont montré que ces solutions solides ne sont pas stoechiométriques et présentent un écart positif à l'idéalité (chapitre III, figure 43).

La courbe d'évolution du paramètre cristallin de la solution solide (Fe - Mg)O en fonction de sa composition déterminée par BERTHET (8) et MAJA (14), traduit un écart positif à la loi de VEGARD (chapitre III, figure 37).

3 - SOLUTIONS SOLIDES PARTIELLES NiO - FeO.

Ainsi que nous l'avons établi dans le chapitre II, les solubilités réciproques des oxydes de nickel et de fer sont très faibles. A 1000°C, les compositions des solutions solides limites sont :

côté NiO : 0,80 NiO - 0,20 FeO (point Y)

côté FeO_{1,1361} : 0,955 FeO - 0,045 NiO (point B)

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

4.1. EXPERIENCES REALISEES

L'exploration du triangle FeO - MgO - NiO a été effectuée au laboratoire par N. GUISEZ (15).

Les réactions entre les solutions solides MgO - FeO d'une part et MgO - NiO d'autre part ont été réalisées en tubes de silice scellés sous vide et conduisent :

- soit à une phase oxyde, si l'on se trouve dans le domaine d'existence de la solution solide ternaire

- soit à plusieurs phases :

. spinelle et alliage

. spinelle, oxyde et alliage

qui proviennent des réactions de dismutation dans le reste du triangle.

Les mesures de paramètres cristallins permettent de connaître avec une bonne précision la composition de l'alliage éventuellement présent dans les produits finals, mais non celle de la phase spinelle, et de situer qualitativement la position de la solution solide ternaire au voisinage de la ligne NiO - MgO ou de la ligne FeO - MgO.

Les résultats de l'étude cristallographique joints à ceux de l'analyse chimique (dosages du fer et du nickel dans l'alliage et dans la partie oxydée) conduisent aux droites de conjugaison à l'intérieur du diagramme quaternaire.

4.2. RESULTATS OBTENUS.

Le domaine d'existence de la solution solide ternaire est très restreint.

La solubilité du protoxyde de fer dans NiO qui est de 20 % à 1000°C (point Y) décroît lorsque MgO entre en solution solide dans NiO et passe

par un minimum très faible (point S) pour une composition voisine de $\text{Mg}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}$.

Elle croît ensuite rapidement avec la teneur en magnésie, la solubilité de FeO dans MgO étant totale (figure 52).

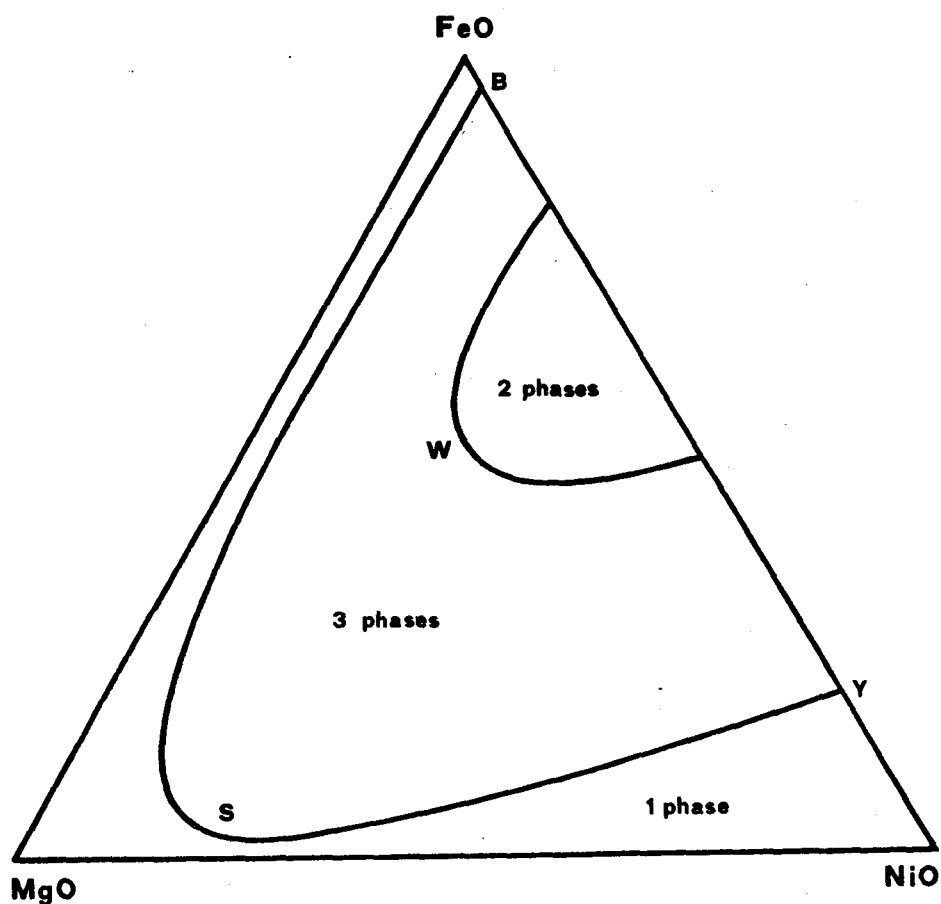


Figure 52.

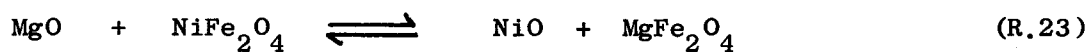
Réactions dans le triangle FeO - NiO - MgO à 1000°C.

Ce comportement singulier pourrait s'expliquer par une augmentation, à concentration constante, de l'activité du protoxyde de fer dans la solution solide ternaire au fur et à mesure qu'elle s'enrichit en magnésie, mais les pressions d'oxygène mises en jeu, trop élevées, rendent la vérification expérimentale de cette hypothèse difficile.

B - EQUILIBRE DES PHASES DANS LE TRIANGLE Fe_2O_3 - MgO - NiO .

1 - ETUDE THEORIQUE.

Dans le triangle Fe_2O_3 - MgO - NiO coexistent les deux solutions solides $(\text{Ni} - \text{Mg})\text{O}$ et $(\text{Ni} - \text{Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Leurs compositions ne sont pas indépendantes mais liées par l'équilibre :



$$\Delta G_{23}^{\circ} = RT \text{Log} \frac{a_6 \cdot a_8}{a_5 \cdot a_9}$$

ΔG_{23}° est aussi égal à la différence des enthalpies libres de formation de MgFe_2O_4 et NiFe_2O_4 à partir de leurs oxydes :

$$\Delta G_{23}^{\circ} = \Delta G_f^{\circ} (\text{MgFe}_2\text{O}_4) - \Delta G_f^{\circ} (\text{NiFe}_2\text{O}_4)$$

Les lignes de conjugaison à l'intérieur de ce domaine sont disposées selon l'un des trois schémas (a), (b) ou (c) de la figure 53.

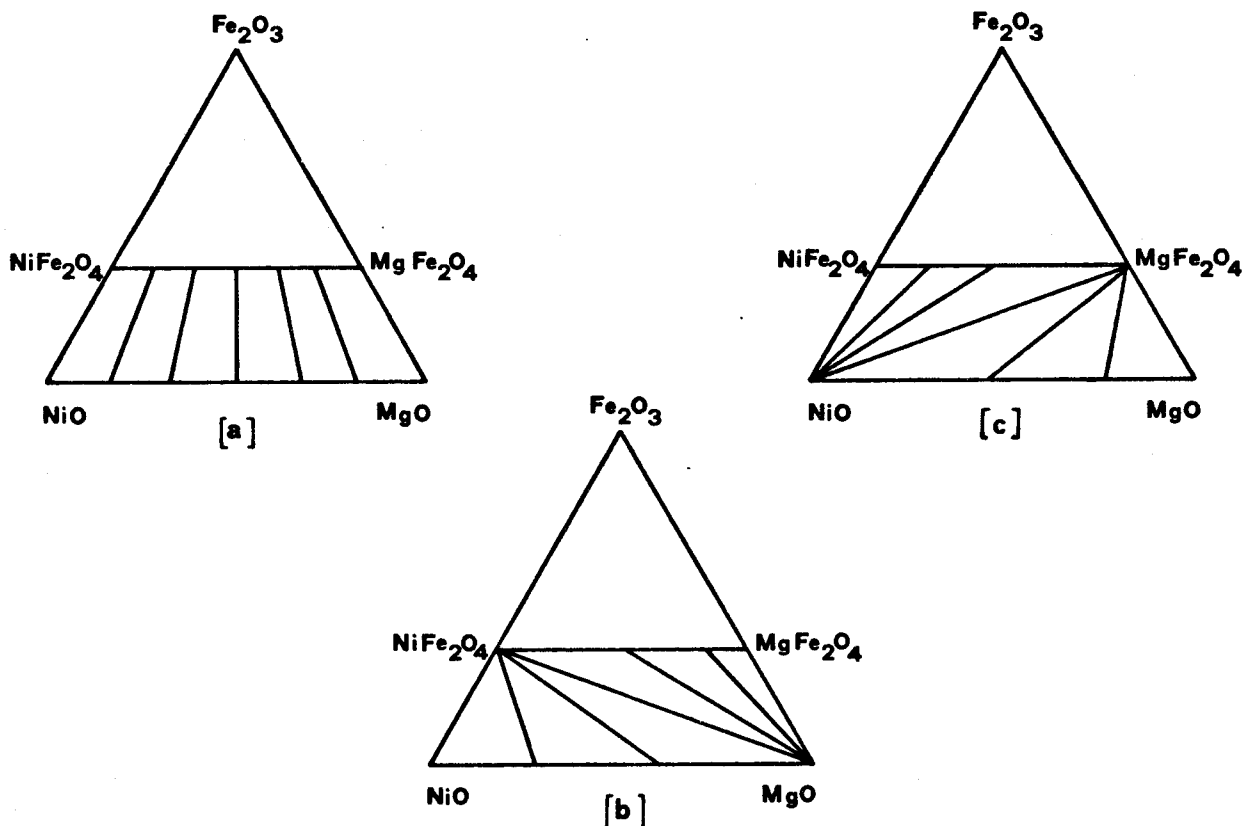


Figure 53.

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

— Si ΔG_{23}^0 est voisin de zéro, les droites de conjugaison sont régulièrement disposées et passent au voisinage du sommet Fe_2O_3 (figure 53 -a) ; elles se rencontrent en Fe_2O_3 si ΔG_{23}^0 est nul et si les solutions solides sont idéales.

Cette disposition des lignes d'équilibre selon le schéma (a) est en accord avec les travaux effectués par BASHKIROV et BASHKIROVA (16).

— Si $\Delta G_{23}^0 \gg 0$, les droites partant de la solution solide spinelle se dirigent vers le sommet MgO et celles issues de la solution solide d'oxyde se dirigent vers $NiFe_2O_4$ (figure 53 - b).

— Si $\Delta G_{23}^0 \ll 0$, les droites de conjugaison convergent aux sommets NiO et $MgFe_2O_4$.

L'étude thermodynamique des deux systèmes ternaires $Fe - Ni - O$ et $Fe - Mg - O$ nous a permis de déterminer précisément les enthalpies libres de formation des ferrites de nickel et de magnésium à $1000^\circ C$.

Selon ces évaluations, ΔG_{23}^0 serait faiblement négatif (- 739 calories) et de ce fait, la disposition des droites de conjugaison à l'intérieur du triangle $Fe_2O_3 - MgO - NiO$, sans être identique à celle, vraiment trop simple proposée par BASHKIROV et BASHKIROVA (16) ne s'en éloignerait toutefois pas trop.

Afin de confirmer cette hypothèse il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude, de déterminer plusieurs lignes d'équilibre entre les deux solutions solides $(Ni, Mg)O$ et $(Ni, Mg)Fe_2O_4$ et d'en déduire les valeurs de K_{23} et ΔG_{23}^0 .

2 - EXPERIENCES EFFECTUEES.

Nous avons réalisé des mélanges entre diverses solutions solides (Ni, Mg)O et (Ni, Mg)Fe₂O₄. Après avoir porté ces échantillons à 1000°C pendant 8 jours, nous avons déterminé les compositions des phases oxyde et spinelle à l'équilibre, par mesure des paramètres cristallins.

Ceci nécessite le tracé préalable d'une droite d'étalonnage pour la solution solide spinelle NiFe₂O₄ - MgFe₂O₄ (tableau XXXVI).

