

50376
1979
205

N° d'ordre : 102

50376
1979
205

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE**

par

Abdelaziz MESSAOUDI

**ETUDE DU SYSTEME SiO_2 - Fe - Ni - O
A HAUTE TEMPERATURE**



Soutenue le 12 novembre 1979 devant la Commission d'Examen

MM.	J. HEUBEL	Président
	P. PERROT	Examineurs
	J. FOCT	

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

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

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

MM. R.DEFRETTIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

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. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
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. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
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. LHOMME Jean	Chimie
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. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
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. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
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. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
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. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LEGRAND Denise	Algèbre
Mme LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mme PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
M^{me} ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

A Monsieur Pierre PERROT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Témoignage de reconnaissance

A M E S P A R E N T S

A M A F A M I L L E

A M E S A M I S

Témoignage de ma profonde affection

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Thermochimie Métallurgique sous la direction de Monsieur le Professeur PERROT. Nous lui sommes infiniment reconnaissant de nous avoir accueilli dans son laboratoire et de s'être intéressé à notre travail. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a accordé et l'assurons de nos sentiments les plus respectueux.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur HEUBEL, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Nous le prions de croire à notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à exprimer à Monsieur FOCT, Professeur à l'I.U.T. de Génie Mécanique, nos profonds remerciements pour avoir accepté de faire partie du jury.

Que tous nos camarades de Laboratoire et en particulier Madame Marie-Chantal TRINEL dont l'amitié fut si stimulante trouvent ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Notre reconnaissance est acquise au Personnel Technique du Laboratoire pour sa précieuse contribution à notre travail. L'impression de ce mémoire a été réalisée par Mademoiselle A. OLIVIER. Que sa patience et son apport personnel soient ici remerciés.

INTRODUCTION

Les propriétés thermodynamiques des phases solides à l'intérieur du système Fe - Ni - O ont fait l'objet de nombreuses déterminations essentiellement effectuées à la température de 1273 K. Les mesures basées sur les techniques d'équilibres sous atmosphères oxydo-réductrices ou sur les déterminations de forces électromotrices ont essentiellement été utilisées pour évaluer les propriétés thermodynamiques partielles et intégrales des alliages. Celles des solutions solides spinelle ont pu être obtenues par M.C. TRINEL (1) à partir des positions des lignes de conjugaison alliage - oxydes ou alliage - spinelle dans le diagramme ternaire et des pressions d'oxygène associées à chaque ligne de conjugaison.

Le système à 1273 K est donc bien connu et peut servir de référence pour les études à plus hautes températures qui font l'objet de ce travail.

Les études à 1473 K sont pratiquement inexistantes exception faite des travaux de WILLIS (2) relatifs au comportement du nickel dans les laitiers à base d'oxydes de fer et de silice, et de ceux plus anciens de PALADINO (3) sur les pressions d'oxygène à l'équilibre au-dessus des solutions solides spinelle. Les difficultés de telles études proviennent essentiellement de la réactivité importante des oxydes de fer sur la silice ou l'alumine des réfractaires et de la faible précision des pressions d'oxygène engendrées dans de telles conditions.

Avant de déterminer les propriétés thermodynamiques du système aux températures élevées, il est nécessaire de connaître les phases à l'équilibre. Nous nous proposons donc d'établir le diagramme des phases à 1473 K, température à laquelle n'apparaissent pas de phases liquides et d'examiner l'influence de la silice sur ces équilibres. Une exploration du diagramme à 1773 K, température à laquelle les alliages et le protoxyde de fer sont liquides sera également tentée.

Le plan adopté est le suivant :

CHAPITRE I TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

A - Techniques expérimentales

- 1 - Four à induction
- 2 - Réduction sous $H_2 - H_2O$

B - Méthodes analytiques

- 1 - Analyse radiocristallographique
- 2 - Analyse chimique
- 3 - Fluorescence X

CHAPITRE II ETUDE THEORIQUE DU DIAGRAMME Fe - Ni - O

A - Evolution du "point A" en fonction de T

B - Coexistence des oxydes NiO et $Fe_{1-x}O$

CHAPITRE III LE SYSTEME Fe - Ni - O A 1473 K

A - Solubilité de FeO dans NiO

B - Tracé du diagramme Fe - Ni - O à 1473 K

- 1 - Solutions solides $(Ni, Fe)Fe_2O_4$
- 2 - Détermination du point Z
- 3 - Détermination des points X et A
- 4 - Détermination du point C
- 5 - Le diagramme Fe - Ni - O à 1473 K

CHAPITRE IV LE SYSTEME Fe - Ni - O A 1773 K

A - Expériences effectuées

B - Solubilité de FeO dans NiO

- C - Réactions Fe - Ni - FeO - NiO
 - 1 - Analyse de l'alliage
 - 2 - Analyse de l'oxyde
- D - Etude radiocristallographique des solutions solides
 - 1 - Paramètres de la solution solide
 - 2 - Détermination du point Z
 - 3 - Détermination du point C
 - 4 - Le diagramme Fe - Ni - O à 1773 K

CHAPITRE V LE SYSTEME SiO_2 - Fe - Ni - O

- A - Expériences effectuées
- B - Etude des mélanges Ni_2SiO_4 - Fe_3O_4
 - 1 - Résultats expérimentaux
 - 2 - Activité du silicate de nickel
 - 3 - Activité du silicate de fer
 - 4 - Calcul de la constante K_1
- C - Etude des mélanges Ni_2SiO_4 - Fe
 - 1 - Résultats expérimentaux
 - 2 - Activité du silicate de nickel
 - 3 - Activité du silicate de fer
 - 4 - Calcul de la constante K_2
- D - Discussion des résultats

RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les équilibres de phases à 1473 K ont essentiellement été étudiés en tube de silice scellés sous vide tandis qu'à 1773 K les réactions ont été effectuées dans des creusets en alumine sous atmosphère inerte. Les produits de la réaction sont ensuite examinés aux R.X. et analysés par voie chimique.

1 - FOUR A INDUCTION

Les expériences à 1773 K ont été réalisées dans un four intégral à induction "STEL" alimenté par un générateur HF. La régulation thermique est assurée par un appareil MECI associé à un système P.I.D. LEEDS et NORTHUP. Le générateur H.F. comporte un transformateur qui fournit la haute tension continue nécessaire au fonctionnement du circuit oscillant. Il est constitué de selfs et de capacités montées en parallèle et permet d'obtenir un courant de fréquence 450 KHz pour une puissance maximale utilisable de 17 KVA. La self du circuit oscillant est mise en série avec l'inducteur qui constitue l'élément principal du four intégral. Les oscillations sont entretenues par une lampe triode.

Le four intégral a pour intérêt principal de concentrer le flux de chaleur sur le creuset et le produit qu'il contient. Le temps au bout duquel la température atteint 1773 K est très court (2 mn environ).

2 - REDUCTION SOUS $H_2 - H_2O$

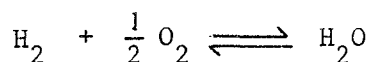
La réduction d'oxyde sous atmosphère contrôlée est utilisée pour préparer des composés qui ne sont stables que dans un domaine limité de pressions d'oxygène. L'échantillon à réduire est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule une atmosphère $H_2 - H_2O$ de composition constante. Le mélange gazeux est obtenu en saturant d'eau un courant d'hydrogène suivant la technique décrite par BERTHET (4).

Soit P_{H_2O} la pression de vapeur saturante de l'eau à la température imposée au 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 régie par la valeur de la constante de l'équilibre :



avec :

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

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

Les valeurs de $K_1(T)$ utilisées sont calculées d'après les données du National Bureau of Standards (5).

T, K	973	1073	1173	1273
$\log K_1(T)$	10,44788	9,17908	8,13293	7,26670

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

Le premier, représenté sur les figures 1 et 2, est identique à celui décrit par PERROT (6). L'hydrogène commercial désoxygéné traverse une colonne saturante d'eau dont la température est légèrement supérieure à celle définie par le rapport H_2/H_2O recherché. Le mélange obtenu perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur dont la température est contrôlée à 0,1°C près.

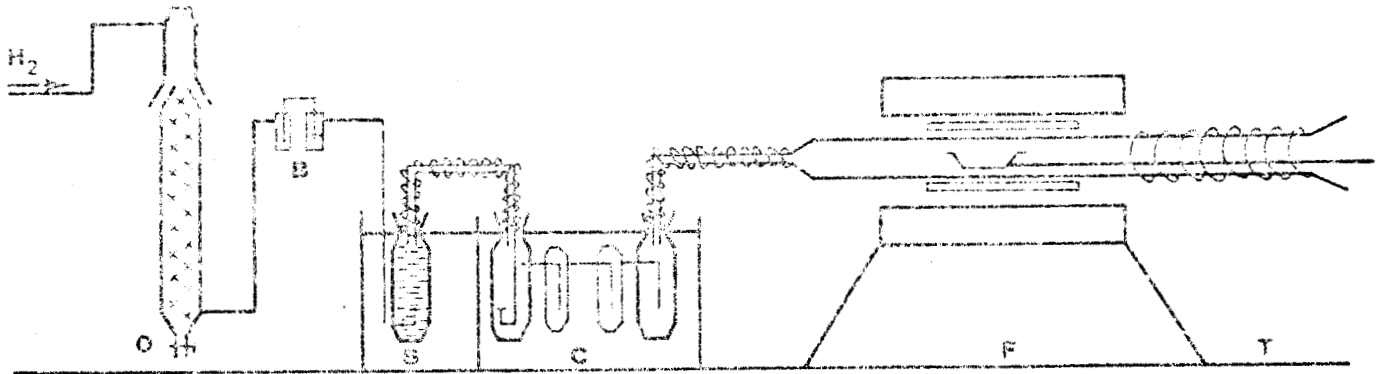


Figure 1

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

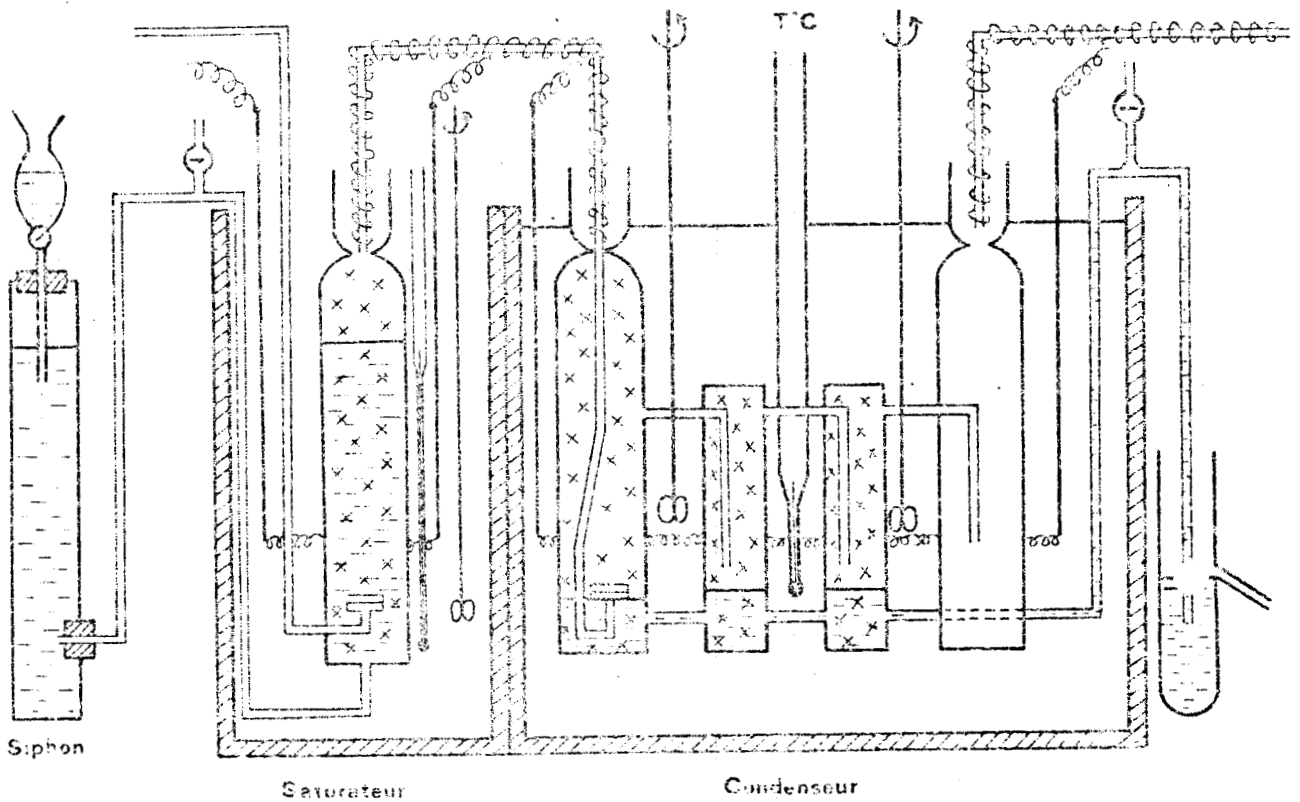


Figure 2

Saturateur et condenseur



Dans le dispositif (figure 3) utilisé par ZAITSEV et BULGAKOVA (7) l'hydrogène désoxygéné traverse un ballon rempli d'eau à 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 une circulation d'eau chaude.

Le mélange $H_2 - H_2O$ obtenu au moyen de l'un ou l'autre des dispositifs circule ensuite dans un four ADAMEL qui contient l'échantillon à réduire. 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 la réaction, l'échantillon placé dans une nacelle d'argent (pour les températures inférieures à $950^{\circ}C$) est trempé en envoyant sur la partie extérieure du tube un jet d'air liquide, air liquéfié par passage dans un serpentin de cuivre plongé dans l'azote liquide. Il est nécessaire pendant la trempe de faire passer un contre-courant d'azote pour éviter toute oxydation parasite du produit obtenu.

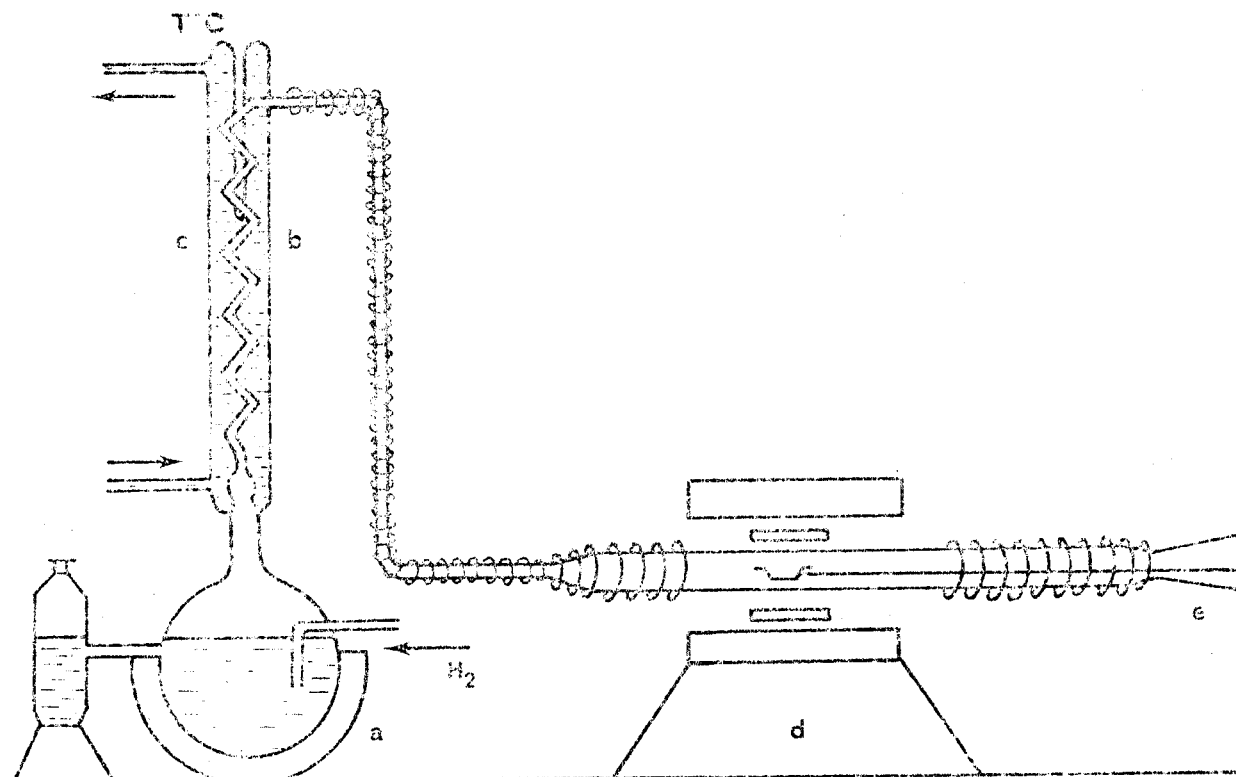


Figure 3 : Dispositif de ZAITSEV et BULGAKOVA

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

B - METHODES ANALYTIQUES

1 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les différentes phases solides sont identifiées par analyse des clichés obtenus à l'aide de la chambre à focalisation du type "NONIUS", les rayons X sont produits par un générateur Kristalloflex 4 SIEMENS avec anticathodes de cuivre. L'échantillon à analyser, broyé à l'état de microcristaux au mortier d'agate, est disposé à l'aide d'un film adhésif sur le porte-échantillons.

Les diagrammes de poudres 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 finement broyés ; la précision obtenue sur la mesure des paramètres dépend de l'état de cristallisation de l'échantillon et de la valeur de ce paramètre. Elle varie en général de 0,0005 Å à 0,002 Å.

2 - ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique a porté sur le fer sous forme de Fe^{2+} , Fe^{3+} , et sur le nickel.

2.1. Dosage 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 titré directement en milieu phosphosulfurique par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

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

Le rapport $\frac{O}{Fe}$ d'un composé du diagramme Fe - Ni - O est le nombre d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer. Ce rapport est défini par la relation :

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

2.2. Détection du fer métal

La présence du fer métal dans un échantillon est décelée au moyen d'une solution alcoolique de chlorure mercurique et de salicylate de sodium. Elle se manifeste par une coloration rouge de la solution alcoolique due à la formation d'un complexe salicylate - Fe (III). Ce test est très sensible et permet de déceler des quantités de fer métal de l'ordre du μg .

2.3. Attaque sélective de Ni⁰ et Fe⁰

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 (8).

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

Remarque : les solutions solides $(NiFe)Fe_2O_4$ préparées à haute température (1773 K) étant inattaquables à l'acide ne peuvent être dosées par cette méthode. Il est néanmoins possible d'y parvenir par mesure du paramètre cristallin de la solution solide ou par fluorescence X.

2.4. Dosage du fer et du nickel de l'alliage (Fe-Ni)

La méthode utilisée consiste à attaquer par de l'acide nitrique concentré à chaud un échantillon d'alliage de poids déterminé,

après dissolution totale on continue à chauffer jusqu'à dessiccation. Le produit obtenu est alors dissous dans l'acide chlorhydrique 6 N. Le dosage du fer et du nickel s'effectue ensuite facilement.

2.5. Dosage du Ni²⁺

La méthode de dosage utilisée est la gravimétrie par la diméthylglyoxime proposée par TSCHUGAEFF (9).

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 (III) sont complexés par addition préalable d'acide tartrique. Les ions Fe (II) 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 :

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

3 - FLUORESCENCE X

Une vue d'ensemble de l'appareillage nécessaire à la fluorescence X est donnée par la figure 4.

