

N° d'ordre : 1056

50376

1983

153

50376
1983
153

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR 3ème CYCLE

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

par

Larbi MARHABI

Licencié es Sciences

Université de Rabat



ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES SPINELLES DANS LE SYSTEME FER - VANADIUM - OXYGENE

Soutenue le 30 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

Jury :	P.	PERROT	Président et Rapporteur
	M.C.	TRINEL	Examineur
	J.	FOCT	Examineur
	D.	THOMAS	Examineur
	O.	EVRARD	Examineur
	A.	HENDRY	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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. GEFMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
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. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

.../...

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCO Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A mon grand frère Abdelkrim

A ma mère

A Mes frères et soeurs

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage de ma profonde affection

A la mémoire de mon père

A Monsieur Pierre PERRÔT
Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

A Madame Marie-Chantal TRINEL
Maître-Assistant à l'E.N.S.C.L.

Témoignage de reconnaissance

Ce présent travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'U.E.R. de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur P. PERROT.

Je prie Monsieur le Professeur P. PERROT d'accepter l'expression de ma très grande reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury de thèse. Qu'il soit également assuré de ma profonde et sincère gratitude.

Je remercie également très sincèrement Madame Marie-Chantal TRINEL, Maître-Assistant à l'E.N.S.C.L. pour les conseils et l'aide qu'elle m'a prodigués et la constante assistance qu'elle m'a apportée tout au long de mon travail. L'intérêt et la persévérance qu'elle a manifestés ont contribué grandement à l'élaboration et à la réalisation de cette thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur J. FOCT d'avoir bien voulu participer au jury et je lui exprime ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur D. THOMAS de l'amabilité avec laquelle il a accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur O. EVRARD, Professeur à l'Université de NANCY qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et de participer au Jury.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur A. HENDRY de l'Université de NEWCASTLE pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie du jury.

Il m'est agréable d'évoquer ici tous ceux qui, avec leur gentillesse coutumière, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. J'associe dans mes remerciements Monsieur Pierre CONFLANT qui m'a aidé pour l'étude radiocristallographique, Mademoiselle Annie OLIVIER qui a assuré la dactylographie, Madame Anne-Marie CAZE qui a réalisé les figures et les graphes et Madame SAINLEGER qui a effectué le tirage.

I N T R O D U C T I O N

Ce travail se situe dans le cadre général des recherches entreprises au laboratoire sur les systèmes Fe-Me-O dans lesquels Me représente un métal divalent ou trivalent susceptible de donner avec le fer un oxyde mixte de structure spinelle entièrement soluble dans la magnétite. Le but poursuivi est d'arriver à une description aussi complète que possible de ces systèmes en déterminant, en fonction de la température, la nature des phases à l'équilibre et surtout le potentiel oxygène correspondant.

La connaissance de ce potentiel oxygène permet d'accéder aux relations activité-composition dans les solutions solides, puis de relier les activités ainsi obtenues aux autres propriétés physiques du système et plus particulièrement à sa structure. Le cas des solutions solides spinelles est particulièrement intéressant, car elles sont en général bien étudiées et leur comportement n'est jamais simple. Les activités thermodynamiques ont souvent fait l'objet de modèles qui n'ont malheureusement jamais pu être confrontés à l'expérience en raison du faible nombre et de la précision souvent médiocre des données disponibles.

Le présent travail, relatif au système Fe-V-O se limite à la partie du diagramme ternaire accessible au moyen d'atmosphères oxydo-réductrices CO-CO₂ ou H₂-H₂O, c'est-à-dire au triangle Fe-Fe₂O₃-V₂O₃. Compte tenu des pressions d'oxygène mises en jeu et de l'intervalle de températures considéré (1123 - 1373 K) le vanadium est toujours trivalent. Cette partie du diagramme se caractérise par l'existence de deux solutions solides : une solution solide spinelle qui a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux et une solution solide corindon signalée par tous les auteurs; nous verrons cependant, sur la base de considérations thermodynamiques simples appuyées sur des données fiables relatives aux termes extrêmes, que son existence ne saurait être totale dans tout le domaine de composition et nous vérifierons expérimentalement cette prévision.

L'essentiel de ce travail sera consacré à l'étude des isothermes de réduction des solutions solides spinelles, au

calcul des activités thermodynamiques de la magnétite et du vanadite, calcul qui ne saurait être précis que suite à la détermination exacte de la nature des phases à l'équilibre, de leur composition et des pressions d'oxygène. Ce n'est qu'à la suite de ces résultats qu'une tentative de modélisation de la solution solide pourra être faite.

Le plan proposé est donc le suivant :

- CHAPITRE I : Etablissement théorique du diagramme
Fer - Vanadium - Oxygène

- CHAPITRE II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques

- CHAPITRE III : Etude sous atmosphères contrôlées CO-CO₂

- CHAPITRE IV : Etude sous atmosphères contrôlées H₂-H₂O

- CHAPITRE V : Etude radiocristallographique des solutions solides spinelle et corindon.

C H A P I T R E I

ETABLISSEMENT THEORIQUE DU DIAGRAMME FER - VANADIUM - OXYGENE

A - TRAVAUX ANTERIEURS

Comme nous venons de le signaler, le triangle Fe-Fe₂O₃-V₂O₃ auquel nous limiterons notre étude se caractérise par l'existence de deux solutions solides, de structure spinelle et corindon; JAEGER et al. [1] signalent toutefois une solubilité de 40 % de la wüstite FeO dans le vanadite FeV₂O₄, mais ce fait n'a pas été confirmé depuis [2].

La solution solide spinelle présente un intérêt particulier du fait que Fe₃O₄ est inverse tandis que FeV₂O₄ devrait être direct en raison de la très grande énergie de préférence du vanadium pour les sites octaédriques : - 53 600 J.mol⁻¹ pour V³⁺ d'après les calculs de la théorie du champ cristallin [3]. Encore convient-il de remarquer que DU PLESSIS [4] considère FeV₂O₄ comme un mélange des deux structures tandis que GUPTA et MATHIEU [5] lui attribuent un degré d'inversion de 10 %.

Le caractère direct de FeV₂O₄, composé par ailleurs ferrimagnétique, ne saurait être total surtout à température élevée en raison d'un effet d'entropie. C'est ainsi que JACOB et ALCOCK calculent, à 1200 K, un degré d'inversion de 19 % [6].

La distribution des cations dans le spinelle a été déterminée par spectroscopie Mössbauer [7]. Les spectres observés à l'ambiante peuvent être interprétés par un changement de structure pour Fe_{1+x}V_{2-x}O₄ de Fe⁺⁺[Fe⁺⁺⁺_x V⁺⁺⁺_{2-x}]O₄ pour x < 0,35 à Fe⁺⁺⁺[Fe⁺⁺_x Fe⁺⁺⁺_{x-1} V⁺⁺⁺_{2-x}]O₄ pour 1 < x < 2.

Pour WAKIHARA et al. [8], les mesures de magnétisation à saturation conduisent à proposer une distribution Fe³⁺[Fe²⁺_μ Fe³⁺_{1-μ} V³⁺]O₄ dans le domaine Fe₃O₄-Fe₂VO₄ et une distribution (Fe³⁺_λ Fe²⁺_{1-λ}) [Fe²⁺_λ V³⁺_{2-λ}]O₄ dans le domaine Fe₂VO₄-FeV₂O₄.

Ces résultats pourraient être intéressants comparés aux variations d'autres propriétés physiques comme les paramètres cristallins ou les activités thermodynamiques.

Malheureusement, s'il semble certain que les solutions solides spinelles ne suivent pas la loi de Végard, les mesures précises manquent et l'accord est loin d'être unanime sur le seul paramètre du vanadite FeV_2O_4 . La valeur la plus vraisemblable semble être 0,845 nm, mais les fiches ASTM donnent 0,829 nm ce qui est visiblement trop faible. Il semble bien que les conditions de préparation (température, potentiel oxygène) doivent être soigneusement précisées puisque le degré d'inversion du spinelle en dépend. Cette remarque s'applique à plus forte raison aux solutions solides. Il suffit en effet de considérer que pour VAISKOI et al. [9], la courbe donnant la variation du paramètre en fonction de la composition est formée de 6 portions linéaires! Pour CROS [10], la loi de Végard est à peu près suivie exception faite d'un comportement aberrant au voisinage de la composition $\text{Fe}_{2,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$.

En ce qui concerne les propriétés thermodynamiques dans le système Fe-V-O, elles font généralement apparaître un écart négatif à l'idéalité dans les solutions solides spinelles. SCHMAHL et DILLENBURG [11] comparent à 1173 K le comportement des systèmes Fe-Me-O (Me = Al, Cr, V) et montrent que l'écart négatif à l'idéalité augmente dans le sens Al, Cr, V. Ces mêmes systèmes ont été repris à 1673 K tout récemment par PETRIC et JACOB [12, 13] qui ont utilisé une technique originale consistant à mesurer l'activité du fer dans des nacelles en platine en équilibre avec le spinelle.

Signalons enfin que VOROBEV et al. [14] ont également étudié la réduction des solutions solides spinelles. JACOB et ALCOCK [6] ainsi que ZABEITOVA et al. [15] mesurent, à l'aide d'une pile à électrolyte solide, la pression d'oxygène à l'équilibre dans le triangle Fe-V₂O₃-FeV₂O₄.

B - TRACE DU DIAGRAMME D'ELLINGHAM

B.1. - LE SYSTEME Fe-O

Les mesures faites sur ce système sont extrêmement nombreuses. Depuis l'analyse complète faite par DARKEN et GURRY [16] il y a près de 40 ans, près d'une centaine de mesures thermodynamiques se sont succédées principalement dans le domaine de la wüstite.

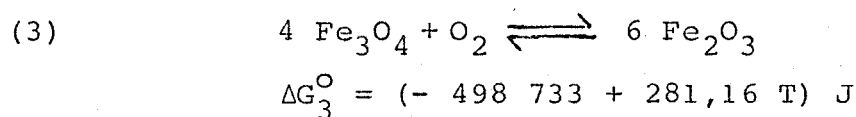
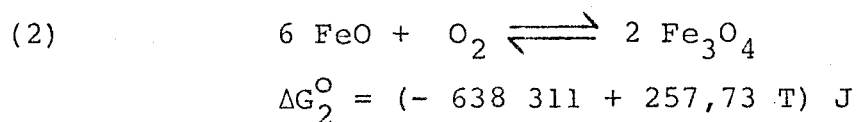
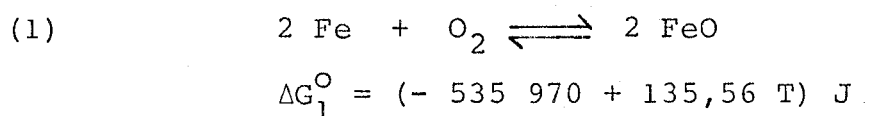
SPENCER et KUBASCHEWSKI [17] ont effectué en 1978 une synthèse de toutes ces études et proposent les relations suivantes :

$$\Delta G_f^O (\text{Fe}_{0,953}\text{O}) = (- 261\,182 + 62,93 T) \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^O (\text{Fe}_3\text{O}_4) = (-1\,076\,625 + 289,95 T) \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^O (\text{Fe}_2\text{O}_3) = (- 800\,872 + 240,16 T) \text{ J.mol}^{-1}$$

Ces résultats sont compatibles avec les pressions d'oxygène à l'équilibre calculées d'après les données de BARIN et KNACKE [18] :



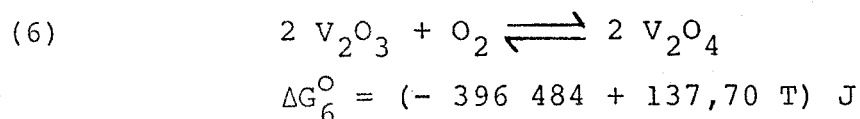
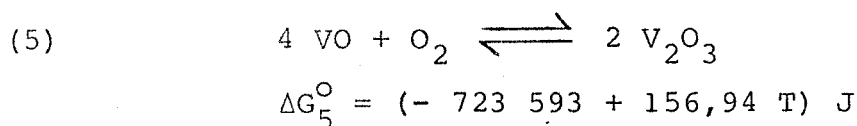
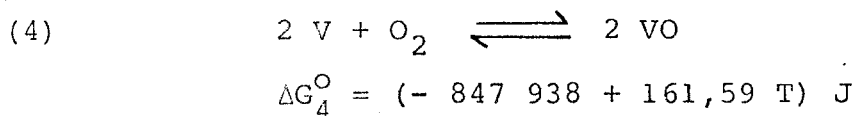
B.2. - LE SYSTEME V-O

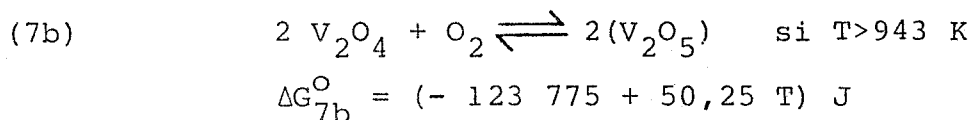
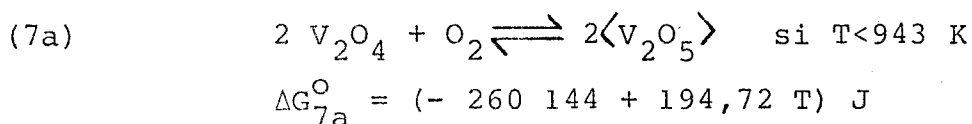
Il existe 11 oxydes de vanadium [19] :

- V_2O_5 qui fond à 686°C
- V_3O_7 a une fusion non congruente à 680°C
- V_6O_{13} a une fusion non congruente à 708°C
- V_2O_4 qui fond vers 1540°C
- V_7O_{13} } phases de Magnéli, de formule générale
- V_6O_{11} } V_nO_{2n-1} , stables au moins jusqu'à 1200°C
- V_5O_9 }
- V_4O_7 }
- V_3O_5 }
- V_2O_3 qui a un grand domaine d'existence et fond au-dessus de 2000°C
- VO_x non stoechiométrique

Les données thermodynamiques ne sont connues que pour les oxydes les plus stables : VO , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 . Elles permettent donc de ne tracer qu'une partie du diagramme d'Ellingham relatif au système V-O.

Les pressions d'oxygène ont été calculées point par point d'après les données de BARIN et KNACKE [18] puis linéarisées de façon à en obtenir des expressions faciles à manipuler, utilisables entre 800 et 1300 K :





Les pressions d'oxygène relatives aux équilibres (1) à (7) sont représentées sur la figure 1. Ce diagramme fait ressortir la grande étendue du domaine d'existence de V_2O_3 qui est en pratique le seul oxyde stable sous atmosphères oxydo-réductrices H_2-H_2O ou $CO-CO_2$.

Il convient également de remarquer que ce diagramme n'est qu'une représentation schématique de la réalité, surtout du côté des fortes pressions d'oxygène, puisque la ligne (6) d'équilibre $V_2O_3-V_2O_4$ devrait être remplacée par 5 lignes faisant apparaître les domaines d'existence des différentes phases de Magnéli.

De même, la ligne (7) d'équilibre $V_2O_4-V_2O_5$ représente en réalité 3 lignes très rapprochées devant mettre en évidence les domaines d'existence des phases V_6O_{13} et V_3O_7 . Il est possible d'avoir une idée relativement précise de la position de ces lignes. Les considérations classiques d'entropie montrent qu'elles doivent être parallèles à la ligne (7a). La connaissance des points de fusion incongruents permet de conclure que la droite V_2O_4/V_6O_{13} doit rencontrer la droite (7b) à 708°C tandis que la droite V_6O_{13}/V_3O_7 doit rencontrer cette même droite à 680°C .

Il est naturellement plus difficile de faire apparaître les domaines d'existence des phases de Magnéli au voisinage de la courbe (6). Les travaux de ANDERSON et KAHN [20] semblent indiquer un domaine de stabilité relativement étendu pour V_6O_{11} et excessivement restreint pour V_5O_9 ; la phase V_4O_7 serait plus stable au-dessus de 1100 K et V_3O_5 au-dessous de 1300 K , résultats que l'on ne retrouve pas sur le diagramme de KOSUGE [19].

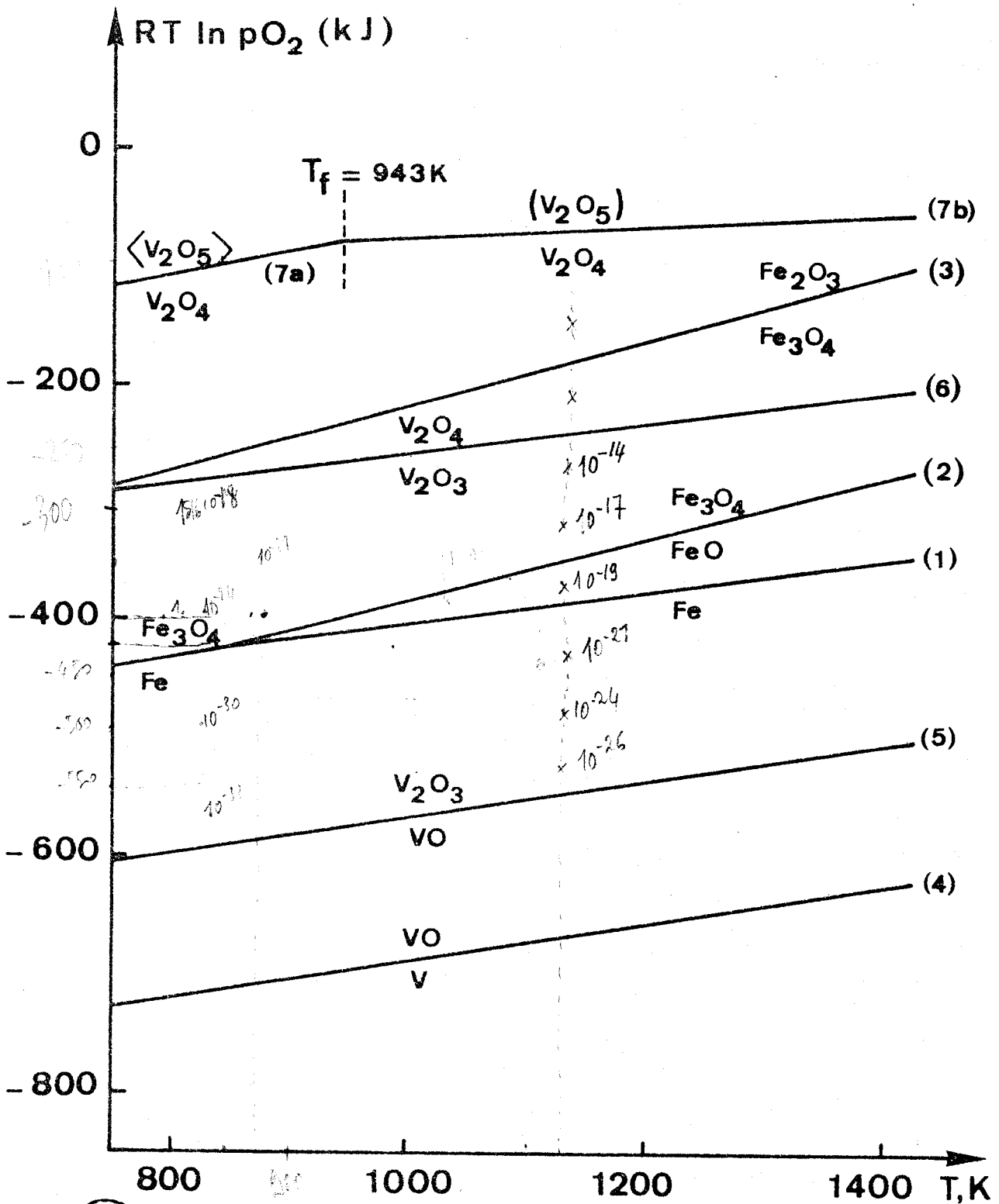


FIGURE 1

Diagramme d'ELLINGHAM relatif aux systèmes Fe-O et V-O

$2 = 15 \cdot 10^{-2}$

Quoiqu'il en soit, l'existence de ces phases a pour effet de placer la limite du domaine de stabilité de V_2O_3 vers les hautes pressions d'oxygène, au-dessous de la ligne (6) sur le diagramme de la figure 1. Il est donc possible à la seule vue de ce diagramme, de remarquer que les oxydes Fe_2O_3 et V_2O_3 n'ont aucun domaine commun aux températures élevées. Ils ne sauraient donc donner une solution solide en toutes proportions.