Composition des solutions solides	Paramètres (Å)
NiFe ₂ O ₄	8,3415 ± 0,0012
0,9 NiFe ₂ O ₄ - 0,1 MgFe ₂ O ₄	8,3424 ± 0,0009
0,8 NiFe ₂ O ₄ - 0,2 MgFe ₂ O ₄	8,3432 ± 0,0010
0,7 NiFe ₂ O ₄ - 0,3 MgFe ₂ O ₄	8,3464 ± 0,0010
0,6 NiFe ₂ O ₄ - 0,4 MgFe ₂ O ₄	8,3520 ± 0,0008
0,5 NiFe ₂ O ₄ - 0,5 MgFe ₂ O ₄	8,3573 ± 0,0011
0,4 NiFe ₂ O ₄ - 0,6 MgFe ₂ O ₄	8,3651 ± 0,0012
0,3 NiFe ₂ O ₄ - 0,7 MgFe ₂ O ₄	8,3691 ± 0,0011
0,2 NiFe ₂ O ₄ - 0,8 MgFe ₂ O ₄	8,3752 ± 0,0009
0,1 NiFe ₂ O ₄ - 0,9 MgFe ₂ O ₄	8,3814 ± 0,0009
MgFe ₂ O ₄	8,3868 ± 0,0010

Tableau XXXVI

Paramètre cristallin de la solution solide (Ni - Mg)Fe₂O₄.



La courbe de variation du paramètre cristallin relative à $(Ni, Mg)Fe_2O_4$ représentée sur la figure 54, traduit un écart négatif à la loi de VEGARD et présente une cassure pour la composition : 0,26 $MgFe_2O_4$ - 0,74 $NiFe_2O_4$.

Un phénomène analogue a été observé pour la solution solide spinelle Fe_3O_4 - $NiFe_2O_4$ (chapitre II, figure 10).

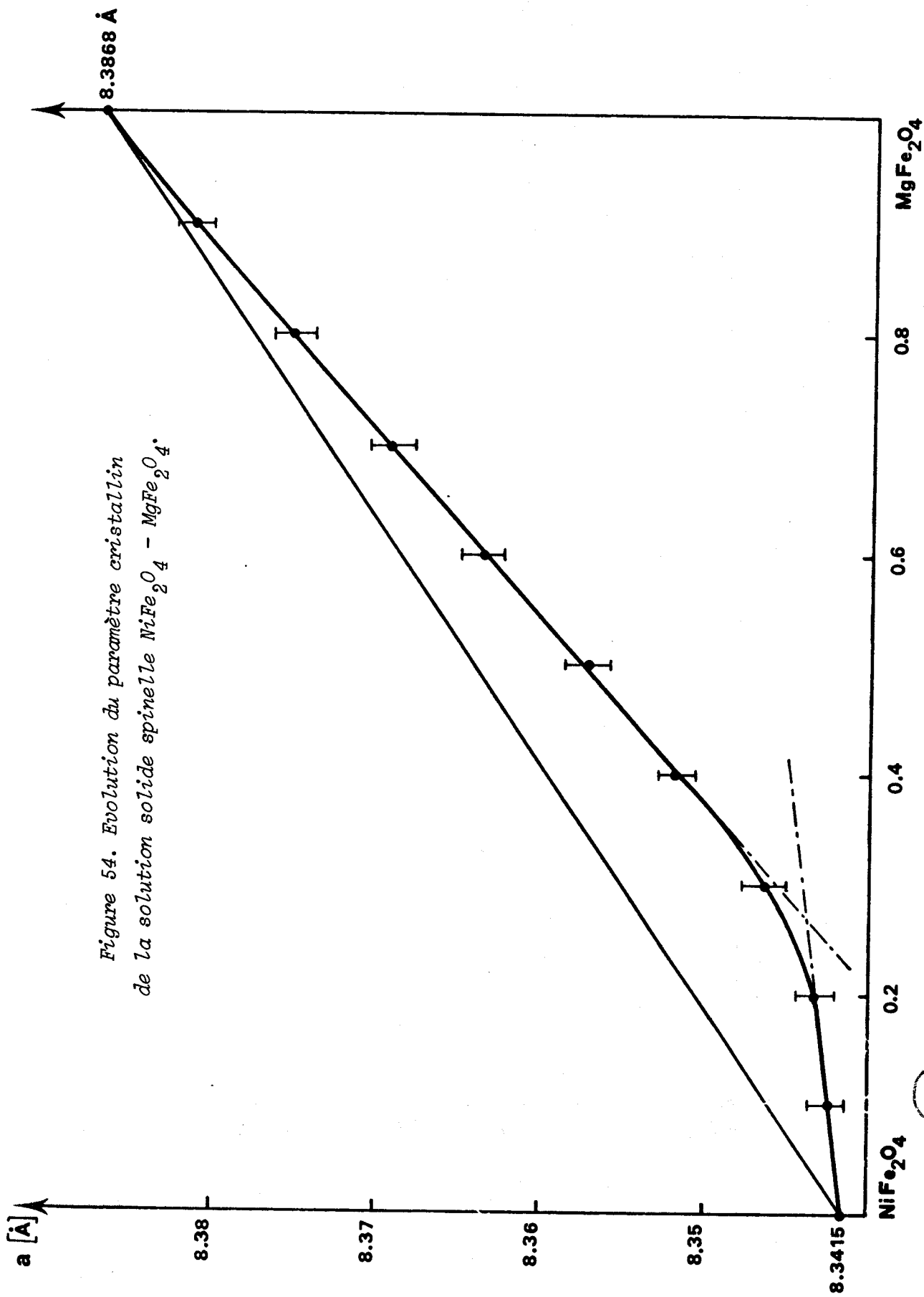
Le tableau XXXVII indique les compositions des solutions solides oxyde et spinelle dans les mélanges initiaux, ainsi que les compositions de ces mêmes phases dans les produits finals.

	Mélanges initiaux		Composition des deux phases en équilibre	
	oxyde % MgO	spinelle % $MgFe_2O_4$	oxyde % MgO	spinelle % $MgFe_2O_4$
A	30	30	27,5	32,5
B	40	40	36	44
C	50	50	44	56
D	60	60	54	66
E	70	70	63	77

Tableau XXXVII

Equilibres entre $(Ni, Mg)O$ et $(Ni, Mg)Fe_2O_4$.

Les résultats sont visualisés sur les figures 55 et 56.



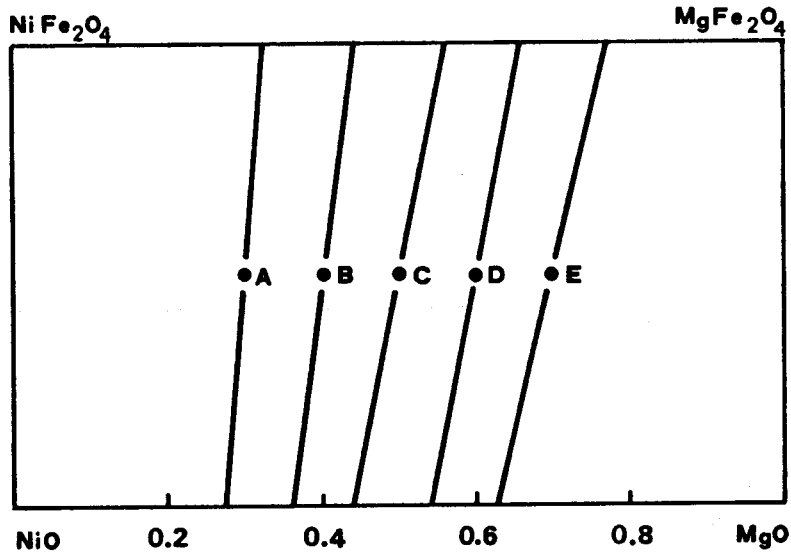


Figure 55. Lignes d'équilibre entre $(Ni,Mg)O$ et $(Ni,Mg)Fe_2O_4$.

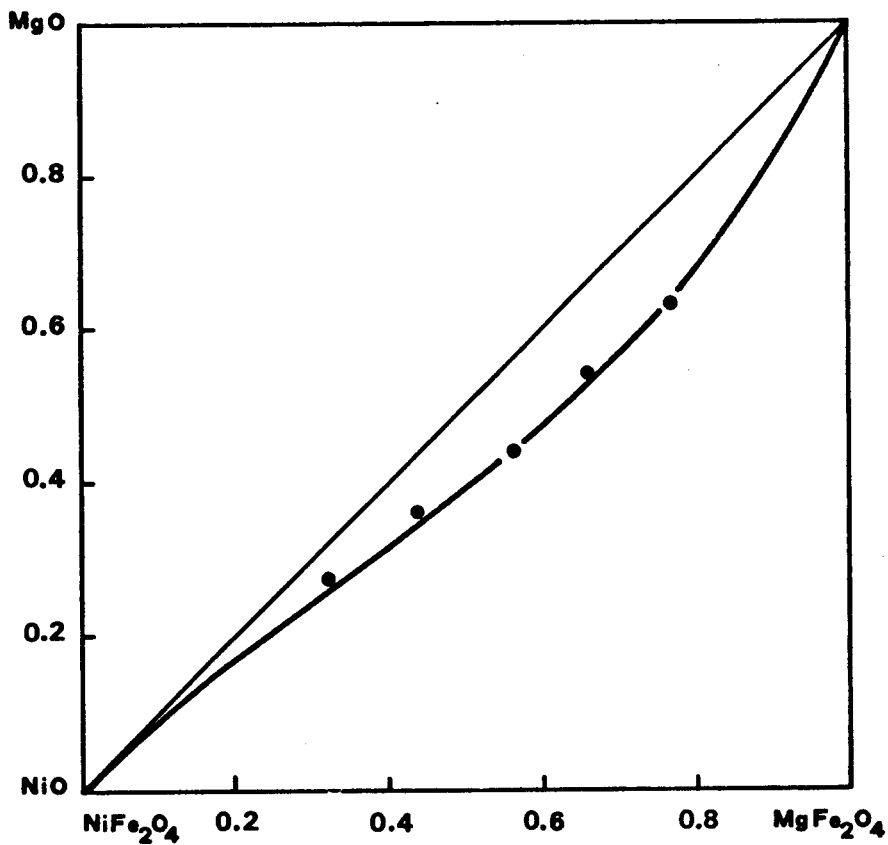


Figure 56. Composition des phases à l'équilibre dans le domaine de coexistence des solutions solides $(Ni,Mg)O$ et $(Ni,Mg)Fe_2O_4$.



3 - EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS.

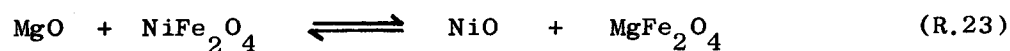
La connaissance des droites de conjugaison entre (Ni - Mg)O et (Ni, Mg)Fe₂O₄ nous permet :

- de déterminer les courbes activité - composition relatives aux constituants de la phase spinelle

- de calculer une valeur expérimentale de K₂₃ et ΔG₂₃^o.

3.1. ACTIVITE DE MgFe₂O₄ DANS LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE.

Considérons l'équilibre :



La différentielle de K₂₃ jointe aux équations de GIBBS-DUHEM relatives aux deux solutions solides conduit à un système de trois équations à 4 inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} d \text{Log } a_6 + d \text{Log } a_8 - d \text{Log } a_5 - d \text{Log } a_9 = 0 \quad [\text{D.8}] \\ x_5 d \text{Log } a_5 + x_6 d \text{Log } a_6 = 0 \quad [\text{D.9}] \\ x_8 d \text{Log } a_8 + x_9 d \text{Log } a_9 = 0 \quad [\text{D.10}] \end{array} \right.$$

On en déduit une expression de l'activité du ferrite de magnésium qui est fonction de l'activité de MgO et des concentrations en NiFe₂O₄ et en NiO des deux phases en équilibre :

$$\text{Log } a_9 = \int_{x_6=1}^{x_6} \frac{x_8}{x_5} d \text{Log } a_6 \quad [\text{E.18}]$$

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau XXXVIII.



x_6	x_9	a_6	a_9
0,630	0,770	0,630	0,799
0,540	0,660	0,540	0,719
0,440	0,560	0,440	0,615
0,360	0,440	0,360	0,521
0,275	0,325	0,275	0,408

Tableau XXXVIII
 Relations activité - composition de $MgFe_2O_4$.

3.2. ACTIVITE DE $NiFe_2O_4$ DANS LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE.

L'activité du ferrite de nickel est obtenue par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM.

$$\text{Log } \gamma_8 = - \int_{x_9=0}^{x_9} \frac{x_9}{x_8} d \text{Log } \gamma_9 \quad [E.19]$$

Le tableau XXXIX rassemble les résultats obtenus. Les relations activité composition dans la solution solide $(Ni, Mg)Fe_2O_4$ sont représentées sur la figure 57.