Il comprend :

- une source de photons ou d'électrons (I)
- un support d'échantillon (II)
- un système dispersif avec un goniomètre (III)
- Un tube compteur ou détecteur (IV)
- Un ensemble de comptage et d'enregistrement (V)

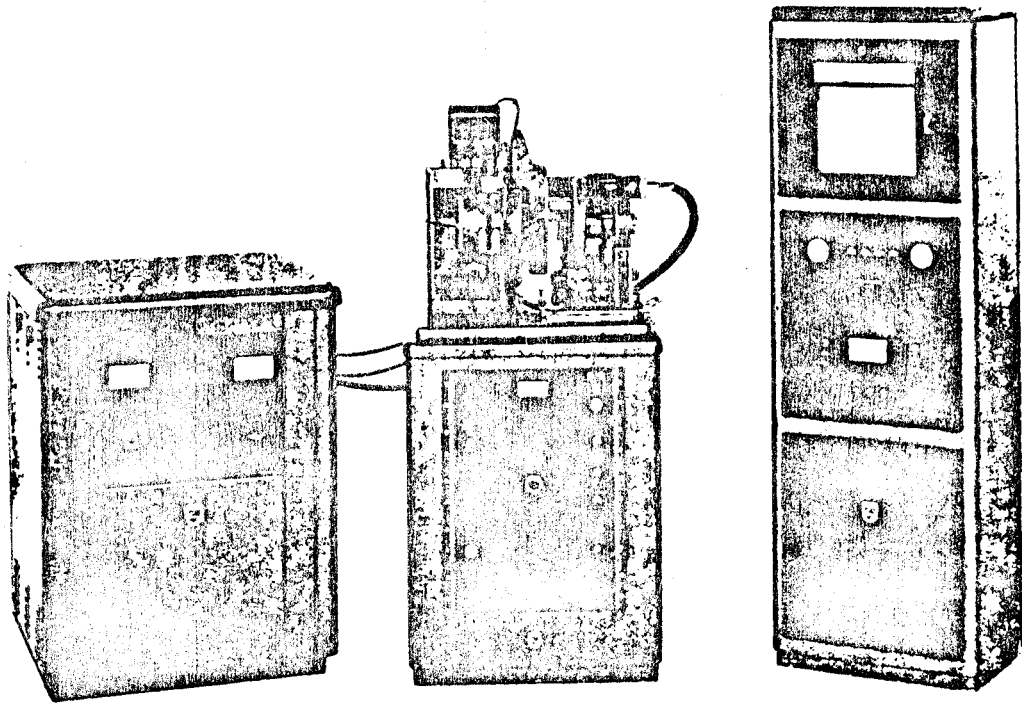
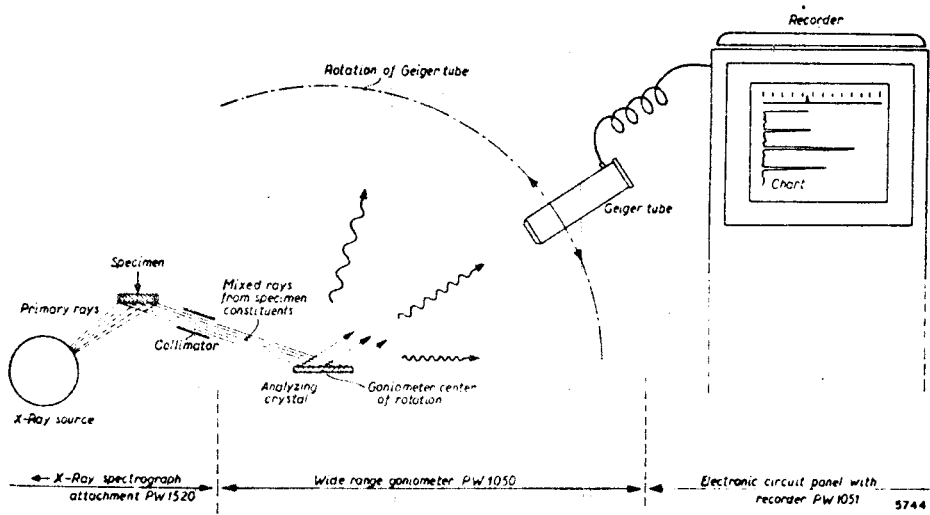


Figure 4

Spectrographe à rayons X universel à vide Philips



3.1. La source

Elle est constituée d'un générateur SIEMENS HT stabilisé alimentant un tube à rayons X à anticathode de chrome

3.2. Le support d'échantillon

Il permet de travailler avec des échantillons massifs ou pulvérisés, ainsi qu'avec des liquides.

3.3. Le système dispersif-goniomètre

Le rayonnement primaire issu de la source va tomber sur l'échantillon et entrer dans le spectromètre ; celui-ci comprend :

- un système de collimation qui va rendre le faisceau issu de l'échantillon parallèle ou convergent
- un cristal dispersif (cristal analyseur) disposé au centre du goniomètre
- un nouveau système de collimation, ainsi qu'un tube compteur disposé sur le cercle du goniomètre et tournant d'un angle double de celui du cristal analyseur.

Le cristal analyseur utilisé est du LiF. Ce cristal placé dans le rayonnement polychromatique de l'échantillon le disperse en fonction de la longueur d'onde.

3.4. Tubes compteurs.

Deux types :

- 1 compteur à flux gazeux équipé d'un stabilisateur de densité de gaz PN 1548
- 1 compteur à scintillations équipé de deux collimateurs.

3.5. Ensemble de comptage et d'enregistrement.

L'impulsion sortant du compteur est envoyée dans un ensemble électronique qui va mesurer son intensité c'est-à-dire, le nombre de coups et son amplitude. Cette intensité est fonction de la concentration de l'élément correspondant dans l'échantillon.

La fluorescence X a été utilisée pour déterminer la concentration du fer et du nickel dans un échantillon donné. La méthode nécessite le tracé préalable d'une courbe d'étalonnage. On trouve $I = f(C_A)$ pour des étalons connus, puis on compare l'intensité donnée par un échantillon à celle indiquée sur la courbe d'où l'on déduit la concentration.

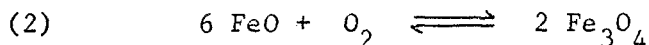
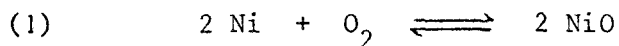
CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE DU

DIAGRAMME Fe - Ni - O

Le diagramme Fe - Ni - O se caractérise par l'existence de deux solutions solides : l'alliage Fe - Ni et le spinelle (Fe,Ni)Fe₂O₄. Les protoxydes de fer et de nickel ne sont que partiellement miscibles car ils ne sont pas stables dans le même intervalle de pressions d'oxygène : le protoxyde de fer Fe_{1-x}O n'est stable que dans le domaine d'existence du nickel métal tandis que le protoxyde de nickel NiO n'est stable que sous des pressions d'oxygène plus élevées qui correspondent aux domaines d'existence de la magnétite ou de l'hématite.

L'existence au moins partielle de solutions solides s'explique par le fait que la mise en solution, abaissant l'activité thermodynamique, a pour effet d'accroître le domaine d'existence. En effet, si l'on considère par exemple les deux équilibres :



$\Delta G_1^0 > \Delta G_2^0$, ce qui implique, les composés étant pris purs $(P_{\text{O}_2}^0)_1 > (P_{\text{O}_2}^0)_2$: NiO est stable sous $(P_{\text{O}_2}) > (P_{\text{O}_2}^0)_1$ tandis que FeO n'est stable que sous $(P_{\text{O}_2}) < (P_{\text{O}_2}^0)_2$. Le passage de NiO en solution solide diminue la pression d'oxygène à l'équilibre Ni - NiO tandis que le passage de FeO en solution solide augmente au contraire la pression d'oxygène à l'équilibre FeO - Fe₃O₄. Le NiO, à condition d'être très dilué peut donc être stable sous les mêmes pressions d'oxygène que la wüstite. Il en est de même de FeO. Les études faites à 1273 K ont montré qu'en pratique NiO pouvait dissoudre jusqu'à 20 % de FeO. La solubilité inverse est beaucoup plus faible : Fe_{1-x}O à sa limite inférieure d'oxydation ne dissout que 0,5 % NiO et, à sa limite supérieure d'oxydation, peut dissoudre jusqu'à 4,5 % NiO. Le diagramme Fe - Ni - O à 1273 K est représenté sur la figure 5.

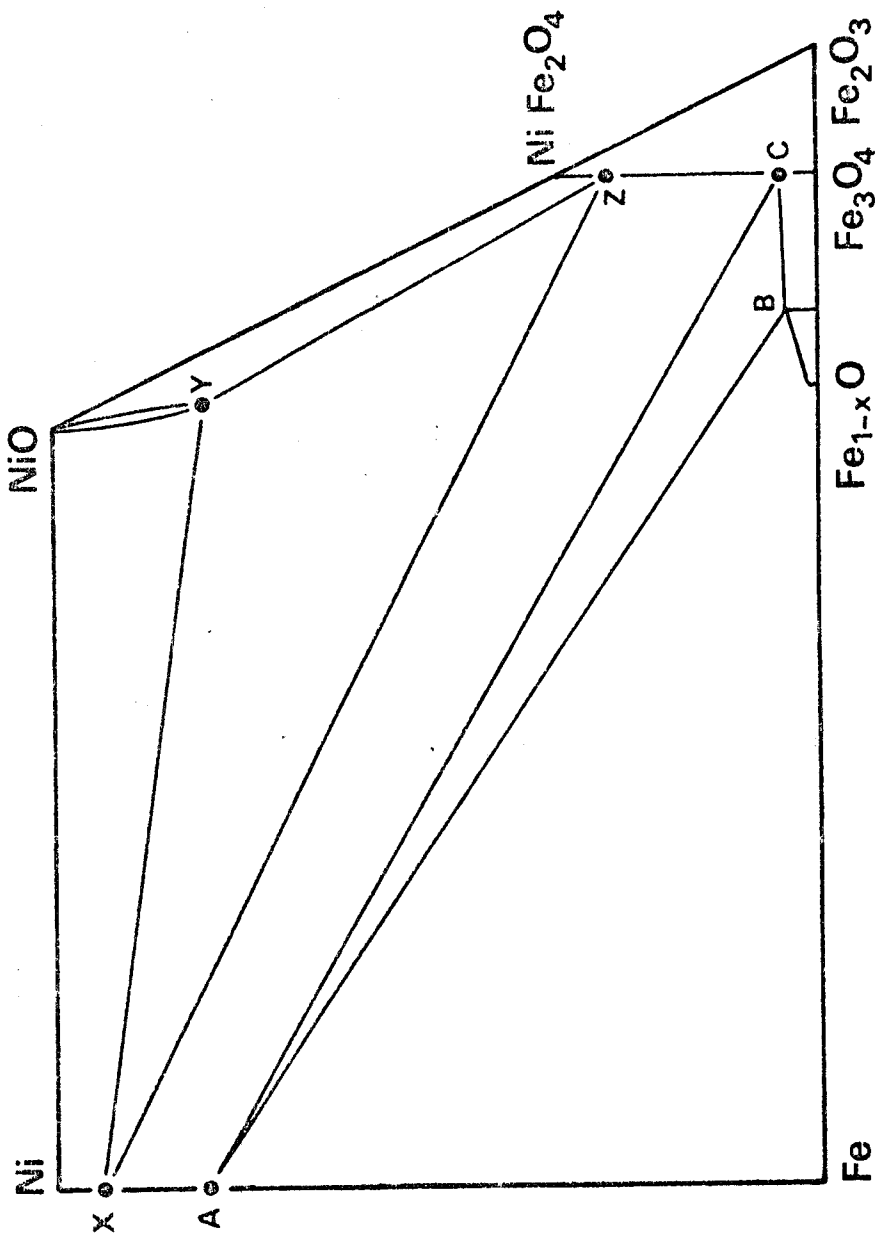


Figure 5
Diagramme Fe - Ni - O à 1273 K



A - EVOLUTION DU "POINT A" EN FONCTION DE T

L'une des principales caractéristiques du diagramme Fe - Ni - O est l'existence d'un alliage critique représenté par le point A sur la figure 5. Les alliages plus riches en nickel s'oxydent avec formation d'une couche de structure spinelle tandis que les alliages les plus riches en fer (plus de 20 % Fe à 1273 K) s'oxydent avec formation d'une couche de protoxyde de fer contenant très peu de nickel. Il peut être intéressant de prévoir l'évolution de la composition de cet alliage critique en fonction de la température.

Pour cela on considère l'équilibre :



l'état standard étant le fer pur et le protoxyde de fer pur à sa limite inférieure d'oxydation. Soit $(P_{\text{O}_2}^{\circ})_3$ la pression d'oxygène à l'équilibre fer pur - protoxyde de fer pur. Chaque alliage plus riche en fer que l'alliage A est en équilibre avec un protoxyde de fer qui n'est plus à sa limite inférieure d'oxydation, sous une pression d'oxygène $(P_{\text{O}_2})_3$ définie par :

$$(P_{\text{O}_2}^{\circ})_3 = (P_{\text{O}_2})_3 \cdot \left(\frac{a_{\text{Fe}}}{a_{\text{FeO}}} \right)^2$$

Lorsque l'alliage considéré est l'alliage A, $(P_{\text{O}_2})_3$ est la pression d'oxygène à l'équilibre dans le triangle ABC, expérimentalement indiscernable de $(P_{\text{O}_2}^{\circ})_2$, pression d'oxygène à l'équilibre magnétite-protoxyde de fer pur à sa limite supérieure d'oxydation.

Pour accéder à l'activité correspondante donc à la composition de l'alliage A, il est nécessaire de connaître l'activité du protoxyde de fer pur à sa limite supérieure d'oxydation. Cette activité est obtenue par l'intégration de la relation de GIBBS-DUHEM appliquée au protoxyde de fer considéré comme une solution solide de FeO et d'oxygène :

$$2 \text{ Log } a_{\text{FeO}} = - \int_{P_{\text{O}_2}^0}^{P_{\text{O}_2}} \left(\frac{\text{O}}{\text{Fe}} - 1 \right) d \text{ Log } P_{\text{O}_2}$$

Aux températures supérieures à 900°C, il est possible de relier simplement la pression d'oxygène au rapport O/Fe du protoxyde :

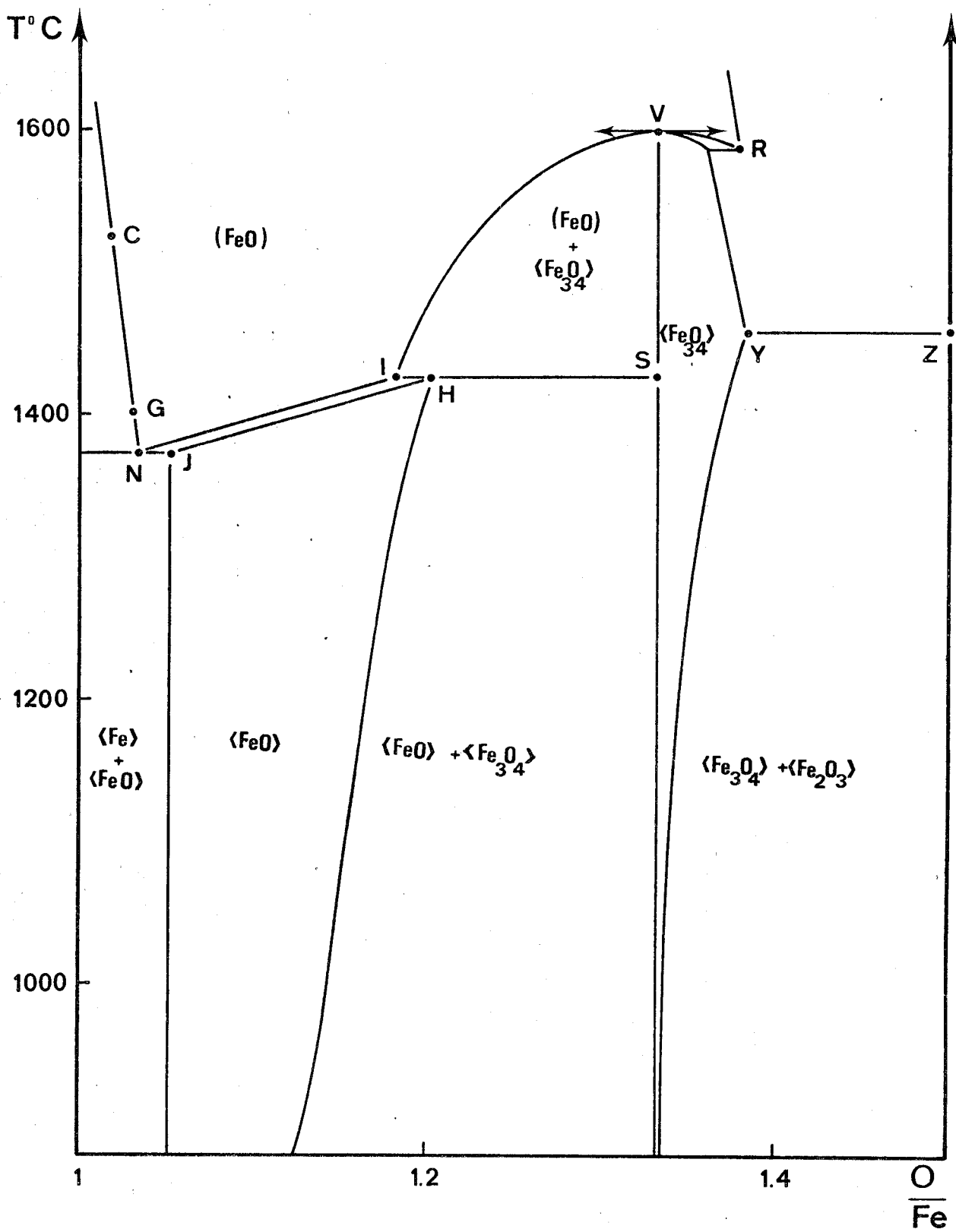
$$\text{Log } P_{\text{O}_2} = \alpha \left(\frac{\text{O}}{\text{Fe}} \right) + \beta$$

En utilisant pour la wüstite solide (figure 6) le diagramme établi par DARKEN et GURRY (10), les données thermodynamiques proposées par BARIN et KNACKE (11) et, pour l'activité du fer à haute température les résultats de CONARD et al (12), on aboutit aux valeurs rassemblées dans le tableau I. Ces résultats ne tiennent pas compte de la solubilité du protoxyde de nickel dans la wüstite ce qui explique par exemple qu'à 1000°C, le calcul donne pour la composition de l'alliage critique 22 % Fe, l'expérience donnant 20 %.

t °C	x(Fe _{1-x} O)	P _{O₂} (atm)	a _{FeO}	a _{Fe}	x _{Fe}
600	0,066	3,081.10 ⁻²⁵	0,978	0,681	0,69
700	0,087	1,778.10 ⁻²¹	0,930	0,346	0,44
800	0,101	2,467.10 ⁻¹⁸	0,884	0,185	0,33
900	0,112	9,040.10 ⁻¹⁶	0,840	0,1167	0,28
1000	0,123	1,507.10 ⁻¹³	0,800	0,0742	0,22
1100	0,133	1,404.10 ⁻¹¹	0,751	0,0436	0,165
1200	0,142	6,845.10 ⁻¹⁰	0,709	0,0285	0,133
1300	0,152	2,286.10 ⁻⁸	0,663	0,0185	0,090
1380	0,164	3,043.10 ⁻⁷	0,620	0,0125	0,060

Tableau I.

Activité du fer et de la wüstite à sa limite supérieure d'oxydation



Le tableau I montre néanmoins que l'alliage critique représenté par le point A devient de plus en plus riche en nickel au fur et à mesure que la température s'accroît. A 1380°C, température de fusion minimale de la wüstite, les alliages dont la teneur en fer est supérieure à 6 % en mole s'oxydent avec formation de wüstite ayant dissous une petite quantité de nickel. Seuls les alliages contenant moins de 6 % Fe s'oxydent avec formation d'une couche de structure spinelle ou d'une couche d'oxyde de nickel.