B.3. - LE SYSTEME Fe-V-O

Des considérations basées sur le diagramme d'Ellingham permettent de prévoir l'équilibre des phases à l'état solide représenté sur la figure 2.

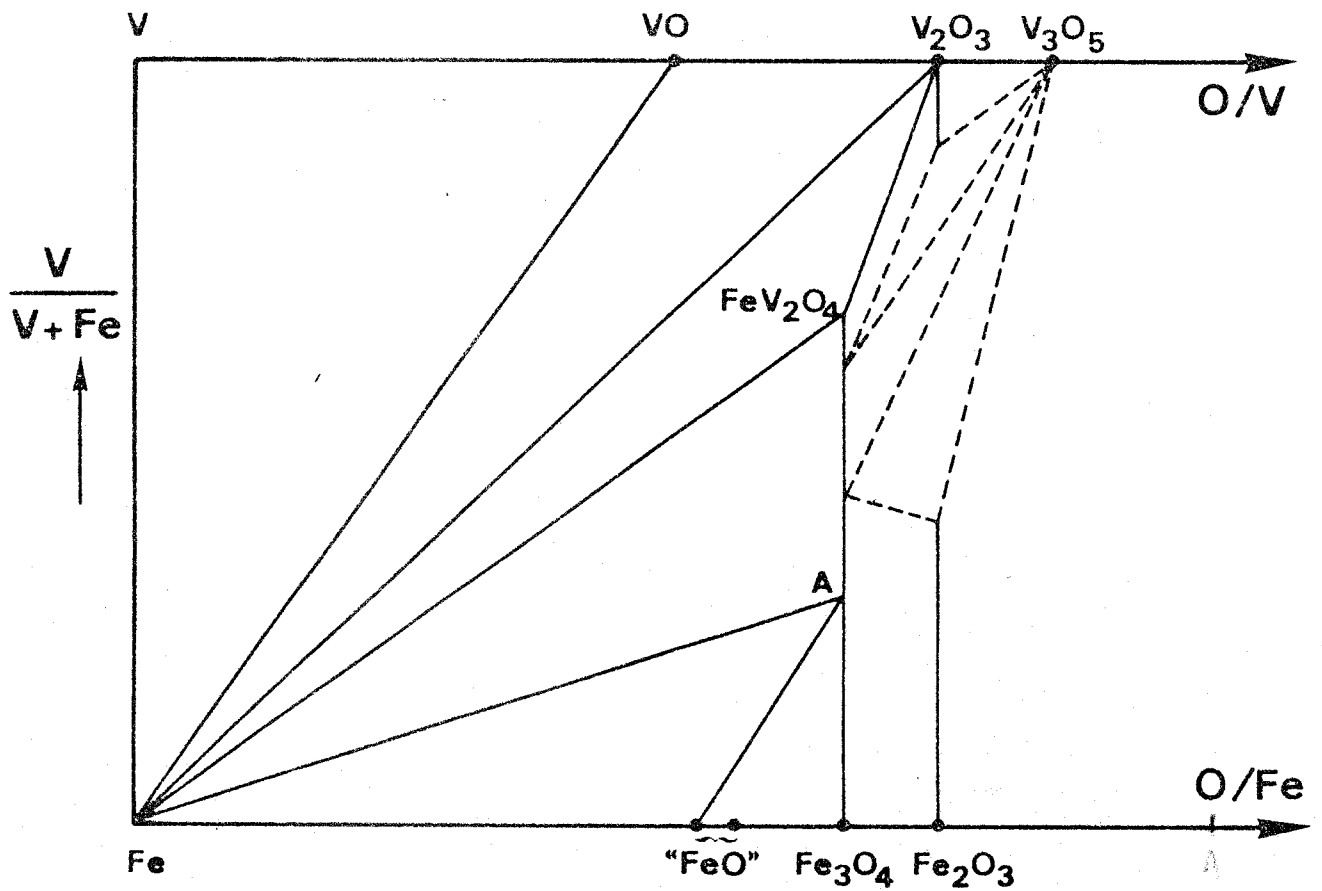
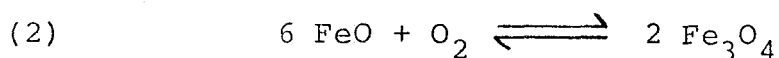


FIGURE 2

Etablissement théorique de l'équilibre des phases dans le système Fe-V-O à l'état solide

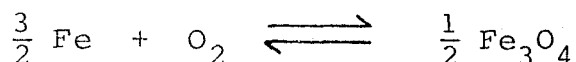
La principale caractéristique de ce diagramme est l'enrichissement en vanadium des phases oxyde lorsque le potentiel oxygène diminue. Nous avons aussi fait apparaître sur ce diagramme théorique la dismutation du mélange Fe_2O_3 - V_2O_3 en V_3O_5 et une phase spinelle. Cette dismutation que l'on peut envisager d'après le diagramme d'Ellingham n'a toutefois jamais été signalée dans la littérature. Il s'avère donc nécessaire de vérifier expérimentalement cette éventualité.

Si nous considérons l'équilibre (2)

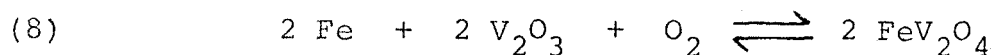


nous voyons que le passage en solution solide de FeV_2O_4 dans la magnétite se traduit par le remplacement de Fe^{3+} par V^{3+} , plus difficilement réductible, et par conséquent diminue la pression d'oxygène à l'équilibre. Lorsque la pression d'oxygène atteint celle de l'équilibre Fe-FeO (point A sur la figure 2), la réduction ne se fait plus avec formation de FeO, mais avec formation directe de fer métal.

L'équilibre à considérer est alors :

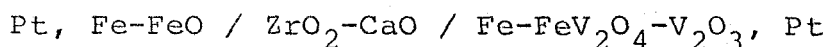


A la limite, le vanadate de fer se réduit directement suivant l'équilibre (8) :



sous une pression d'oxygène située dans le domaine d'existence du fer et de V_2O_3 .

La pression d'oxygène à l'équilibre a été mesurée par JACOB et ALCOCK [6], ZABEITOVA, LYKASOV et MIKHAILOV [15] au moyen de la pile :



Les résultats respectifs sont :

$$\Delta G_8^{\circ} = (- 577 500 + 124,7 T) \text{J} \quad |6|$$

$$\Delta G_8^{\circ} = (- 620 200 + 156,4 T) \text{J} \quad |15|$$

Les deux expressions donnent des résultats comparables au voisinage de 1350 K et sont qualitativement en accord avec la faible réductibilité du vanadite FeV_2O_4 . Mais il convient de remarquer que l'utilisation d'électrodes de platine est critiquable : la facilité avec laquelle le fer diffuse dans le platine ne permet pas d'affirmer qu'au cours des mesures, l'activité du fer soit restée égale à 1.

C H A P I T R E I I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour explorer l'intérieur du diagramme ternaire Fer-Vanadium-Oxygène nous avons utilisé essentiellement les deux méthodes suivantes :

- 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.

A.1. - REDUCTION SOUS ATMOSPHERES H_2-H_2O

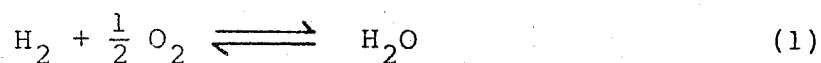
A.1.1. Principe

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 ZAITSEV et BULGAKOVA (21).

Soit p_{H_2O} , la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du saturateur, et P la pression atmosphérique; la composition du mélange gazeux est défini par :

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

A chaque mélange H_2/H_2O correspond une pression d'oxygène bien déterminée, calculée à partir de l'équilibre :



$$\ln p_{O_2} = 2 \ln \frac{H_2O}{H_2} - 2 \ln K_1(T)$$

Les valeurs de la constante de formation de l'eau $K_1(T)$ sont calculées d'après les données du National Bureau of Standards [22].

T, K	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573
$\ln K_1(T)$	24,057	21,136	18,727	16,732	15,027	13,507	12,142

D'où l'expression linéarisée de $\ln K_1(T)$ en fonction de la température :

$$\ln K_1(T) = \frac{30\,273}{T} - 7,062$$

Si l'on fixe la température du saturateur au voisinage de 100°C, on obtient des mélanges très riches en vapeur d'eau d'où très oxydants, mais alors, une faible variation de la pression atmosphérique se traduit par une forte variation du rapport p_{H_2O}/p_{H_2} .

A.1.2. Description de l'appareil H₂-H₂O

Le montage utilisé est représenté sur la figure 3. L'hydrogène désoxygéné traverse un ballon rempli d'eau bouillante jouant le rôle de saturateur. L'excès de vapeur d'eau est ensuite éliminé dans un condenseur constitué d'une colonne maintenue à la température désirée par circulation d'eau chaude. Le mélange hydrogène - vapeur d'eau circule ensuite dans un four ADAMEL contenant l'échantillon à étudier. Des cordons chauffants entourent les parties du tube en silice situées à l'extérieur du four. Ceci évite toute condensation de vapeur d'eau qui entraînerait une modification de l'atmosphère oxydo-réductrice du four.

A la fin de la manipulation, l'échantillon est trempé par un jet d'air liquide envoyé sur la partie extérieure du tube. Un contre-courant d'azote empêche toute oxydation parasite.

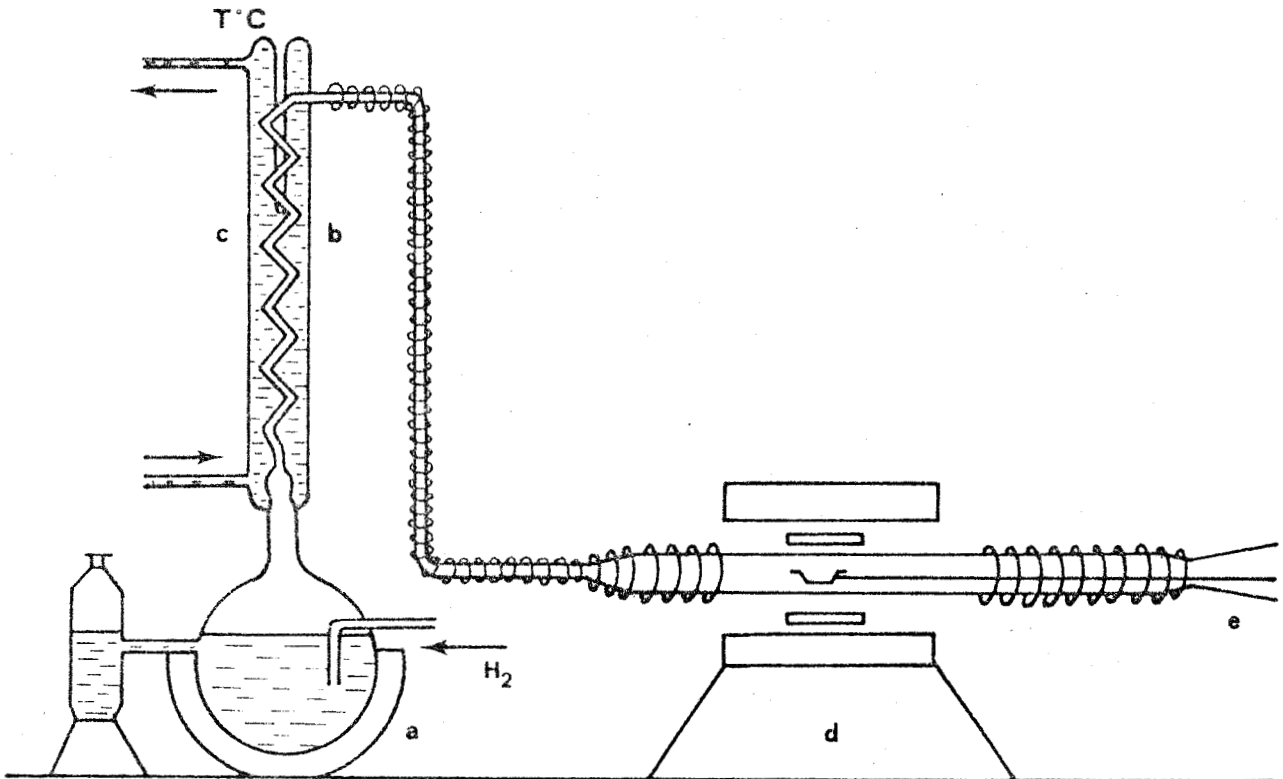


FIGURE 3

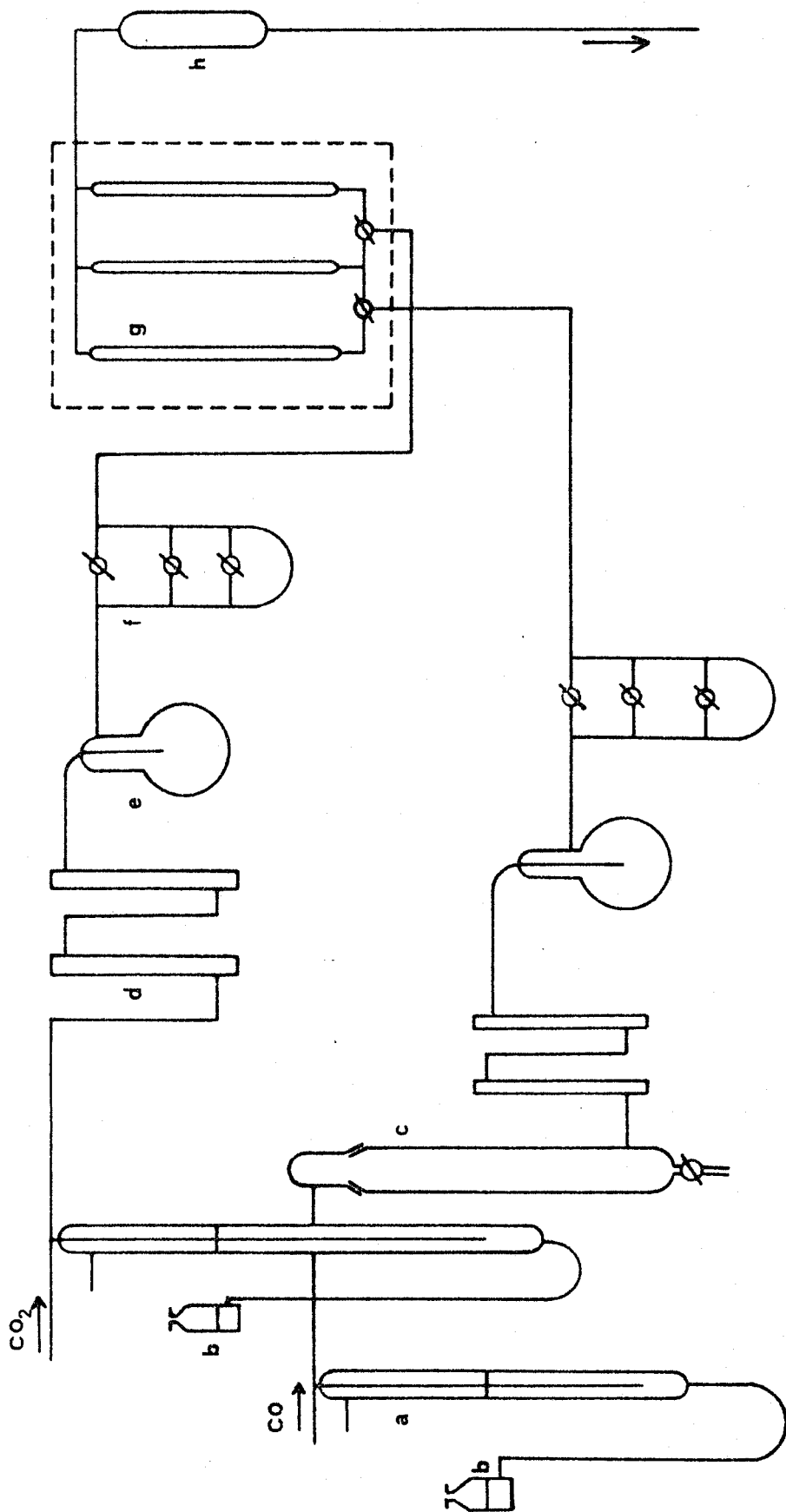
Dispositif de ZAITSEV et BULGAKOVA

- a : Ballon rempli d'eau à l'ébullition (ou saturateur)
b : Condenseur
c : Circulation d'eau chaude
d : Four A.D.A.M.E.L.
e : dispositif de trempe

A.2. - REDUCTION SOUS ATMOSPHERES CO-CO₂

Nous avons monté un appareil identique à celui décrit précédemment par M.C. TRINEL [23], (figure 4).

Cette méthode de réduction présente l'inconvénient d'utiliser un gaz toxique, en l'occurrence l'oxyde de carbone, mais



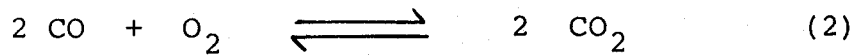
- a : soupapes à phtalate de butyle
- b : réserves de phtalate
- c : four à cuivre
- d : colonnes desséchantes
- e : self-capacité
- f : perte de charge additionnelle
- g : débitmètres
- h : mélangeur



FIGURE 4
Schéma de la ligne à gaz de l'appareil CO-CO₂

elle a le grand avantage de donner des atmosphères oxydo-réductrices beaucoup plus précises et plus stables que celles obtenues au moyen de l'appareil H_2/H_2O .

A chaque mélange CO/CO_2 correspond une pression d'oxygène, calculée à partir de l'équilibre :



soit

$$\ln p_{O_2} = 2 \ln \frac{CO_2}{CO} - 2 \ln K_2 (T)$$

Connaissant les enthalpies libres de formation des oxydes de carbone [24] on établit :

$$\ln K_2(T) = \frac{33\,971}{T} - 10,44$$

La régulation des débits est assurée par des soupapes à phtalate de butyle, des pertes de charge variables et des ballons de grande capacité amortissant les perturbations.

La mesure des débits de CO et CO_2 se fait au moyen de rotamètres préalablement étalonnés; la précision sur la pression d'oxygène est de l'ordre de 4 %.