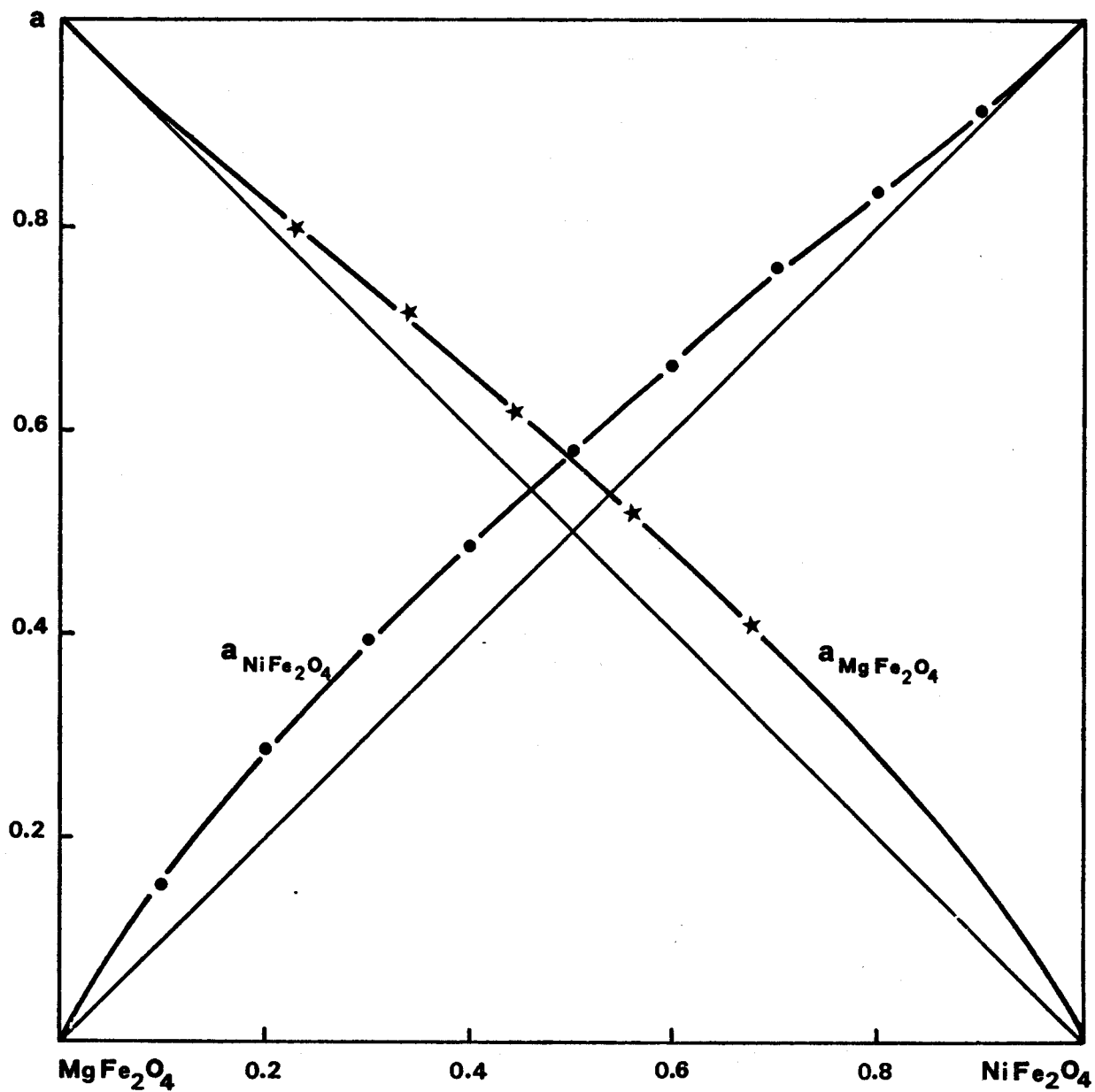


Figure 57. Courbes activité - composition relatives à MgFe_2O_4 et NiFe_2O_4 .



x_9	a_9	$\text{Log } \gamma_8$	a_8	x_8
0,100	0,153	0,0151	0,914	0,900
0,200	0,280	0,0391	0,832	0,800
0,300	0,373	0,0790	0,757	0,700
0,400	0,480	0,0989	0,662	0,600
0,500	0,565	0,149	0,580	0,500
0,600	0,653	0,196	0,487	0,400
0,700	0,733	0,269	0,393	0,300
0,800	0,813	0,364	0,288	0,200
0,900	0,905	0,435	0,154	0,100

Tableau XXXIX

Détermination de $a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$ dans la solution solide spinelle.

3.3. REGULARITE DE LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE

La solution solide $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$ est régulière au sens de HILDEBRAND (figure 58).

Les relations entre activité et concentration des composants sont :

$$a_8 = x_8 \exp [0,56 (1 - x_8)^2]$$

$$a_9 = x_9 \exp [0,56 (1 - x_9)^2]$$



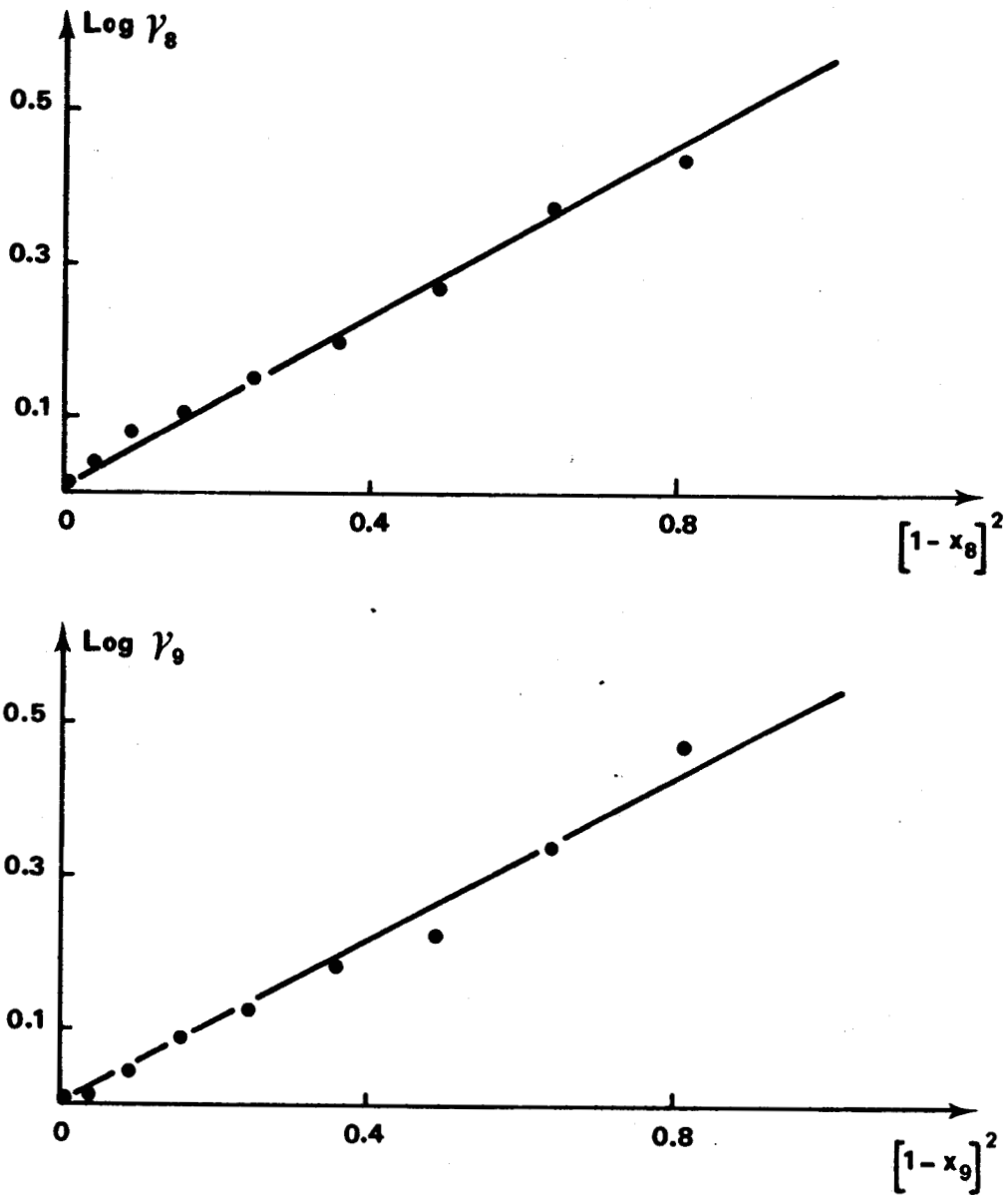


Figure 58.

Régularité de la solution solide $(Ni, Mg)Fe_2O_4$

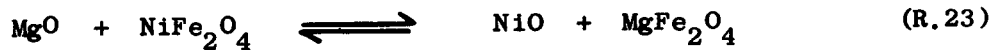
3.4. CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE K_{23} .



Pour chaque ligne de conjugaison entre les deux solutions solides $(Ni, Mg)O$ et $(Ni, Mg)Fe_2O_4$, nous avons calculé la constante K_{23} définie par :

$$K_{23} = \frac{a_5 \cdot a_9}{a_6 \cdot a_8}$$

et relative à l'équilibre :



Le tableau XL rassemble les résultats et conduit à une valeur moyenne de K_{23} soit :

$$\overline{K_{23}} = 1,4637 \pm 0,0121$$

D'où :

$$\Delta G_{23}^{\circ} = (-964 \pm 21) \text{ calories.}$$

a_5	a_9	a_6	a_8	K_{23}
0,725	0,405	0,275	0,730	1,4626
0,640	0,520	0,360	0,627	1,4744
0,560	0,610	0,440	0,525	1,4787
0,460	0,719	0,540	0,427	1,4344
0,370	0,800	0,630	0,320	1,4682

Tableau XL
Calcul de la constante d'équilibre K_{23}

ΔG_{23}° est aussi par définition égal à la différence des enthalpies libres de formation des ferrites de magnésium et de nickel à partir de leurs oxydes, soit :

$$\Delta G_{23}^{\circ} = \Delta G_f^{\circ} (\text{MgFe}_2\text{O}_4) - \Delta G_f^{\circ} (\text{NiFe}_2\text{O}_4)$$

Nous avons déterminé chacune de ces valeurs pour $T = 1000^{\circ}\text{C}$ soit :

$$\Delta G_f^{\circ} (\text{MgFe}_2\text{O}_4) = \Delta G_{19}^{\circ} = -7895 \text{ calories}$$

$$\Delta G_f^{\circ} (\text{NiFe}_2\text{O}_4) = \Delta G_{14}^{\circ} = -7156 \text{ calories}$$

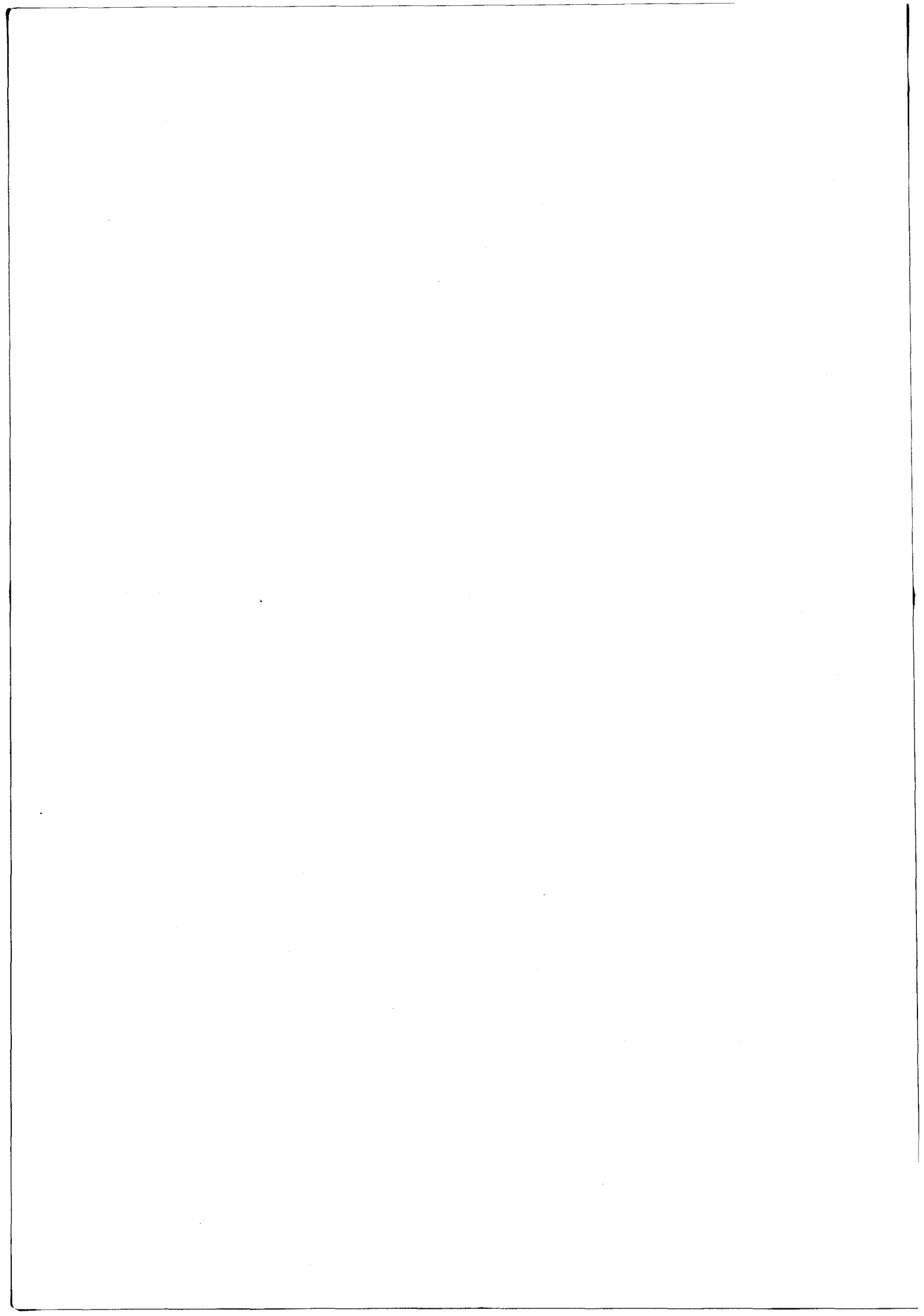
D'où :

$$\Delta G_{23}^{\circ} = - 739 \text{ calories}$$

3.5. CONCLUSION

Les deux valeurs de ΔG_{23}° ainsi déterminées, peuvent être considérées comme sensiblement voisines si l'on tient compte de la marge d'erreur des données expérimentales utilisées.