Le même calcul peut être effectué aux températures auxquelles la wüstite est liquide (figure 7). Les résultats obtenus sont moins précis en ce sens qu'il n'est plus possible de négliger la solubilité de l'oxyde de nickel. Les teneurs en fer calculées dans ces conditions sont les teneurs maximales. Elles sont néanmoins très faibles comme le montre le tableau II.

O/Fe	1400°C		1500°C		1600°C	
	a_{FeO}	a_{Fe}	a_{FeO}	a_{Fe}	a_{FeO}	a_{Fe}
1,012					1	1
1,0225			1	1		
1,034	1	1				
1,05	0,981		0,974		0,971	
1,10	0,881		0,883		0,882	
1,117	0,836	0,0786				
1,15			0,750		0,753	
1,20			0,596		0,603	
1,216			0,546	$3,413 \cdot 10^{-3}$		
1,37					0,176	$1,928 \cdot 10^{-5}$

Tableau II

Activité du fer et de la wüstite dans le domaine de la wüstite liquide. Etats standard : wüstite liquide à sa limite inférieure d'oxydation, fer solide pur à 1400 et 1500°C, fer liquide pur à 1600°C.

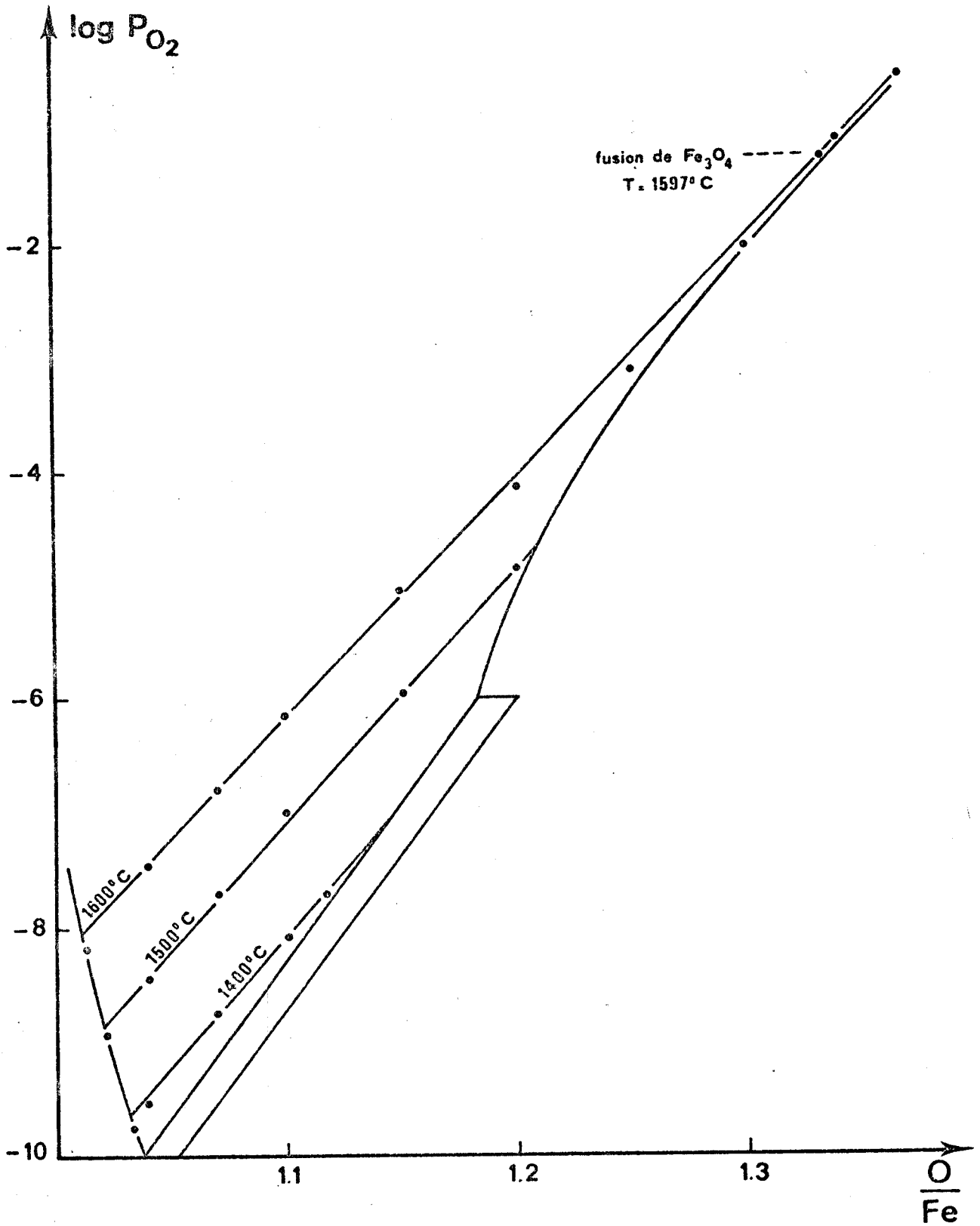


Figure 7

Courbe $\log P_{O_2} = f(O/Fe)$ dans le domaine de la wüstite liquide
aux températures de 1400, 1500, 1600°C.



B - COEXISTENCE DES OXYDES NiO ET $Fe_{1-x}O$

Les considérations thermodynamiques ne peuvent pas prévoir à coup sûr la coexistence des oxydes NiO et $Fe_{1-x}O$, mais elles peuvent prévoir l'impossibilité d'une coexistence où les réactions de dismutation du protoxyde de fer en présence d'un excès de nickel, comme il l'a été vu à la température de 1273 K.

Les solubilités réciproques de $Fe_{1-x}O$ et de NiO augmentent avec la température et la miscibilité peut devenir totale si les deux oxydes sont susceptibles d'être stables sous les mêmes pressions d'oxygène. Il est donc nécessaire de construire le diagramme d'Ellingham complet relatif aux oxydes de fer et de nickel. Ce diagramme est représenté sur la figure 8. Il a été construit à partir des données de BARIN et KNACKE (11). Les lettres-repères correspondent à celles du diagramme des phases de la figure 6. Dans le diagramme des phases, un domaine biphasé est représenté par une surface tandis que dans le diagramme d'Ellingham, il n'est traduit que par une simple courbe car les deux phases ne peuvent coexister que sous une seule pression d'oxygène. Lorsque l'une des deux phases est un liquide dont la composition varie fortement avec la température, les courbes s'écartent fortement de la linéarité.

La figure 8 montre que la courbe d'équilibre Ni - NiO pénètre dans le domaine de la wüstite liquide aux températures supérieures à 1743 K. Il n'est donc pas exclu qu'aux températures élevées, l'oxyde de nickel et le protoxyde de fer au voisinage de sa limite supérieure d'oxydation puissent coexister en solution. Ces solutions seraient alors solides du côté de NiO dont le point de fusion égale 2257 K et liquides du côté de la wüstite qui, à sa limite supérieure d'oxydation, fond à 1693 K.

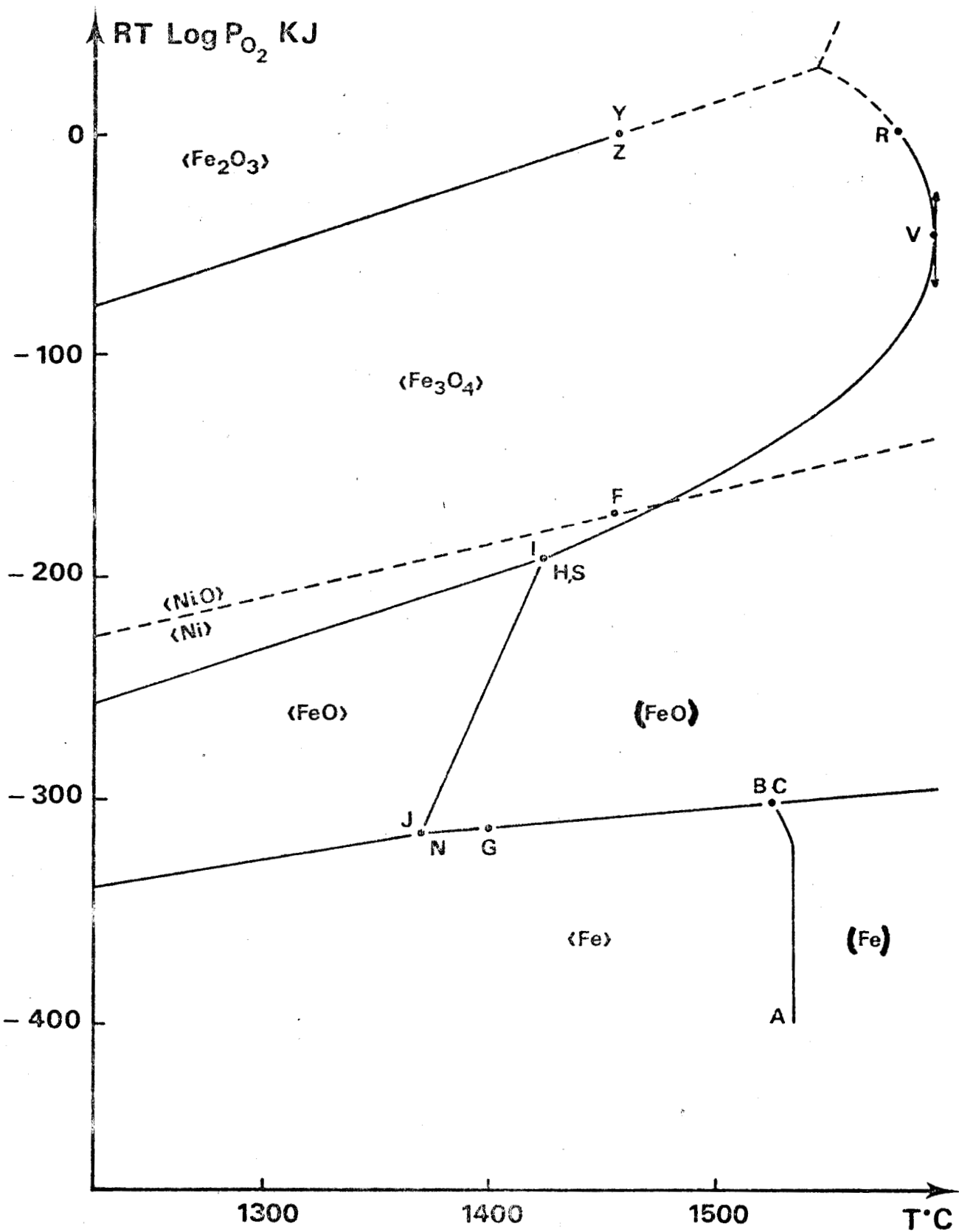


Figure 8

Diagramme d'ELLINGHAM relatif aux équilibres Fe - O et Ni - O



CHAPITRE III

LE SYSTEME Fe - Ni - O A 1473 K

Dans ce chapitre, nous avons cherché à tracer le diagramme Fe - Ni - O à 1473 K en faisant réagir directement les oxydes dans des tubes de silice scellés sous vide. Le maximum de précautions doivent être prises pour éviter un contact prolongé entre la silice du tube et les oxydes. Si l'oxyde de nickel réagit difficilement sur la silice, le protoxyde de fer réagit par contre beaucoup plus facilement en donnant naissance à la fayalite Fe_2SiO_4 . L'absence de fayalite doit donc être soigneusement vérifiée par analyse radiocristallographique des produits de la réaction. Un temps de cuisson de 24 heures s'est avéré suffisant en général pour obtenir une réaction complète et donc en évitant l'attaque de la silice du tube.

A - SOLUBILITE DE FeO DANS NiO

Nous avons vu qu'à 1473 K, les oxydes FeO et NiO ne coexistent pas car leur domaine d'existence dans le diagramme $\Delta G = RT \log P_{\text{O}_2}$ en fonction de la température ne présente pas encore de partie commune. De plus la différence entre les pressions d'oxygène relatives aux équilibres Ni/NiO et FeO/ Fe_3O_4 étant relativement peu importante, la solubilité réciproque des deux oxydes ne pourra plus être négligeable.

Le protoxyde de fer utilisé de composition $\text{FeO}_{1,07}$ est placé dans un tube de silice scellé sous vide puis porté à 1473 K pendant 24 h. Son paramètre cristallin est de 4,300 Å ; celui de NiO porté à 1473 K dans les mêmes conditions est égal à 4,177 Å. Les mélanges choisis $x \text{FeO} - (1-x) \text{NiO}$, placés dans des tubes scellés sous vide sont portés à 1473 K pendant 24 h. Les résultats de l'étude paramétrique sont rassemblés dans le tableau III.

L'évolution du paramètre cristallin de la solution solide (Ni-Fe)O est visualisée sur la figure 9. Le paramètre cristallin varie à peu près linéairement et suit la loi de VEGARD pour les teneurs en FeO inférieures à 25 % ; il reste constant au-delà du point Y. La composition de la solution solide limite de FeO dans NiO représentée sur le diagramme Fe - Ni - O par le point Y est 0,75 NiO - 0,25 FeO.

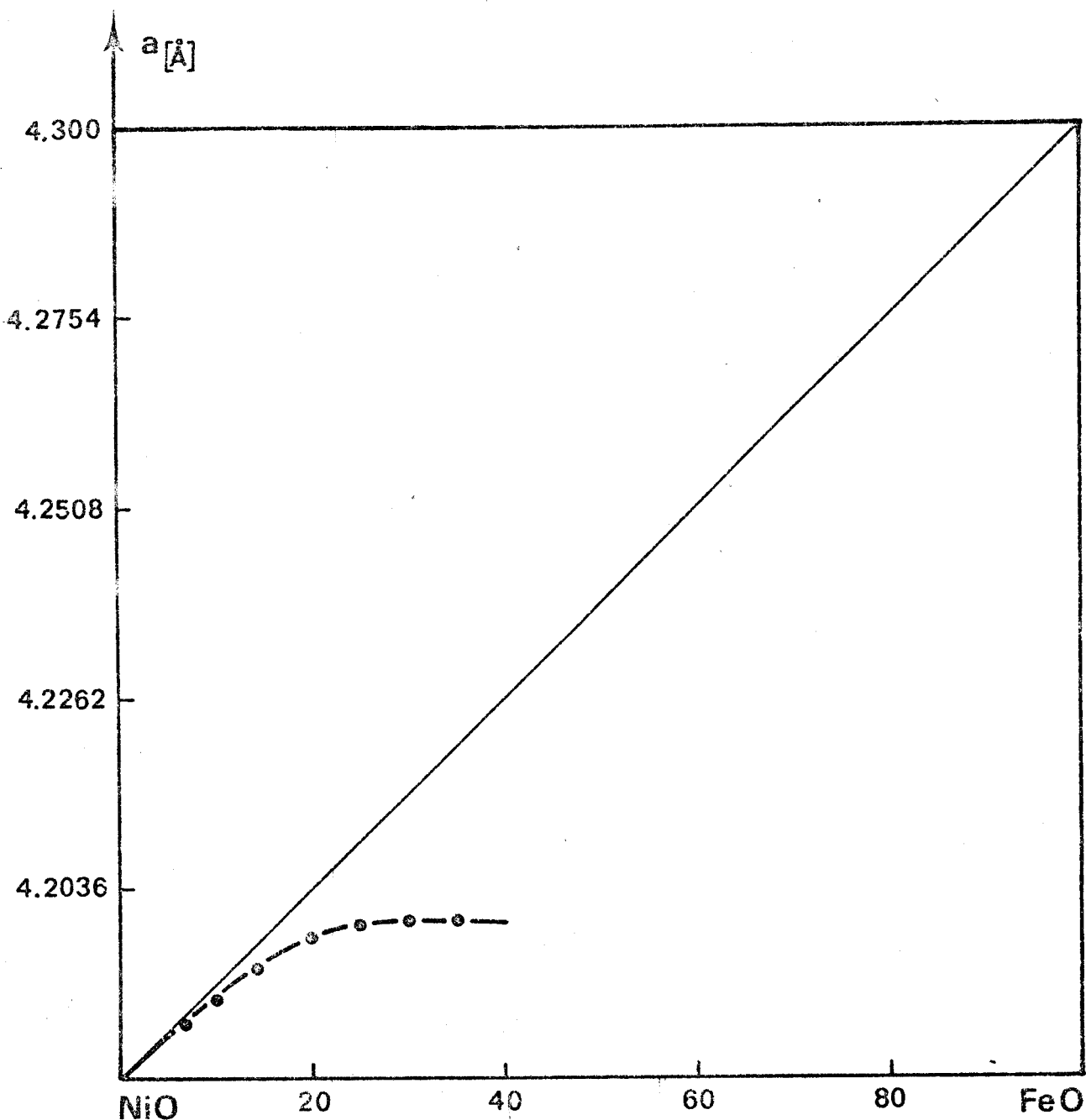


Figure 9

Représentation du paramètre cristallin de la solution solide $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$
en fonction de la composition à 1473 K



MELANGES ETUDIES	PARAMETRE (Å) DE LA SOLUTION SOLIDE (Ni-Fe)O
NiO	4,1770
0,90 NiO - 0,10 FeO	4,1841
0,84 NiO - 0,16 FeO	4,1915
0,80 NiO - 0,20 FeO	4,1952
0,75 NiO - 0,25 FeO	4,1970
0,70 NiO - 0,30 FeO	4,1972
0,65 NiO - 0,35 FeO	4,1975
FeO _{1,07}	4,300

Tableau III

Paramètres des solutions solides d'oxyde après réaction à 1473 K

de mélanges $x \text{FeO}_{1,07} + (1-x) \text{NiO}$



B - TRACE DU DIAGRAMME Fe - Ni - O A 1473 K

1 - SOLUTIONS SOLIDES (Ni-Fe)Fe₂O₄

La mesure du paramètre cristallin de diverses solutions solides en fonction de leur composition à 1473 K nous a permis de tracer la droite d'étalonnage représentée sur la figure 10 et par suite, de définir la position des points Z et C.

- le ferrite de nickel utilisé, préparé à 1773 K par mélange NiO + Fe₂O₃ puis recuit à 1473 K a un paramètre de 8,3380 ± 0,0015 Å mesuré en présence de KCl comme étalon interne

- la magnétite Fe₃O₄ utilisée est caractérisée par le rapport $\frac{O}{Fe} = 1,3301$ déterminé par analyse chimique de Fe⁺⁺ et Fe⁺⁺⁺.