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'appareillage est refroidie simultanément par circulation d'eau froide.

B - METHODES ANALYTIQUES

L'analyse des mélanges soumis à des réductions ménagées consiste à déterminer la perte en oxygène. Celle-ci est mise en évidence par une mesure systématique de la perte de masse de l'échantillon et confirmée parfois par analyse chimique.

L'analyse radiocristallographique permet l'identification des différentes phases solides en présence.

B.1. - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons utilisé une chambre à focalisation "NONIUS" montée sur un générateur Kristalloflex SIEMENS avec anticathode de cuivre. Un monochromateur isole la raie $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Les diagrammes de poudre réalisés, en présence de chlorure de potassium comme étalon interne, permettent de mesurer les paramètres cristallins avec une bonne précision.

B.2. - ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique d'un échantillon donné comprend :

- le dosage du fer (II) et du fer (III)
- le dosage du vanadium
- la mise en évidence du fer métal dans les échantillons réduits.

B.2.1. Dosage du fer II et du fer III

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

Le fer (II) est dosé directement en milieu phosphosulfurique par le bichromate de potassium. Le fer total est titré après réduction du fer (III) en fer (II) par le chlorure stanneux dont l'excès est éliminé par le chlorure mercurique.

Le nombre d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer est défini par :

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

B.2.2. Détection du fer métal

La présence de fer 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.

B.2.3. Dosage du vanadium

Le vanadium peut être dosé par manganimétrie, coulométrie, ou iodométrie. Cependant, aucune de ces méthodes de dosage n'a été mise en oeuvre car le dosage du vanadium dans les échantillons réduits n'est pas nécessaire. En effet, la représentation du diagramme d'ELLINGHAM (figure 1) confirme que, dans le domaine de pressions d'oxygène étudié, seul peut exister l'oxyde de vanadium trivalent V_2O_3 .

80
30
32
05

B.3. - ELABORATION DES PRODUITS DE DEPART

B.3.1. Oxyde de fer : Fe_2O_3

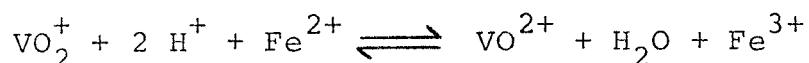
Nous avons utilisé l'oxyde de fer MERCK, de qualité "pour analyse" titrant au minimum 99 % et dont l'analyse donne une teneur maximale de 0,05 % Ca et 0,03 % Mg.

B.3.2. Oxyde de vanadium : V_2O_3

Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 résulte de la réduction sous hydrogène de l'anhydride vanadique V_2O_5 obtenu par calcination ménagée à l'air du métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 préalablement purifié.

Le matériau de départ est le métavanadate d'ammonium commercial qui est recristallisé, lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve vers 40°C et finement broyé avant d'être calciné

pendant 24 heures à $T = 550^{\circ}\text{C}$ dans un four ADAMEL. La température du four est contrôlée avec précision car à partir de 600°C apparaît un phénomène de rochage dû à la dissociation thermique des vanadates acides. Le produit final qui se présente sous la forme d'une poudre jaune orangé est l'hémipentoxyde de vanadium V_2O_5 pur à 98,9 %. Sa pureté est déterminée par analyse chimique. La meilleure méthode de dosage consiste à réduire, en milieu acide, les ions V^{5+} par le sel de Mohr, selon la réaction :



L'indicateur utilisé est la diphénylamine sulfonate de baryum.

L'anhydride vanadique V_2O_5 ainsi synthétisé est ensuite placé sous courant d'hydrogène à 550°C pendant 24 heures puis vers 900°C pendant 48 heures. Le produit résultant de la réduction est V_2O_3 dont la pureté est contrôlée par analyse radiocristallographique.

B.3.3. Solutions solides spinelles

Les spinelles étudiés de composition $y \text{FeV}_2\text{O}_4, (1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$ sont préparés dans un appareil $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$, par réduction des mélanges $\frac{2y}{3} \text{V}_2\text{O}_3, (1 - \frac{2y}{3}) \text{Fe}_2\text{O}_3$ à 850°C pendant 24 heures. La pression d'oxygène imposée par l'intermédiaire du mélange $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ varie avec la composition de la solution solide spinelle que l'on désire obtenir. Les spinelles riches en magnétite sont synthétisés sous atmosphères oxydantes (domaine de Fe_3O_4). Les solutions solides riches en vanadium sont préparées sous des atmosphères plus réductrices (domaine d'existence de FeO et même du fer).

CHAPITRE III

ETUDE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES CO - CO₂

A - PRINCIPE

Les atmosphères contrôlées CO-CO₂ ont été utilisées dans le but de déterminer les équilibres entre le protoxyde de fer Fe_{1-x}O et la solution solide spinelle Fe₃O₄ - FeV₂O₄.

Les spinelles étudiés de composition y FeV₂O₄, (1-y)Fe₃O₄ ont été préparés dans un appareil H₂-H₂O; ils sont obtenus à partir des mélanges $\frac{2y}{3}$ V₂O₃, $(1 - \frac{2y}{3})$ Fe₂O₃ placés pendant 24 heures à 850°C sous 10 % H₂. La pureté des produits finals est contrôlée par analyses radiocristallographique et chimique.

Plusieurs solutions solides spinelles sont ensuite soumises à des réductions ménagées sous atmosphères oxydo-réductrices CO-CO₂ à 850°C, 1000°C et 1100°C. Nous avons travaillé sur des échantillons de masse approximative 1000 mg en procédant de la manière suivante : le produit réparti uniformément dans une nacelle en réfractaire est placé dans un premier temps sous 3 % CO donc dans le domaine de stabilité du spinelle Fe₃O₄-FeV₂O₄. Les pertes de masse sont toujours calculées par rapport à la masse initiale de la solution solide spinelle ayant subi ce traitement préalable. L'échantillon est ensuite soumis à une pression d'oxygène connue puisque déterminée à partir du rapport $\frac{CO}{CO_2}$ du mélange gazeux. L'épaisseur de la couche de produit étant très faible, la réduction est totale dans un délai de 8 à 10 heures.

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

Si des solutions solides de différentes compositions sont soumises à la même atmosphère, les rapports $\frac{O}{V+Fe}$ obtenus permettent de tracer sur le diagramme Fer-Vanadium-Oxygène une ligne iso-pression d'oxygène qui représente une ligne de conjugaison entre un protoxyde de fer Fe_{1-x}O et une solution solide y FeV₂O₄, (1-y)Fe₃O₄.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

B.1. - ETUDE A 850°C

B.1.1. Isothermes de réduction

Nous considérerons, en accord avec DARKEN [16] et VALLET [25] que le domaine de composition du protoxyde de fer pur à 850°C s'étend de $\text{FeO}_{1,119}$ à $\text{FeO}_{1,049}$. La wüstite est stable sous des atmosphères CO-CO₂ caractérisées par des teneurs en oxyde de carbone comprises entre 25 et 68 %.

A 850°C, nous avons réalisé la réduction progressive de la magnétite pure Fe_3O_4 et de quatre solutions solides spinelles $y \text{FeV}_2\text{O}_4$, $(1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$ avec $y = 0,075 - 0,15 - 0,225$ et $0,30$.

Les isothermes de réduction relatives à ces échantillons sont tracées sur la figure 5. Sur ces courbes les parties rectilignes 25 % CO et 68 % CO correspondent aux équilibres $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$ et $\text{FeO} - \text{Fe}$.

A partir des points expérimentaux ont été définies 19 droites de conjugaison correspondant à 19 équilibres spinelle - protoxyde de fer. La figure 6 met en évidence la disposition relative de plusieurs de ces lignes de conjugaison à l'intérieur du diagramme Fe-V-O pour $T = 850^\circ\text{C}$. Chaque droite ainsi tracée passe par 3 à 5 points alignés. De nombreux points expérimentaux ont été vérifiés lors d'une seconde série d'expériences et la marge d'erreur sur le rapport $\frac{O}{V+Fe}$ 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 masse.

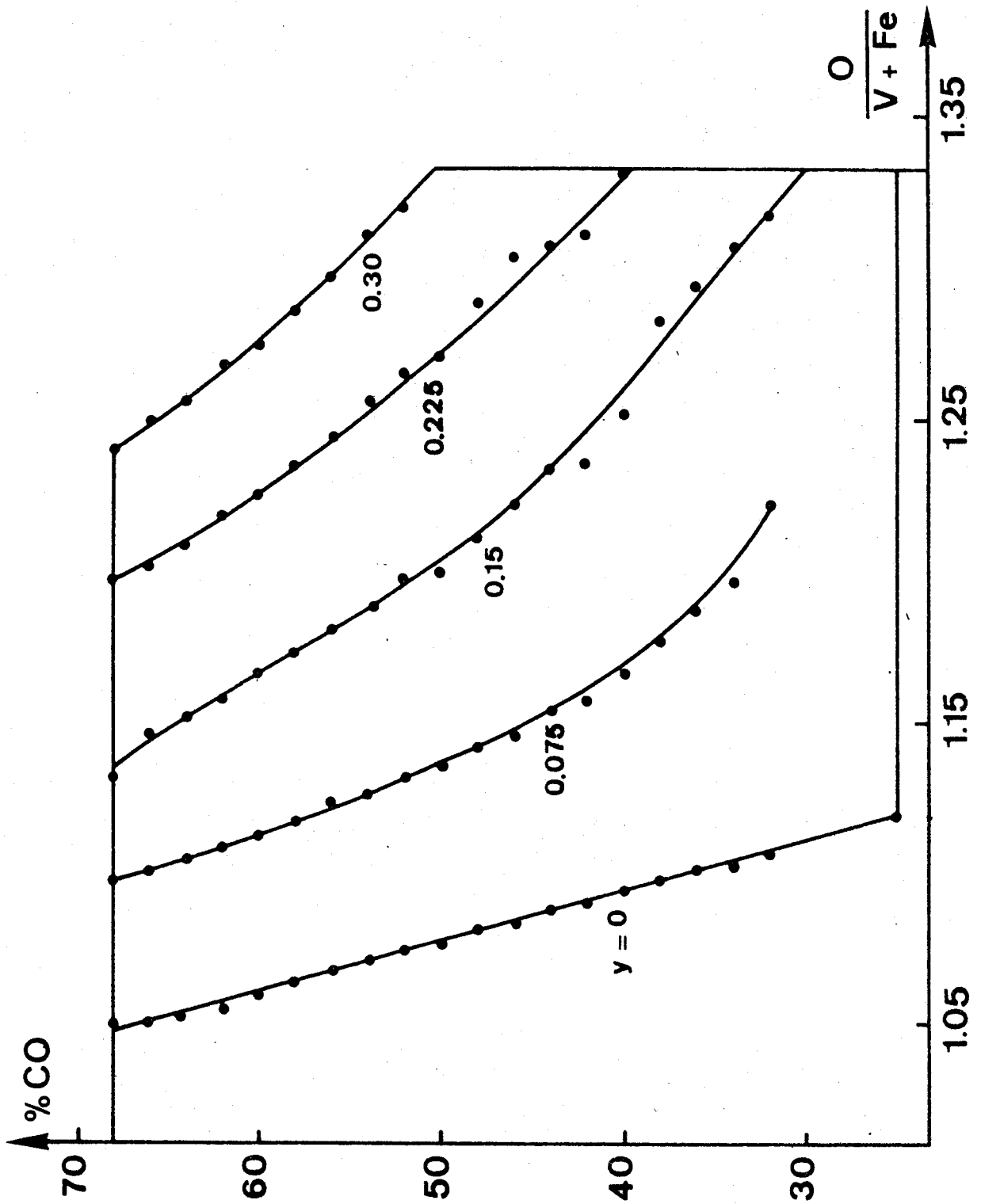


FIGURE 5

Isothermes de réduction (850°C) des spinelles
 $y FeV_2O_4, (1-y)Fe_3O_4$



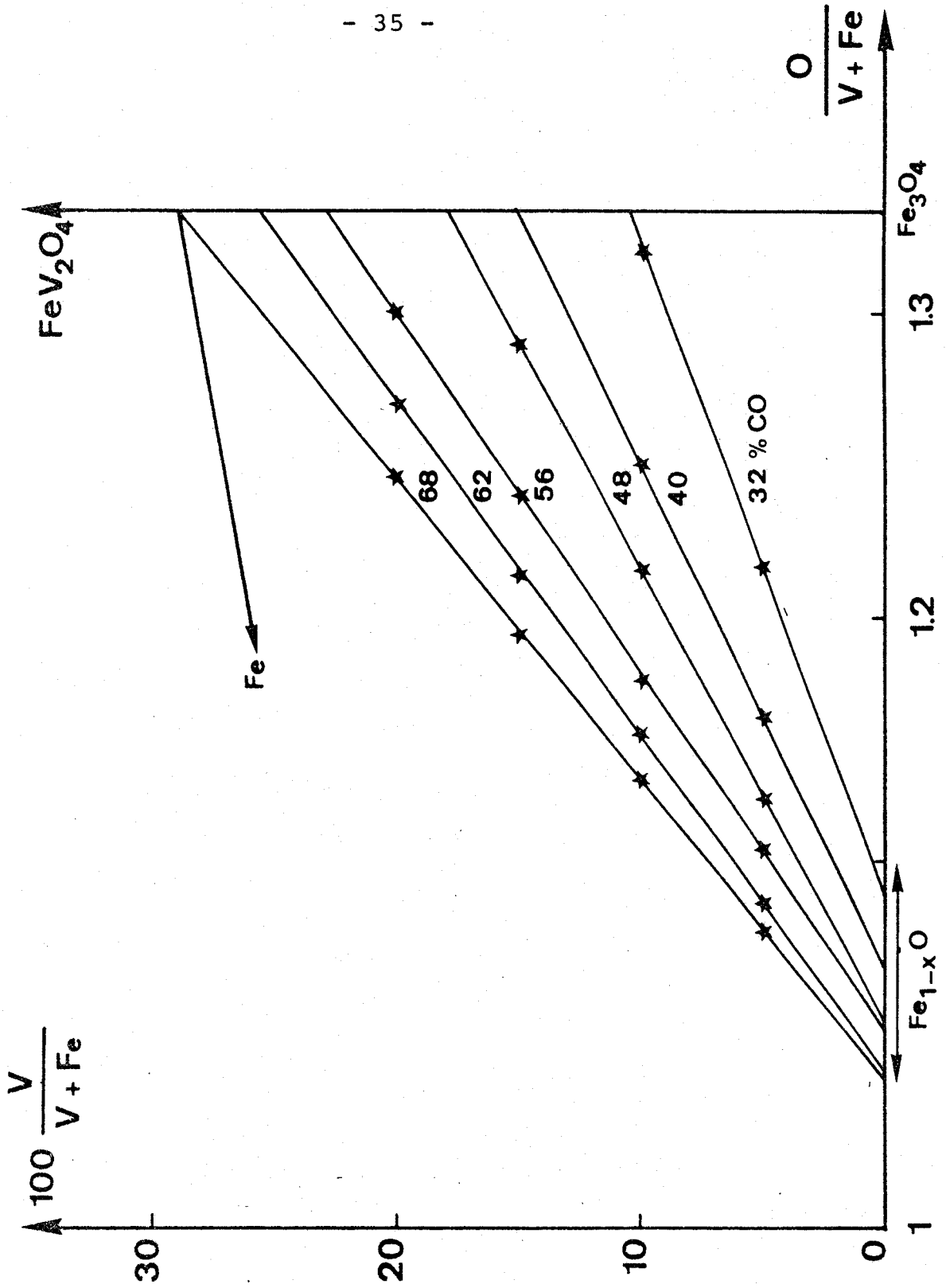
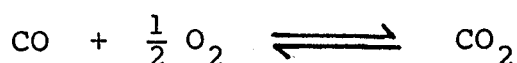


FIGURE 6
Lignes de conjugaison spinelle - protoxyde de fer
pour $T = 850^{\circ}\text{C}$



B.1.2. Calcul des pressions d'oxygène et des équations des droites d'équilibre

Le calcul des pressions d'oxygène se fait au moyen de l'équilibre :



$$\Delta G^{\circ} = (86,85 T - 282\,500) \text{ J} \quad |24|$$

A 850°C $\ln K(T) = 19,807$

D'où $\ln p_{\text{O}_2} = 2 \ln \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} - 39,61.$

Le tableau I donne la pression d'oxygène et l'équation des 19 lignes de conjugaison. Ces droites sont calculées par régression linéaire (méthode des moindres carrés).

$y = \text{V}/(\text{V}+\text{Fe})$ est exprimé en fonction de $x = \text{O}/(\text{V}+\text{Fe})$; la pente a_1 est positive et l'ordonnée à l'origine a_0 négative.

Le coefficient de corrélation r^2 qui mesure le degré de perfection de l'ajustement de la droite est toujours supérieur à 0,985.

Le tracé des lignes de conjugaison à l'intérieur du diagramme Fe-V-O fournit quelques indications supplémentaires :

- les solutions solides spinelles $y \text{FeV}_2\text{O}_4, (1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$ caractérisées par $y < 0,43$ sont en équilibre avec un protoxyde de fer dont la composition est comprise entre $\text{FeO}_{1,119}$ et $\text{FeO}_{1,049}$
- le spinelle $0,43 \text{FeV}_2\text{O}_4 - 0,57 \text{Fe}_3\text{O}_4$ est en équilibre avec deux phases différentes sous une pression d'oxygène (68 % CO) qui est celle du mélange $\text{FeO}_{1,049}$ -Fe
- les spinelles dont la teneur en FeV_2O_4 est supérieure à 43 % sont en équilibre avec le fer pur.

% CO	$\ln p_{O_2}$	$y = a_1 x + a_0$
25	- 37,41 ± 0,06	Equilibre Fe ₃ O ₄ /FeO
32	- 38,12 ± 0,08	0,470 x - 0,521
34	- 38,27 ± 0,09	0,484 x - 0,532
36	- 38,45 ± 0,11	0,511 x - 0,560
38	- 38,61 ± 0,12	0,534 x - 0,583
40	- 38,81 ± 0,07	0,606 x - 0,657
42	- 38,96 ± 0,08	0,649 x - 0,702
44	- 39,12 ± 0,06	0,644 x - 0,694
46	- 39,28 ± 0,05	0,628 x - 0,668
48	- 39,44 ± 0,04	0,679 x - 0,725
50	- 39,61 ± 0,05	0,735 x - 0,783
52	- 39,76 ± 0,06	0,789 x - 0,845
54	- 39,92 ± 0,05	0,801 x - 0,853
56	- 40,09 ± 0,05	0,854 x - 0,909
58	- 40,25 ± 0,06	0,878 x - 0,930
60	- 40,42 ± 0,09	0,912 x - 0,964
62	- 40,61 ± 0,09	0,913 x - 0,960
64	- 40,75 ± 0,05	0,973 x - 1,024
66	- 40,91 ± 0,06	0,981 x - 1,027
68	- 41,11 ± 0,07	0,980 x - 1,018
		Equilibre FeO/Fe

TABEAU I

Equations des lignes de conjugaison
spinelle - protoxyde de fer à 850°C

B.2. - ETUDE A 1000°C

B.2.1. Isothermes de réduction

A 1000°C, le protoxyde de fer est stable sous des atmosphères CO-CO₂ dont la teneur en oxyde de carbone est comprise entre 17 et 72 %. Sa composition varie entre FeO_{1,140} et FeO_{1,048} [16, 25].