Ce résultat final confirme les conclusions des travaux réalisés sur les deux systèmes ternaires Fe - Ni - O et Fe - Mg - O et montre leur parfaite cohérence.



C - ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME QUATERNAIRE Fe - Ni - Mg - O.

1 - CONSIDERATIONS THEORIQUES.

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

Lorsque le nombre de phases à l'équilibre est égal à 3, le fait de fixer la température et la composition de l'une d'entre elles, impose celle des deux autres et la pression d'oxygène à l'équilibre.

Le domaine d'existence des trois phases sera un volume engendré par un triangle dont chaque sommet se déplace sur une courbe. A une position donnée du triangle correspond alors une pression d'oxygène bien déterminée.

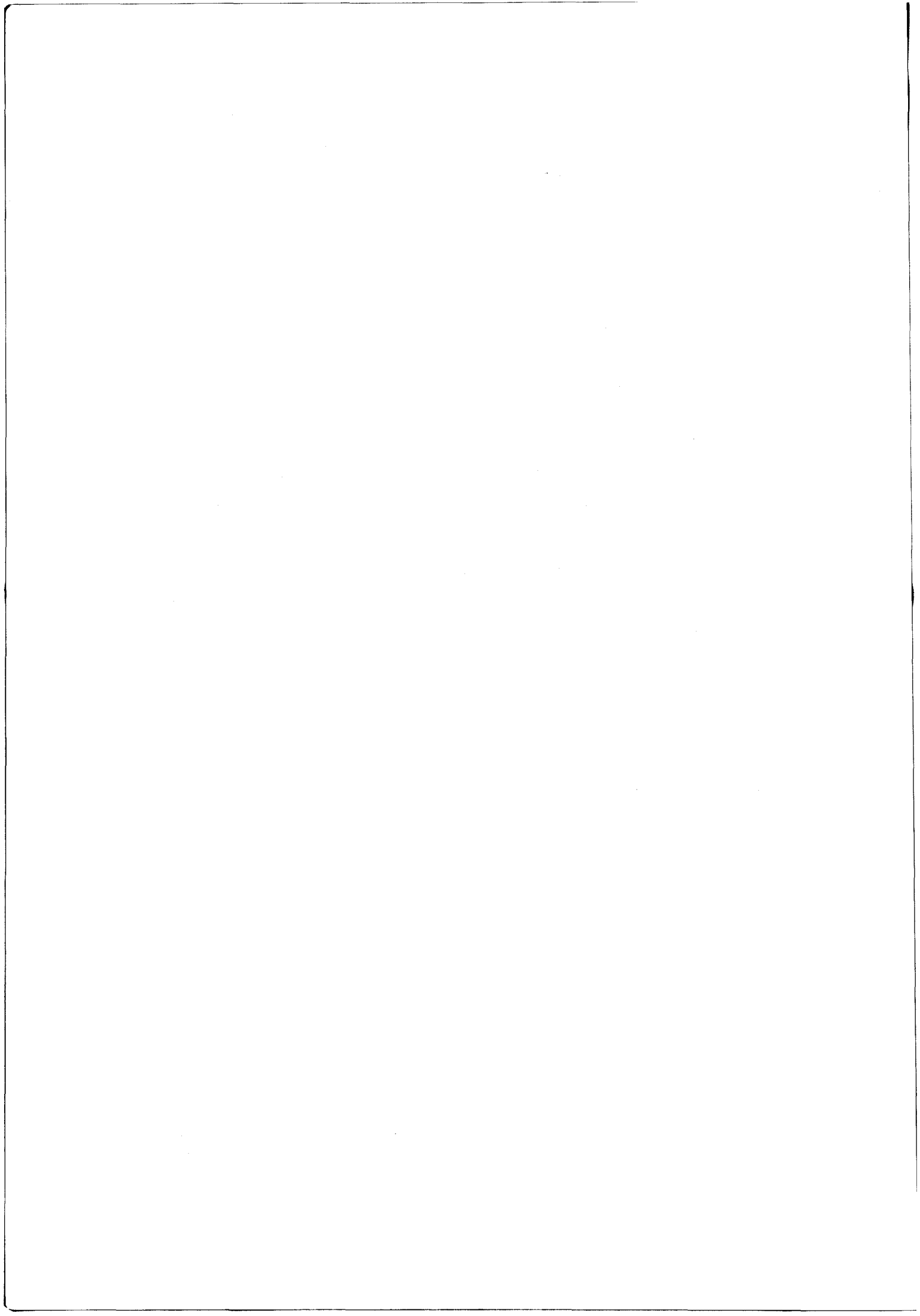
Lorsque le nombre de phases à l'équilibre est égal à 2, elles peuvent être toutes les deux de composition variable ; mais si l'on fixe la température, la pression d'oxygène et la composition de l'une des phases, celle de la deuxième phase n'est déterminée qu'à un paramètre près.

Les surfaces d'égal potentiel oxygène sont alors engendrées par le déplacement d'une droite s'appuyant sur deux courbes.

Il peut arriver que les deux courbes soient presque linéaires ; la surface gauche ainsi engendrée ressemble alors à un parabolôïde hyperbolique.

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

La connaissance des pressions d'oxygène permet de prévoir la position des droites de conjugaison : deux phases ne peuvent coexister que si elles sont en équilibre sous la même pression d'oxygène mais la réciproque n'est naturellement pas exacte.



2 - EQUILIBRE ALLIAGE - SOLUTION SOLIDE D'OXYDE

DEFINITION DU VOLUME 1.

Le protoxyde de fer pur peut coexister avec tout alliage dont la composition est comprise entre Fe et A (0,80 Ni - 0,20 Fe).

La dissolution de FeO dans MgO a pour effet d'augmenter le domaine de stabilité du protoxyde et par conséquent d'accroître la pression d'oxygène relative à l'équilibre wüstite - spinelle.

Une solution solide FeO - MgO peut donc coexister avec un alliage dont la concentration en nickel est supérieure à celle de l'alliage A.

On définit de cette manière un volume 1 à l'intérieur duquel coexistent deux phases en équilibre : l'alliage et la solution solide ternaire (Fe, Mg, Ni)O.

A l'intérieur de ce volume 1, chaque ligne de conjugaison est caractérisée par une pression d'oxygène P_{O_2} ainsi que par les activités a_1 et a_2 dans l'alliage, a_4 , a_5 et a_6 dans la phase oxyde.

La pression d'oxygène est liée aux activités par les relations :

$$P_{O_2} = \left(\frac{a_4}{a_1}\right)^2 \cdot (P_{O_2}^O)_{FeO/Fe} \quad [E.20]$$

$$P_{O_2} = \left(\frac{a_5}{a_2}\right)^2 \cdot (P_{O_2}^O)_{NiO/Ni} \quad [E.21]$$

De ces deux expressions dérive la relation entre les compositions de l'alliage et de la phase oxyde à l'équilibre :

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{a_5}{a_4} \cdot \left[\frac{(P_{O_2}^O)_{Ni/NiO}}{(P_{O_2}^O)_{Fe/FeO}} \right]^{1/2} \quad [E.22]$$

A une composition donnée de la phase oxyde ne correspond qu'un seul alliage à l'équilibre.

Par contre, un alliage donné peut être en équilibre avec plusieurs solutions solides (Fe, Mg, Ni)O correspondant à une valeur constante du rapport a_5/a_4 .

Les solutions solides ternaires situées sur la branche NiO - MgO, pauvres en FeO, peuvent être considérées comme idéales puisque les solutions solides binaires NiO - MgO et NiO - FeO le sont.

Les courbes $a_5/a_4 = \text{Cste}$ sont alors des droites issues du sommet MgO.

La même approximation peut être faite pour la branche MgO - FeO, mais elle est moins précise.

Le volume 1 peut donc être engendré par une surface gauche, de forme approximativement triangulaire dont l'un des sommets est MgO, le second se déplace le long de l'axe Ni - Fe et le troisième le long d'une ligne brisée NiO - Y - S - B - FeO limite côté fer (figure 59).

Les surfaces isopotential oxygène peuvent être obtenues aisément à l'intérieur de ce volume à partir des équations [E.20] et [E.21].

Ces relations montrent que, maintenir une pression d'oxygène à l'équilibre constante implique une évolution dans le même sens, d'une part de a_4 et de a_1 , d'autre part de a_5 et de a_2 .

Lorsque, par exemple, l'extrémité de la ligne de conjugaison s'appuyant sur la solution solide se dirige vers le protoxyde de fer, l'autre extrémité, s'appuyant sur l'alliage doit se diriger vers le fer.

Les surfaces $P_{O_2} = \text{Constante}$ ressemblent donc à des paraboloïdes hyperboliques.

La figure 60 représente l'une de ces surfaces issue de la droite de conjugaison $\alpha\beta$ du système Fe - Ni - O.

La surface issue de la droite AB ($P_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-13}$ atm) non représentée sur la figure 60, doit s'appuyer sur le segment A - Ni.

La surface correspondant à la pression d'oxygène à l'équilibre $Ni_{0,25}Mg_{0,75}O/Ni$ ($P_{O_2} = 2,77 \cdot 10^{-12}$ atm) doit être pratiquement confondue avec la ligne Ni - S, la teneur en protoxyde de fer au point S étant très faible.

En toute rigueur le point S n'étant pas situé sur l'axe NiO - MgO, mais seulement dans son voisinage immédiat, il ne doit pas être en équilibre avec Ni pur mais avec un alliage de composition R situé entre X et Ni ; en pratique R peut être considéré comme confondu avec Ni (figure 61).