Plusieurs mélanges x NiFe₂O₄ - (1-x) Fe₃O₄ ont été préparés et mis dans des tubes en silice scellés sous vide. Ces tubes ont été ensuite cuits à 1473 K pendant 24 heures. L'analyse radiocristallographique a confirmé là aussi la formation de la solution solide spinelle en toutes proportions. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

2 - DETERMINATION DU POINT Z

Pour connaître les coordonnées de Z, des mélanges situés à l'intérieur du triangle X - Y - Z ont été préparés. Trois échantillons contenus dans des tubes scellés sous vide sont placés à 1473 K dans un four ADAMEL pendant 24 h. Les coordonnées de ces 3 échantillons sont les suivantes :

MELANGES	$\frac{Ni}{Ni + Fe}$	$\frac{O}{Ni + Fe}$
H NiFe ₂ O ₄ - 0,4 NiO - 0,6 Ni	0,5	1,1
I NiFe ₂ O ₄ - $\frac{1}{3}$ Ni	0,4	1,2
J NiFe ₂ O ₄ - NiO - Ni	0,6	1

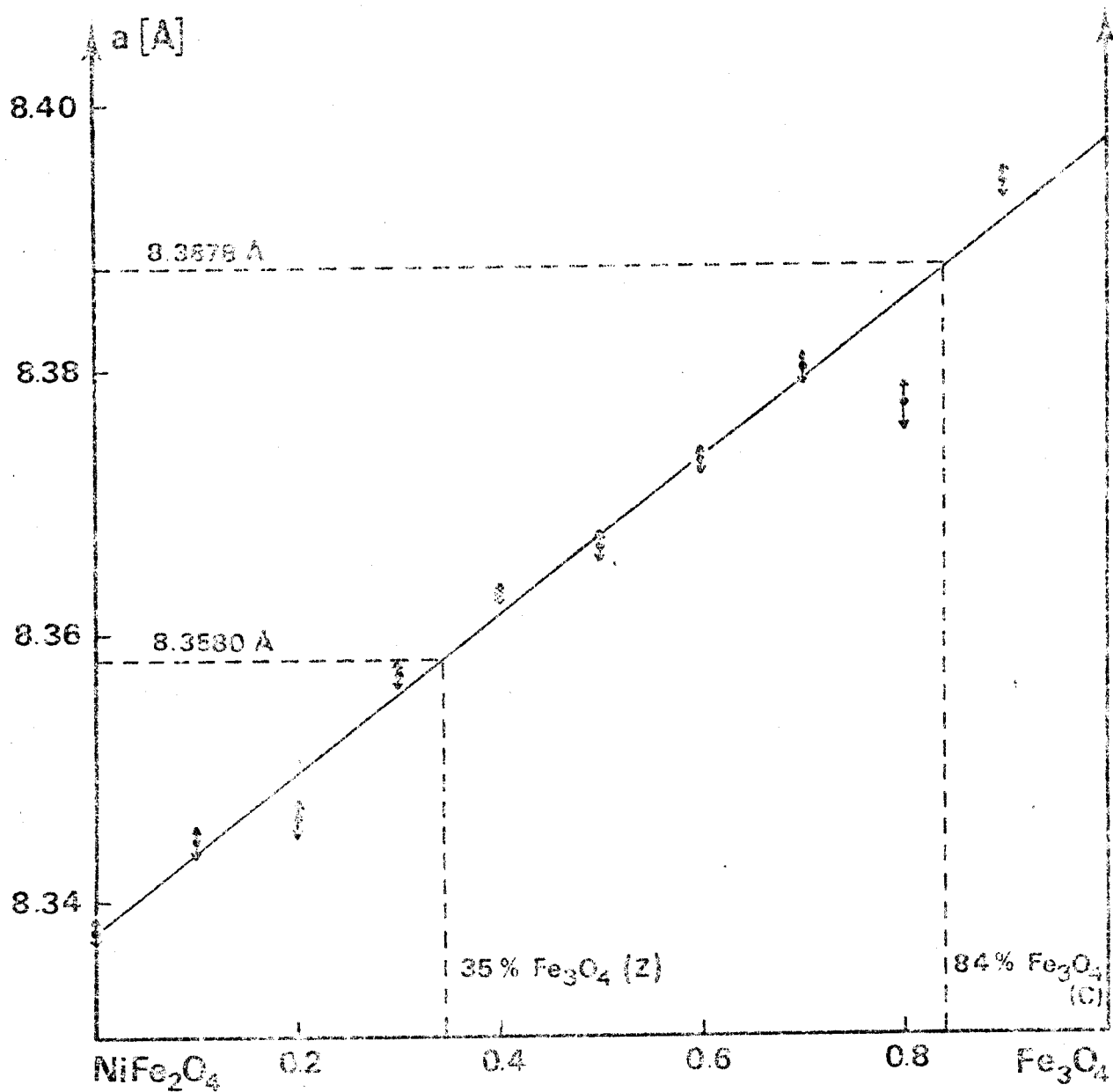


Figure 10

Evolution du paramètre cristallin de la solution solide en fonction de la composition à 1473 K



MELANGES ETUDIES	PARAMETRE (Å)
NiFe_2O_4	$8,3380 \pm 0,0015$
$0,1 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,9 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3444 \pm 0,0013$
$0,2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,8 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3462 \pm 0,0017$
$0,3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,7 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3571 \pm 0,0010$
$0,4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,6 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3629 \pm 0,0006$
$0,5 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,5 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3666 \pm 0,0012$
$0,6 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,4 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3730 \pm 0,0013$
$0,7 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,3 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3799 \pm 0,0014$
$0,8 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,2 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3770 \pm 0,0020$
$0,9 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,1 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3940 \pm 0,0013$
Fe_3O_4	$8,3970 \pm 0,0003$

Tableau IV

Paramètre des solutions solides $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ à 1473 K



Les paramètres cristallins de la solution solide spinelle, mesurés pour chaque échantillon précédent sont respectivement :

$$8,3601 \pm 0,0012$$

$$8,3529 \pm 0,0014$$

$$8,3612 \pm 0,0011$$

La valeur moyenne du paramètre cristallin de la phase Z : $8,3580 \pm 0,0012 \text{ \AA}$ correspond à la composition $0,35 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,65 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$. Ce point Z est en équilibre avec NiO saturé en FeO de point représentatif Y et avec X de composition $0,95 \text{ Ni} - 0,05 \text{ Fe}$. Ce point X a été déterminé de la même façon que le point A.

3 - DETERMINATION DES POINTS X et A

Pour cela on a préparé plusieurs mélanges de long de la ligne Fe - NiO (Tableau V). Ces mélanges ont été mis dans des tubes scellés sous vide puis portés à 1473 K pendant 24 h. Les paramètres de l'alliage ont été mesurés pour les mélanges triphasés situés à l'intérieur du triangle ABC (alliage - oxyde de fer - spinelle) ou XYZ (alliage - oxyde de nickel - spinelle).

MELANGES	PARAMETRE (\AA) DE L'ALLIAGE	x_{Fe}
0,1 Fe - 0,9 NiO	3,5247	0,04
0,2 Fe - 0,8 NiO	3,5255	0,04
0,3 Fe - 0,7 NiO	3,5274	0,05
0,4 Fe - 0,6 NiO	3,5270	0,05
0,48 Fe - 0,52 NiO	3,5361	0,15
0,5 Fe - 0,5 NiO	3,5379	0,15

Tableau V.

Composition de la phase métallique après réaction $x\text{NiO} + (1-x)\text{Fe}$ à 1473 K.

La valeur moyenne du paramètre cristallin de la phase X : 3,5272 Å reportée sur la courbe d'étalonnage Ni - Fe établie par N. GUISEZ (8) correspond à la composition 0,95 Ni - 0,05 Fe, celle du paramètre cristallin de la phase A qui est de : 3,5361 correspond à une composition de 0,85 Ni - 0,15 Fe.

Remarque : Les mélanges dont la concentration en fer est supérieure à 0,55 subissent un frittage important qui empêche toute mesure précise du paramètre cristallin.

Les valeurs des paramètres cristallins des phases X et A ont été confirmées par la mesure du paramètre de la phase alliage issue des mélanges NiO - FeO.

4 - DETERMINATION DU POINT C

Les mélanges ABC (alliage - oxyde de fer - spinelle) correspondent aux compositions suivantes :

MELANGES	$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Fe}}$	$\frac{\text{O}}{\text{Ni} + \text{Fe}}$
E $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \frac{7}{17} \text{NiO} - \frac{5}{17} \text{Ni}$	0,15	1,15
F $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \frac{3}{9} \text{NiO} - \frac{1}{9} \text{Ni}$	1,2	0,1
G $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \frac{3}{17} \text{NiO} - \frac{9}{17} \text{Ni}$	0,15	1,1

Le paramètre cristallin de la solution solide spinelle est mesuré pour chaque mélange (figure 11) :

E : 8,3903 ± 0,0016

F : 8,3874 ± 0,0018

G : 8,3858 ± 0,0015

La valeur moyenne du paramètre cristallin de la phase C : 8,3878 ± 0,0016 Å correspond à la composition 0,84 Fe_3O_4 - 0,16 NiFe_2O_4 .

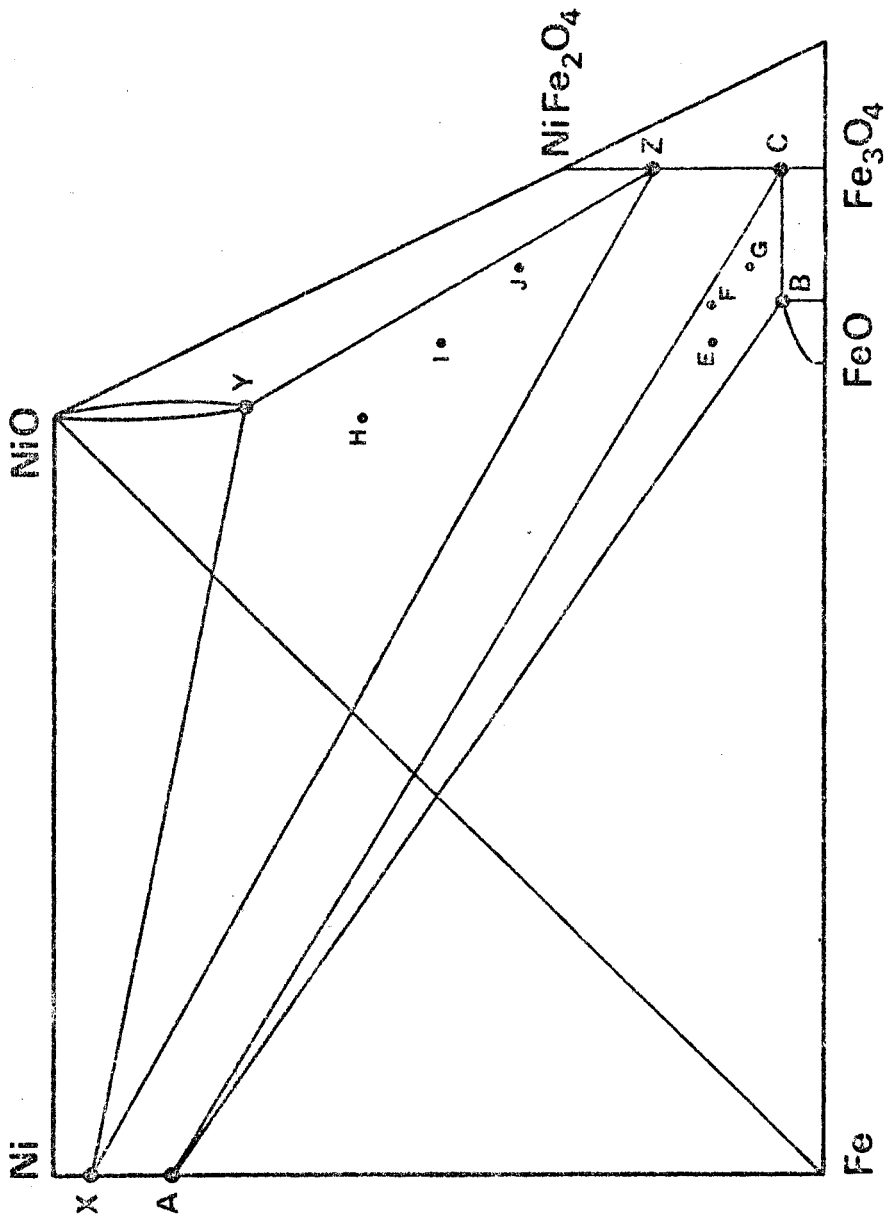


Figure 11

Le diagramme Fe - Ni - O à 1473 K



5 - LE DIAGRAMME Fe - Ni - O A 1473 K

Les résultats précédents permettent de tracer le diagramme Fe - Ni - O représenté sur la figure 11. Les diagrammes à 1273 K et à 1473 K se ressemblent en ce sens qu'aucune phase liquide n'est présente et que tous les domaines, biphasés ou triphasés se retrouvent. On observe un déplacement des points A et X vers le point représentatif du nickel conformément à ce qui a été prévu dans le chapitre II. La position du point A mesurée (15 % Fe) est, à 2 % près celle calculée (13,3 % Fe).

La teneur en fer correspondant aux points Y et Z est plus élevée à 1473 K qu'à 1273 K tandis qu'au contraire, la teneur en nickel correspondant au point C s'élève avec la température. Ces résultats traduisent un rétrécissement du domaine biphasé alliage - spinelle aux températures élevées. Bien que la composition du point B à 1473 K n'ait pas pu être mesurée en raison de la forte réactivité de la wustite sur la silice, il est vraisemblable que la teneur en nickel correspondante augmente avec la température.

CHAPITRE IV

LE SYSTEME Fe - Ni - O A 1773 K

A - EXPERIENCES EFFECTUEES

A la température de 1773 K le diagramme comportera des phases solides et des phases liquides. Par exemple, les alliages fer - nickel sont liquides à cette température, et il n'est plus possible d'utiliser les mêmes techniques qu'à 1473 K. Nous avons vu par ailleurs que la thermodynamique n'interdisait plus à haute température la coexistence des phases FeO et NiO d'une façon aussi rigoureuse qu'à basse température, mais cette coexistence reste à démontrer. Quoiqu'il en soit, nous devons nous attendre à une augmentation des solubilités réciproques de FeO et de NiO et ne pas perdre de vue qu'à 1773 K, les solutions observées seront liquides du côté de FeO et solides du côté de NiO.

Alors qu'à 1473 K toutes nos expériences ont été effectuées dans des tubes en silice scellés sous vide, à 1773 K nous avons travaillé sur des échantillons de l'ordre de 9 g en procédant de la manière suivante : après avoir mélangé les différents constituants de chaque essai dans un mortier en agate, chaque produit est mis dans un petit creuset en alumine qui est introduit dans le four intégral sous circulation d'argon U. La durée de l'expérience est d'une heure, temps largement suffisant pour que l'équilibre puisse être atteint.

B - SOLUBILITE DE FeO DANS NiO

A 1773 K les oxydes FeO - NiO peuvent coexister car le diagramme $\Delta G = RT \log P_{O_2}$ en fonction de la température présente des points communs. Les deux oxydes cristallisent tous les deux dans le système cubique à faces centrées et les paramètres de leur maille sont très voisins, celui de NiO est selon SWANSON et TATGE (13) égal à 4,1769 Å tandis que celui du protoxyde de fer varie suivant sa composition entre 4,310 et 4,290 Å.

Le protoxyde de fer utilisé dans nos expériences, de composition FeO_{1,07} a été préparé sous atmosphère H₂ - H₂O à 850°C. Il est ensuite porté à 1773 K sous argon pendant quelques minutes car le FeO attaque assez rapidement à cette température le creuset d'alumine avec formation d'hercynite FeAl₂O₄. Le paramètre cristallin de FeO_{1,07} ainsi obtenu est de 4,3000 ($\pm 0,0005$) Å, celui de NiO cuit à 1773 K sous argon est de 4,1774 ($\pm 0,0013$) Å.

Les mélanges choisis x FeO - (1-x) NiO sont placés à 1773 K et sous argon pendant 1 heure. On observe la fusion pour des mélanges dont la concentration en FeO est > 0,6. Les résultats de l'étude paramétrique sont rassemblés dans le tableau VI.

L'évolution du paramètre cristallin de la solution solide (Ni,Fe)O est visualisée sur la figure 12. Le paramètre cristallin varie à peu près régulièrement en suivant la loi de VEGARD pour les teneurs en FeO inférieures à 50 %, il reste constant au-delà du point Y. La composition de la solution solide limite de FeO dans NiO représentée sur le diagramme Fe - Ni - O par le point Y est 0,50 NiO - 0,50 FeO.

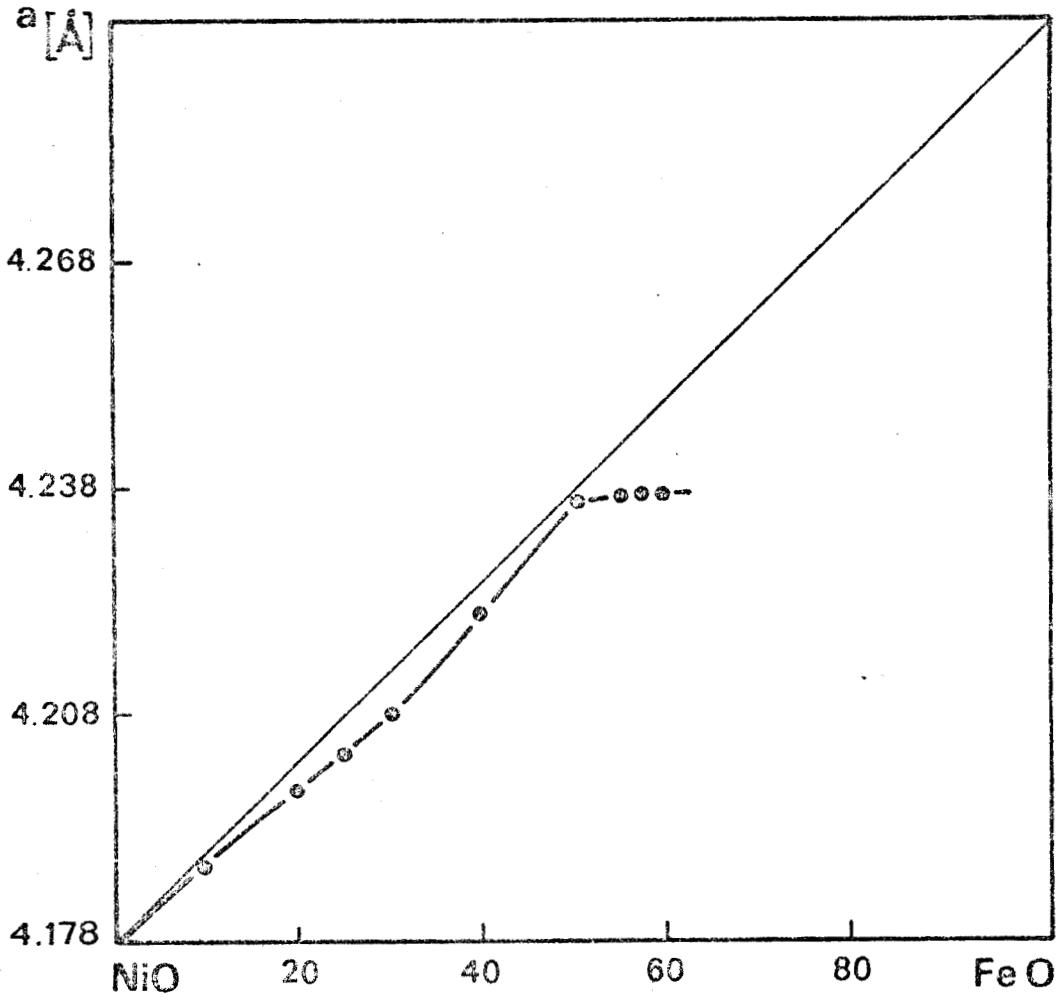


Figure 12

Représentation du paramètre cristallin de la solution solide $(\underline{Ni}, Fe)O$
en fonction de la composition à 1773 K



MELANGES ETUDIES	PARAMETRE (Å) DE LA SOLUTION SOLIDE (Ni-Fe)O
NiO	4,1774 ± 0,0013
0,90 NiO - 0,10 FeO	4,1878 ± 0,0011
0,80 NiO - 0,20 FeO	4,1974 ± 0,0006
0,75 NiO - 0,25 FeO	4,2007 ± 0,0015
0,70 NiO - 0,30 FeO	4,2071 ± 0,0004
0,60 NiO - 0,40 FeO	4,2216 ± 0,0014
0,50 NiO - 0,50 FeO	4,2356 ± 0,0008
0,45 NiO - 0,55 FeO	4,2371 ± 0,0007
0,43 NiO - 0,57 FeO	4,2373 ± 0,0001
0,40 NiO - 0,60 FeO	4,2378 ± 0,0009
FeO _{1,07}	4,3000 ± 0,0005

Tableau VI

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



Il est intéressant de noter que les solutions solides FeO - NiO ne sont pas stables et subissent une dismutation au refroidissement. L'analyse radiocristallographique fait en effet apparaître, quelle que soit la composition du mélange FeO - NiO, les raies de la solution solide spinelle. Ces raies sont faibles au voisinage des compositions extrêmes. Elles sont plus intenses et leur paramètre peut être mesuré aisément pour les compositions intermédiaires (tableau VII).