A cette température, nous avons effectué la réduction ménagée de Fe₃O₄ et de six solutions solides spinelles y FeV₂O₄, (1-y)Fe₃O₄ caractérisées par y = 0,075 - 0,15 - 0,225 - 0,30 - 0,375 et 0,45. Les isothermes de réduction obtenues sont représentées sur la figure 7. A partir des points expérimentaux 20 droites de conjugaison spinelle - protoxyde de fer ont été établies.

B.2.2. Calcul des pressions d'oxygène et des équations des droites d'équilibre

A 1000°C :

$$\ln p_{O_2} = 2 \ln \frac{CO_2}{CO} - 32,48$$

Le tableau II donne la pression d'oxygène ainsi que l'équation des 20 lignes de conjugaison. Le coefficient de corrélation est toujours compris entre 0,995 et 1.

A 1000°C, la solution solide spinelle dont la pression d'oxygène à l'équilibre est celle relative au mélange FeO_{1,048} - Fe_a comme composition 0,53 FeV₂O₄ - 0,47 Fe₃O₄.

B.3. - ETUDE A 1100°C

B.3.1. Isothermes de réduction

A 1100°C, le domaine de composition du protoxyde de fer a pour limites FeO_{1,153} (sous 15 % CO) et FeO_{1,048} (sous 74 % CO).

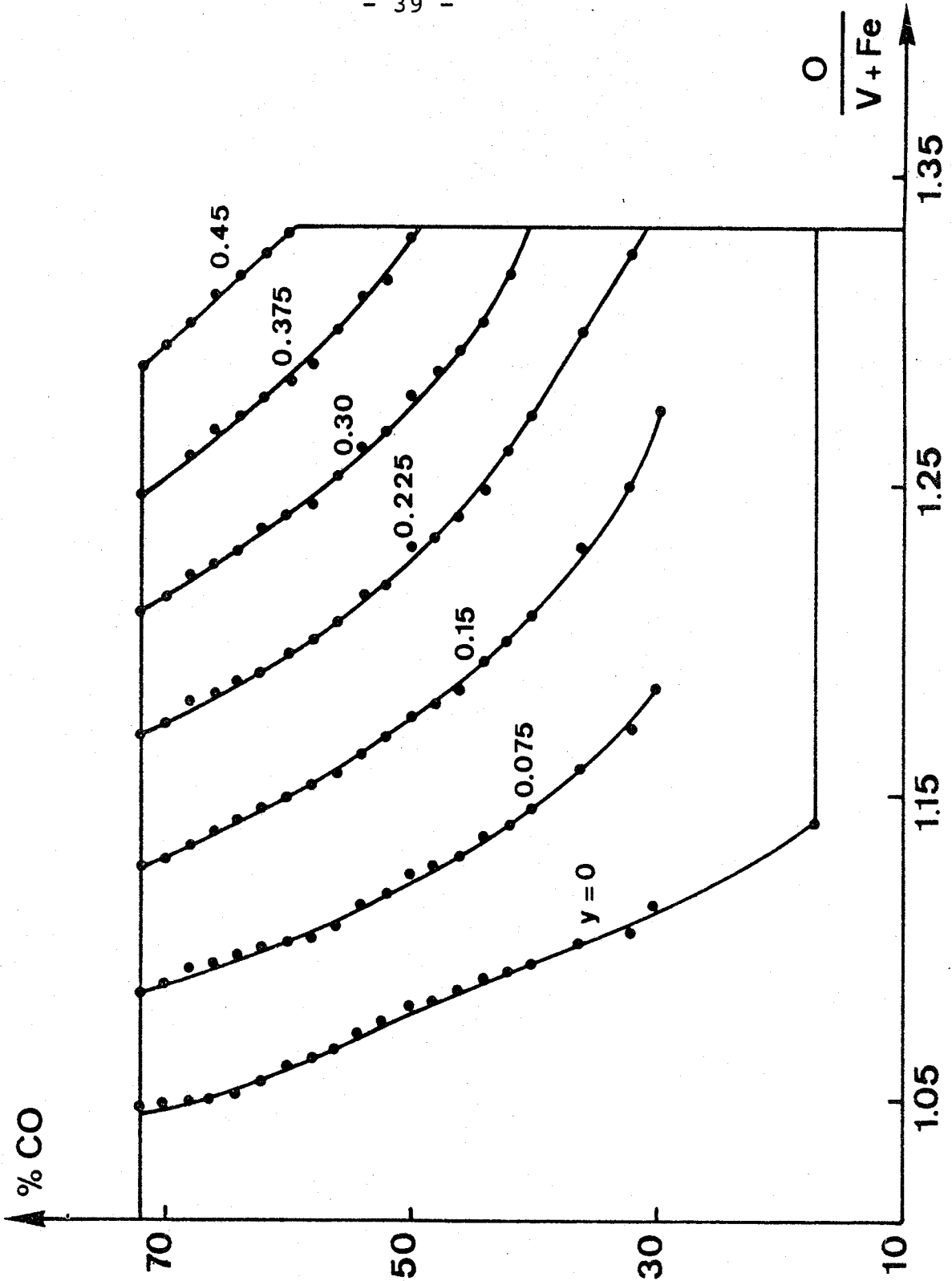


FIGURE 7
Isothermes de réduction (1000°C) des spinelles
 $y \text{FeV}_2\text{O}_4, (1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$



% CO	$\ln p_{O_2}$	$y = a_1 x + a_0$
17	- 29,29 ± 0,05	Equilibre Fe_3O_4/FeO
30	- 30,78 ± 0,05	0,623 x - 0,691
32	- 30,98 ± 0,06	0,641 x - 0,701
36	- 31,32 ± 0,04	0,709 x - 0,772
40	- 31,68 ± 0,06	0,787 x - 0,851
42	- 31,83 ± 0,07	0,835 x - 0,900
44	- 31,98 ± 0,08	0,899 x - 0,972
46	- 32,16 ± 0,04	0,917 x - 0,987
48	- 32,32 ± 0,05	0,931 x - 0,998
50	- 32,48 ± 0,06	0,969 x - 1,039
52	- 32,64 ± 0,05	1,000 x - 1,067
54	- 32,80 ± 0,04	1,018 x - 1,085
56	- 32,97 ± 0,05	1,031 x - 1,091
58	- 33,13 ± 0,05	1,079 x - 1,142
60	- 33,32 ± 0,07	1,095 x - 1,157
62	- 33,46 ± 0,04	1,117 x - 1,178
64	- 33,62 ± 0,06	1,140 x - 1,201
66	- 33,80 ± 0,05	1,154 x - 1,212
68	- 34,01 ± 0,06	1,190 x - 1,251
70	- 34,17 ± 0,04	1,212 x - 1,268
72	- 34,37 ± 0,04	1,231 x - 1,286 Equilibre FeO/Fe



TABEAU II

Equations des lignes de conjugaison
spinnelle - protoxyde de fer à 1000°C

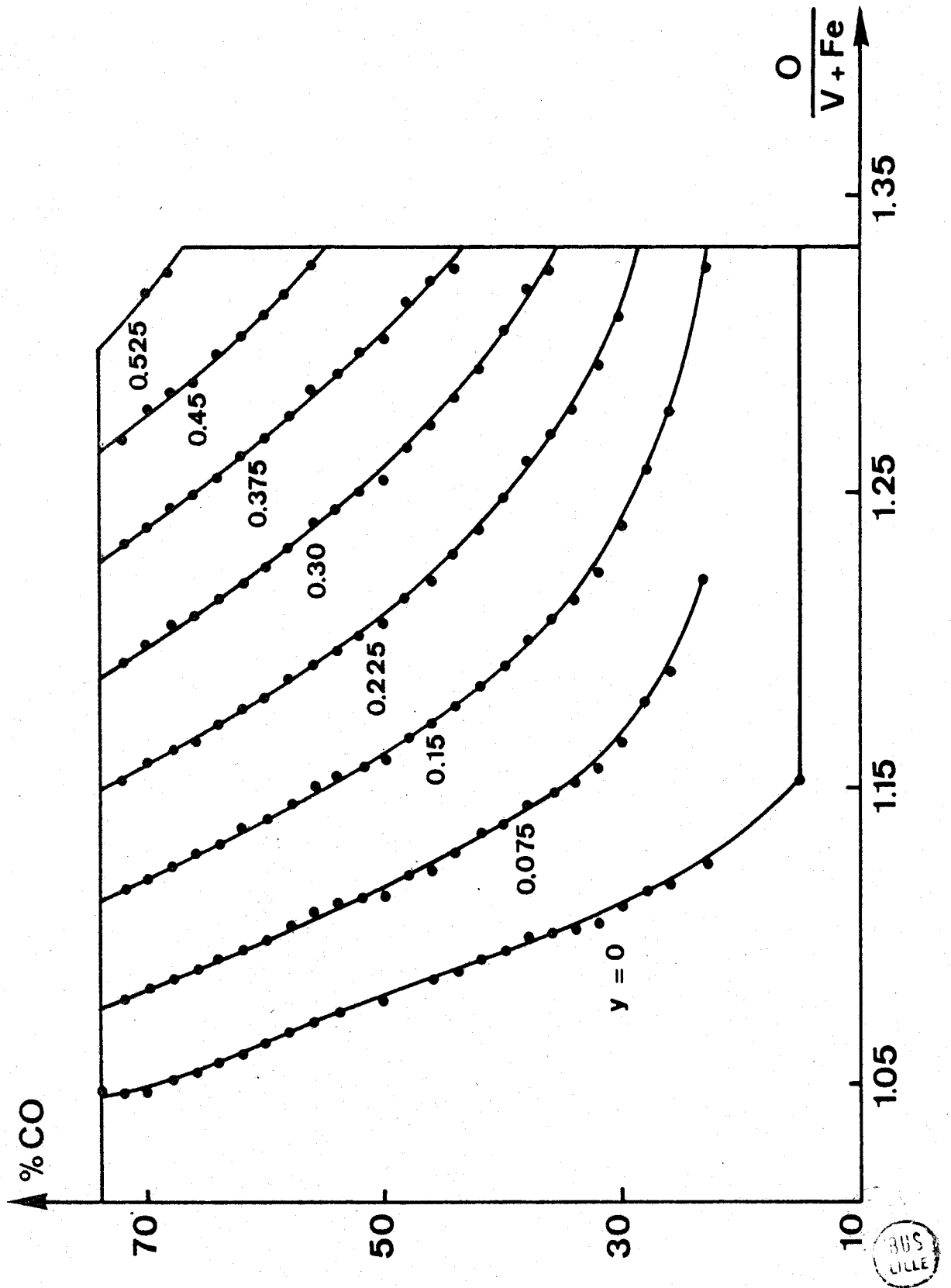


FIGURE 8
Isothermes de réduction (1100°C) des spinelles
 $y FeV_2O_4, (1-y) Fe_3O_4$



% CO	$\ln p_{O_2}$	$y = a_1 x + a_0$
15	- 25,13 ± 0,04	Equilibre Fe_3O_4/FeO
23	- 26,17 ± 0,05	0,492 x - 0,553
26	- 26,52 ± 0,07	0,619 x - 0,690
28	- 26,71 ± 0,05	0,692 x - 0,770
30	- 26,89 ± 0,05	0,694 x - 0,760
32	- 27,09 ± 0,07	0,724 x - 0,787
34	- 27,29 ± 0,06	0,794 x - 0,864
36	- 27,45 ± 0,09	0,843 x - 0,918
38	- 27,61 ± 0,04	0,859 x - 0,933
40	- 27,78 ± 0,04	0,888 x - 0,959
42	- 27,95 ± 0,04	0,954 x - 1,032
44	- 28,11 ± 0,05	0,995 x - 1,073
46	- 28,26 ± 0,04	x - 1,071
48	- 28,43 ± 0,04	1,024 x - 1,096
50	- 28,59 ± 0,06	1,061 x - 1,131
52	- 28,74 ± 0,06	1,075 x - 1,144
54	- 28,90 ± 0,04	1,115 x - 1,187
56	- 29,06 ± 0,04	1,132 x - 1,204
58	- 29,24 ± 0,05	1,162 x - 1,231
60	- 29,40 ± 0,06	1,175 x - 1,240
62	- 29,59 ± 0,06	1,200 x - 1,264
64	- 29,75 ± 0,09	1,211 x - 1,271
66	- 29,92 ± 0,05	1,251 x - 1,311
68	- 30,09 ± 0,04	1,249 x - 1,304
70	- 30,29 ± 0,04	1,269 x - 1,322
72	- 30,48 ± 0,04	1,309 x - 1,362
74	- 30,69 ± 0,04	1,331 x - 1,383 Equilibre FeO/Fe



TABLEAU III
Equation des lignes de conjugaison spinelle-protoxyde de fer à 1100°C

Nous avons suivi la réduction progressive de la magnétite et de sept solutions solides spinelles $y \text{FeV}_2\text{O}_4$, $(1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$ caractérisées par $y = 0,075 - 0,15 - 0,225 - 0,30 - 0,375 - 0,45 - 0,525$. A partir des isothermes de réduction tracées sur la figure 8, 26 lignes de conjugaison spinelle - protoxyde de fer ont été déterminées.

B.3.2. Calcul des pressions d'oxygène et des équations des droites d'équilibre

A 1100°C :

$$\ln p_{\text{O}_2} = 2 \ln \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} - 28,59$$

Les équations relatives aux 26 lignes de conjugaison et les pressions d'oxygène correspondantes sont rassemblées dans le tableau III.

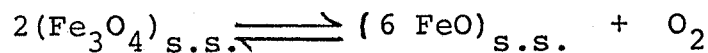
A 1100°C, la solution solide spinelle dont la pression d'oxygène à l'équilibre est celle du mélange $\text{FeO}_{1,048} - \text{Fe}$ a comme composition $0,59 \text{FeV}_2\text{O}_4 - 0,41 \text{Fe}_3\text{O}_4$.



C - TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE DES RESULTATS

C.1. - ETUDE A 1000°C

L'utilisation des atmosphères contrôlées CO-CO₂ a permis de connaître pour T = 1000°C, 20 lignes de conjugaison qui traduisent un équilibre entre une solution solide spinelle (Fe₃O₄)_{s.s.} et un protoxyde de fer (FeO)_{s.s.} selon l'équation :

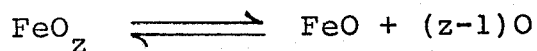


$$K = \frac{a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}}^6}{a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}^2} \cdot p_{\text{O}_2}$$

La détermination des relations activité - composition dans la phase spinelle nécessite le calcul préalable de l'activité du protoxyde de fer Fe_{1-x}O relatif à chaque ligne de conjugaison.

C.1.1. Activité du protoxyde de fer

Fe_{1-x}O ou FeO_z peut être considéré comme une solution solide de FeO stoechiométrique et d'oxygène :



L'état standard (a_{FeO} = 1) est le protoxyde en équilibre avec le fer.

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

$$d \ln a_{\text{FeO}} + (z-1) d \ln a_{\text{O}} = 0$$

permet d'écrire :

$$a_O = \text{Cte} \cdot p_{O_2}^{1/2}$$

$$\ln a_{FeO} = - \int_{(p_{O_2})_0}^{p_{O_2}} \frac{z-1}{2} d \ln p_{O_2}$$

avec $z = \frac{[O]}{[Fe]}$

C.1.1.1. Relations entre O/Fe et $\ln p_{O_2}$

a - Protoxyde de fer pur $(FeO_z)_0$

A partir de l'isotherme de réduction relative à la magnétite pure (figure 7, $y = 0$) il est facile de déduire les variations de $z = O/Fe$ en fonction de $\ln p_{O_2}$. Ces valeurs, reportées sur la figure 9, sont en excellent accord avec les mesures effectuées par VALLET [25]. La courbe ainsi obtenue est une droite d'équation :

$$\left(\frac{O}{Fe}\right)_0 = 0,0208 \ln p_{O_2} + 1,752 \quad (r^2 = 0,9938)$$

(courbe A - figure 9)

b - Protoxyde de fer $(FeO_z)_{s.s.}$ en équilibre avec une solution solide spinelle

Il est possible d'établir les variations de $z = O/Fe$ pour le protoxyde de fer en équilibre avec le spinelle $y FeV_2O_4, (1-y)Fe_3O_4$.

En effet, à chaque teneur en CO correspond une ligne de conjugaison connue et par suite un protoxyde de fer FeO_z bien déterminé. Les points expérimentaux reportés sur la figure 9 ont permis de calculer :

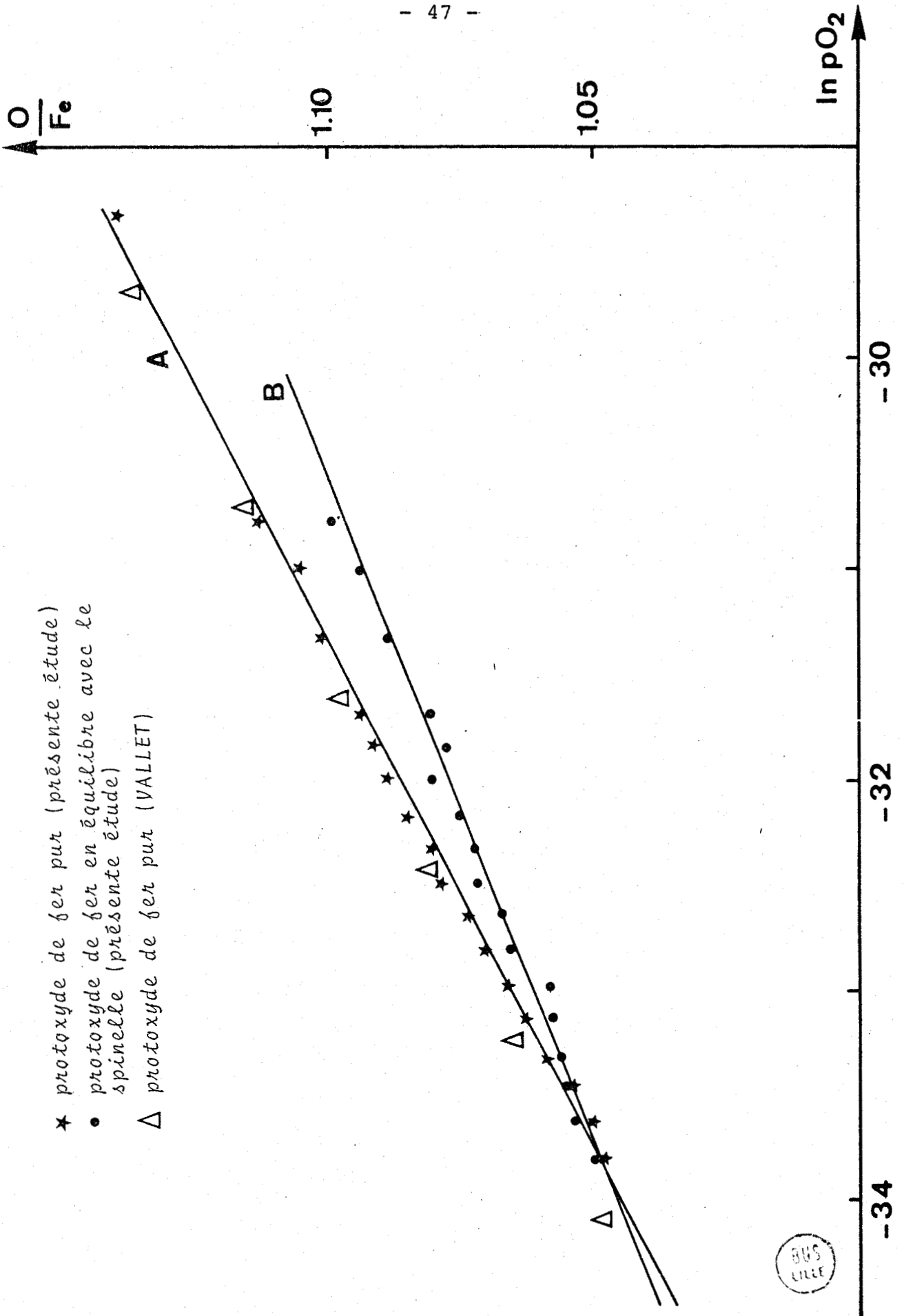


FIGURE 9
Composition du protoxyde de fer en fonction du potentiel oxygène (1000°C)

$$\left(\frac{\text{O}}{\text{Fe}}\right)_{\text{s.s.}} = 0,0157 \ln p_{\text{O}_2} + 1,580 \quad (r^2 = 0,9806)$$

(courbe B - figure 9)

Cette équation diffère sensiblement de la précédente (courbe A) ce qui est l'indice d'une solubilité du vanadium dans le protoxyde de fer.