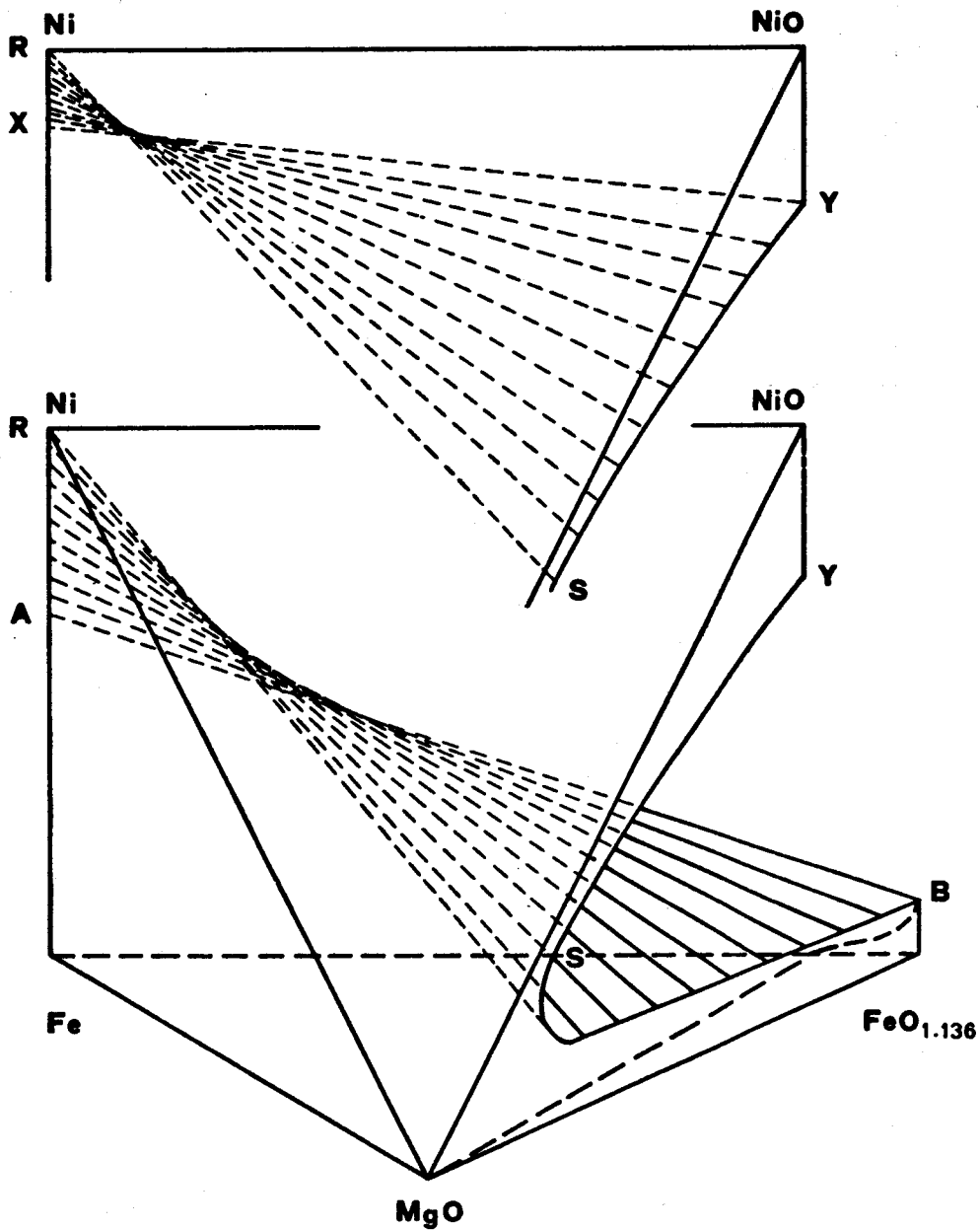


Figure 59. Représentation du volume 1 dans lequel coexistent l'alliage et la solution solide ternaire d'oxyde.

Pour plus de clarté, le volume a été séparé en deux parties ; de même les segments Ni - X, Ni - A, NiO - Y et FeO - B ont été agrandis.



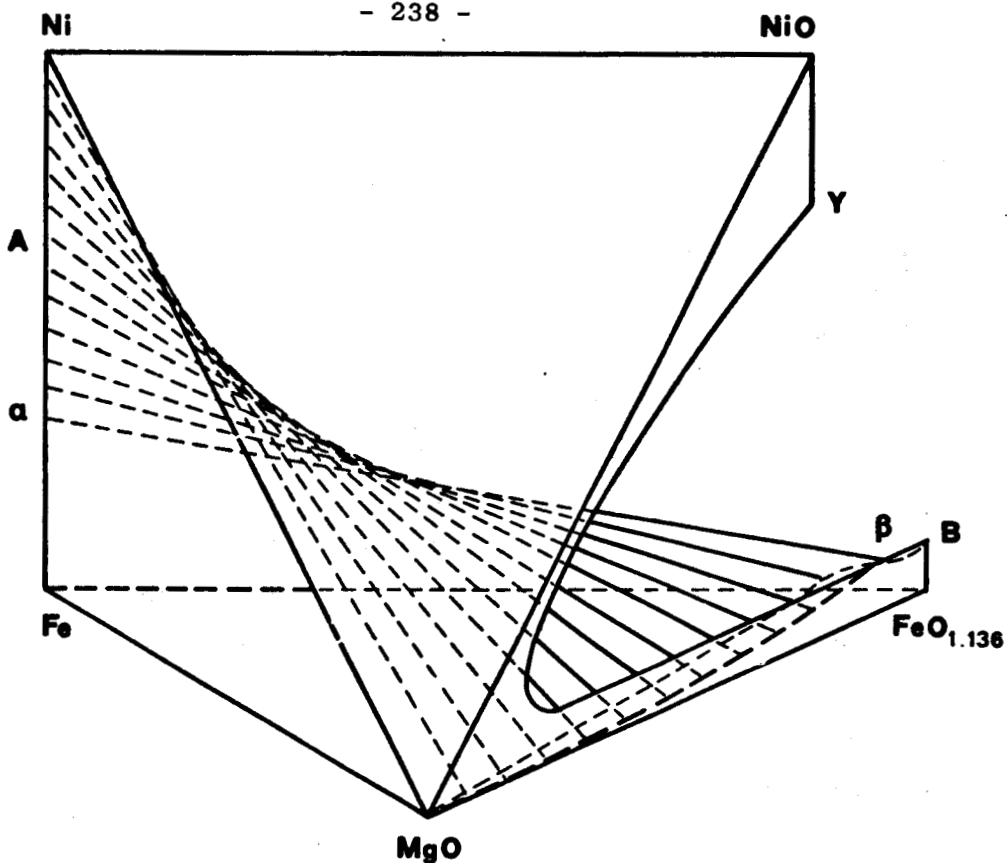


Figure 60. Représentation d'une surface isopotential oxygène dans le volume 1.

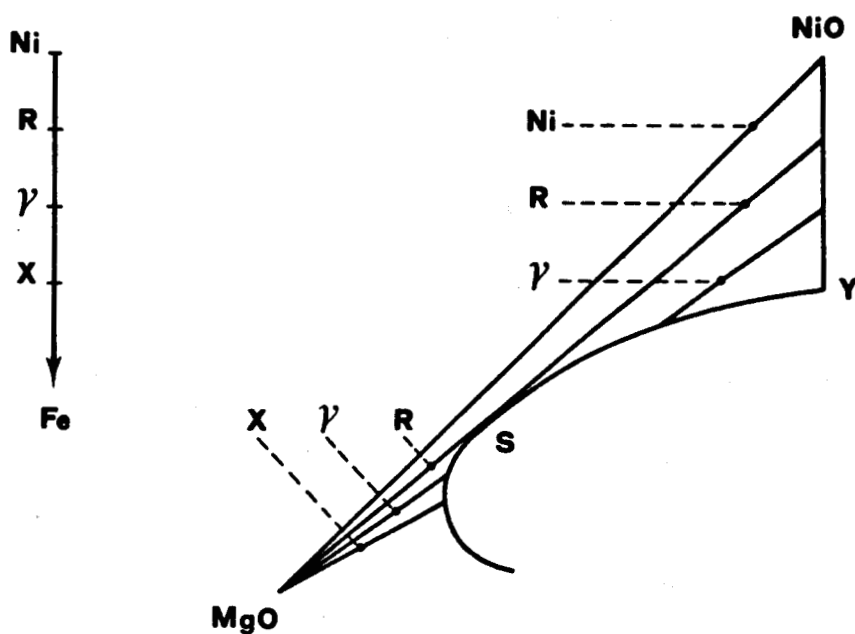


Figure 61. Equilibres des solutions solides NiO -MgO pauvres en FeO avec les alliages riches en nickel.

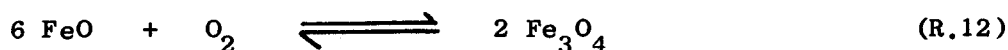


3 - EQUILIBRE SOLUTION SOLIDE D'OXYDE - SOLUTION SOLIDE SPINELLE

DEFINITION DES VOLUMES 2 ET 3.

La solution solide d'oxyde (Fe, Ni, Mg)O dans laquelle le fer est à son degré maximal d'oxydation peut être en équilibre avec la solution solide spinelle (Fe, Ni, Mg)Fe₂O₄.

Chaque ligne de conjugaison est caractérisée par une pression d'oxygène définie par l'équilibre :



Les équilibres entre les solutions solides binaires :

(Ni, Fe)O - (Ni, Fe)Fe₂O₄ (chapitre II - § C.3.4.1.)

(Fe, Mg)O - (Fe, Mg)Fe₂O₄ (chapitre III - figure 40)

(Mg, Ni)O - (Mg, Ni)Fe₂O₄ (chapitre IV - figure 55)

ont montré une disposition assez régulière des droites de conjugaison.

Il doit en être de même entre les solutions solides ternaires d'autant plus que la solution solide d'oxyde (Fe, Ni, Mg)O n'existe que dans un intervalle étroit de composition au voisinage des côtés NiO - MgO et MgO - FeO.

Par conséquent, seule la partie de la solution solide spinelle située au voisinage des côtés NiFe₂O₄ - MgFe₂O₄ et MgFe₂O₄ - Fe₃O₄ peut se trouver en équilibre avec la solution solide ternaire d'oxyde.

Il existe donc dans le spinelle ternaire une frontière, grossièrement homothétique à celle rencontrée dans la solution solide d'oxyde.

A l'extérieur de cette frontière, le spinelle du côté réduit est en équilibre avec une phase oxyde ternaire, définissant ainsi le volume 2 représenté sur la figure 62.

A l'intérieur de cette frontière, il est en équilibre avec un alliage.

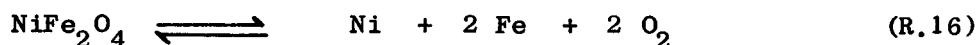
Le point S situé très près de la composition (0,75 MgO - 0,25 NiO) est en équilibre avec un point T, au voisinage de la composition (0,85 MgFe₂O₄ - 0,15 NiFe₂O₄).

Le spinelle, du côté oxydé est bien évidemment en équilibre avec Fe₂O₃ quelle que soit sa composition définissant ainsi le volume 3 non représenté.

4 - EQUILIBRE ALLIAGE - SOLUTION SOLIDE SPINELLE

DEFINITION DU VOLUME 4.

Le volume 4 est défini par l'ensemble des lignes de conjugaison alliage - spinelle qui obéissent aux équilibres :



Chaque ligne de conjugaison est caractérisée par une pression d'oxygène ainsi que par les activités a_1 , a_2 , a_7 et a_8 liées par les relations :

$$K_4 = \frac{a_1^3}{a_7} \cdot P_{\text{O}_2}^2 = (P_{\text{O}_2}^{\text{o}})_{1-7}^2 \quad [\text{E.23}]$$

$$K_{16} = \frac{a_1^2 \cdot a_2}{a_8} \cdot P_{\text{O}_2}^2 = (P_{\text{O}_2}^{\text{o}})_{1-2-8}^2 \quad [\text{E.24}]$$

D'où une relation entre la composition de l'alliage et celle de la phase spinelle.

$$\frac{a_7}{a_8} = \frac{a_1}{a_2} \frac{(P_{\text{O}_2}^{\text{o}})_{1-2-8}^2}{(P_{\text{O}_2}^{\text{o}})_{1-7}^2} \quad [\text{E.25}]$$

A chaque composition de la solution solide spinelle ne correspond qu'un seul alliage à l'équilibre, mais l'inverse n'est pas vrai.

Chaque alliage peut être en équilibre avec toute solution solide spinelle caractérisée par une valeur constante du rapport a_7/a_8 .

Les courbes $a_7/a_8 = \text{constante}$ passent par le sommet MgFe_2O_4 .

Le volume 4 ainsi défini, représenté sur la figure 63, est limité par le segment A - R, le trapèze AXZC, la surface ZTC et deux surfaces gauches, d'allure parabololde hyperbolique, s'appuyant respectivement sur les segments X - R et Z - T d'une part, R - A et T - C de l'autre.

A l'intérieur du volume 4, les surfaces isopotential oxygène sont des paraboloides hyperboliques presque plans.

La relation [E.23] montre que la constance de la pression d'oxygène implique une variation dans le même sens des activités du fer dans l'alliage et de la magnétite dans le spinelle.

La surface isopotential oxygène issue de XZ s'appuie sur le segment X ($\text{Ni}_{0,94} \text{Fe}_{0,06}$) - δ ($\text{Ni}_{0,935} \text{Fe}_{0,065}$) d'une part et Z ($\text{Ni}_{0,81} \text{Fe}_{0,19}$) Fe_2O_4 - ζ ($\text{Mg}_{0,59} \text{Fe}_{0,32} \text{Ni}_{0,09}$) Fe_2O_4 de l'autre (figure 64).

La composition de l'alliage δ est tirée de l'expression [E.23] qui permet d'obtenir l'activité du fer en ce point :

$$(a_1 = 0,0021 ; x_1 = 0,065)$$

Cette même expression permet d'obtenir la composition de l'alliage en équilibre avec chaque solution solide spinelle à l'intérieur de l'aire ZTC, connaissant l'activité de la magnétite.

Cette activité n'est malheureusement connue que pour les systèmes binaires, mais il est possible de l'évaluer à l'aide de l'un des nombreux modèles proposés dans la littérature (17 à 19).