MELANGES ETUDIES	PARAMETRE (Å) DE LA PHASE SPINELLE
0,70 NiO - 0,30 FeO	8,3584 ± 0,0009
0,60 NiO - 0,40 FeO	8,3607 ± 0,0008
0,50 NiO - 0,50 FeO	8,3674 ± 0,0015
0,45 NiO - 0,55 FeO	8,3678 ± 0,0019
0,40 NiO - 0,60 FeO	8,3677 ± 0,0013
0,35 NiO - 0,65 FeO	8,3690 ± 0,0040
0,30 NiO - 0,70 FeO	8,3812 ± 0,0013
0,20 NiO - 0,80 FeO	8,3898 ± 0,0023

Tableau VII

*Paramètres des solutions solides spinelles
apparues lors de réactions FeO - NiO à 1773 K*

Le tableau VII montre que pour les teneurs en FeO inférieures à 50 %, la phase spinelle s'enrichit en fer en même temps que la phase oxyde. Pour les teneurs en fer comprises entre 50 et 60 %, la composition de la phase spinelle reste constante, comme celle de la phase oxyde. Dans ce domaine de composition le mélange triphasé doit être stable à 1773 K.

Les mélanges contenant initialement 65 % et 70 % de protoxyde de fer ne contiennent, après réaction qu'une phase spinelle et une phase métal riche en nickel. Ce domaine correspond donc à un mélange biphasé stable à 1773 K.

Ces observations permettent donc de penser que les oxydes FeO et NiO ne donnent pas une solution solide en toutes proportions aux températures élevées. Elles seront confirmées par l'étude de mélanges alliage - protoxyde.

C - REACTIONS Fe - Ni - FeO - NiO

Différents alliages-monoxydes ont été préparés, le rapport Fe/Ni étant initialement choisi identique dans les deux phases. Le rapport $\frac{O}{Ni+Fe} = 0,5$ pour tous les mélanges sauf pour les deux premiers de compositions contenant respectivement 90 % et 80 % Ni (0,1 Fe - 0,9 Ni ; 0,1 FeO - 0,9 NiO) et (0,2 Fe - 0,8 Ni ; 0,2 FeO - 0,8 NiO) pour lesquels un rapport $\frac{O}{Ni+Fe}$ a été choisi égal à 0,2 pour des raisons de commodité. Car ces mélanges ne fondent pas lorsque $\frac{O}{Ni+Fe} = 0,5$. Les neuf mélanges étudiés sont caractérisés par une teneur en nickel variant de 0,1 à 0,9 par incréments de 0,1.

Tous ces mélanges sont portés à 1773 K sous atmosphère inerte et pendant 1 h. Après refroidissement on a deux parties distinctes : la partie oxyde formant la croûte supérieure et l'alliage plus dense se retrouvant au fond.

1 - ANALYSE DE L'ALLIAGE

L'étalonnage de l'appareil de fluorescence X sur différents alliages préalablement fondus à 1773 K a été préalablement effectué. Les résultats, portés sur le tableau VIII, sont également reportés sur la figure 13.

Le tableau IX donne le résultat de l'analyse des alliages après équilibrage avec le mélange d'oxyde.

De plus tous les alliages ont été dosés par voie chimique et les résultats de l'analyse chimique sont identiques à ceux obtenus par fluorescence X.

Connaissant pour chaque mélange initial les rapports $\frac{Ni}{Ni+Fe}$ et $\frac{O}{Ni+Fe}$ ainsi que la concentration en fer ou en nickel de l'alliage à l'équilibre on n'a pas pu tracer les lignes de conjugaison figurant sur le diagramme Fe - Ni - O à 1773 K.

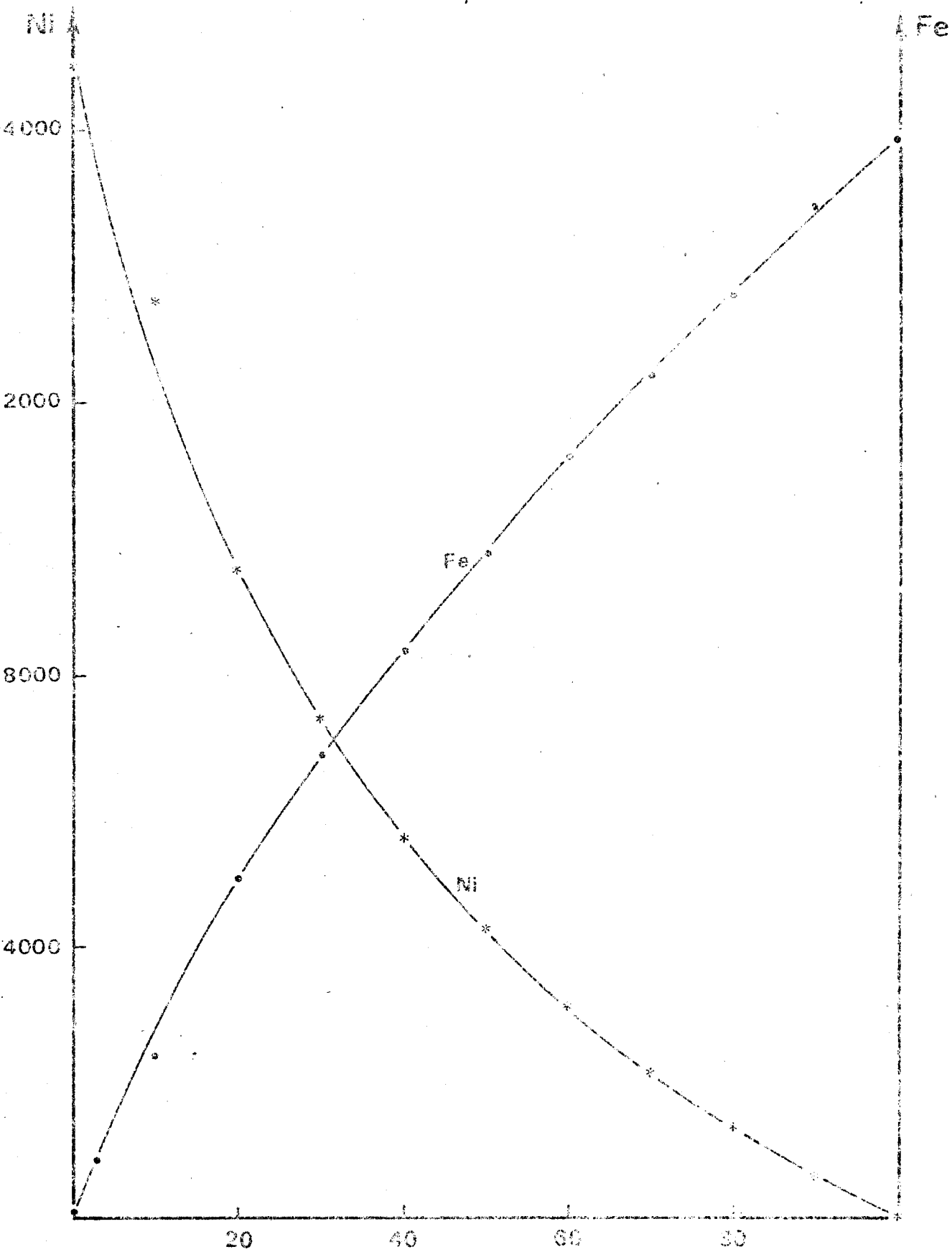


Figure 13

Courbe d'étalonnage des alliages Fe - Ni à 1773 K



ETALONS	NOMBRE DE COUPS PAR SECONDE	
	Fe	Ni
Fe	7917	49
0,90 Fe 0,10 Ni	7440	633
0,80 Fe 0,20 Ni	6784	1352
0,70 Fe 0,30 Ni	6199	2152
0,60 Fe 0,40 Ni	5601	3116
0,50 Fe 0,50 Ni	4916	4248
0,40 Fe 0,60 Ni	4175	5621
0,30 Fe 0,70 Ni	3408	7342
0,20 Fe 0,80 Ni	2512	9555
0,10 Fe 0,90 Ni	1200	13531
0,03 Fe 0,97 Ni	420	16051
Ni	140	16977

Tableau VIII

Analyse par fluorescence X d'alliages Fe - Ni cuits à 1773 K



COMPOSITION DU MELANGE INITIAL ALLIAGE-MONOXYDE	NOMBRE DE COUPS PAR SECONDE OBSERVES SUR L'ALLIAGE	CONCENTRATION EN Fe ET Ni DE L'ALLIAGE, D'APRES COURBE D'ETALONNAGE
0,08 Fe - 0,02 FeO 0,72 Ni - 0,18 NiO	Fe : 457 Ni : 15503	0,025 Fe 0,98 Ni
0,16 Fe - 0,04 FeO 0,64 Ni - 0,16 NiO	Fe : 720 Ni : 14080	0,045 Fe 0,96 Ni
0,3 Fe - 0,3 FeO 0,7 Ni - 0,7 NiO	Fe : 800 Ni : 14450	0,05 Fe 0,95 Ni
0,4 Fe - 0,4 FeO 0,6 Ni - 0,6 NiO	Fe : 1000 Ni : 13700	0,07 Fe 0,93 Ni
0,5 Fe - 0,5 FeO 0,5 Ni - 0,5 NiO	Fe : 1887 Ni : 11001	0,15 Fe 0,85 Ni
0,6 Fe - 0,6 FeO 0,4 Ni - 0,4 NiO	Fe : 3107 Ni : 8082	0,27 Fe 0,73 Ni
0,7 Fe - 0,7 FeO 0,3 Ni - 0,3 NiO	Fe : 4226 Ni : 5376	0,41 Fe 0,58 Ni
0,8 Fe - 0,8 FeO 0,2 Ni - 0,2 NiO	Fe : 5600 Ni : 3120	0,60 Fe 0,40 Ni
0,9 Fe - 0,9 FeO 0,1 Ni - 0,1 NiO	Fe : 6800 Ni : 1360	0,80 Fe 0,20 Ni

Tableau IX

*Dosage par fluorescence X de la partie alliage du mélange
alliage - monoxyde à 1773 K*



2 - ANALYSE DE L'OXYDE

La phase oxydée est en général biphasée. Le tableau X donne le résultat de l'analyse qualitative de cette phase.

PRODUITS DE DEPART	ANALYSE DE LA PHASE OXYDE
0,08 Fe - 0,02 FeO 0,72 Ni - 0,18 NiO	NiO, alliage, spinelle
0,16 Fe - 0,04 FeO 0,64 Ni - 0,16 NiO	alliage, spinelle
0,3 Fe - 0,3 FeO 0,7 Ni - 0,7 NiO	NiO, alliage, spinelle
0,4 Fe - 0,4 FeO 0,6 Ni - 0,6 NiO	alliage, spinelle
0,5 Fe - 0,5 FeO 0,5 Ni - 0,5 NiO	FeO, alliage, spinelle
0,6 Fe - 0,6 FeO 0,4 Ni - 0,4 NiO	FeO, alliage, spinelle
0,7 Fe - 0,7 FeO 0,3 Ni - 0,3 NiO	FeO, alliage, spinelle
0,8 Fe - 0,8 FeO 0,2 Ni - 0,2 NiO	FeO, alliage, spinelle
0,9 Fe - 0,9 FeO 0,1 Ni - 0,1 NiO	FeO, alliage, spinelle

Tableau X

Analyse de mélanges métal - oxyde cuits à 1773 K



Les deux premiers mélanges se caractérisent par un rapport $\frac{O}{Ni+Fe} = 0,2$ ce qui correspond en moyenne à un poids d'alliage de 4,6 g et à un poids d'oxyde de 1,4 g, tandis que les autres mélanges se caractérisent par un rapport $\frac{O}{Ni+Fe} = 0,5$. La présence d'une phase spinelle dans tous les clichés est attribuée à la dismutation du protoxyde de fer au refroidissement.

La phase oxyde est NiO ayant dissous FeO ou FeO ayant dissous NiO ; dans le premier cas l'oxyde est solide tandis que dans le deuxième cas, il est fondu.

Le deuxième et le quatrième mélanges ne contiennent pas de protoxyde de fer ni de nickel, ces mélanges ont une composition globale dont le point représentatif se situe dans le domaine biphasé alliage - spinelle.



D - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

Le ferrite de nickel et la magnétite, de structure spinelle forment une solution solide en toutes proportions. La mesure du paramètre cristallin des différentes solutions en fonction de la composition à 1773 K nous a permis de tracer la droite d'étalonnage représentée sur la figure 14. A partir de cette droite il a été possible de définir la position des points Z et C :

Z : solution solide spinelle en équilibre avec l'alliage X et avec NiO saturé en FeO de point représentatif Y

C : solution solide spinelle en équilibre avec l'alliage A et avec FeO saturé en NiO de point représentatif B.

1 - PARAMETRES DE LA SOLUTION SOLIDE

- Le ferrite de nickel NiFe_2O_4 seul oxyde mixte de fer et de nickel a été préparé sous air à 1300°C et pendant 24 h à partir d'un mélange équimoléculaire de NiO et de Fe_2O_3 . Son paramètre varie suivant les données de la littérature entre 8,32 Å et 8,41 Å. NiFe_2O_4 obtenu a été placé sous air à 1773 K pendant 1 h, ensuite on a effectué en présence de KCl comme étalon interne la mesure du paramètre ; celui-ci est alors de $8,3500 \pm 0,0026$ Å.

- La magnétite Fe_3O_4 est obtenue par réduction du sesquioxyde de fer sous atmosphère $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 650°C. Le Fe_3O_4 ainsi obtenu a été dosé par voie chimique pour confirmer sa pureté. On obtient alors du $\text{FeO}_{1,3301}$. Il est ensuite porté à 1773 K sous argon et pendant le même temps on obtient après dosage du $\text{FeO}_{1,3309}$. Donc, sous argon atmosphère dans laquelle nos expériences ont été réalisées le Fe_3O_4 subit une très légère réduction ; la magnétite possède en effet une non stoechiométrie non négligeable aux températures élevées. Son paramètre cristallin est alors de $8,3983 \pm 0,02$ Å. Plusieurs mélanges $x \text{NiFe}_2\text{O}_4 - (1-x) \text{Fe}_3\text{O}_4$ ont été préparés et placés sous argon à 1773 K pendant 1 heure. Le résultat de l'analyse radiocristallographique confirme la formation de

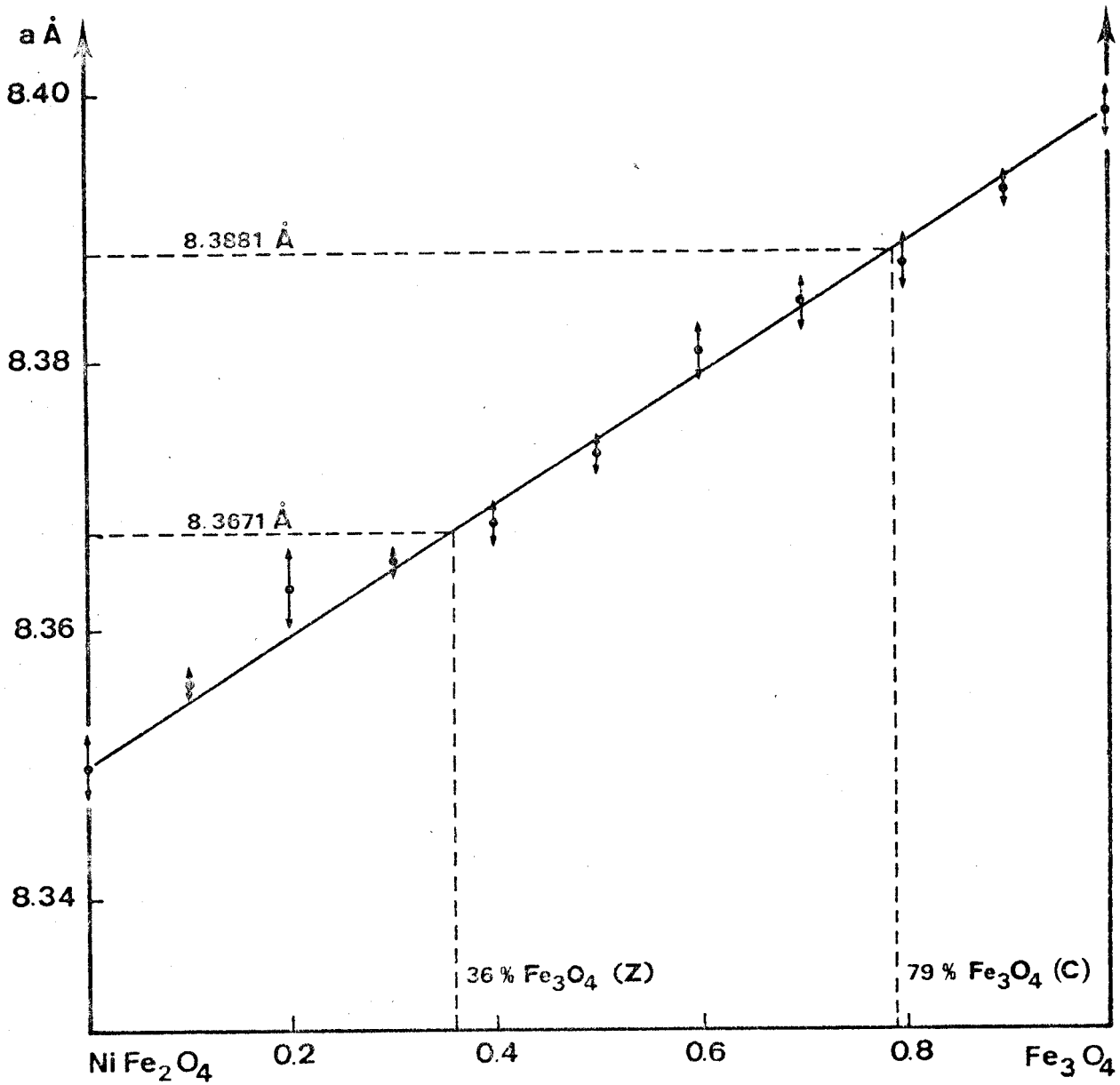


Figure 14

Evolution du paramètre cristallin de la solution solide spinelle en fonction de la composition à 1773 K

la solution solide spinelle en toutes proportions. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XI.