C.1.1.2. Activité du protoxyde de fer pur : $a_{(\text{FeO})_0}$

Pour le protoxyde de fer pur, il a été établi expérimentalement :

$$\left(\frac{\text{O}}{\text{Fe}}\right)_0 = 0,0208 \ln p_{\text{O}_2} + 1,752$$

L'intégration de l'expression donnant $\ln a_{\text{FeO}}$ en fonction de $z = \text{O/Fe}$ conduit à :

$$\ln a_{(\text{FeO})_0} = -0,0052 (\ln^2 p_{\text{O}_2} - \ln^2 p_{\text{O}_2}^0) - 0,376 (\ln p_{\text{O}_2} - \ln p_{\text{O}_2}^0)$$

$p_{\text{O}_2}^0$ est la pression d'oxygène à l'équilibre Fe - FeO_{1,048}, soit à 1000°C :

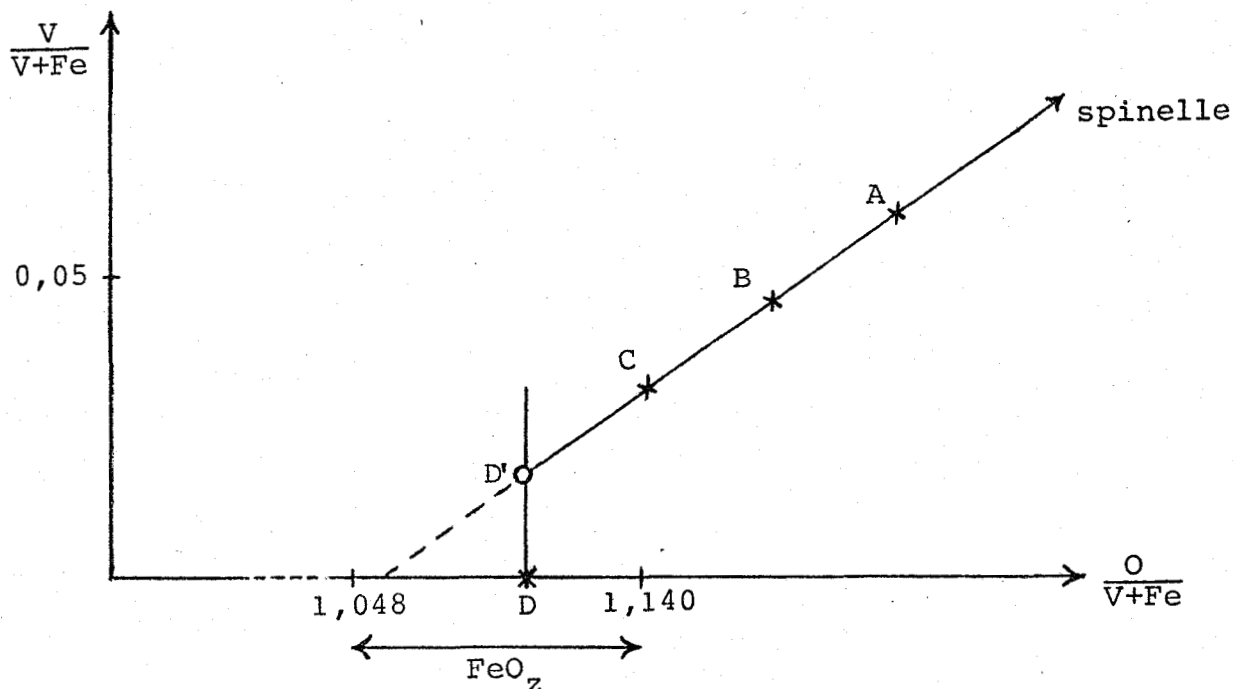
$$p_{\text{O}_2}^0 = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ atm.}$$

Les valeurs de l'activité du protoxyde de fer pur $a_{(\text{FeO})_0}$ en fonction du rapport O/Fe sont rassemblées dans le tableau IV.

C.1.1.3. Activité du protoxyde de fer $a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}}$ le long de la
ligne biphasée protoxyde-spinelle

a - Principe du calcul

Considérons à l'intérieur du diagramme fer-vanadium-oxygène une ligne de conjugaison protoxyde de fer - solution solide spinelle.



Les points A, B, C, et D obtenus expérimentalement correspondent au même rapport CO/CO_2 ; ils sont situés sur une ligne iso-pression d'oxygène. Dans le domaine biphasé ces points doivent être alignés puisque les droites de conjugaison sont des lignes iso-potential oxygène. Si la solubilité du vanadium dans FeO_z était nulle, les quatre points A, B, C, D seraient alignés. La droite passant par les points A, B, C coupe systématiquement l'axe $\text{V}/\text{V}+\text{Fe} = 0$ à gauche du point D, c'est-à-dire pour des rapports O/Fe inférieurs. Ce fait toujours constaté est la preuve d'une solubilité faible mais réelle du vanadium dans FeO_z . Il faut évaluer cette solubilité par le calcul puisque l'expérience ne permet pas de mettre en évidence une cassure de la courbe iso-pression d'oxygène au moment où la droite ABC rencontre le domaine monophasé.

Une courbe iso-activité d'un composé i subit une rupture de pente mais ne présente pas de discontinuité lorsque l'on passe d'un domaine biphasé à un domaine monophasé. Intéressons-nous plus particulièrement à l'activité de FeO .

Dans le domaine biphasé, les courbes iso a_{FeO} sont connues expérimentalement : ce sont les droites ABC.

Dans le domaine monophasé, ces courbes ne sont pas déterminées : on ne connaît a_{FeO} que sur l'axe Fe-O.

Par suite de la faible solubilité du vanadium dans FeO, on peut supposer que FeO suit la loi de RAULT c'est-à-dire écrire :

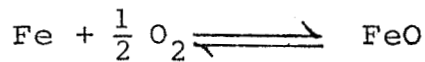
$$a_{\text{FeO}} = \frac{\text{Fe}}{\text{V} + \text{Fe}} \cdot a_{(\text{FeO})_0}$$

soit en appliquant cette relation au point D' :

$$(a_{\text{FeO}})_{\text{D}'} = \left(\frac{\text{Fe}}{\text{V} + \text{Fe}} \right)_{\text{D}'} \cdot (a_{\text{FeO}})_{\text{D}}$$

La ligne DD'CBA ne constitue naturellement pas une ligne iso-activité de FeO puisque $(a_{\text{FeO}})_{\text{D}'} \neq (a_{\text{FeO}})_{\text{D}}$

Montrons que cette ligne peut être considérée comme une ligne iso-potentiel oxygène avec une bonne approximation. Pour cela, considérons l'équilibre :



$$K = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}}} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

Cette équation peut être appliquée à n'importe quel point du domaine monophasé $(\text{FeO})_{\text{s.s.}}$.

Or, nous avons montré qu'en D' :

$$(a_{\text{FeO}})_{\text{D}'} = \left(\frac{\text{Fe}}{\text{V} + \text{Fe}} \right)_{\text{D}'} \cdot (a_{\text{FeO}})_{\text{D}}$$

De la même manière, on peut établir :

$$(a_{\text{Fe}})_{\text{D}'} = \left(\frac{\text{Fe}}{\text{V} + \text{Fe}} \right)_{\text{D}'} \cdot (a_{\text{Fe}})_{\text{D}}$$

Par suite :

$$\left(\frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}}}\right)_{D'} = \left(\frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}}}\right)_D$$

K étant une constante à une température donnée :

$$(p_{\text{O}_2})_{D'} = (p_{\text{O}_2})_D$$

La ligne DD'CBA est donc une ligne iso-potentiel oxygène. Ceci n'est vrai que si la loi de RAOULT s'applique au fer aussi bien qu'au FeO. En pratique, l'approximation est moins bonne pour le fer mais elle peut être acceptée compte tenu des faibles solubilités.

b - Solubilité du vanadium dans le protoxyde de fer et calcul de $a_{(\text{FeO})_{s.s.}}$

A chaque teneur en oxyde de carbone correspondent d'une part une ligne biphasée solution solide spinelle - protoxyde de fer saturé en vanadium et d'autre part une courbe iso-potentiel d'oxygène que l'on peut assimiler à une perpendiculaire à l'axe Fe-O. Le point de rencontre de ces deux lignes donne la limite du domaine monophasé (figure 10).

Le tableau IV met en évidence la solubilité du vanadium dans FeO_z ainsi que les variations de $a_{(\text{FeO})_{s.s.}}$ en fonction de la composition du protoxyde de fer pur.

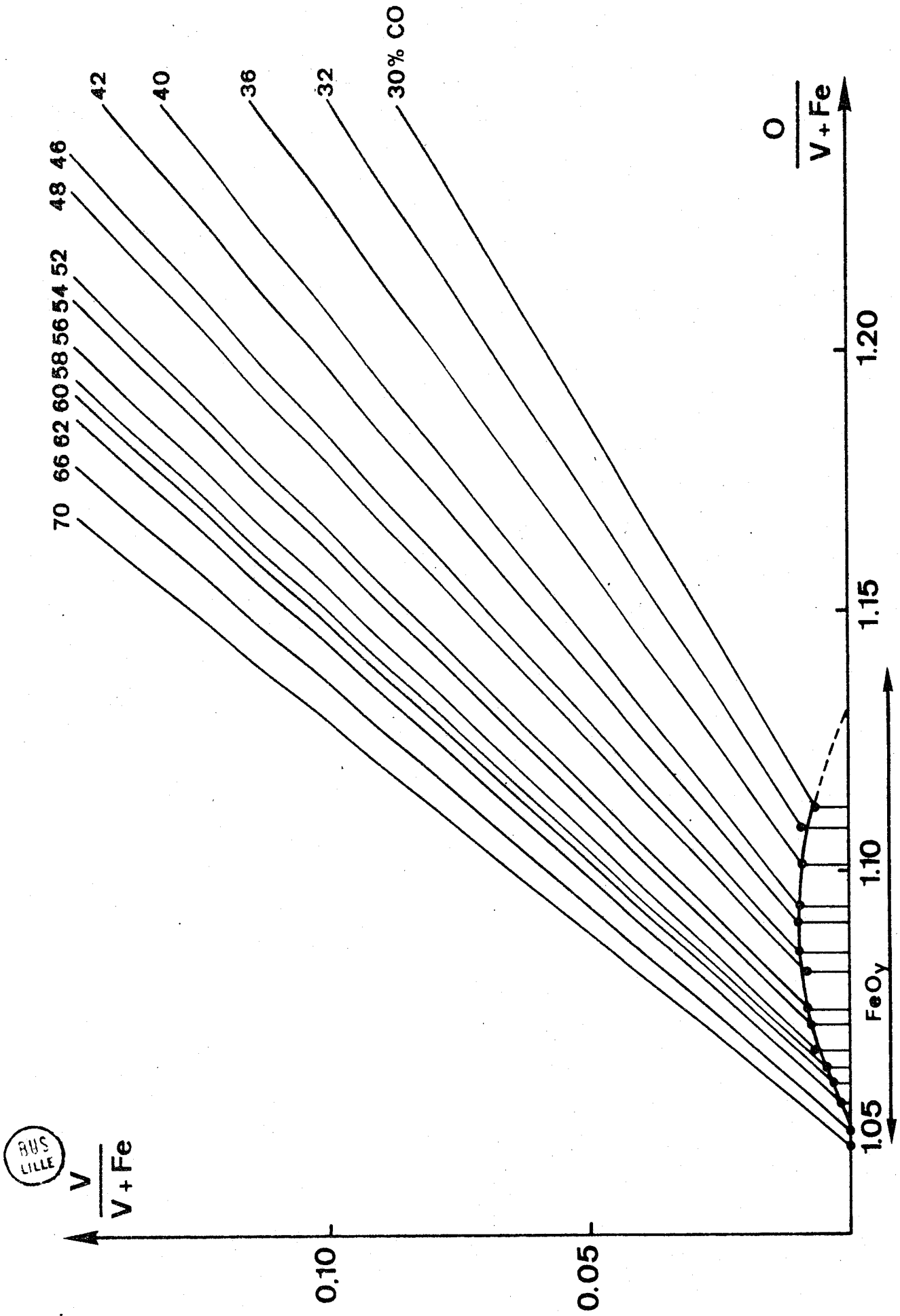


FIGURE 10

Solubilité du vanadium dans le protoxyde de fer (1000°C)

% CO	ln p _{O₂}	(O/Fe) _o	a _{(FeO)_o}	solubilité du V dans FeO	a _{(FeO)_{s.s.}}
17	- 29,29	1,140	0,797	Equilibre Fe ₃ O ₄ /FeO	
30	- 30,78	1,112	0,875	0,7 %	0,869
32	- 30,98	1,108	0,885	0,9 %	0,877
36	- 31,32	1,101	0,901	0,9 %	0,893
40	- 31,68	1,093	0,917	1 %	0,908
42	- 31,83	1,090	0,923	1 %	0,914
44	- 31,98	1,087	0,929	1 %	0,920
46	- 32,16	1,083	0,936	1 %	0,927
48	- 32,32	1,080	0,942	0,9 %	0,934
50	- 32,48	1,076	0,949	0,85 %	0,941
52	- 32,64	1,073	0,954	0,8 %	0,946
54	- 32,80	1,070	0,959	0,75 %	0,952
56	- 32,97	1,066	0,965	0,6 %	0,959
58	- 33,13	1,063	0,970	0,4 %	0,966
60	- 33,32	1,059	0,976	0,3 %	0,973
62	- 33,46	1,056	0,980	0,15 %	0,979
64	- 33,62	1,053	0,984	0	0,984
66	- 33,80	1,049	0,988	0	0,988
68	- 34,01	1,048	0,993	0	0,993
70	- 34,17	1,048	0,997	0	0,997
72	- 34,37	1,048	1	Equilibre Fe/FeO	

TABLEAU IV

Activités du protoxyde de fer pur a_{(FeO)_o} et du protoxyde en équilibre avec un spinelle a_{(FeO)_{s.s.}} à 1000°C

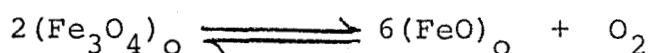


C.1.2. Relations activité-composition dans la phase spinelle

C.1.2.1. Calcul de $a_{(Fe_3O_4)_{s.s.}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est comprise entre 47 et 79 %

Connaissant parfaitement $a_{(FeO)_{s.s.}}$ relatif à chaque ligne biphasée spinelle - protoxyde de fer, il est possible à présent de déterminer l'activité de la magnétite dans la solution solide $y FeV_2O_4, (1-y)Fe_3O_4$.

Considérons pour cela l'équilibre entre le protoxyde de fer pur et la magnétite pure :



A 1000°C :

$$p_{O_2}^O = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ atm}$$

$$a_{(FeO)_O} = 0,797$$

$$a_{(Fe_3O_4)_O} = 1$$

par suite :

$$\ln K = - 30,65$$

Considérons à présent l'équilibre $(Fe_3O_4)_{s.s.}/(FeO)_{s.s.}$ caractérisé par la même constante. On établit :

$$\ln a_{(Fe_3O_4)_{s.s.}} = 3 \ln a_{(FeO)_{s.s.}} - \frac{1}{2} \ln K + \frac{1}{2} \ln p_{O_2}$$

A chaque ligne biphasée correspondent une pression d'oxygène ainsi qu'une activité de FeO en solution solide (tableau IV). L'activité de Fe_3O_4 n'est accessible de cette manière que pour les droites de conjugaison correspondant à des teneurs en oxyde de carbone comprises entre 30 et 72 %, c'est-à-dire dans le domaine de composition $0,468 < x_{Fe_3O_4} < 0,79$.

Les valeurs ainsi calculées sont rassemblées dans le tableau V.

% CO	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4) \text{ s.s.}}$	% CO	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4) \text{ s.s.}}$
30	0,790	0,615	54	0,592	0,294
32	0,769	0,572	56	0,574	0,276
36	0,741	0,509	58	0,555	0,261
40	0,703	0,447	60	0,545	0,242
42	0,681	0,423	62	0,534	0,230
44	0,660	0,400	64	0,522	0,216
46	0,646	0,374	66	0,510	0,200
48	0,636	0,354	68	0,496	0,182
50	0,621	0,332	70	0,478	0,170
52	0,601	0,313	72	0,468	0,158

TABLEAU V

Activité de la magnétite dans les spinelles définis par

$$0,47 < x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,79 \text{ pour } T = 1000^\circ\text{C}$$

C.1.2.2. Calcul de $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4) \text{ s.s.}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est inférieure à 47 %

L'activité de la magnétite dans les spinelles riches en Fe_3O_4 ou en FeV_2O_4 n'est pas accessible directement mais il est possible de la déterminer avec une bonne précision par le calcul si la solution solide $y \text{FeV}_2\text{O}_4, (1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$ se révèle être régulière. 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 :

$$\Delta S = - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

De plus, l'enthalpie de mélange est telle que :

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

Les coefficients d'activité sont reliés aux concentrations par la relation :

$$\ln \gamma_i = \frac{\alpha(1 - x_i)^2}{RT}$$

d'où :

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

avec :

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

Nous avons représenté sur la figure 11 la courbe des variations de $\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$.

Si la solution solide est effectivement régulière les points doivent se situer sur une droite passant par l'origine. Expérimentalement on obtient (figure 11) :

$$\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = - 3,341 (1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 - 0,129$$

$$r_2 = 0,9950$$

Les points sont donc alignés mais la droite ne passe pas par l'origine. Cette constatation nous oblige à utiliser deux techniques différentes d'extrapolation suivant que nous sommes situés à l'une ou l'autre extrémité de la solution solide spinelle. Du côté riche en ferrite de vanadium il n'est pas déraisonnable d'extrapoler la droite précédemment obtenue $\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$; par contre du côté riche en magnétite il n'est pas possible de procéder de la même manière puisque la courbe ne passe pas par l'origine. Nous avons donc été amenés à extrapoler la courbe expérimentale donnant $\ln p_{\text{O}_2}$ en fonction de $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$.