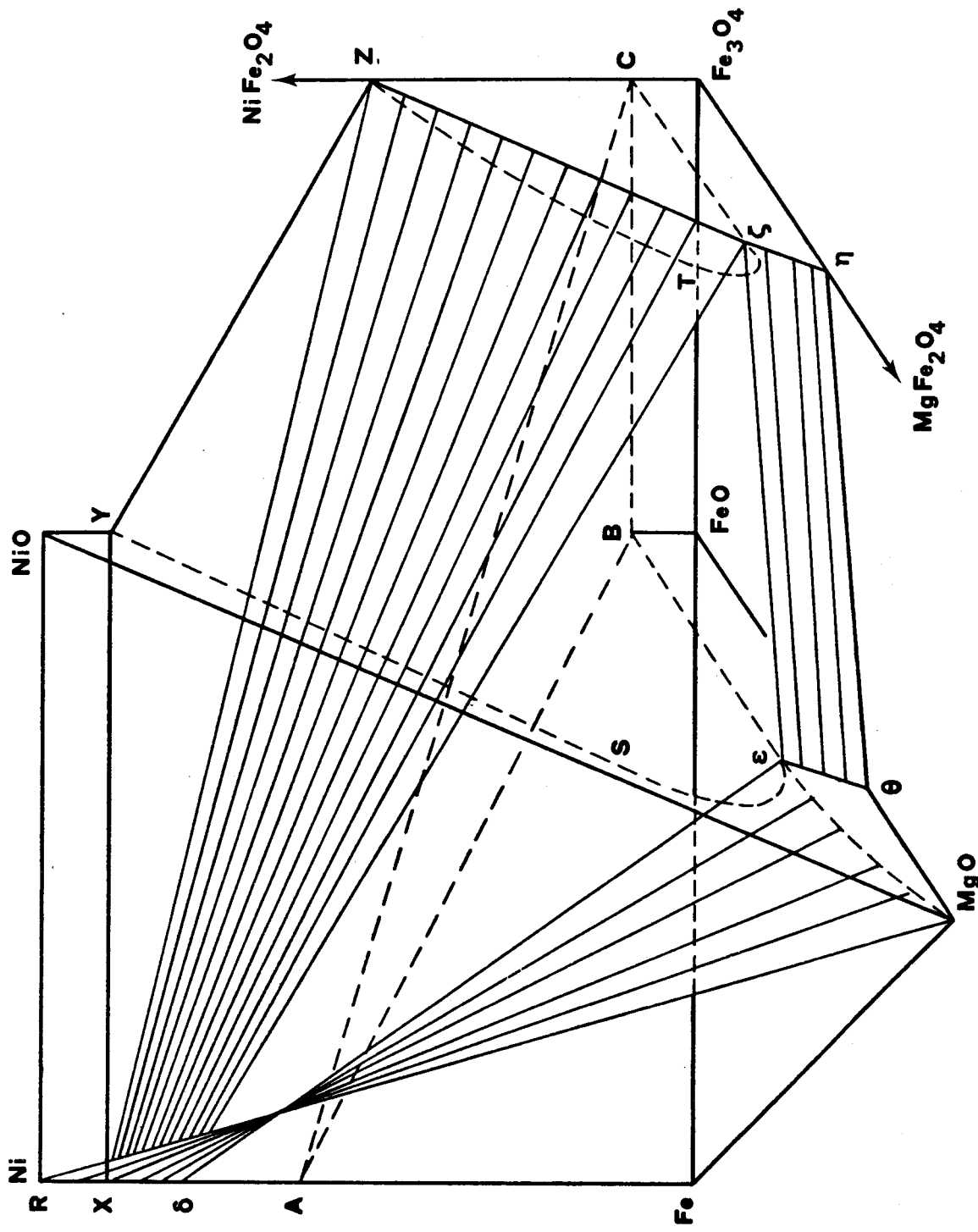
Une étude plus complète de la solution solide spinelle permettrait de préciser le tracé de la ligne Z - ζ et, de choisir de ce fait l'un des modèles.

Remarque :

La pression d'oxygène augmente lorsque l'on s'éloigne du coin magnétite pour s'approcher de la ligne MgFe_2O_4 - NiFe_2O_4 , mais les lignes isopotential oxygène ne peuvent pas être confondues avec les lignes isoactivité de la magnétite.

En effet, s'il en était ainsi, cela impliquerait, d'après la relation [E.23] que chaque point de la ligne isopotential oxygène dans le spinelle soit en équilibre avec le même alliage, ce qui est contraire aux conclusions tirées de la relation [E.25].

La figure 65 représente les lignes isopotential oxygène et isoactivité de la magnétite ; a_7 et P_{O_2} n'étant connues que sur les côtés du triangle, les lignes isopotential dans la solution solide ternaire ont été arbitrairement assimilées à des droites.



- δ : $Ni_{0,935}Fe_{0,065}$
- η : $Mg_{0,63}Fe_{2,37}O_4$
- θ : $Mg_{0,80}Fe_{0,20}O$



Figure 64. Représentation des surfaces isobares $P_{O_2} = 3,5 \cdot 10^{-11}$ atm. Les nappes : δ - ϵ - MgO - Ni , ζ - ϵ - θ - η et δ - ζ - Z - X appartiennent respectivement aux volumes 1, 2 et 4.

Cette représentation permet néanmoins d'avoir une première approximation de la position des conodes dans le diagramme quaternaire.

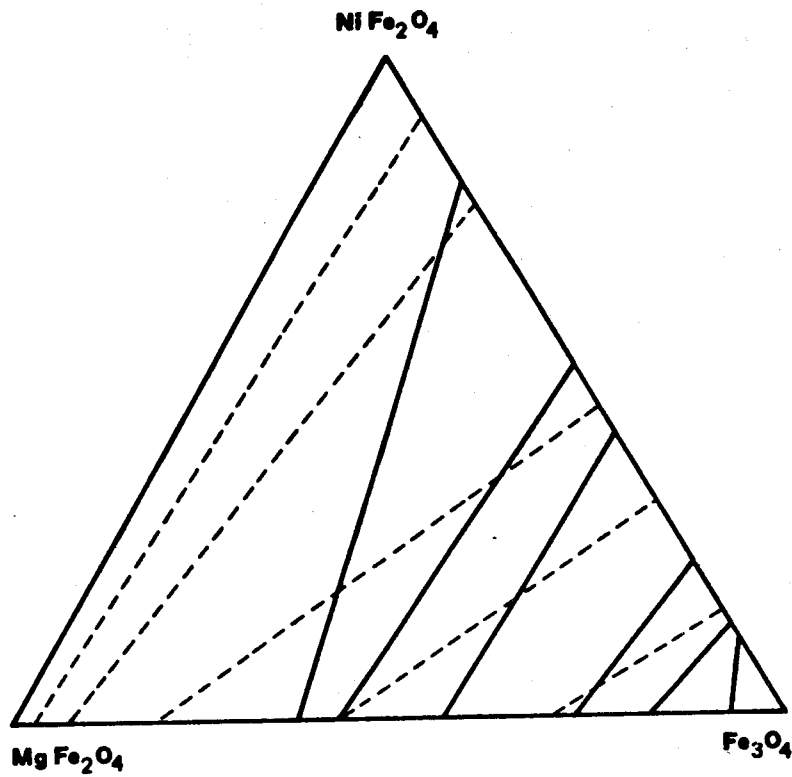


Figure 65

Equilibres dans la solution solide spinelle $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$



- lignes iso-activité de la magnétite
- lignes $P_{\text{O}_2} = \text{Cte.}$

5 - EQUILIBRE ALLIAGE - OXYDE - SPINELLE

DEFINITION DU VOLUME 5.

Le volume 5, à l'intérieur duquel coexistent les trois solutions solides remplit l'espace non occupé par les volumes précédents dans le polyèdre Fe - Ni - NiO - Fe₂O₃ - MgO.

Il est aisément engendré par déplacement du triangle XYZ : le sommet X se déplace vers A en passant par Ni ; le sommet Y décrit la courbe YSB tandis que le sommet Z fait de même le long de la courbe ZTC (figure 66).

Il découpe le plan NiO - FeO - MgO en 3 régions (figure 52) ; W est le point de rencontre du plan avec la ligne RT.

Chaque triangle est caractérisé par une pression d'oxygène à l'équilibre : de $3,5 \cdot 10^{-11}$ atm dans le triangle XYZ, elle augmente et passe par un maximum dans le triangle RST, puis décroît et atteint $1,5 \cdot 10^{-13}$ atm dans le triangle ABC (à 1000°C).

Le tableau XLI et la figure 67 déduits des résultats obtenus sur les systèmes ternaires présentent, en fonction de la pression d'oxygène la composition des trois phases en équilibre dans la partie pauvre en NiO du volume 5.

Les résultats ne sont qu'approximatifs, car, en l'absence d'une détermination précise de la courbe ZTC, la solubilité de NiO dans les solutions solides de magnésio-wüstite et la présence de ferrite de nickel dans la phase spinelle ont été négligées.

La figure 68 donne une représentation générale du système quaternaire Fe - Ni - Mg - O.



% CO	P_{O_2} (atm)	% Ni dans l'alliage (Ni-Fe)	% MgO dans (Fe, Mg)O	% $MgFe_2O_4$ dans $(Fe, Mg)Fe_2O_4$
	$3,5 \cdot 10^{-11}$	93,5	80	63
4	$4,5 \cdot 10^{-12}$	92,8	53	44
6	$1,9 \cdot 10^{-12}$	91	40	37
8	$1,0 \cdot 10^{-12}$	88,5	32	28
10	$6,3 \cdot 10^{-13}$	85,8	23,5	22
13	$3,5 \cdot 10^{-13}$	82,5	15	17
17	$1,9 \cdot 10^{-13}$	78	6,5	7
18,5	$1,5 \cdot 10^{-13}$	76	0	0

Tableau XLI

Equilibres entre alliage (Ni, Fe), magnésio-wüstite et magnésiospinelle.



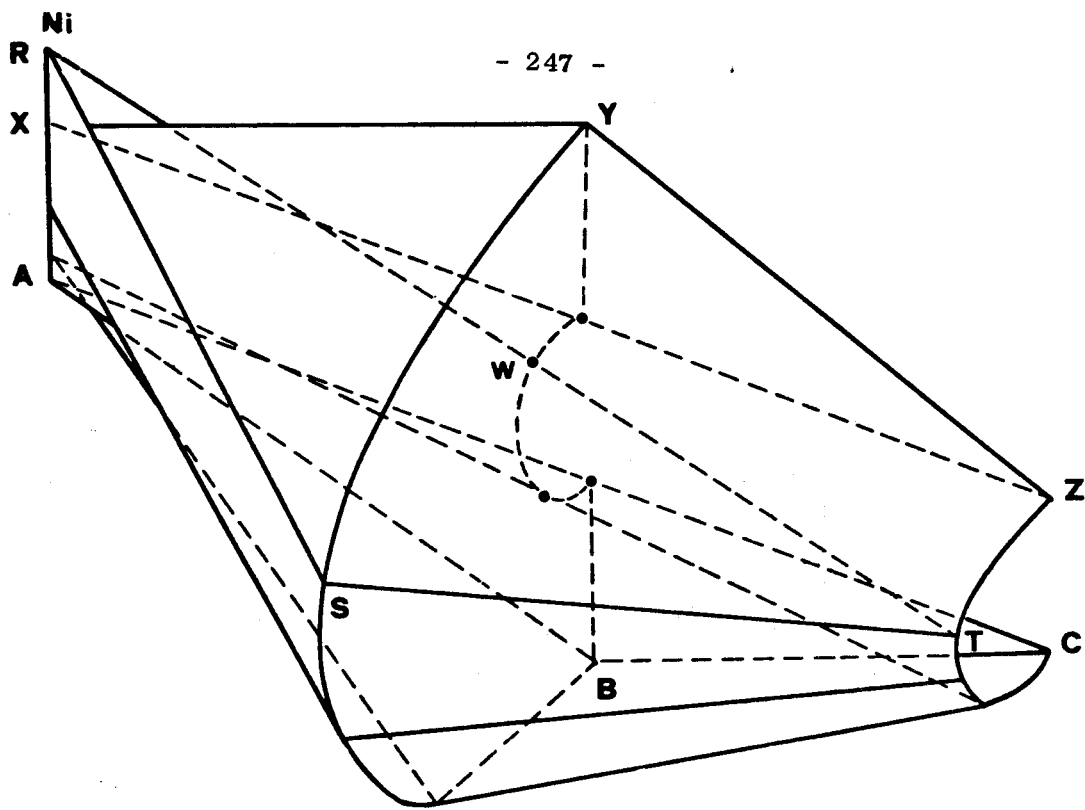


Figure 66. Représentation du volume 5 ; Equilibre alliage - oxyde - spinelle.