MELANGE ETUDIE	PARAMETRE (Å)
NiFe_2O_4	$8,3500 \pm 0,0026$
$0,1 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,9 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3573 \pm 0,0011$
$0,2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,8 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3650 \pm 0,0032$
$0,3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,7 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3650 \pm 0,0011$
$0,4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,6 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3681 \pm 0,0014$
$0,5 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,5 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3730 \pm 0,0016$
$0,6 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,4 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3819 \pm 0,0021$
$0,7 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,3 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3843 \pm 0,0019$
$0,8 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,2 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3870 \pm 0,0018$
$0,9 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,1 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$	$8,3926 \pm 0,0013$
Fe_3O_4	$8,3983 \pm 0,0024$

Tableau XI

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



2 - DETERMINATION DU POINT Z

Les coordonnées du point Z ont été déterminées à partir de 3 mélanges situés à l'intérieur du triangle X - Y - Z. Les trois échantillons ont été portés sous argon à 1773 K pendant 1 heure. Leur composition est la suivante :

	MELANGES	$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni}+\text{Fe}}$	$\frac{\text{O}}{\text{Ni}+\text{Fe}}$
H	10 NiFe ₂ O ₄ - 2 Fe - 8 Ni	0,45	1
I	11 NiFe ₂ O ₄ - 2 Fe - 5 Ni	0,40	1,1
J	6 NiFe ₂ O ₄ - 2 Fe	0,30	1,20

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

$$\text{H} : 8,3681 \text{ \AA} \pm 0,0021$$

$$\text{I} : 8,3677 \text{ \AA} \pm 0,0011$$

$$\text{J} : 8,3657 \text{ \AA} \pm 0,0015$$

La valeur moyenne du paramètre cristallin de la phase Z : $8,3671 \pm 0,0015 \text{ \AA}$ correspond à la composition $0,36 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,64 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$. Ce point Z est en équilibre avec l'alliage X de composition $0,95 \text{ Ni} - 0,05 \text{ Fe}$ et avec NiO saturé en FeO de point représentatif Y.

3 - DETERMINATION DU POINT C

Il a été procédé de la même manière que précédemment avec des mélanges entre $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \text{NiO} - \text{Ni}$ situés à l'intérieur du triangle ABC.

MELANGES	$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+Fe}}$	$\frac{\text{O}}{\text{Ni+Fe}}$
E $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \frac{7}{17} \text{NiO} - \frac{5}{17} \text{Ni}$	0,15	1,15
F $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \frac{3}{9} \text{NiO} - \frac{1}{9} \text{Ni}$	1,2	0,1
G $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \frac{3}{17} \text{NiO} - \frac{9}{17} \text{Ni}$	0,15	1,1

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

$$E : 8,3889 \text{ \AA} \pm 0,0014$$

$$F : 8,3873 \text{ \AA} \pm 0,0020$$

$$G : 8,3881 \text{ \AA} \pm 0,0008$$

La valeur moyenne du paramètre cristallin de la phase C : $8,3881 \pm 0,0014$ correspond à la composition $0,79 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,21 \text{ NiFe}_2\text{O}_4$.

4 - LE DIAGRAMME Fe - Ni - O A 1773 K

Le diagramme représenté sur la figure 15 ne donne qu'une allure générale du système à 1773 K en ce sens que les limites du domaine liquide au voisinage de la wüstite ne sont pas connues.

La principale caractéristique de ce diagramme est l'absence d'une miscibilité totale entre les oxydes FeO et NiO contrairement à ce que laissaient prévoir les considérations de pression d'oxygène. Ce résultat inattendu justifierait une étude complémentaire du système sous atmosphères contrôlées, mais les problèmes technologiques à résoudre pour obtenir des mesures reproductibles sont importants.

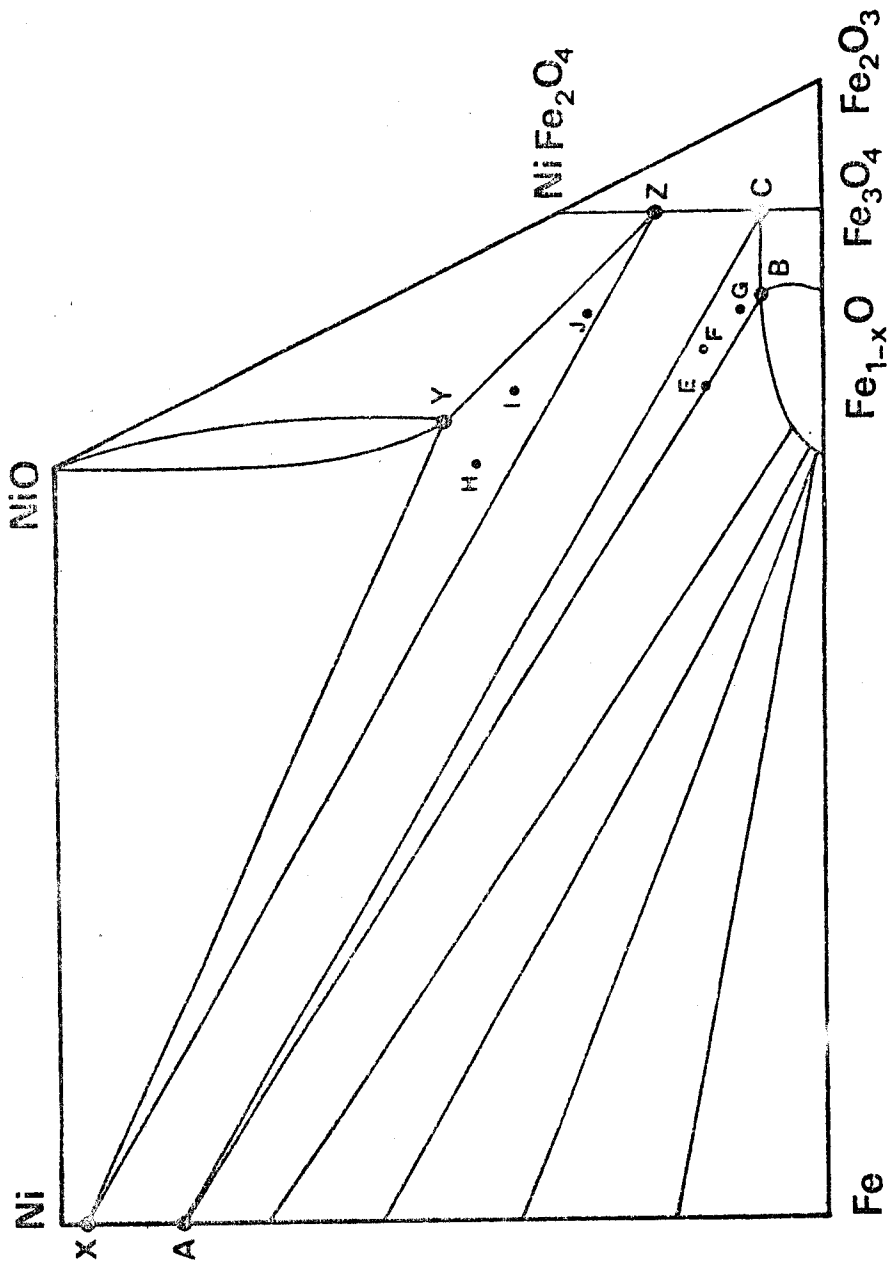


Figure 15

Le diagramme Fe - Ni - O à 1773 K



CHAPITRE V

LE SYSTEME SiO_2 - Fe - Ni - O

A 1473 K

La silice réagit sur les protoxydes de fer et de nickel pour former deux silicates bien connus : Ni_2SiO_4 et Fe_2SiO_4 susceptibles de donner une solution solide en toute proportion dont la structure est celle de l'olivine (solution solide de forsterite Mg_2SiO_4 et de fayalite Fe_2SiO_4).

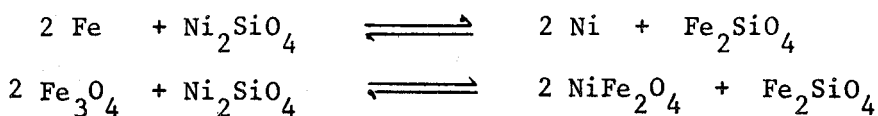
A - EXPERIENCES EFFECTUEES

Nous avons réalisé divers mélanges entre Ni_2SiO_4 et Fe_3O_4 d'une part et Ni_2SiO_4 et Fe d'autre part. Ces échantillons ont été introduits dans des tubes de silice scellés sous vide et portés à 1473 K pendant 24 h. On a ensuite déterminé les compositions des phases spinelle et olivine par mesure du paramètre cristallin. Pour la détermination de la composition de la phase spinelle, on s'est référé à la droite d'éta-
lonnage de la solution solide $NiFe_2O_4 - Fe_3O_4$ établie à 1473 K (fig.10). La composition de la phase silicate a été obtenue en suivant le déplacement de la raie 122, la distance interréticulaire varie en fonction de x, composition de la solution solide $(Ni_x Fe_{1-x})_2SiO_4$ suivant une loi linéaire : $d_{112} = + 2,5005 - 0,0065 x$.

La réaction entre le silicate de nickel et le fer métallique a été étudiée en vue d'obtenir la composition de l'alliage à l'équilibre avec une solution solide spinelle. La composition de l'alliage a été établie à partir de son paramètre (fig.16), celle de la solution solide olivine, à partir de la position de la raie d_{112} ainsi qu'il vient d'être vu.

La réaction entre le silicate de nickel et la magnétite a été étudiée par la même méthode.

Du tracé des droites de conjugaison il a été possible d'en déduire les relations activité composition dans les solutions solides de silicate. La cohérence des relations obtenues a été ensuite vérifiée en calculant les constantes d'équilibre des réactions :



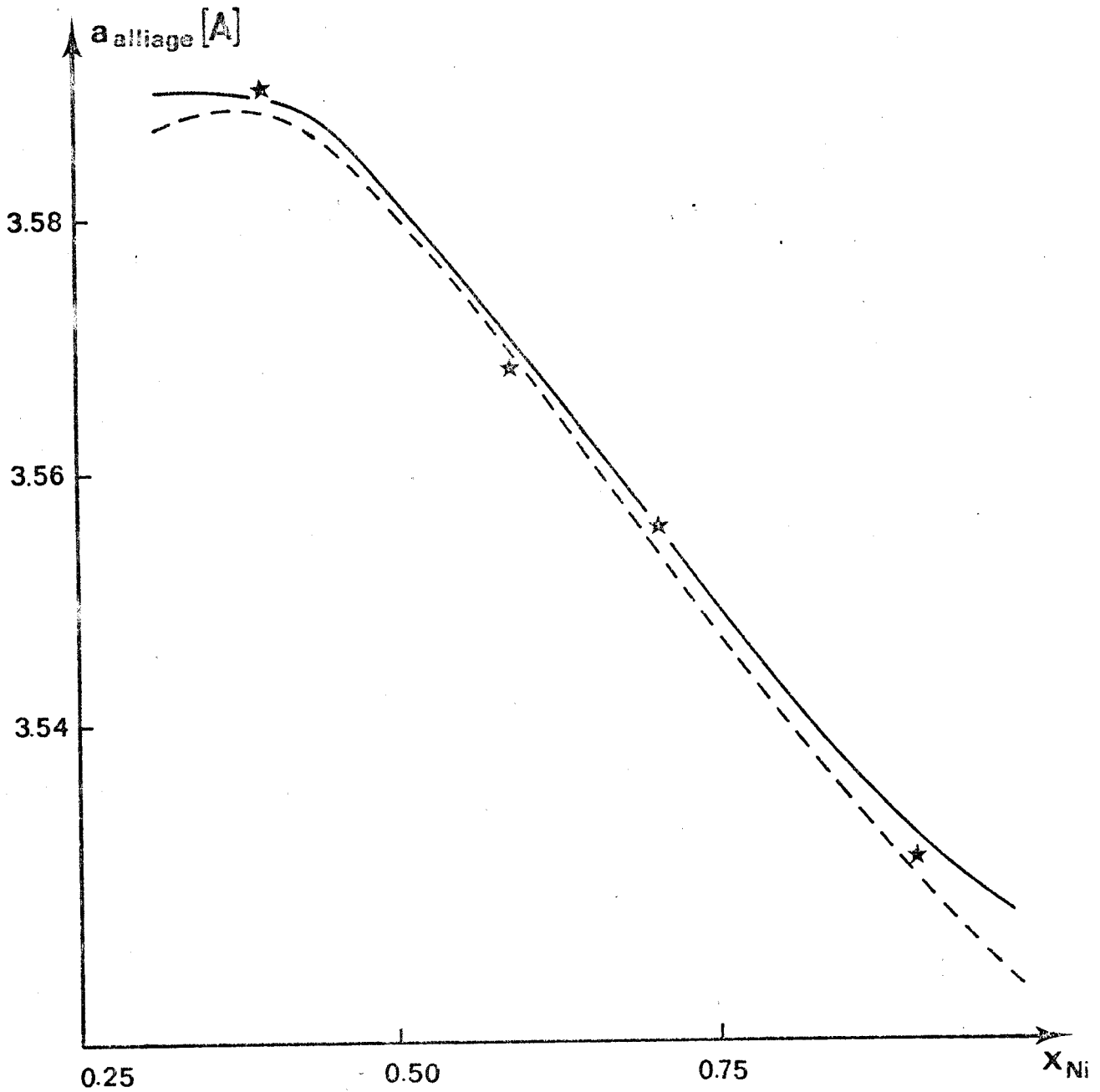


Figure 16

Paramètres de la solution solide $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$

GUISEZ (8)

OWEN et SULLY (25)

JETTE et FOOTE (26)



B - ETUDE DES MELANGES Ni_2SiO_4 - Fe_3O_4

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur le tableau XII ont été portés la composition des mélanges Ni_2SiO_4 - Fe_3O_4 cuits à 1473 K, le paramètre de la solution solide spinelle ainsi que la distance entre les plans 112 dans la phase silicate obtenus à l'équilibre.

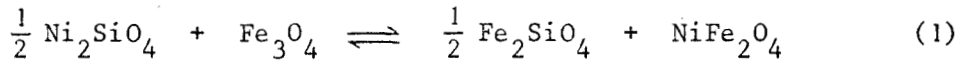
Composition du mélange initial	Paramètre Å de la phase spinelle $NiFe_2O_4$ - Fe_3O_4	d_{112} du silicate
0,2 Ni_2SiO_4 0,8 Fe_3O_4	8,3830	raies très faibles
0,3 Ni_2SiO_4 0,7 Fe_3O_4	8,3750	raies très faibles
0,4 Ni_2SiO_4 0,6 Fe_3O_4	8,3705	2,479
0,5 Ni_2SiO_4 0,5 Fe_3O_4	8,3640	2,471
0,6 Ni_2SiO_4 0,4 Fe_3O_4	8,3575	2,464
0,7 Ni_2SiO_4 0,3 Fe_3O_4	8,3485	2,458
0,8 Ni_2SiO_4 0,2 Fe_3O_4	8,3455	2,449

Tableau XII

Paramètre des solutions solides $(Ni-Fe)Fe_2O_4$ et $(Ni-Fe)_2SiO_4$
à l'équilibre

2 - ACTIVITE DU SILICATE DE NICKEL

A l'équilibre :



correspond une constante :

$$K_1 = \frac{a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{1/2} \cdot a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}}{a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/2}}$$

La différentielle de cette expression à température constante jointe aux relations de GIBBS-DUHEM relatives à chaque solution solide, fournit un système de 3 équations différentielles à 4 inconnues.

$$d(\text{Log } a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}) + \frac{1}{2} d(\text{Log } a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}) - d(\text{Log } a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) - \frac{1}{2} d(\text{Log } a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}) = 0$$

$$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} d(\text{Log } a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) + x_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} d(\text{Log } a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}) = 0$$

$$x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} d(\text{Log } a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}) + x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} d(\text{Log } a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}) = 0$$

en éliminant $d(\text{Log } a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4})$ et $d(\text{Log } a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})$ il vient :

$$d \text{Log } a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} = 2 \frac{x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} d \text{Log } a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$$

Par intégration on en déduit une expression de l'activité du silicate de Ni qui est fonction de l'activité de NiFe_2O_4 et des concentrations en Fe_2SiO_4 et Fe_3O_4 des 2 phases en équilibre :

$$\text{Log } a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} = \int_1^{x_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}} 2 \frac{x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} d \text{Log } a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$$

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau XIII.

L'activité du ferrite de nickel est représenté en fonction de sa composition sur la figure 17.

$a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$	$a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$
0,778	0,72	0,48	0,36
0,606	0,54	0,25	0,15
0,472	0,47	0,18	0,07
0,367	0,45	0,17	0,03
0,286	0,38	0,11	0,02
0,223	0,31	0,05	0,01
0,173	0,25	0,02	0,00388
0,135	0,21	0,01	0,00204
0,105	0,17	10^{-3}	0,0011
0,082	0,15	10^{-3}	0,00061

Tableau XIII

Activités de Ni_2SiO_4 et NiFe_2O_4



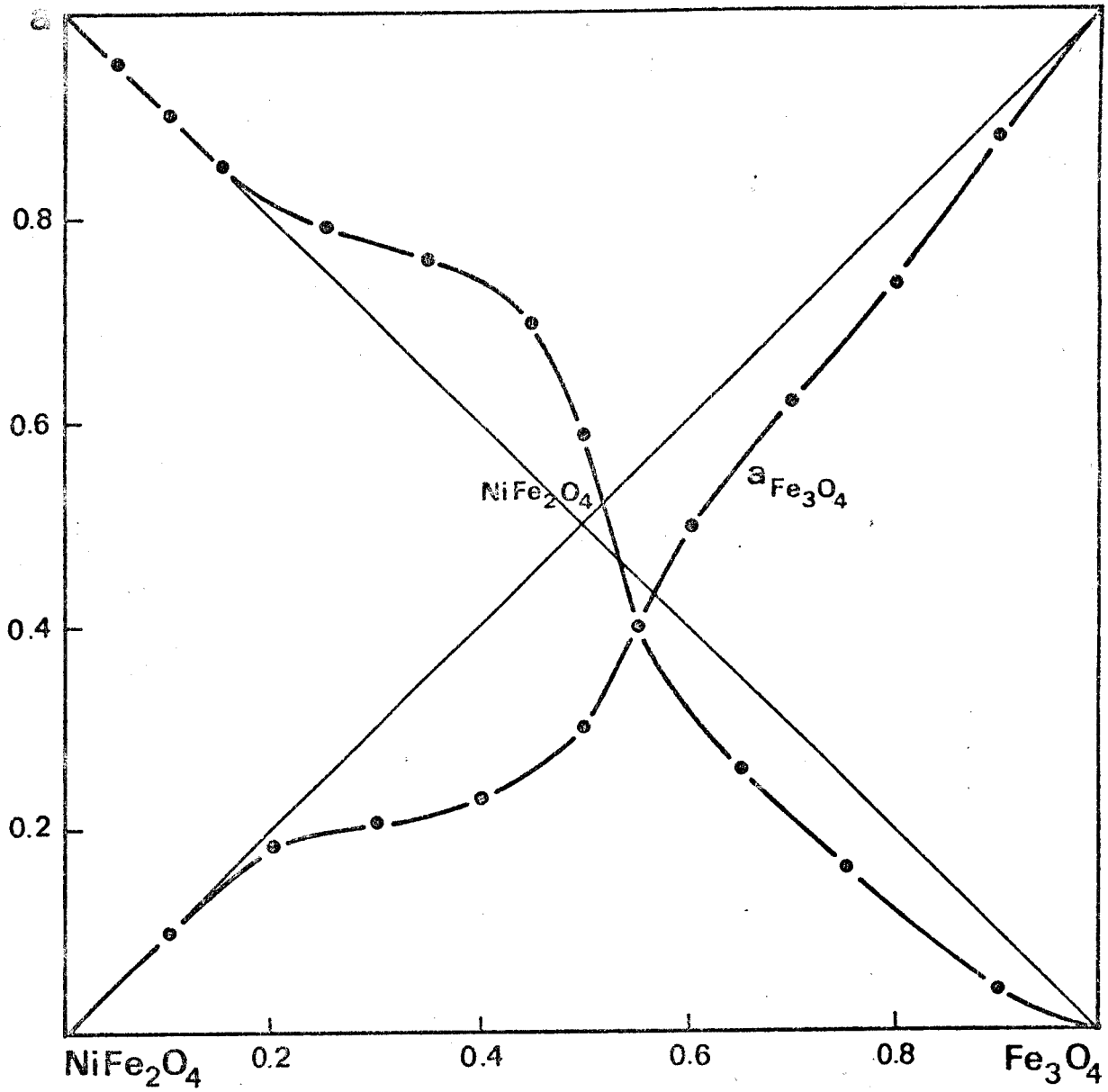


Figure 17

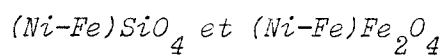
Relations activité - composition dans la solution solide spinelle NiFe₂O₄ - Fe₃O₄

Le tableau XIV donne la position des droites de conjugaison dans le rectangle $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ en fonction de la composition du mélange initial $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Ni}_2\text{SiO}_4$.