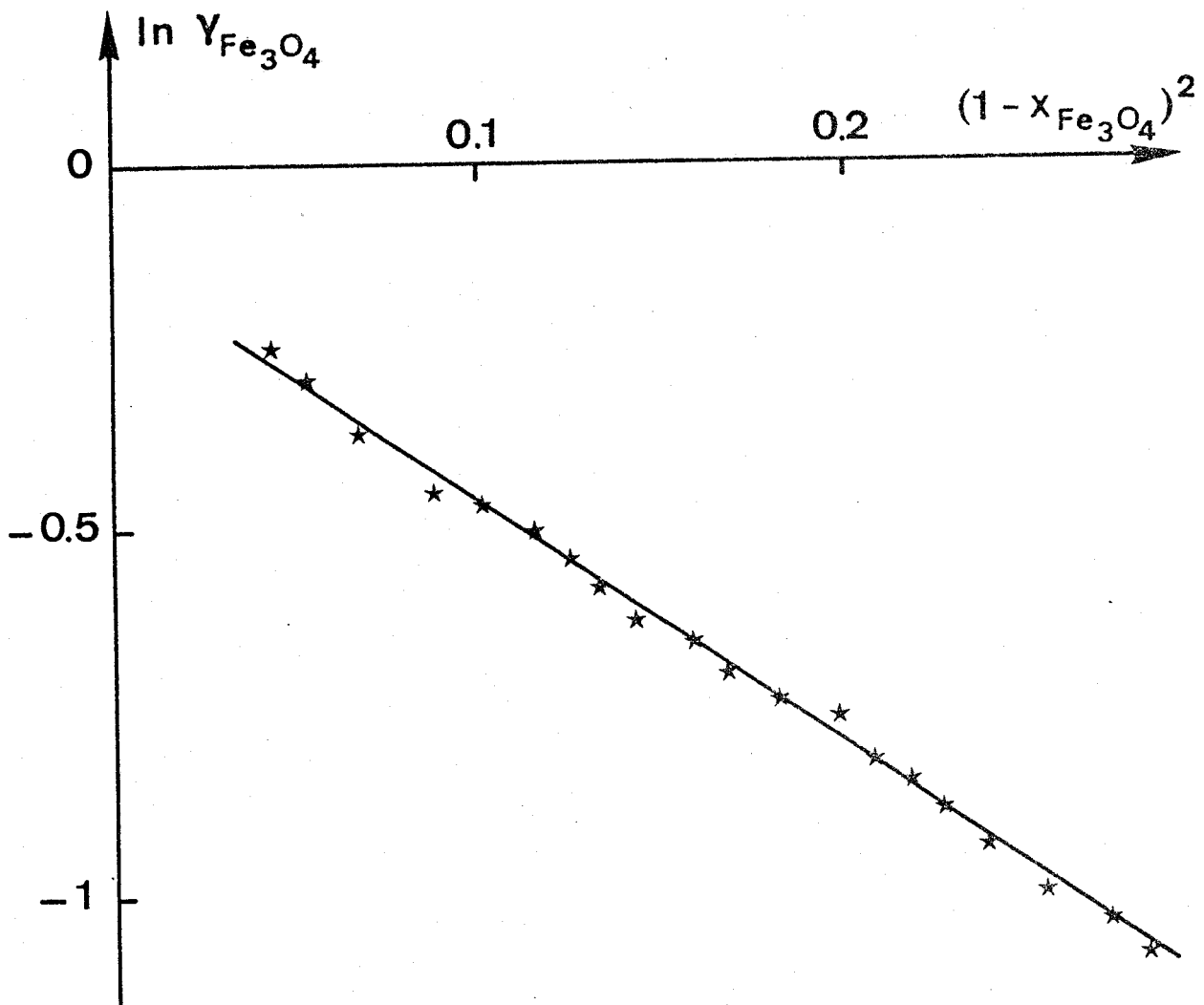


FIGURE 11

Courbe des variations de $\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$
à 1000°C



Considérons, en premier lieu, les spinelles riches en ferrite de vanadium ($x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,47$). L'activité de la magnétite est déterminée directement à partir de l'équation précédemment établie :

$$\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = - 3,341(1-x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 - 0,129$$

et les résultats sont rassemblés dans le tableau VI :

$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
0	($\gamma_0 = 0,0311$)	0,30	0,051
0,05	0,002	0,35	0,075
0,10	0,006	0,40	0,106
0,15	0,012	0,45	0,144
0,20	0,021	0,468	0,159
0,25	0,034		

TABLEAU VI

Activité de la magnétite dans les spinelles définis par

$$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,47 \text{ pour } T = 1000^\circ\text{C}$$

C.1.2.3. Calcul de $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est supérieure à 79 %

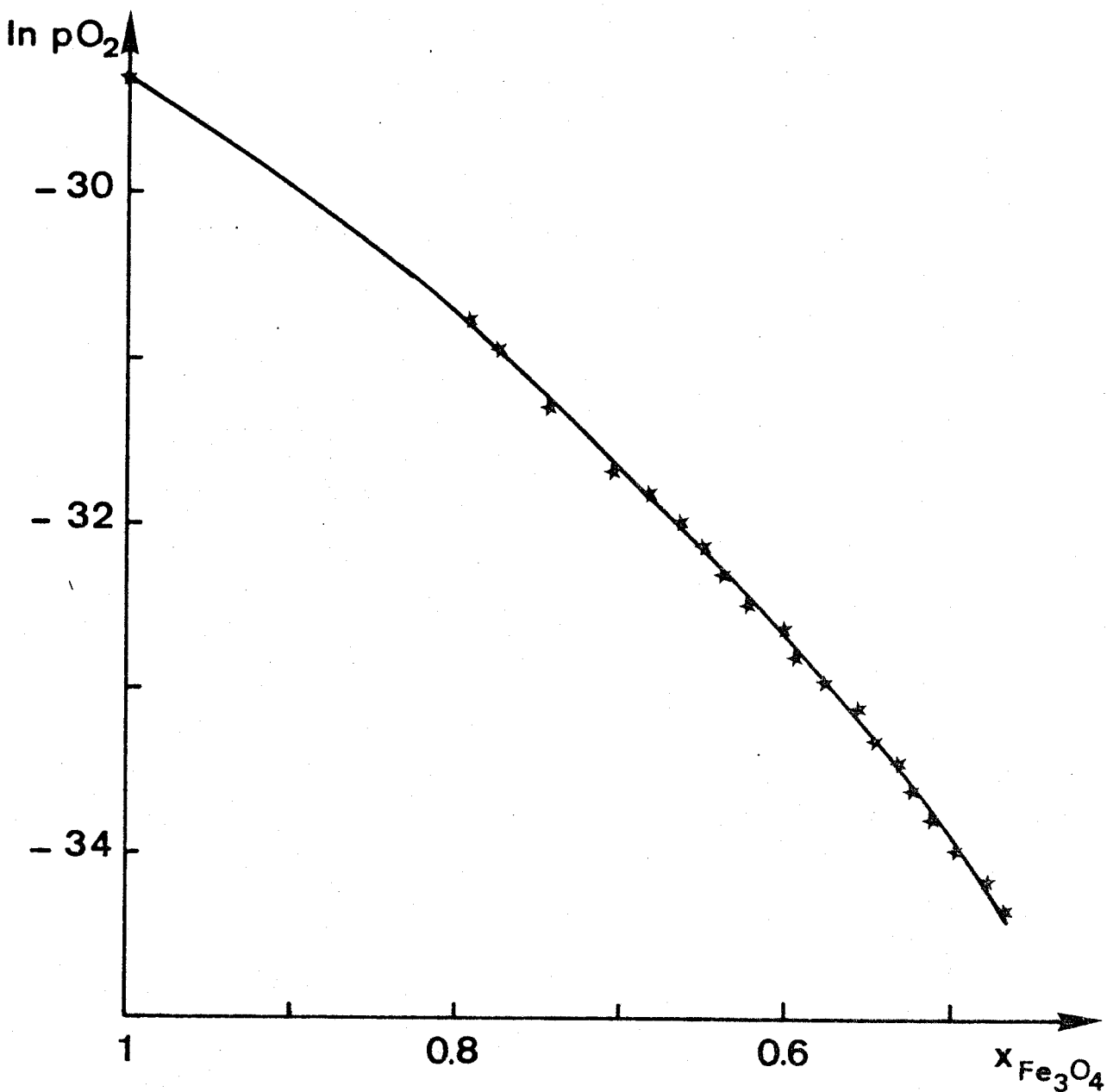
Pour les spinelles riches en magnétite ($x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > 0,79$), nous avons extrapolé la courbe donnant $\ln p_{\text{O}_2}$ en fonction de $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$. Cette courbe de variations établie expérimentalement pour $0,47 < x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,79$, ainsi que pour $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$ (tableau II) est représentée sur la figure 12.

Par extrapolation il est possible de connaître la pression d'oxygène relative à l'équilibre $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}} / (\text{FeO})_{\text{s.s.}}$ pour toute solution solide spinelle dont la teneur en magnétite est comprise entre 79 et 100 %. A chaque valeur de $\ln p_{\text{O}_2}$ correspondent donc une composition de la phase spinelle

$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, mais aussi une composition du protoxyde de fer pur $(\text{O}/\text{Fe})_0$ et une activité du protoxyde de fer pur $a_{(\text{FeO})_0}$ obtenues au moyen des deux relations précédemment citées :

$$\left(\frac{\text{O}}{\text{Fe}}\right)_0 = 0,0208 \ln p_{\text{O}_2} + 1,752$$

$$\ln a_{(\text{FeO})_0} = -0,0052(\ln^2 p_{\text{O}_2} - \ln^2 p_{\text{O}_2}^0) - 0,376(\ln p_{\text{O}_2} - \ln p_{\text{O}_2}^0)$$



BHS
LILLE

FIGURE 12

Courbe des variations de $\ln p_{\text{O}_2}$ en fonction de la composition de la solution solide spinelle à 1000°C

La solubilité du vanadium dans chaque protoxyde de fer considéré, déterminée à partir de la figure 10, permet de déduire l'activité du protoxyde de fer $a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}}$ en équilibre avec un spinelle. L'activité de la magnétite dans la solution solide spinelle correspondante est accessible par la relation :

$$\ln a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}} = 3 \ln a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}} + \frac{1}{2} \ln p_{\text{O}_2} + 15,325$$

L'ensemble des calculs effectués sont reportés dans le tableau VII et donnent $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ pour les spinelles riches en magnétite.

$\ln p_{\text{O}_2}$	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$\left(\frac{\text{O}}{\text{Fe}}\right)_o$	$a_{(\text{FeO})_o}$	solubilité du V dans FeO	$a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
-29,40	0,984	1,140	0,802	0	0,802	0,964
-29,50	0,970	1,138	0,808	0	0,808	0,937
-29,60	0,954	1,136	0,814	0	0,814	0,912
-29,70	0,940	1,134	0,819	0	0,819	0,883
-29,80	0,924	1,132	0,825	0	0,825	0,859
-29,90	0,910	1,130	0,830	0	0,830	0,832
-30	0,896	1,128	0,835	0,1 %	0,834	0,803
-30,10	0,882	1,126	0,841	0,2 %	0,839	0,778
-30,20	0,868	1,124	0,846	0,3 %	0,843	0,750
-30,30	0,854	1,122	0,851	0,4 %	0,848	0,726
-30,40	0,842	1,120	0,856	0,5 %	0,852	0,701
-30,50	0,828	1,118	0,861	0,5 %	0,857	0,678
-30,60	0,814	1,116	0,866	0,5 %	0,862	0,657
-30,70	0,802	1,113	0,871	0,6 %	0,866	0,633

TABLEAU VII

Activité de la magnétite dans les spinelles définis
par $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > 0,79$ pour $T = 1000^\circ\text{C}$

C.1.2.4. Activité du vanadate de fer : FeV_2O_4

La figure 13 donne une représentation de la courbe activité-composition relative à la magnétite dans la solution solide spinelle.

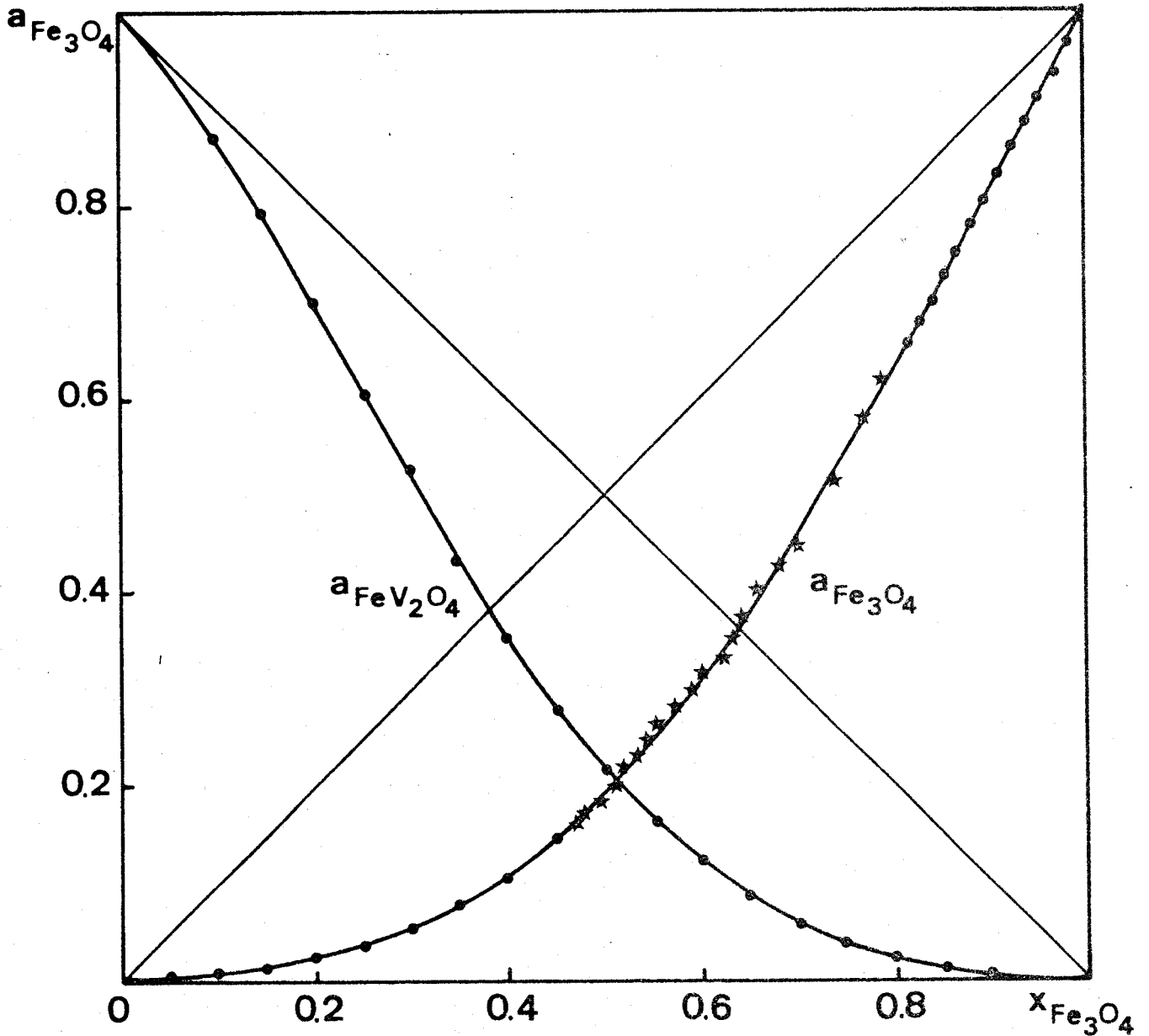


FIGURE 13

Relations activité-composition des constituants de la solution solide spinelle ($T = 1000^\circ\text{C}$)

- ★ points expérimentaux
- points obtenus par extrapolation ou intégration.

L'activité du vanadite FeV_2O_4 est obtenue par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM :

$$\ln \gamma_{\text{FeV}_2\text{O}_4} = - \int_{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=0}^{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \frac{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}} d \ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

Les résultats du calcul rassemblés dans le tableau VIII conduisent à la courbe activité-composition du ferrite de vanadium représentée sur la figure 13.

$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$
0,05	0,001	0,35	0,088	0,65	0,434
0,10	0,005	0,40	0,121	0,70	0,528
0,15	0,011	0,45	0,162	0,75	0,604
0,20	0,022	0,50	0,213	0,80	0,701
0,25	0,037	0,55	0,279	0,85	0,789
0,30	0,059	0,60	0,354	0,90	0,871

TABLEAU VIII

Activité du vanadite de fer dans la solution
solide spinelle pour $T = 1000^\circ\text{C}$

C.2. - ETUDE A 1100°C

Plusieurs solutions solides spinelles $Fe_3O_4 - FeV_2O_4$ ont été soumises à des réductions ménagées sous atmosphères contrôlées CO-CO₂ à la température de 1100°C. Les résultats expérimentaux, précédemment exposés (§ B.3.), ont donné lieu à un développement thermodynamique identique à celui réalisé pour T = 1000°C. C'est pourquoi, pour T = 1100°C, nous ne justifierons plus les différentes phases du calcul et nous présenterons l'ensemble des résultats sous forme de tableaux et de figures.