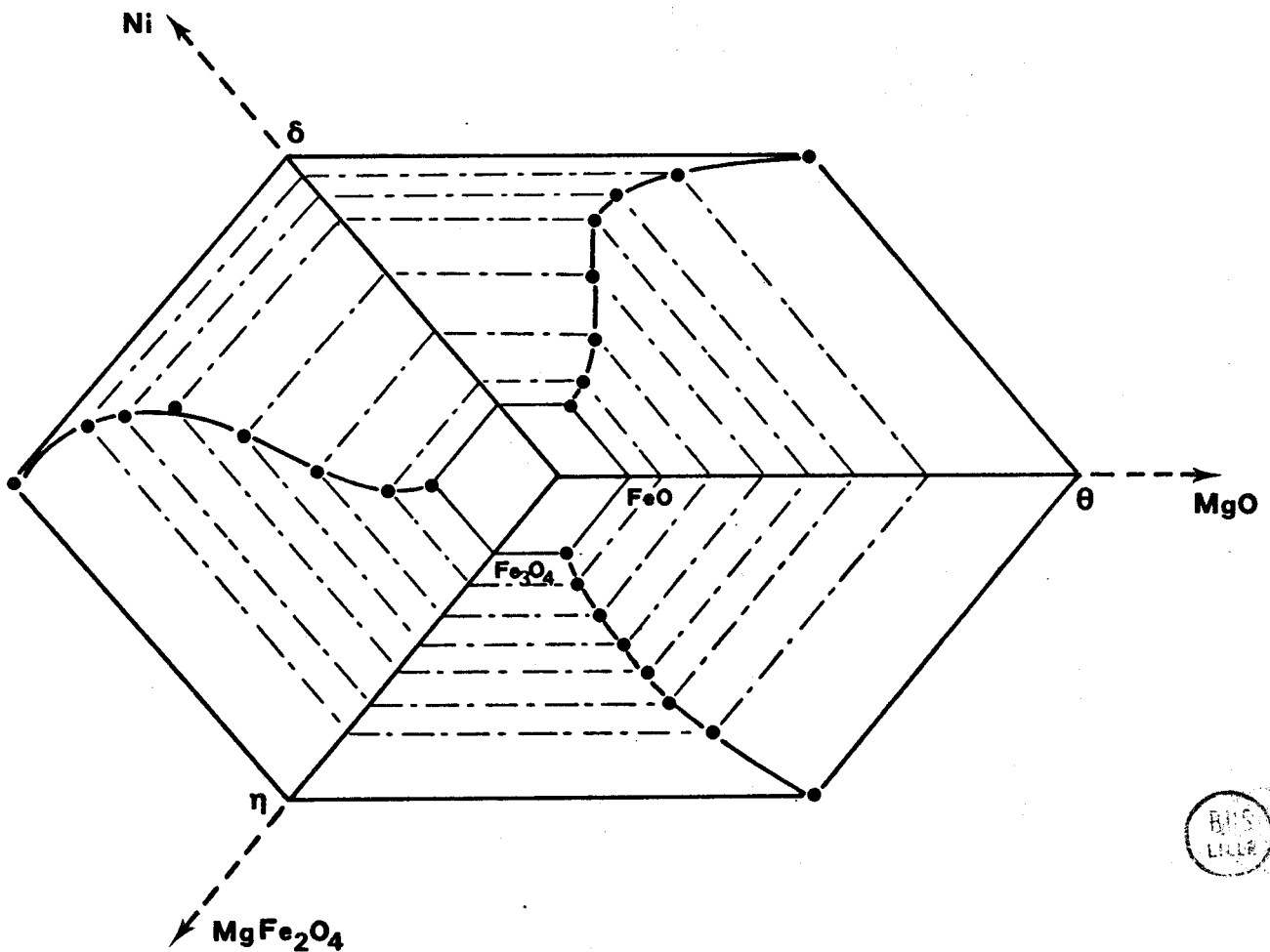


Figure 67. Composition des solutions solides en équilibre dans le volume 5.

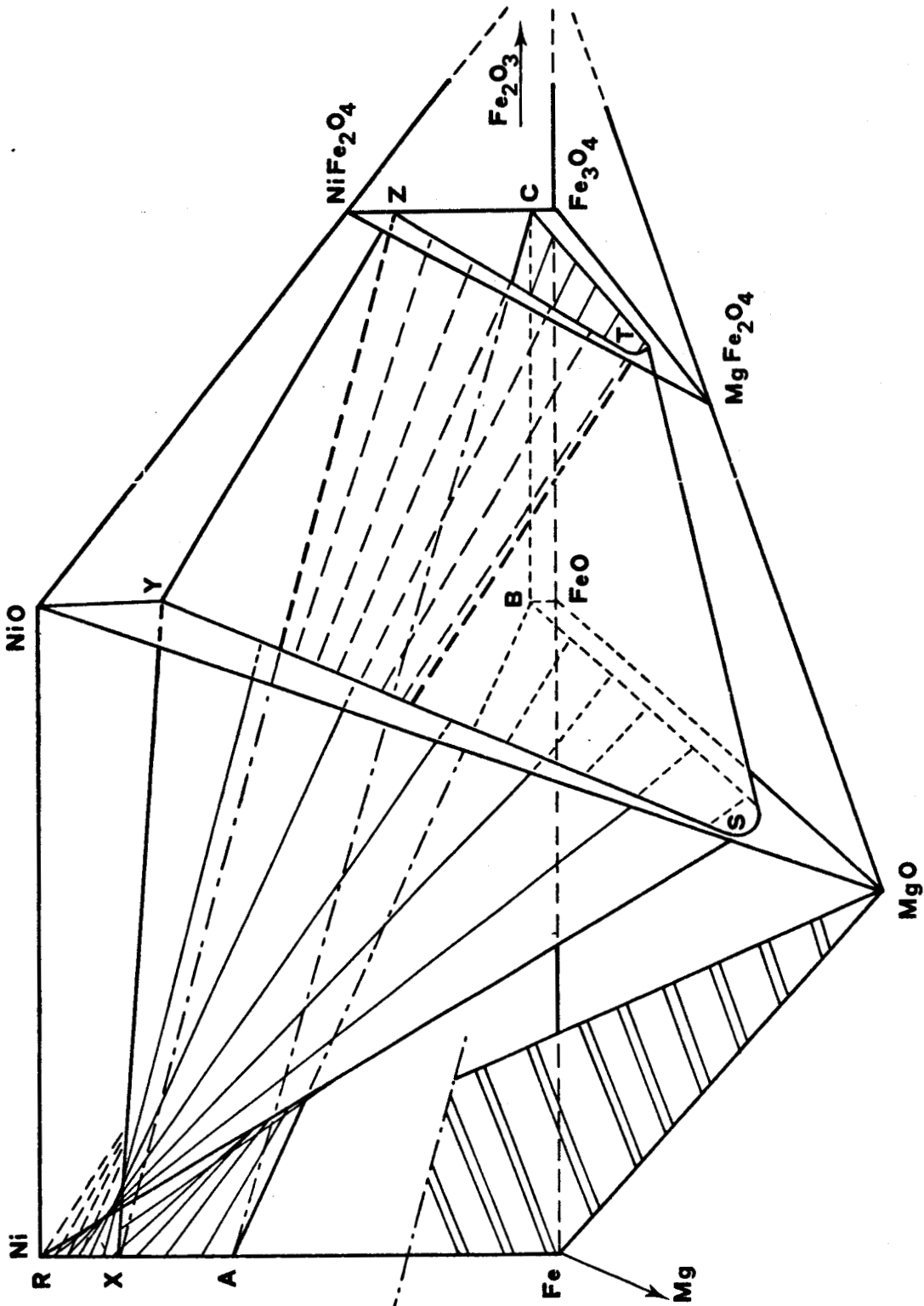
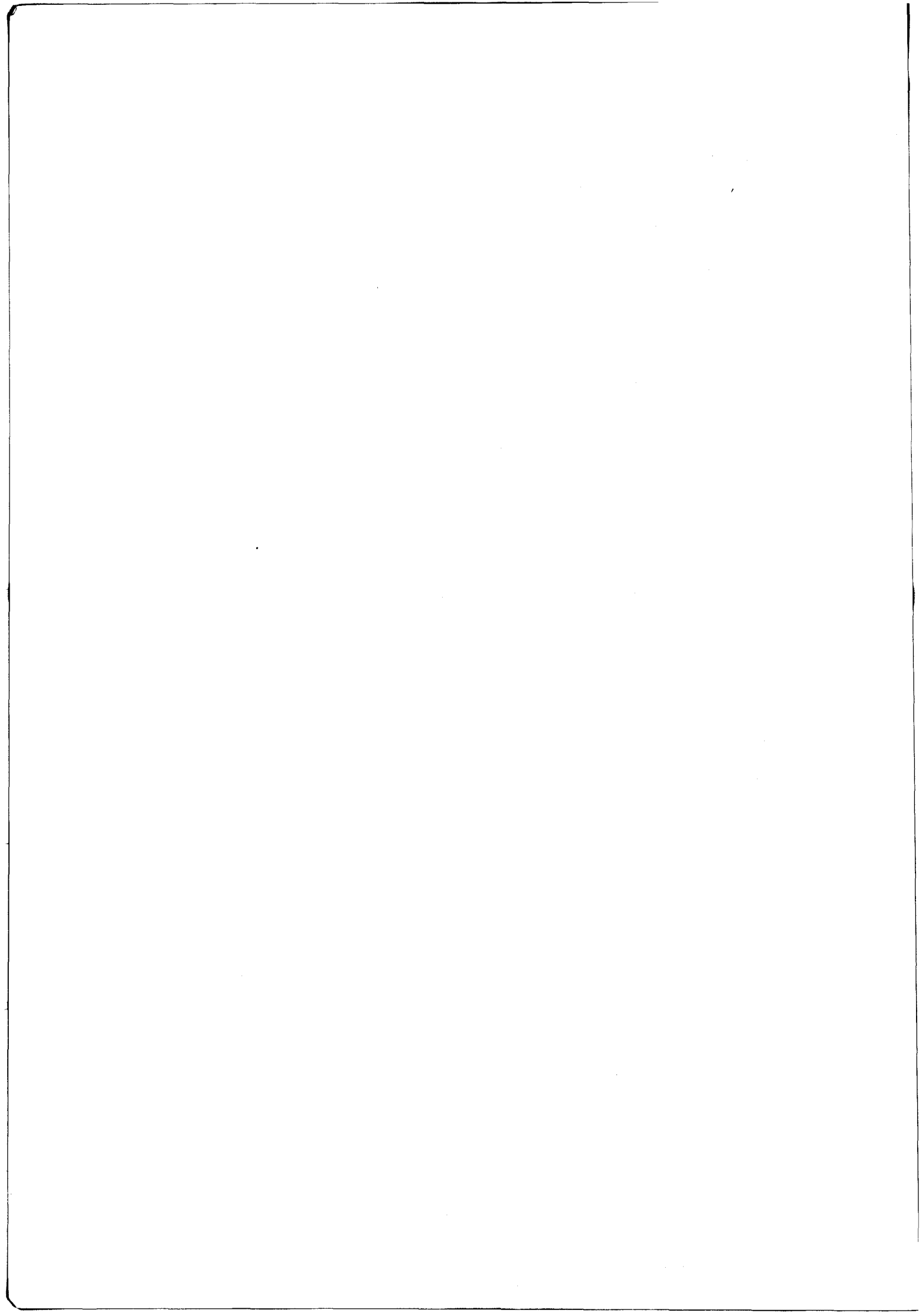