	Mélanges initiaux $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$		Composition des 2 phases en équilibre			
	% Fe_3O_4	% Ni_2SiO_4	% Fe_3O_4	% NiFe_2O_4	% Ni_2SiO_4	% Fe_2SiO_4
A	20	80	13,4	86,6	79	21
B	30	70	18	82	64,31	35,69
C	40	60	33,35	66,65	55,31	44,69
D	50	50	44,69	55,31	44,64	55,36
E	60	40	54,69	45,31	31,20	68,80
F	70	30	63,35	36,65	15,31	84,69
G	80	20	76,70	23,30	6,65	93,35

Tableau XIV

Droites de conjugaison dans le système



Les résultats sont également visualisés sur les figures 18 et 19.

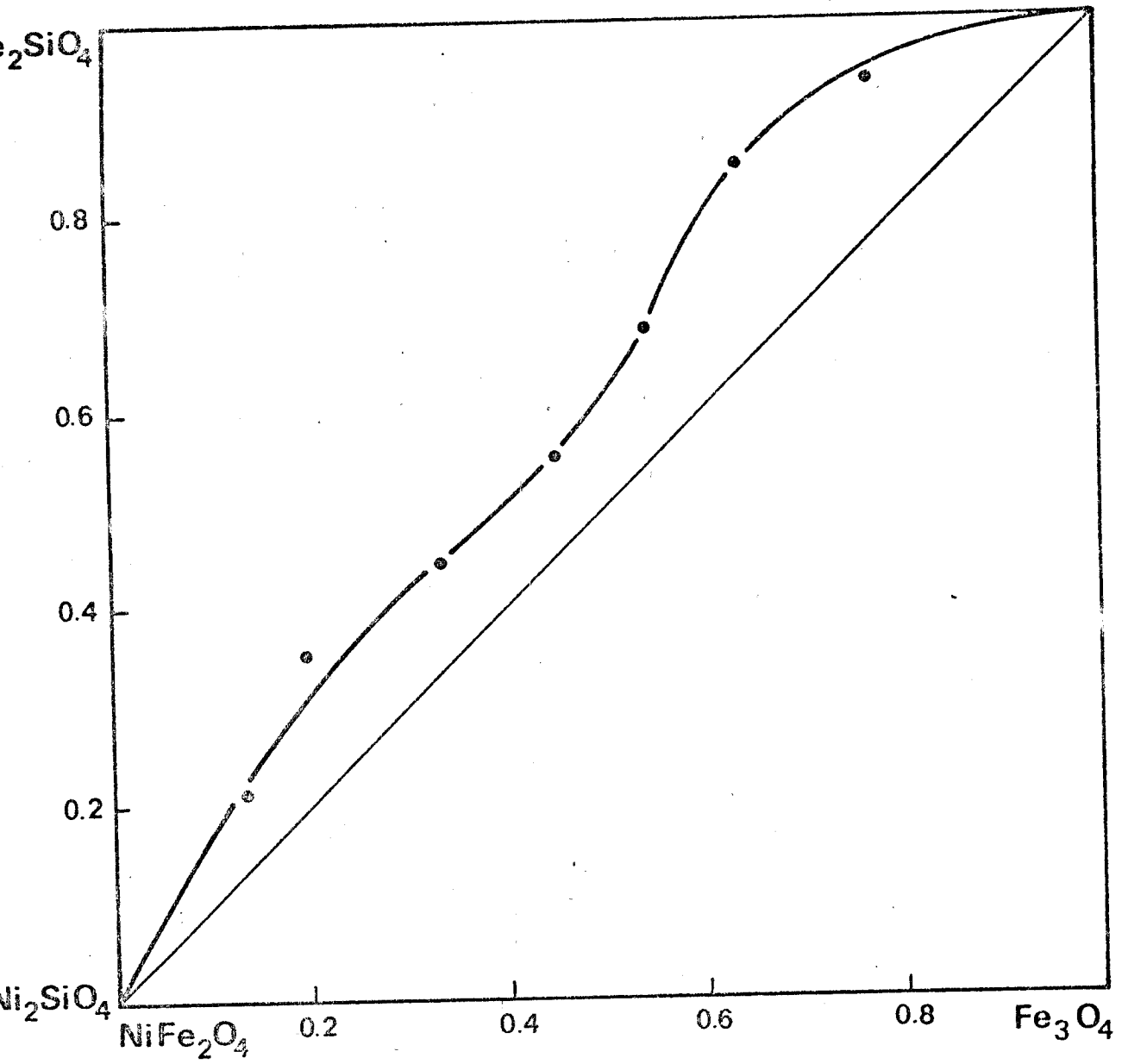


Figure 18

Composition des phases à 1473 K dans le domaine de coexistence
des solutions solides $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ et $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$

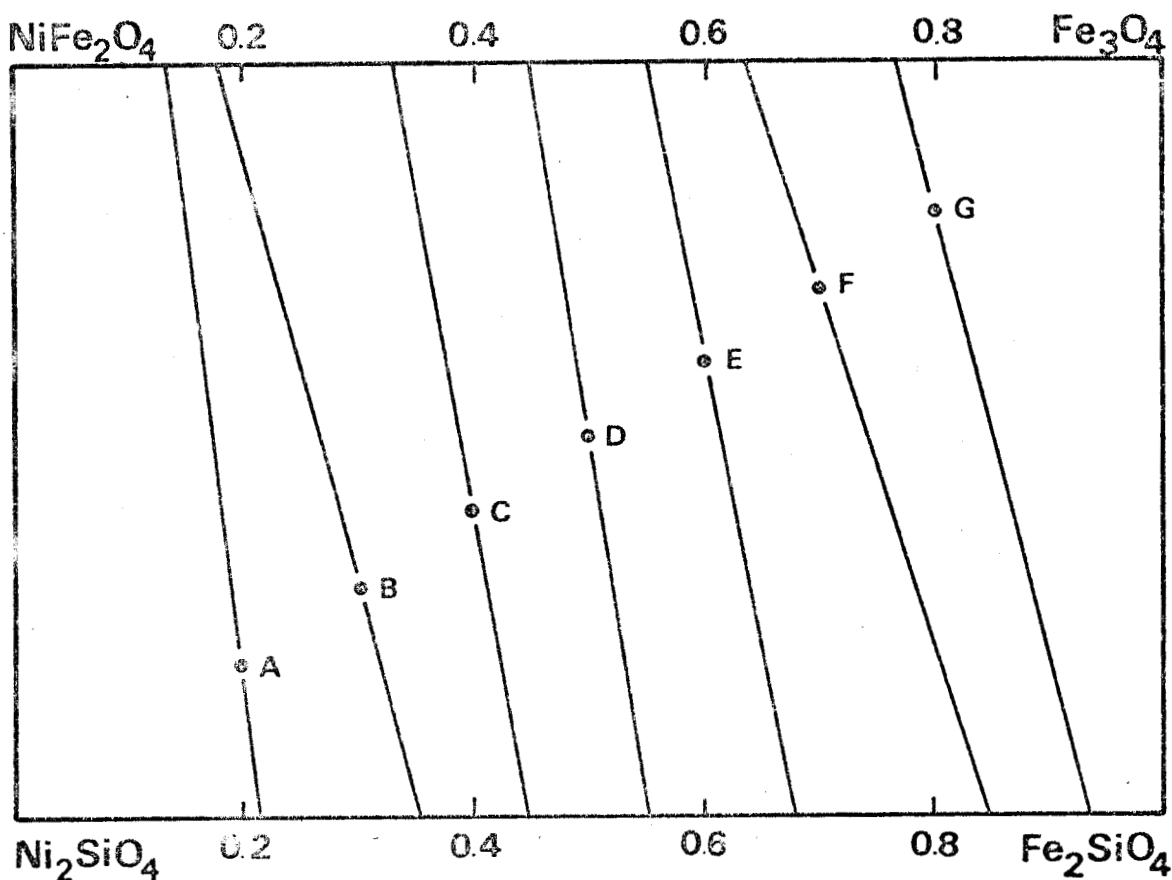


Figure 19

Lignes de conjugaison dans le système

$\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ à 1473 K



3 - ACTIVITE DU SILICATE DE FER

L'activité du silicate de fer est obtenue par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM :

$$\text{Log } \gamma_1 = - \int_{x_2=0}^{x_1} \frac{x_2}{x_1} d \text{Log } \gamma_2$$

Le tableau XV rassemble les résultats obtenus. Les relations activités composition dans la solution solide $(\text{Fe-Ni})_2\text{SiO}_4$ sont représentées sur la figure 20.

$a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$	$x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$	$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$
0,06	0,05	0,95	0,94
0,013	0,09	0,91	0,89
0,026	0,13	0,87	0,83
0,06	0,20	0,80	0,73
0,095	0,26	0,74	0,64
0,140	0,33	0,67	0,53
0,200	0,38	0,62	0,44
0,268	0,43	0,57	0,35
0,377	0,52	0,48	0,25
0,9	0,90	0,10	0,02

Tableau XV

Activité de la fayalite dans la solution solide silicate

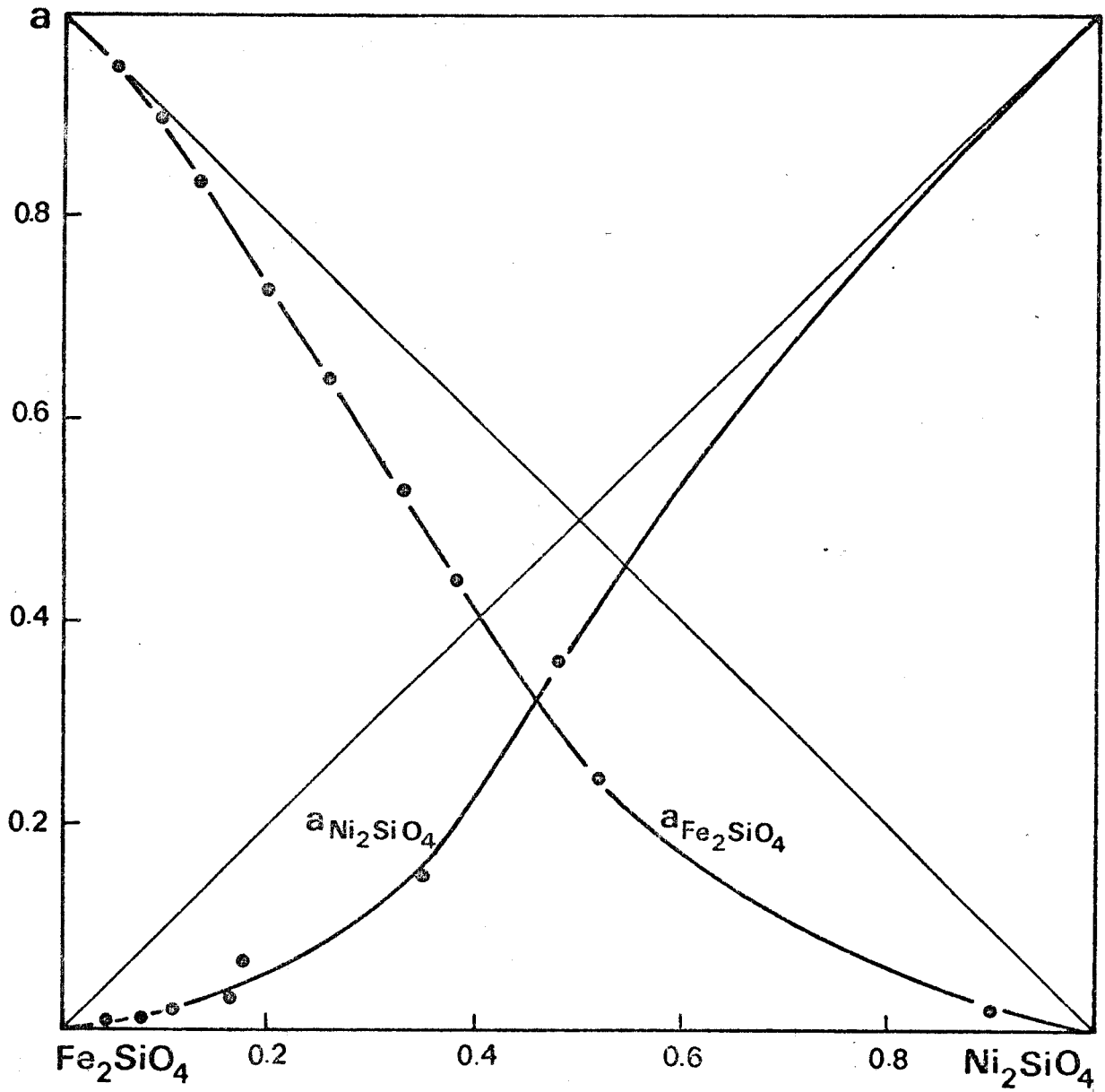


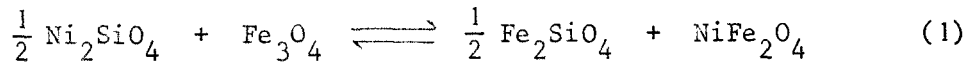
Figure 20

Relations activité-composition dans les solutions solides
 $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ déduites des équilibres silicate - spinelle



4 - CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE K_1

Pour chaque ligne de conjugaison entre les deux solutions solides $(Ni,Fe)Fe_2O_4$ et $(Ni,Fe)SiO_4$, nous avons calculé la constante K_1 relative à l'équilibre



Le tableau XVI rassemble les résultats et conduit à une estimation de K_1 :

$$K_1 = 2,285 \pm 0,12$$

$a_{NiFe_2O_4}$	$a_{Fe_2SiO_4}$	$a_{Fe_3O_4}$	$a_{Ni_2SiO_4}$	K_1
0,8737	0,067	0,1201	0,774	2,140
0,82	0,140	0,166	0,60	2,386
0,76	0,21	0,21	0,46	2,445
0,67	0,31	0,266	0,33	2,440
0,42	0,54	0,38	0,133	2,226
0,27	0,80	0,54	0,04	2,236
0,153	0,933	0,70	0,01	2,119

Tableau XVI

Calcul de K_1

C - ETUDE DES MELANGES Ni_2SiO_4 - Fe

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mélanges Ni_2SiO_4 - Fe mis dans des tubes en silice scellés sous vide sont portés pendant 24 H à la température de 1473 K. L'analyse de la phase alliage par mesure du paramètre est moins précise que celle de la phase oxyde en raison de la grosseur des raies. Par ailleurs, elle n'a pu être effectuée que sur des mélanges contenant moins de 60 % Fe (mesuré par rapport au nickel) en raison du phénomène de frittage du métal observé pour les teneurs les plus élevées en métal. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau XVII

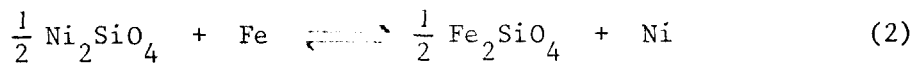
Composition du mélange initial	d_{112} pour la phase silicate $(\text{Ni-Fe})_2\text{SiO}_4$	Paramètre Å de l'alliage Ni-Fe
0,8 Ni_2SiO_4 - 0,2 Fe	2,450	3,5295
0,7 Ni_2SiO_4 - 0,3 Fe	2,458	3,5385
0,6 Ni_2SiO_4 - 0,4 Fe	2,468	3,5565
0,5 Ni_2SiO_4 - 0,5 Fe	2,471	3,5740
0,4 Ni_2SiO_4 - 0,6 Fe	2,477	3,5880

Tableau XVII

Paramètres des solutions solides (Ni,Fe) à $(\text{Ni-Fe})_2\text{SiO}_4$

2 - ACTIVITES DE Ni_2SiO_4 DANS LA SOLUTION SOLIDE $(\text{Ni-Fe})_2\text{SiO}_4$

Le principe du calcul est identique à celui qui a été appliqué aux équilibres spinelle - silicate, mais la précision à attendre d'un tel calcul est bien moindre. L'application des relations de GIBBS-DUHEM à la solution solide $(\text{Ni,Fe})_2\text{SiO}_4$ jointe à la différentielle de K_2



permet d'écrire :

$$\text{Log } a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} = 2 \int_1^{x_{\text{Ni}}} \frac{x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{x_{\text{Fe}}} d \text{Log } a_{\text{Ni}}$$

Il est naturellement nécessaire de connaître les relations activités - composition dans les solutions solides Ni - Fe. M.C. TRINEL (1) en accord avec GATELLIER (14) et VRESTAL (15) ont montré que ces alliages présentent un écart négatif à l'idéalité relative faible. Ceci est illustré sur la figure 21.