C.2.1. Activité du protoxyde de fer

C.2.1.1. Relations entre O/Fe et ln p_{O₂}

La variation de la composition du protoxyde de fer en fonction du potentiel oxygène est mise en évidence sur la figure 14. Les points expérimentaux sont situés sur des droites dont les équations sont calculées par régression linéaire. On établit pour :

a) le protoxyde de fer pur (FeO_z)_o

$$\left(\frac{O}{Fe}\right)_o = 0,0192 \ln p_{O_2} + 1,628 \quad (r^2 = 0,9938)$$

(courbe A, figure 14)

b) le protoxyde de fer (FeO_z)_{s.s.} en équilibre avec un spinelle

$$\left(\frac{O}{Fe}\right)_{s.s.} = 0,0163 \ln p_{O_2} + 1,535 \quad (r^2 = 0,9847)$$

(courbe B, figure 14)

C.2.1.2. Activité du protoxyde de fer pur : $a_{(FeO)_o}$

L'activité du protoxyde de fer pur est donnée par l'expression :

$$\ln a_{(FeO)_o} = - 0,0048 (\ln^2 p_{O_2} - \ln^2 p_{O_2}^o) - 0,314 (\ln p_{O_2} - \ln p_{O_2}^o)$$

dans laquelle $p_{O_2}^o$ est la pression d'oxygène à l'équilibre

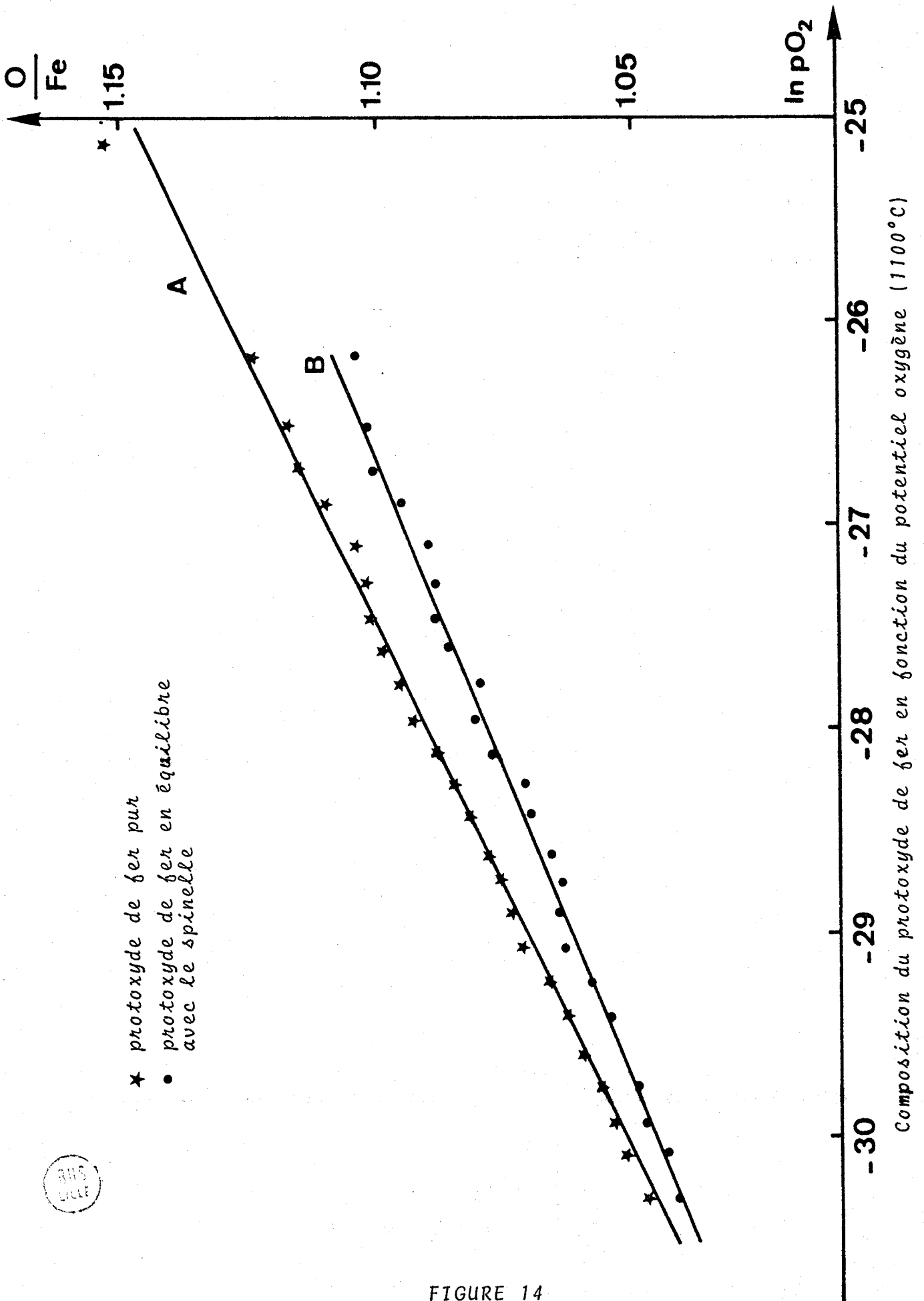


FIGURE 14

Fe - FeO_{1,048}, soit à 1100°C :

$$p_{O_2}^o = 4,7 \cdot 10^{-14} \text{ atm.}$$

Le tableau IX rassemble les valeurs de $a_{(FeO)_o}$ en fonction de la composition du protoxyde de fer.

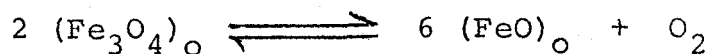
C.2.1.3. Activité du protoxyde de fer $a_{(FeO)_{s.s.}}$ le long de la ligne biphasée protoxyde-spinelle

La solubilité du vanadium dans le protoxyde de fer est mise en évidence sur la figure 15. On en déduit les variations de $a_{(FeO)_{s.s.}}$ en fonction du rapport O/Fe du protoxyde de fer. L'ensemble des résultats obtenus fait l'objet du tableau IX.

C.2.2. Relations activité-composition dans la phase spinelle

C.2.2.1. Calcul de $a_{(Fe_3O_4)_{s.s.}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est comprise entre 41 et 84,5 %

A 1100°C, l'équilibre entre le protoxyde de fer pur $(FeO)_o$ et la magnétite pure $(Fe_3O_4)_o$:



est caractérisé par :

$$p_{O_2}^o = 1,22 \cdot 10^{-11} \text{ atm}$$

$$a_{(FeO)_o} = 0,744$$

$$a_{(Fe_3O_4)_o} = 1$$

d'où :

$$\ln K = - 26,67$$

% CO	$\ln p_{O_2}$	$\left(\frac{O}{Fe}\right)_o$	$a_{(FeO)_o}$	solubilité du V dans FeO	$a_{(FeO)_{s.s.}}$
15	-25,13	1,145	0,774	Equilibre Fe_3O_4/FeO	
23	-26,17	1,126	0,831	0,6 %	0,826
26	-26,52	1,119	0,849	0,7 %	0,843
28	-26,71	1,115	0,858	0,9 %	0,850
30	-26,89	1,112	0,867	1,1 %	0,857
32	-27,09	1,108	0,876	1,1 %	0,866
34	-27,29	1,104	0,886	1,2 %	0,875
36	-27,45	1,101	0,893	1,2 %	0,882
38	-27,61	1,098	0,900	1,2 %	0,889
40	-27,78	1,095	0,908	1,2 %	0,897
42	-27,95	1,091	0,915	1,2 %	0,904
44	-28,11	1,088	0,921	1,2 %	0,910
46	-28,26	1,085	0,927	1,2 %	0,916
48	-28,43	1,082	0,934	1,1 %	0,924
50	-28,59	1,079	0,940	1,1 %	0,930
52	-28,74	1,076	0,946	1,1 %	0,936
54	-28,90	1,073	0,951	1 %	0,941
56	-29,06	1,070	0,957	1 %	0,947
58	-29,24	1,067	0,963	1 %	0,953
60	-29,40	1,064	0,968	0,9 %	0,959
62	-29,59	1,060	0,973	0,9 %	0,964
64	-29,75	1,057	0,978	0,8 %	0,970
66	-29,92	1,054	0,982	0,8 %	0,974
68	-30,09	1,050	0,987	0,7 %	0,980
70	-30,29	1,046	0,992	0,6 %	0,986
72	-30,48	1,043	0,996	0,3 %	0,993
74	-30,69	1,039	1	Equilibre FeO/Fe	

TABLEAU IX

Activités du protoxyde de fer pur $a_{(FeO)_o}$ et du protoxyde en équilibre avec un spinelle $a_{(FeO)_{s.s.}}$ à 1100°C



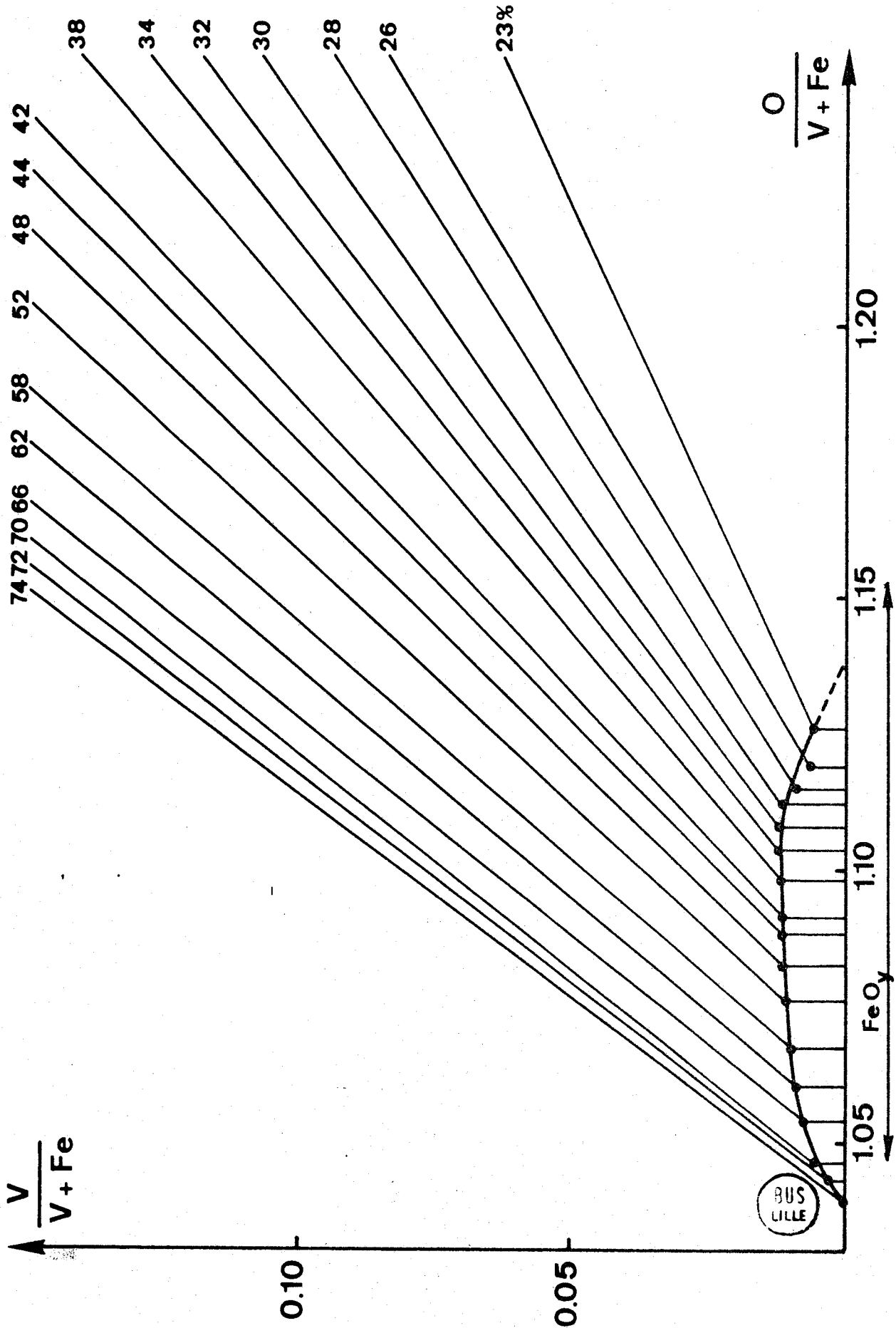


FIGURE 15
Solubilité du vanadium dans le protoxyde de fer (1100°C)

Considérons à présent l'équilibre $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}/(\text{FeO})_{\text{s.s.}}$ caractérisé par la même constante. On établit :

$$\ln a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}} = 3 \ln a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}} - \frac{1}{2} \ln K + \frac{1}{2} \ln p_{\text{O}_2}$$

L'activité de la magnétite dans la solution solide spinelle est calculée au moyen de cette relation pour les droites de conjugaison correspondant à des teneurs en oxyde de carbone comprises entre 23 et 74 % soit dans le domaine de composition $0,412 < x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,845$ (tableau X).

% CO	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}$	% CO	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}$
23	0,845	0,724	50	0,574	0,308
26	0,797	0,646	52	0,566	0,291
28	0,771	0,602	54	0,550	0,273
30	0,752	0,564	56	0,542	0,257
32	0,732	0,526	58	0,522	0,239
34	0,708	0,491	60	0,510	0,225
36	0,691	0,465	62	0,496	0,208
38	0,681	0,439	64	0,484	0,196
40	0,662	0,414	66	0,464	0,182
42	0,640	0,390	68	0,458	0,170
44	0,619	0,367	70	0,445	0,157
46	0,606	0,347	72	0,425	0,146
48	0,596	0,327	74	0,412	0,134

TABLEAU X

Activité de la magnétite dans les spinelles définis par

$$0,41 < x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,845 \text{ pour } T = 1100^\circ\text{C}$$

La courbe expérimentale des variations de $\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$ est représentée sur la figure 16. Si la solution solide spinelle est régulière les points doivent se situer sur une droite passant par l'origine. En réalité, on obtient (figure 16) :

$$\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = - 2,972 (1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 - 0,105$$

$$(r^2 = 0,9971)$$

Les points sont donc alignés mais la droite ne passe pas par l'origine. La solution solide spinelle n'est pas régulière au sens de HILDEBRAND.

C.2.2.2. Calcul de $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est inférieure à 41 %

Pour les spinelles riches en ferrite de vanadium ($x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,412$), l'activité de la magnétite a été calculée à partir de l'équation précédemment établie :

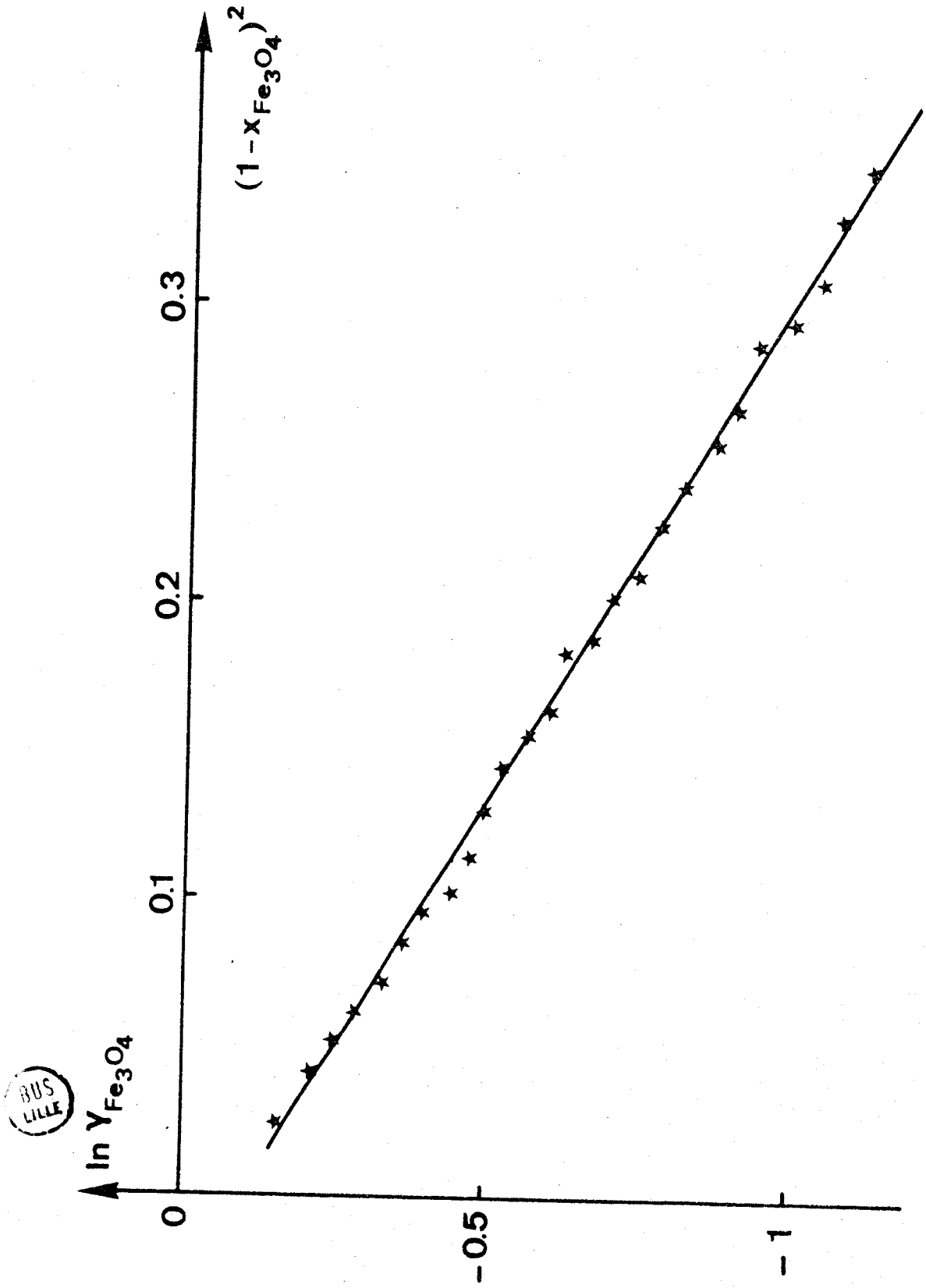
$$\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = - 2,972 (1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 - 0,105$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XI.

$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
0	($\gamma_0 = 0,0461$)	0,25	0,042
0,05	0,003	0,30	0,063
0,10	0,008	0,35	0,090
0,15	0,016	0,40	0,123
0,20	0,027	0,412	0,133

TABLEAU XI

Activité de la magnétite dans les spinelles définis par $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,41$ pour $T = 1100^\circ\text{C}$



Courbe des variations de ln γ_{Fe₃O₄} en fonction de (1 - x_{Fe₃O₄)² à 1100°C}

FIGURE 16

C.2.2.3. Calcul de $a_{(Fe_3O_4)_{s.s.}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est supérieure à 84,5 %

Pour les spinelles riches en magnétite ($x_{Fe_3O_4} > 0,845$) nous avons extrapolé la courbe des variations du potentiel oxygène en fonction de $x_{Fe_3O_4}$. Cette courbe est connue expérimentalement dans le domaine $0,412 < x_{Fe_3O_4} < 0,845$, ainsi que pour $x_{Fe_3O_4} = 1$ (figure 17).