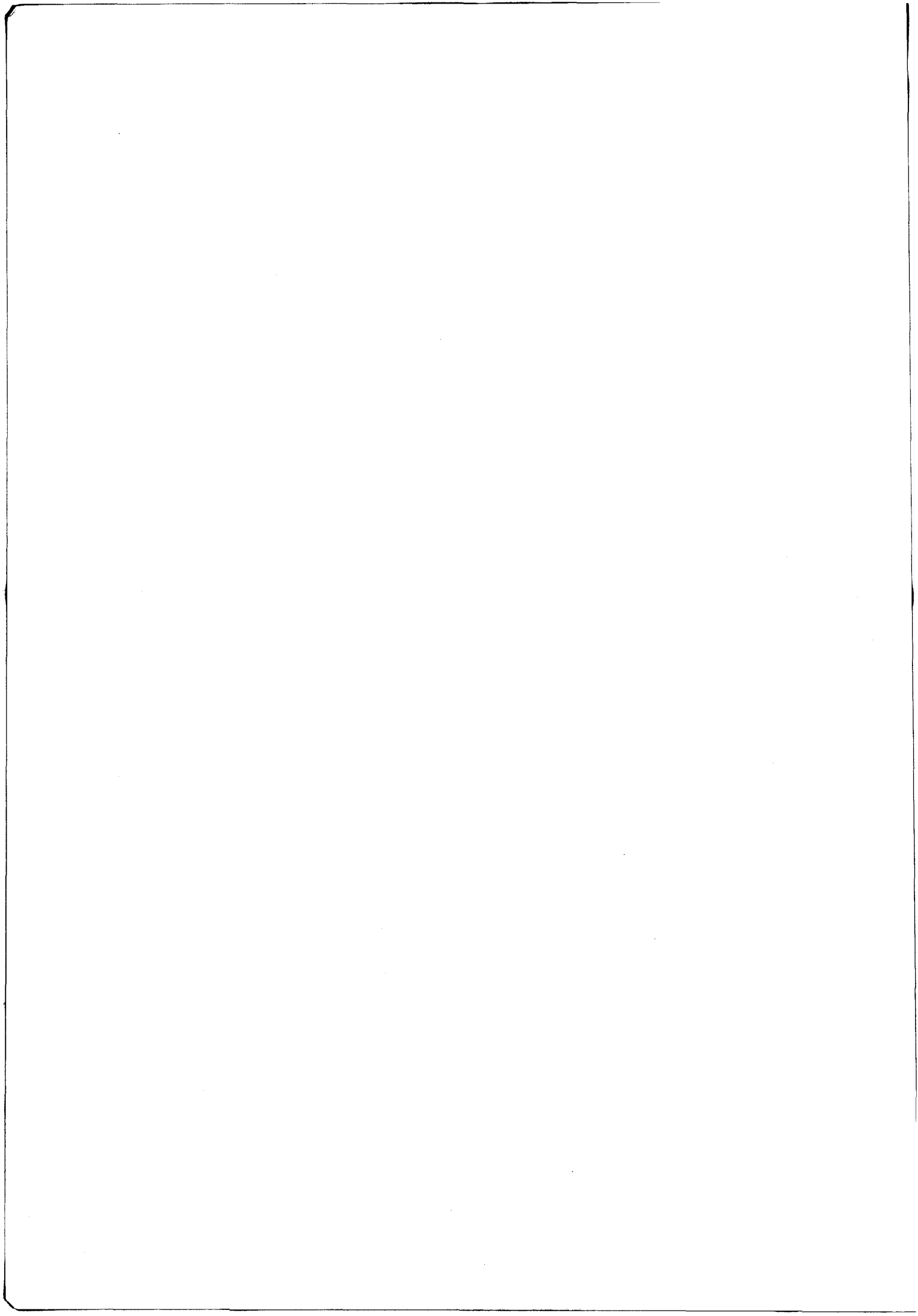
Figure 68. Le diagramme Fe - Ni - Mg - O.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV.

- (1) S. SEETHERAMAN, K.P. ABRAHAM, *Indian J. of Technol.*, 6, 1968, p. 123-4.
- (2) S.Z. ROGINSKII, V.A. SELEZNEV, M. Ya. KUSHNEREV, *Doklady Physical Chemistry*, 177, 1967, p. 800-3.
- (3) G.P. POPOV, S.F. STROKATOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 46, (6), 1972, p. 1561-2.
- (4) C. PETOT, G. PETOT-ERVAS, M. RIGAUD, *Canad. Metall. Quat.*, 10, (3), 1971, p. 203-5.
- (5) W.C. HAHN, A. MUAN, *J. Phys. Chim. Solids*, 19, (3/4), 1961, p. 338-48.
- (6) M.G. EVANS, A. MUAN, *Thermochimica Acta*, 2, 1971, p. 121-134.
- (7) W.C. HAHN, A. MUAN, *Mater. Res. Bull.*, 5, (11), 1972, p. 955-64.
- (8) A. BERTHET, *Thèse Nancy*, 1963.
- (9) A.V. SHASKINA, Ya. I. GERASIMOV, *Zh. Fiz. Khim.*, 27, 1953, p. 399-410.
- (10) L.G. SCHMAHL, B. FRISCH, G. STOCK, *Arch. Eisenhüttenw.*, 32, 1961, p. 297.
- (11) W.C. HAHN, A. MUAN, *Trans. A.I.M.E.*, 224, 1962, p. 416-20.
- (12) Yu. A. KORNEEV, V.F. BALAKIREV, A.N. MEN, G.I. CHUFAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 2625-8.
- (13) A. BERTHET, P. PERROT, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 67, 1970, p. 747-53.
- (14) M. MAJA, F. ABBATISTA, *Metall. Ital.*, 65, 1973, p. 565-70.
- (15) N. GUISEZ, *Thèse 3ème cycle, Lille*, 1969.
- (16) L.A. BASHKIROV, M.G. BASHKIROVA, *Izv. Ak. Nauk. SSSR. Neorg. Mat.*, 7, (8), 1971, p. 1402-6.
- (17) I. ANSARA, *Metallurgical Chemistry Symposium*, 1971, p. 403-30, Ed. O. KUBASCHEWSKI H.M.S.O., Londres, 1972.
- (18) M.P. BOGDANOVICH, V.P. LEBEDEV, V.K. POKHROVSKII, A.N. MEN, *Zh. Fiz. Khim.*, 50, (8), 1976, p. 2116-8.
- (19) K.I. HAGEMARK, *J. Chem. Phys.*, 61, (7), 1974, p. 2596-9.



RESUME ET CONCLUSION



L'objectif principal de notre travail a été de montrer comment il est possible de déterminer les relations activité - composition dans une solution solide en utilisant les techniques relativement simples de mesures de pression d'oxygène et de composition dans deux phases à l'équilibre. La solution solide considérée peut être en équilibre soit avec un composé défini, ce qui constitue le cas le plus simple, soit avec une deuxième solution solide, auquel cas les deux phases sont de composition variable ; enfin, la solution solide considérée peut, suivant sa composition se trouver en équilibre avec différentes phases, toutes de composition variable. Des mesures précises ont été effectuées dans les deux systèmes ternaires Fe - Ni - O et Fe - Mg - O et les équilibres des phases à l'intérieur du système quaternaire Fe - Ni - Mg - O ont été retrouvés.

Le système Fe - Ni - O comporte quatre solutions solides : alliage, spinelle, wüstite ayant dissous de l'oxyde de nickel et oxyde de nickel ayant dissous du protoxyde de fer. Toutes à l'exception des deux solutions solides d'oxyde peuvent coexister ce qui définit 5 domaines biphasés et 2 domaines triphasés (alliage - oxyde - spinelle).

A 1000°C, les compositions des phases en équilibre dans les domaines triphasés sont respectivement :

- A ($\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$) - B ($\text{Ni}_{0,045}\text{Fe}_{0,955}\text{O}_{1,136}$) - C ($\text{Ni}_{0,10}\text{Fe}_{2,90}\text{O}_4$) en équilibre sous une pression d'oxygène qui, expérimentalement est indiscernable de la pression d'oxygène relative à l'équilibre $\text{FeO}_{1,136} - \text{Fe}_3\text{O}_4$.

- X ($\text{Ni}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}$) - Y ($\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}$) - Z ($\text{Ni}_{0,81}\text{Fe}_{2,19}\text{O}_4$) en équilibre sous une pression d'oxygène légèrement inférieure à celle de l'équilibre Ni - NiO.

Si la solubilité limite du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel (Y) est accessible par l'expérience, il n'en est pas de même de celle de NiO dans Fe_{1-x}O qui a été calculée à partir des droites d'équilibre alliage - wüstite. De nombreuses lignes de conjugaison alliage - wüstite et alliage - spinelle ont été déterminées à partir des isothermes de réduction sous atmosphères CO - CO₂ ; ces dernières atmosphères se sont révélées d'un emploi plus pratique et donnent des résultats plus précis et plus reproductibles que les atmosphères H₂ - H₂O.

Les données ainsi obtenues conduisent à une représentation du système Fe - Ni - O en parfait accord avec l'allure générale du diagramme telle qu'il est possible de l'établir théoriquement et ont permis de connaître avec précision la composition des phases à l'équilibre, ce que l'on ne rencontre dans aucun travail antérieur. Les relations activité - composition ont ainsi pu être évaluées exactement puisqu'elles ont été calculées en tenant compte de la nature de la seconde phase en présence et de la variation de sa composition.

En étudiant les équilibres successifs de l'alliage avec les phases wüstite, spinelle et oxyde suivant sa teneur en nickel, nous avons pu montrer qu'il présente un écart négatif à l'idéalité plus important que celui que leur attribuent les études antérieures. La solution solide n'est pas régulière, mais la caractéristique $\text{Log } \gamma_i$ vs $(1 - x_i)^2$ présente un point d'inflexion pour 75 % Ni, ce qui traduit un maximum de la fonction stabilité pour cette composition. L'établissement d'un ordre au voisinage de Ni_3Fe se manifeste donc nettement même aux températures élevées.

Le comportement de la solution solide spinelle n'est pas aussi simple : l'activité de la magnétite qui suit la loi de Raoult aux faibles teneurs, reste pratiquement constante dans un intervalle de composition assez important ce qui semble traduire au sein de la solution solide spinelle une tendance à la démixion que l'on retrouve entre NiO et FeO, le mélange de ces deux oxydes provoquant une dismutation du protoxyde de fer. Cette interaction répulsive entre les ions Fe^{2+} et Ni^{2+} dans un même site cristallin peut aussi être à l'origine de la cassure mise en évidence sur la courbe d'évolution du paramètre cristallin en fonction de la composition de la solution solide spinelle.

Le système Fe - Mg - O, plus simple et plus profondément étudié que le précédent, se caractérise par l'existence de deux solutions solides en toutes proportions : une phase oxyde et une phase spinelle. Les résultats obtenus antérieurement sur les équilibres de la magnésio-wüstite avec le fer métallique ont été considérés comme définitivement acquis ; nous nous sommes donc intéressés au comportement de la magnésio-wüstite sous pression d'oxygène élevée, en équilibre avec la phase spinelle.

Le tracé des isothermes de réduction de mélanges $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ sous atmosphères $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ aux températures de 750°, 900° et 1000°C ont mis en évidence un régime différent de réduction suivant la teneur en magnésie et

la température d'où la difficulté d'étendre les modèles établis pour le protoxyde de fer pur aux solutions solides de magnésio-wüstite.

Les propriétés de la magnésio-wüstite à sa limite supérieure d'oxydation ont été obtenues à partir des équilibres entre les phases oxyde et spinelle. Les solutions solides $(Mg, Fe)Fe_2O_4$ présentent, comme les solutions solides de magnésio-wüstite, un écart positif à l'idéalité ; elles ne sont pas régulières, les caractéristiques $\log \gamma_i$ vs $(1 - x_i)^2$ présentant une cassure pour 30 et 40 % de magnétite aux températures respectives de 1000 et 850°C.

Les enthalpies libres de formation des ferrites de nickel et de magnésium ont été déterminées et les valeurs trouvées ont été confirmées par l'étude des équilibres entre la solution solide spinelle $(Ni, Mg)Fe_2O_4$ et la solution solide d'oxyde $(Ni, Mg)O$.

Les relations de phases à l'intérieur du diagramme quaternaire Fe - Ni - Mg - O, déduites en grande partie des résultats acquis sur les systèmes ternaires, découlent de l'impossibilité de faire coexister l'oxyde de nickel et le protoxyde de fer. Ces deux oxydes donnent une solution solide en toutes proportions avec la magnésie, ce qui a pour conséquence d'augmenter leur domaine de stabilité. Ils ne présentent cependant de région commune que si les deux solutions solides sont très riches en oxyde de magnésium. La solubilité du protoxyde de fer dans la solution solide NiO - MgO est très faible ; elle passe par un minimum au voisinage de 75 % MgO et devient naturellement totale pour MgO pur.

En dehors du domaine d'existence de la solution solide ternaire $(Fe, Ni, Mg)O$ le protoxyde de fer se dismute de la même manière qu'en l'absence d'oxyde de magnésium avec formation d'un alliage et d'une solution solide spinelle $(Fe, Ni, Mg)Fe_2O_4$. Dans le diagramme quaternaire, le domaine triphasé où coexistent un alliage, une phase oxyde et un spinelle, s'obtient par une déformation continue du triangle ABC qui l'amène à coïncider avec le triangle XYZ.

La représentation du diagramme quaternaire est essentiellement qualitative, la forme exacte du domaine d'existence de la phase oxyde $(Fe, Ni, Mg)O$ n'ayant pas été déterminée, mais elle a le mérite d'être originale, puisqu'il n'existe à notre connaissance aucun travail sur ce système. Une étude approfondie des équilibres de phases entre les solutions solides ternaires permettrait de préciser, en s'aidant au besoin de l'un des nombreux modèles décrits dans la littérature, notre connaissance des solutions solides

ternaires et en particulier des spinelles. Une telle étude ne serait pas dépourvue d'intérêt car les résultats obtenus sur les solutions solides binaires ont montré un comportement relativement simple pour les alliages ou les oxydes, mais non dans le cas des spinelles. En effet, les accidents que l'on observe sur les courbes donnant, en fonction de la composition, diverses grandeurs physiques telles que paramètres cristallins et activités thermodynamiques en particulier, ne présentent aucune corrélation simple. Il serait cependant logique de penser que ces grandeurs, qui traduisent les interactions des cations dans différents sites, soient liées à la structure.