Les activités de Ni_2SiO_4 dans la solution solide $(\text{Ni-Fe})_2\text{SiO}_4$ figurent au tableau XVIII et sont représentées sur la figure 22.

a_{Ni}	x_{Ni}	$x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$	$a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$
0,778	0,82	0,627	0,299
0,606	0,712	0,554	0,120
0,367	0,566	0,447	0,033
0,286	0,50	0,40	0,018
0,223	0,42	0,351	0,01
0,173	0,33	0,291	0,005
0,135	0,27	0,241	0,003
0,105	0,20	0,18	0,002
0,082	0,15	0,142	0,001
0,063	0,12	0,12	0,0007
0,049	0,08	0,08	0,0007

Tableau XVIII

Activité de Ni_2SiO_4 obtenue à partir d'équilibres

avec la phase alliage

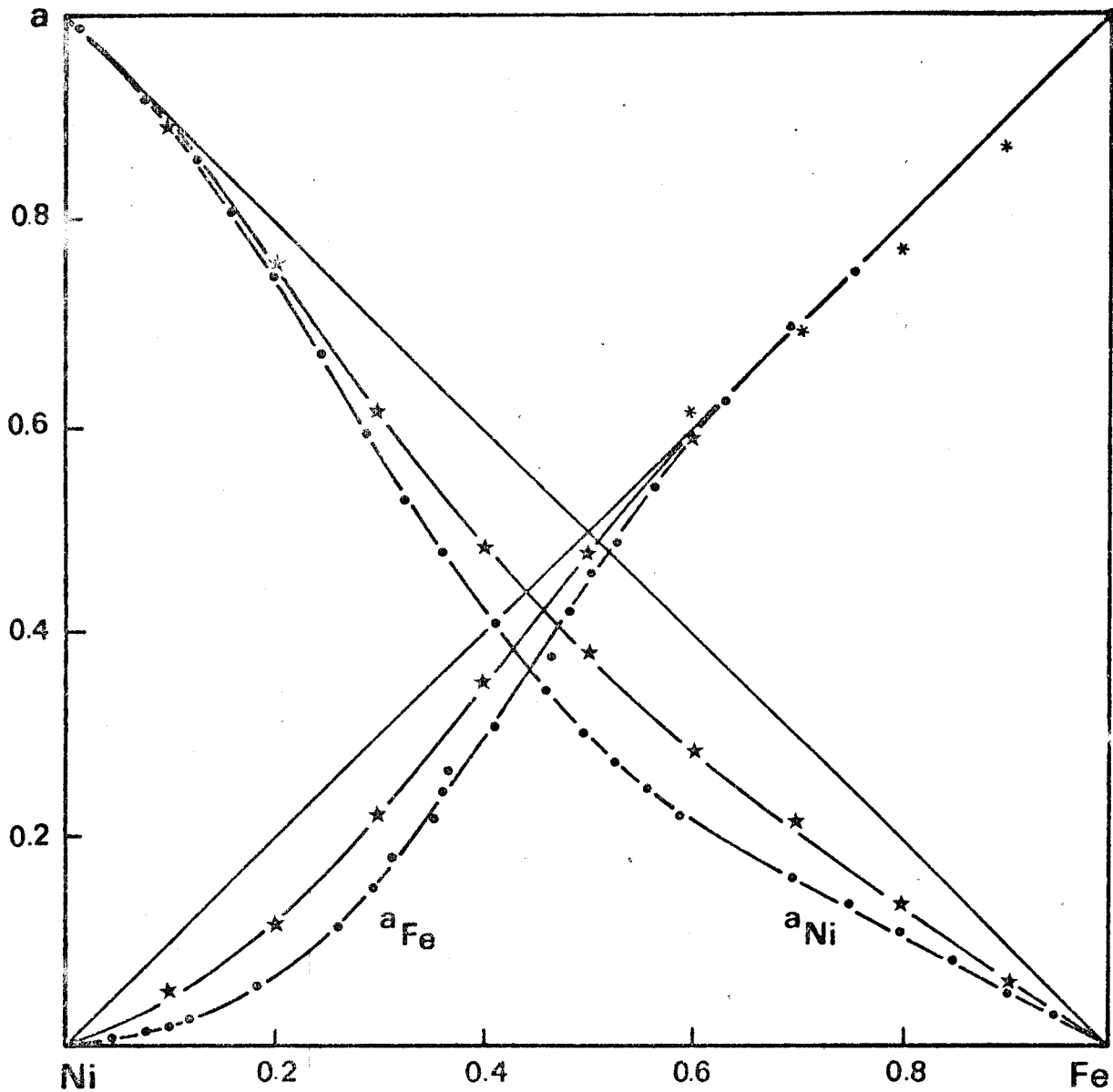


Figure 21

Activité dans les solutions solides fer - nickel

à 1273 K (points) et à 1873 K (étoiles)



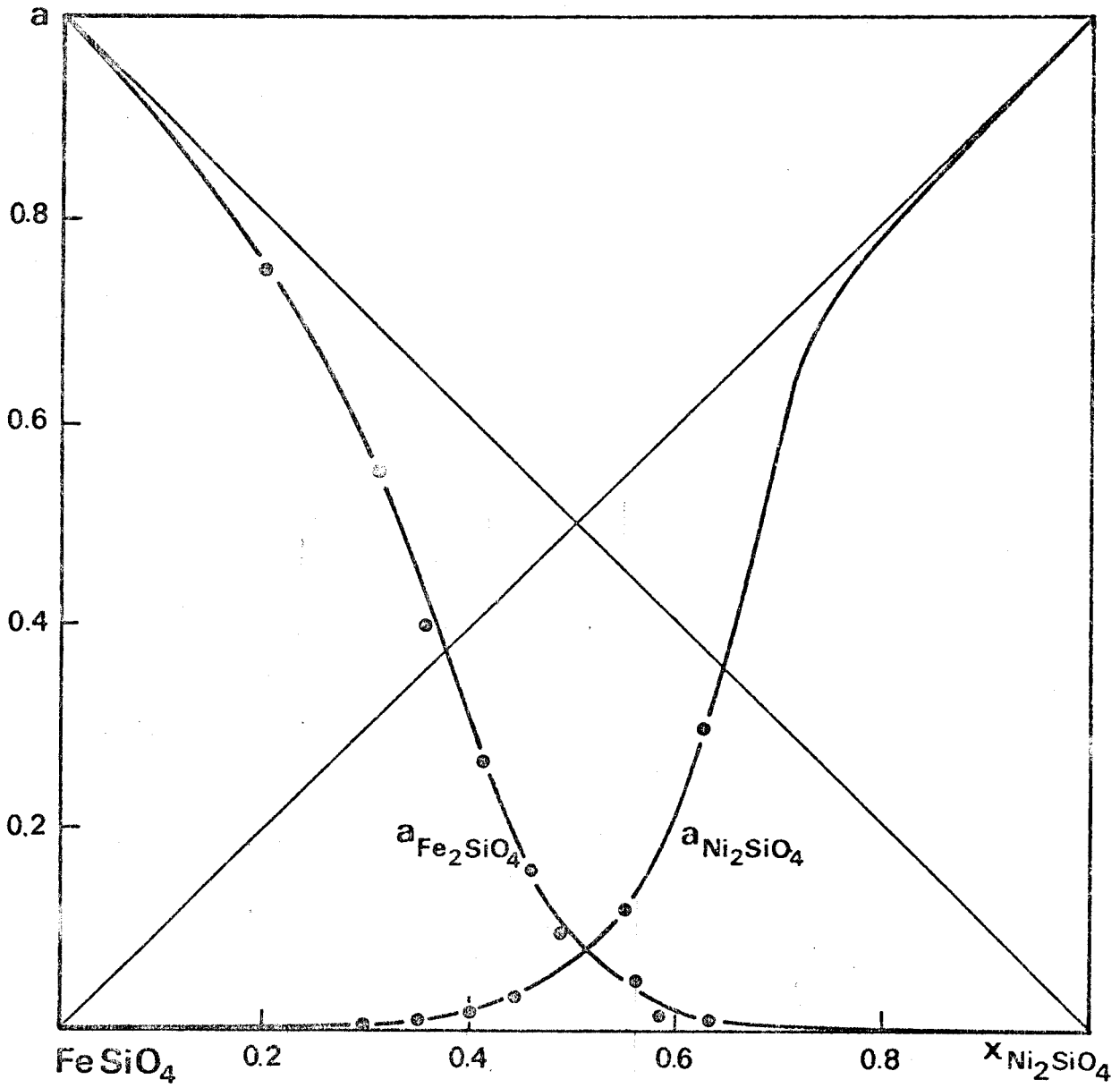


Figure 22

Relations activité - composition dans les solutions solides
 $Fe_2SiO_4 - Ni_2SiO_4$ obtenues à partir des équilibres alliage - spinelle

3 - ACTIVITE DE LA FAYALITE DANS LA SOLUTION SOLIDE (Ni-Fe)₂SiO₄

L'activité du silicate de fer est obtenue par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM :

$$\text{Log } \gamma_1 \int_{x_2=0}^{x_1} \frac{x_2}{x_1} d \text{Log } \gamma_2$$

Le tableau XIX regroupe les résultats obtenus (figure 22)

$x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$	$a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$	$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$
0,2	0,056	0,8	0,75
0,31	0,109	0,69	0,55
0,35	0,136	0,65	0,40
0,41	0,186	0,59	0,27
0,46	0,226	0,54	0,16
0,49	0,253	0,51	0,10
0,56	0,335	0,44	0,05
0,59	0,379	0,41	0,02
0,63	0,466	0,37	0,01
0,90	0,887	0,1	0,001

Tableau XIX

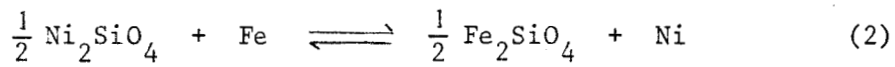
Calcul de l'activité de la fayalite

4 - CALCUL DE LA CONSTANCE D'EQUILIBRE K_2

La constante d'équilibre K_2 définie par :

$$K_2 = \frac{a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{1/2} \cdot a_{\text{Ni}}}{a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{1/2} \cdot a_{\text{Fe}}}$$

est relative à l'équilibre :



Le tableau XX rassemble les résultats et conduit à une estimation de K_2 :

$$K_2 = 2,36 \pm 0,20$$

a_{Ni}	$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	a_{Fe}	$a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$	K_2
0,9	0,00168	0,0201	0,7531	2,120
0,8	0,0057	0,0402	0,33	2,459
0,553	0,0603	0,1740	0,1067	2,389
0,360	0,1933	0,36	0,0335	2,402
0,2402	0,4	0,5335	0,0134	2,45

Tableau XX

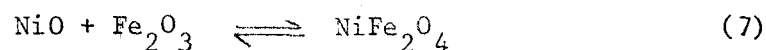
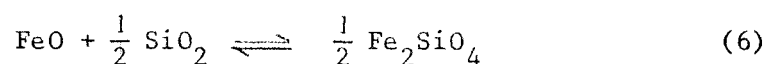
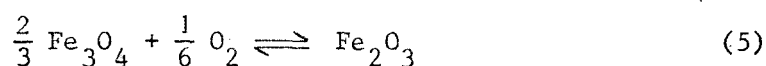
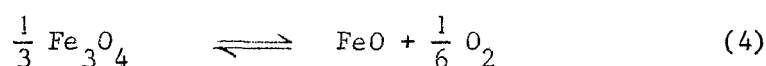
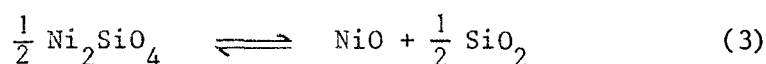
Calcul de la constante K_2

D - DISCUSSION DES RESULTATS

L'activité du silicate de nickel calculée à partir des équilibres silicates - alliage (tableau XVIII) est inférieure à celle calculée à partir des équilibres silicate - spinelle (tableau XII). Nous avons vu que les conditions dans lesquelles ont été mesurés les paramètres cristallins permettent d'accorder une plus grande confiance aux résultats obtenus à partir des équilibres silicate - spinelle. Il est néanmoins nécessaire de le vérifier en calculant au moyen des données disponibles dans la littérature les constantes d'équilibres K_1 et K_2

1 - CALCUL DE LA CONSTANCE K_1

L'équilibre (1) peut être considéré comme la somme des 5 équilibres suivants :



L'enthalpie libre de formation du silicate de nickel a fait l'objet de plusieurs déterminations (16 à 19) dont l'étude critique a été faite par LEMAITRE (20). L'expression établie par SHIOMI, SANO et MATSUSHITA (18) au moyen d'une méthode électrochimique semble la plus digne de confiance en ce sens qu'elle conduit à la température de décomposition du silicate de nickel (1800 K) la plus proche de l'observation.

$$\Delta G_3^{\circ} = + 11025 - 6,13 T \quad (\text{J})$$

Les expressions de ΔG_4° et de ΔG_5° , relatives aux équilibres fer - oxygène issues des données de KUBASCHEWSKI (21) peuvent également être retrouvées d'après les tableaux de BARIN et KNACKE (11) :

$$\Delta G_4^{\circ} + \Delta G_5^{\circ} = + 23\,234 + 4,06 T \quad (\text{J})$$

Cette expression peut être considérée comme exacte avec une erreur inférieure à 100 J (28).

L'enthalpie libre de formation du silicate de fer a été tirée, pour des raisons d'homogénéité, des mesures électrochimiques de SHIOMI, SANJO et MATSUSHITA (18) :

$$\Delta G_6^{\circ} = - 5\,250 + 2,42 T \quad (\text{J})$$

Cette expression est en bon accord avec les résultats d'études sur les équilibres de réduction de la fayalite (22 à 24).

Enfin l'enthalpie libre de formation du ferrite de nickel est évaluée par la relation :

$$\Delta G_7^{\circ} = - 20\,970 - 8,08 T \quad (\text{J})$$

déduite des expressions des capacités calorifiques (11) et de la valeur de ΔG_7° à 1273 K obtenue par M.C. TRINEL (1).

De ces expressions, il vient :

$$\Delta G_1^{\circ} = \sum_{i=3}^7 \Delta G_i^{\circ} = - RT \text{ Log } K_1$$

D'où $K_1 = 1,795$ à 1473 K

La comparaison de cette valeur à la valeur $K_1 = 2,285$ obtenue à partir des lignes de conjugaison silicate - spinelle est très satisfaisante, compte tenu des erreurs accumulées dans l'addition des enthalpies libres standard, ce qui confirme la validité des relations activité - composition au sein de la solution solide de silicate déduites de ces mesures.

2 - CALCUL DE LA CONSTANTE K_2

La variation d'enthalpie libre standard relative à l'équilibre (2) peut être exprimée simplement par :

$$\Delta G_2^{\circ} = \frac{1}{2} \Delta G_f^{\circ} (\text{Fe}_2\text{SiO}_4) - \frac{1}{2} \Delta G_f^{\circ} (\text{Ni}_2\text{SiO}_4)$$

Les enthalpies libres de formation des silicates de fer ou de nickel peuvent être prises ici à partir du métal (Fe ou Ni), de la silice et de l'oxygène. D'après les données de LEMAITRE (20) :

$$\Delta G_f^{\circ} (\text{Fe}_2\text{SiO}_4) = - 572\,016 + 154,05 T \quad (\text{J})$$

$$\Delta G_f^{\circ} (\text{Ni}_2\text{SiO}_4) = - 487\,771 + 178,78 T \quad (\text{J})$$

$$\text{D'où} \quad \Delta G_2^{\circ} = - 42\,122 - 12,37 T \quad (\text{J})$$

Ce qui, à 1473 K donne une constante d'équilibre $K_2 = 138$. Cette valeur diffère considérablement de la valeur expérimentale $K_2 = 2,36$ déduite des équilibres alliage - silicate. La valeur calculée, plus élevée est plus conforme aux observations relatives aux stabilités comparées des silicates de fer et de nickel : la fayalite est plus stable que le silicate de nickel, la silice ayant plus d'affinité pour la wüstite que pour l'oxyde de nickel.

RESUME

ET

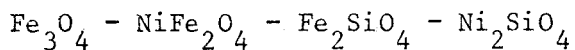
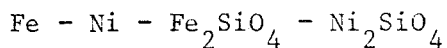
CONCLUSION

Notre travail apporte une contribution à l'étude des équilibres de phases dans le système Fe - Ni - O aux températures élevées (1473 et 1773 K) et à l'influence de la silice sur ces équilibres à la température de 1473 K.

L'étude des équilibres dans le système ternaire Fe - Ni - O a montré que, contrairement à ce que l'on pouvait imaginer sur la base de considérations simples de pressions d'oxygène, les protoxydes de fer et de nickel ne donnaient pas de solutions solides en toutes proportions. Bien sûr, la solubilité du protoxyde de fer dans NiO, déjà importante à 1273 K, (20 % en moles) augmente avec la température et il en est de même de la solubilité inverse de l'oxyde de nickel dans la wüstite, mais il existe toujours, jusqu'à la fusion, un intervalle de composition dans lequel les deux solutions solides ne peuvent coexister : on observe une dismutation du protoxyde de fer avec formation d'un alliage fer - nickel et d'une solution solide de structure spinelle.

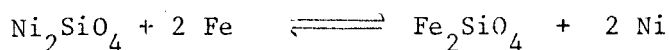
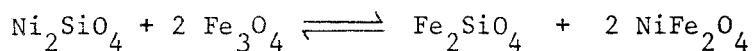
Ce résultat ne représente pas nécessairement le comportement du système Fe - Ni - O à l'équilibre. En effet, l'oxyde de nickel est un agent déstabilisant de la wüstite et il n'est pas impossible que le phénomène observé soit dû à une trempe insuffisante des échantillons. Pour confirmer le diagramme proposé, il serait nécessaire de déterminer les lignes de conjugaison ainsi que les pressions d'oxygène à l'équilibre. Malheureusement, les difficultés pour engendrer des pressions d'oxygène suffisamment faibles et stables dans les conditions extrêmes de températures sont trop importantes. La littérature relative aux réactions entre les protoxydes de fer et de nickel aux températures supérieures à 1273 K est inexistante. Seul PELTON (27) a obtenu par le calcul l'allure générale du diagramme Fe - Ni - O à 1473 K, allure que confirment nos résultats expérimentaux.

Les silicates de fer et de nickel : Fe_2SiO_4 et Ni_2SiO_4 , dont la structure est celle de l'olivine donnent, contrairement aux oxydes, une solution solide en toutes proportions, la silice ayant pour effet de stabiliser les oxydes FeO et NiO. De ce fait, les sous-systèmes :



du diagramme quaternaire $\text{SiO}_2 - \text{Fe} - \text{Ni} - \text{O}$ sont biphasés et se présentent simplement : la solution solide de structure olivine peut être en équilibre avec l'alliage $\text{Fe} - \text{Ni}$ ou avec la solution solide spinelle $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$ sous des pressions d'oxygène différentes.

Pour ces deux sous-systèmes, les droites de conjugaison ont pu être déterminées. Elles traduisent les équilibres :



De ces équilibres ont pu être déduites les relations activité - composition dans la solution solide de silicates. Ces solutions solides présentent un écart négatif à l'idéalité. Ce résultat, qui a également été observé sur les olivines $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ et $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (20) traduit une tendance à l'établissement d'un ordre dans les sites cationiques de la structure olivine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.C. TRINEL, *Thèse Lille*, 1977.
- (2) G.M. WILLIS, *Advances in extractive Metallurgy and refining*, London, *Inst. Min. Met.*, 1972.
- (3) A.E. PALADINO, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 168-175.
- (4) A. BERTHET, *Thèse Nancy*, 1963.
- (5) D.D. WAGMAN *et al.* *Selected values of Chemical Thermodynamics*, NBS Technical Note 270, 1968.
- (6) P. PERROT, *Thèse Nancy*, 1965.
- (7) O.S. ZAITSEV, Z.I. BULKOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 245.
- (8) N. GUISEZ, *Thèse Lille*, 1969.
- (9) I. TSCHUGAEFF, *Compt. Rend.*, 145, 1907, p. 679.
- (10) L.S. DARKEN, R.W. GURRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398-1412.
- (11) I. BARIN, O. KNACKE, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Verlag Ed., Berlin, 1973.
- (12) B.R. CONARD, T.B. McANENEY, R. SRIDHAR, *Met. Trans.*, B, 9B, (3), 1978, p. 463)468.
- (13) SWANSON, TATGE, *Rept NBS*, 1950, (ASTM 4-835).
- (14) C. GATELLIER, D. HENRIET, M. OLETTE, *Compt. Rend.*, 271, 1970, p. 453-456.
- (15) J. VRESTAL, A. POKORNA, K. STRANSKY, *Kovove Mat.*, 12, (1), 1974, p. 3-9.
- (16) B.G. LEBEDEV, V.A. LEVITSKII, *Zh. Fiz. Khim.*, 35, 1961, 2780.
- (17) V.A. LEVITSKII, Yu. G. GOLOVANOVA, S.G. POPOV, V.N. CHENTZOV, *Zh. Fiz. Khim.*, 49, (7), 1975, 1645-9.
- (18) S. SHIOMI, N. SANO, Y. MATSUSHITA, *Tetsu to Hagane*, 61, (2), 1975, 177-8.
- (19) V.N. SHIBANOV, N.A. FILIN, P. ARIAS, *Zh. Prihl. Khim.*, 49, (10), 1976, 2354.

- (20) G. LEMAITRE, *Thèse Lille*, 1977.
- (21) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, C.B. ALCOCK, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1970.
- (22) A. BURDESE, F. ABBATISTA, *Metalurgia Italiana*, 55, 1963, 557-9.
- (23) K. KITAYAMA, T. KATSURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, (2), 1968, 525-8.
- (24) V.A. LEVITSKII, D.D. RATIANI, *Izv. Ak. Nauk SSSR, Metall.*, (6), 1970, 65-71.
- (25) OWEN, SULLY, *Phil. Mag.*, 31, 1941, 314.
- (26) JETTE, FOOTE, *Trans. AIME*, 120, 1936, 259.
- (27) A.D. PELTON, *Calphad*, 1, 1977, 63.
- (28) P.J. SPENCER, O. KUBASCHEWSKI, *Calphad*, 2, 1978, 147.