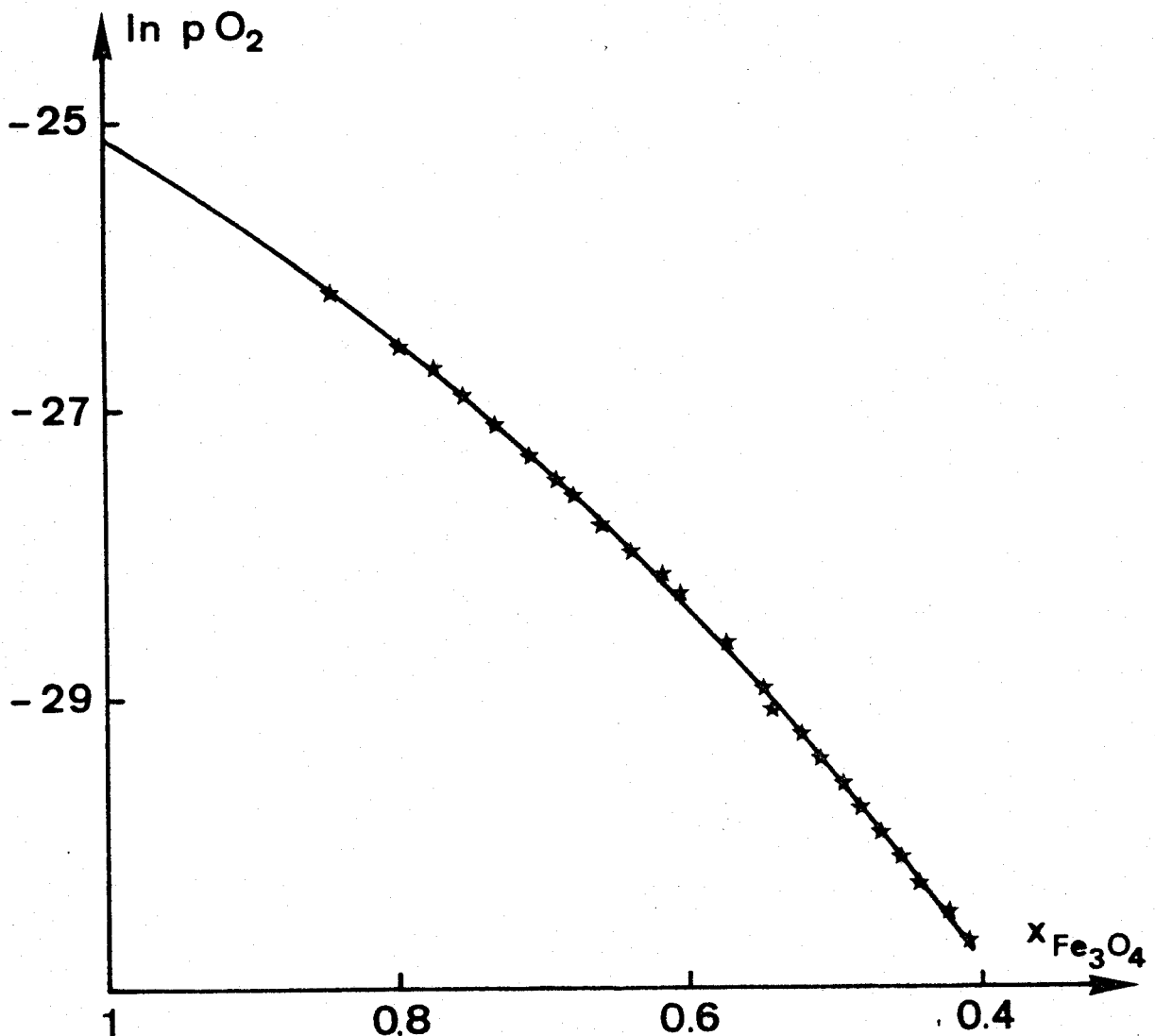


FIGURE 17

Courbe des variations de $\ln p_{O_2}$ en fonction de la composition de la solution solide² spinelle à 1100°C

Par extrapolation, il est possible de connaître la pression d'oxygène relative à l'équilibre $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}/(\text{FeO})_{\text{s.s.}}$ pour toute solution solide spinelle dont la teneur en magnétite est supérieure à 84,5 % (Tableau XII). A chaque pression d'oxygène sont reliées une composition et une activité du protoxyde de fer pur. La solubilité du vanadium dans FeO_z déterminée à partir de la figure 15 permet d'accéder à $a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}}$ et par suite à l'activité de la magnétite dans la solution solide spinelle correspondante au moyen de la relation :

$$\ln a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}} = 3 \ln a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}} + \frac{1}{2} \ln p_{\text{O}_2} + 13,335$$

Les résultats des calculs successifs sont reportés dans le tableau XII.

$\ln p_{\text{O}_2}$	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$\left(\frac{\text{O}}{\text{Fe}}\right)_0$	$a_{(\text{FeO})_0}$	solubilité du V dans FeO	$a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
-25,20	0,985	1,144	0,778	0	0,778	0,982
-25,30	0,970	1,142	0,784	0	0,784	0,954
-25,40	0,955	1,140	0,789	0	0,789	0,927
-25,50	0,940	1,138	0,795	0	0,795	0,901
-25,60	0,925	1,136	0,800	0,1 %	0,799	0,875
-25,70	0,910	1,135	0,806	0,2 %	0,804	0,849
-25,80	0,895	1,133	0,811	0,3 %	0,809	0,824
-25,90	0,880	1,131	0,816	0,4 %	0,813	0,800
-26,00	0,865	1,129	0,822	0,5 %	0,818	0,776
-26,10	0,855	1,127	0,827	0,55 %	0,822	0,752

TABLEAU XII

Activité de la magnétite dans les spinelles définis par

$$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > 0,845 \text{ pour } T = 1100^\circ\text{C}$$

C.2.2.4. Activité du vanadate de fer : FeV_2O_4

La courbe activité-composition relative à la magnétite dans la solution solide spinelle est représentée sur la figure 18.

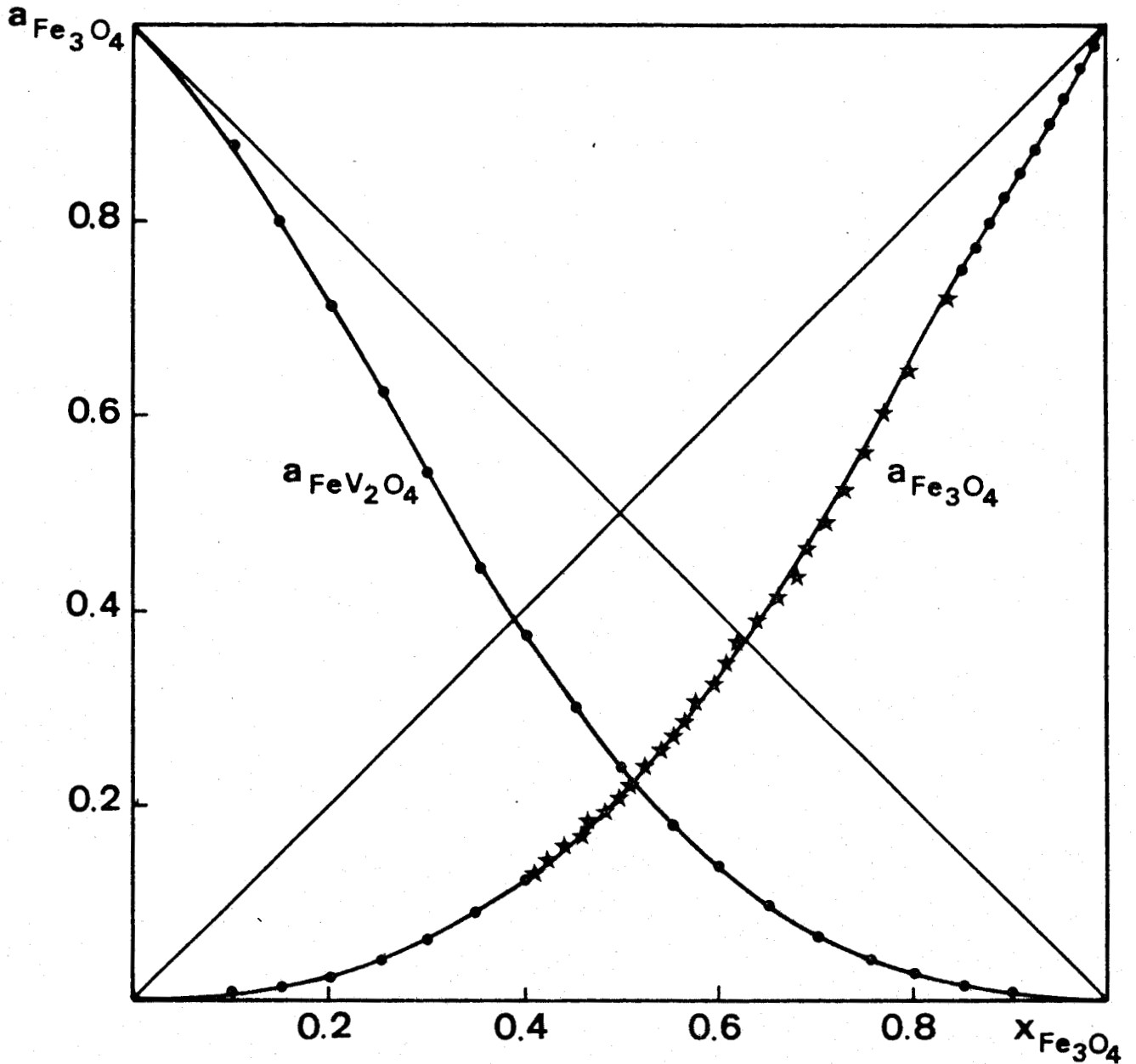


FIGURE 18

Relations activité-composition des constituants de la solution solide spinelle ($T = 1100^\circ\text{C}$)

★ points expérimentaux

• points obtenus par extrapolation ou intégration

L'activité de FeV_2O_4 est calculée par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM (Tableau XIII) et la courbe activité-composition du ferrite de vanadium est tracée sur la figure 18.

$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$
0,05	0,002	0,35	0,101	0,65	0,454
0,10	0,007	0,40	0,136	0,70	0,539
0,15	0,015	0,45	0,181	0,75	0,627
0,20	0,029	0,50	0,238	0,80	0,715
0,25	0,046	0,55	0,302	0,85	0,801
0,30	0,069	0,60	0,375	0,90	0,880

TABEAU XIII

Activité du ferrite de vanadium dans la solution solide spinelle pour $T = 1100^\circ\text{C}$

C.3. - ETUDE A 850°C

A 850°C , nous avons réalisé la réduction progressive de plusieurs solutions solides spinelles sous atmosphères $\text{CO}-\text{CO}_2$, ce qui nous a permis de déterminer les relations activité-composition de la magnétite et du vanadite de fer dans la phase spinelle.

C.3.1. Activité du protoxyde de fer

C.3.1.1. Relations entre O/Fe et $\ln p_{\text{O}_2}$

La figure 19 représente la variation de la composition du protoxyde de fer en fonction du potentiel oxygène. Les points expérimentaux sont situés sur des droites dont les équations sont calculées par régression linéaire.

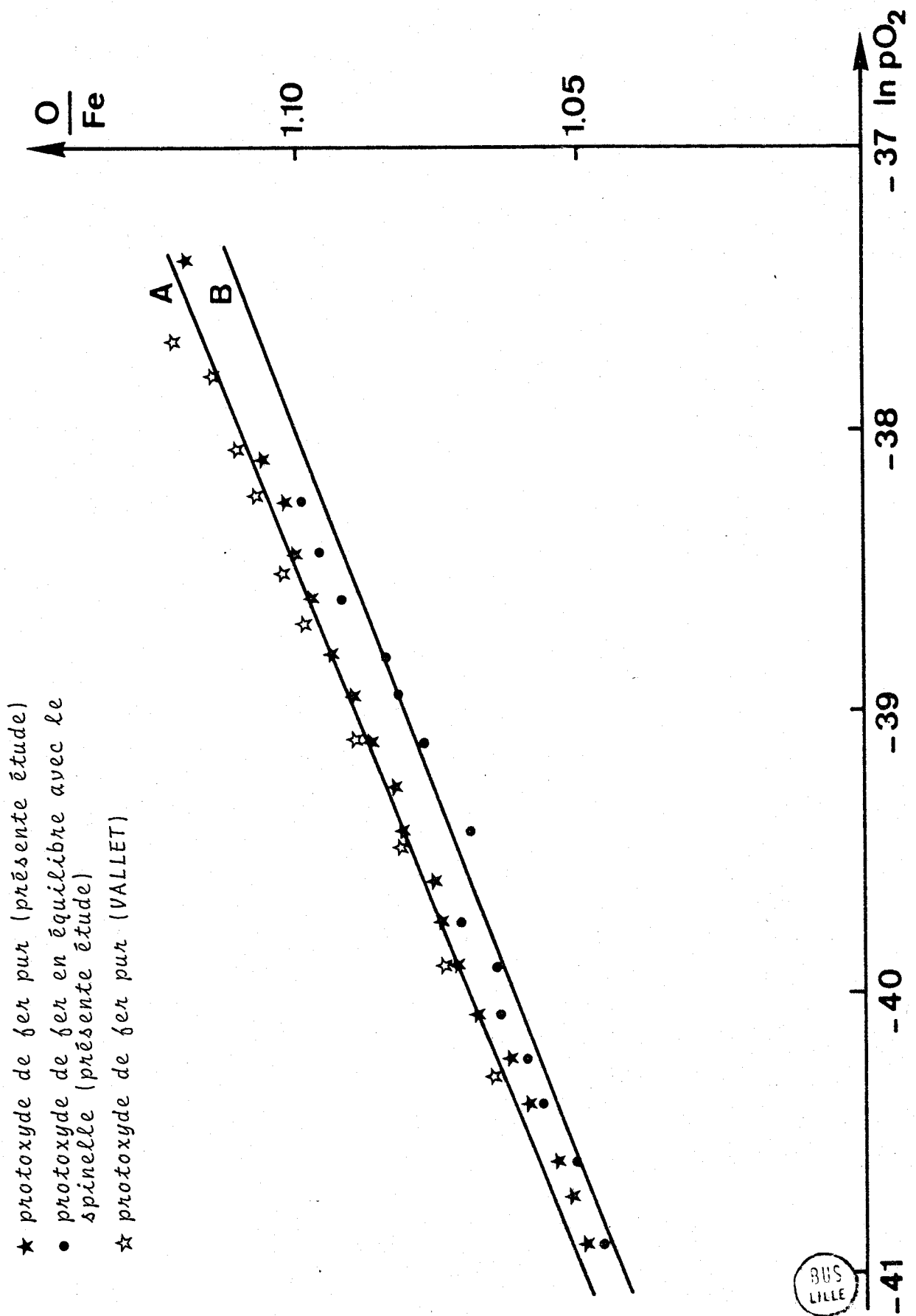


FIGURE 19

Composition du protoxyde de fer en fonction du potentiel oxygène (850°C)

a - pour le protoxyde de fer pur $(FeO_z)_o$

$$\left(\frac{O}{Fe}\right)_o = 0,0200 \ln p_{O_2} + 1,870 \quad (r^2 = 0,9962)$$

(courbe A, figure 19)

b - pour le protoxyde de fer $(FeO_z)_{s.s.}$ en équilibre avec un spinelle

$$\left(\frac{O}{Fe}\right)_{s.s.} = 0,0189 \ln p_{O_2} + 1,818 \quad (r^2 = 0,9768)$$

(courbe B, figure 19)

C.3.1.2. Activité du protoxyde de fer pur : $a_{(FeO)_o}$

L'activité du protoxyde de fer pur est calculée au moyen de la relation :

$$\ln a_{(FeO)_o} = - 0,0050 (\ln^2 p_{O_2} - \ln^2 p_{O_2}^o) - 0,435 (\ln p_{O_2} - \ln p_{O_2}^o)$$

$p_{O_2}^o$ représente la pression d'oxygène à l'équilibre Fe- $FeO_{1,049}$ soit à 850°C :

$$p_{O_2}^o = 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ atm}$$

Le tableau XIV rassemble les valeurs de $a_{(FeO)_o}$ en fonction de la composition du protoxyde de fer.

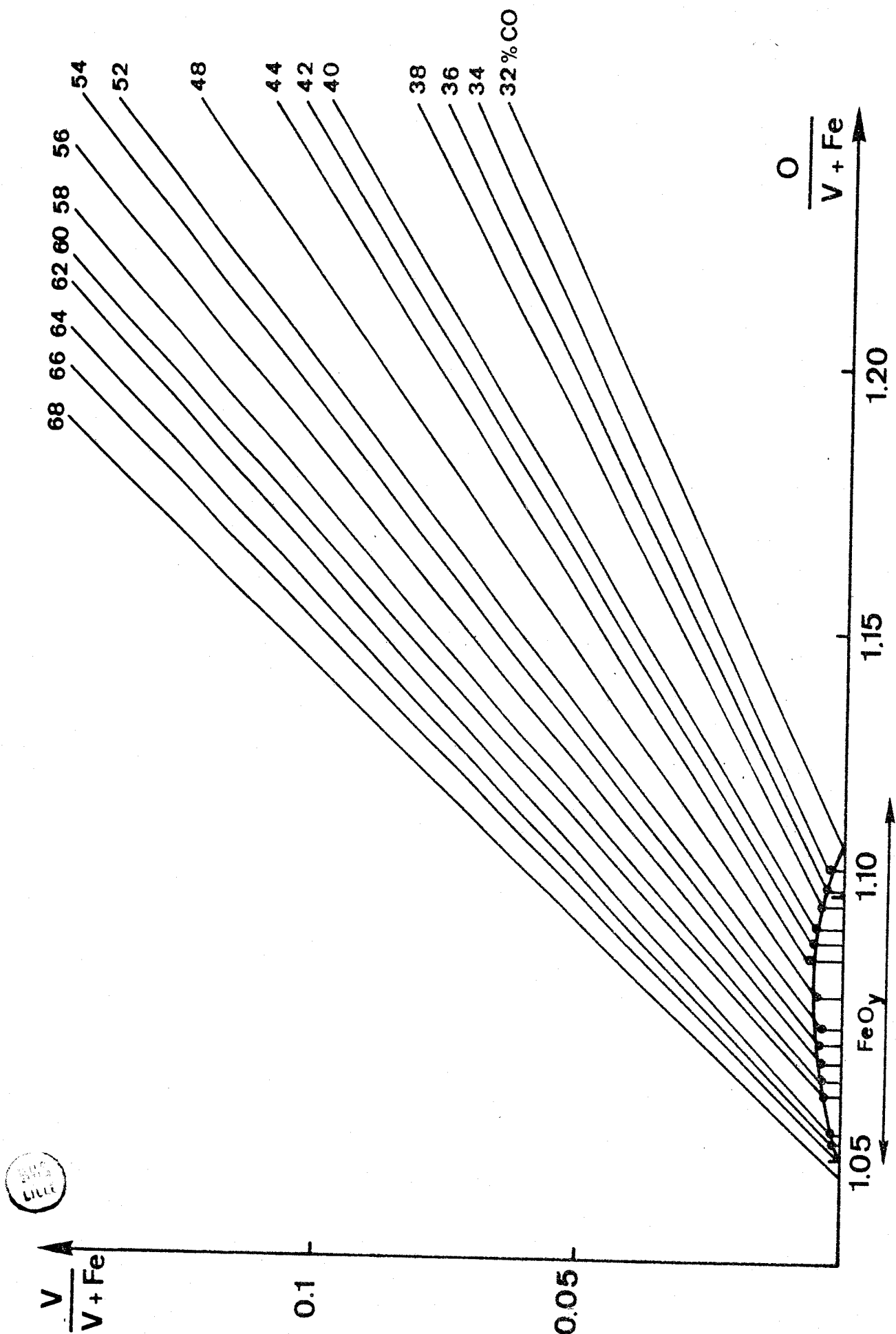
C.3.1.3. Activité du protoxyde de fer $a_{(FeO)_{s.s.}}$ le long de
la ligne biphasée protoxyde - spinelle

La courbe donnant la solubilité du vanadium dans le protoxyde de fer est tracée sur la figure 20. Elle permet de calculer $a_{(FeO)_{s.s.}}$ en fonction du rapport O/Fe du protoxyde de fer (tableau XIV).

% CO	$\ln p_{O_2}$	$\left(\frac{O}{Fe}\right)_o$	$a_{(FeO)_o}$	solubilité du V dans FeO	$a_{(FeO)_{s.s.}}$
25	- 37,41	1,122	0,855	Equilibre Fe_3O_4/FeO	
32	- 38,12	1,108	0,890	0	0,890
34	- 38,27	1,105	0,897	0,2 %	0,895
36	- 38,45	1,101	0,906	0,3 %	0,903
38	- 38,61	1,098	0,913	0,4 %	0,909
40	- 38,81	1,094	0,922	0,5 %	0,917
42	- 38,96	1,091	0,928	0,6 %	0,922
44	- 39,12	1,088	0,935	0,6 %	0,929
46	- 39,28	1,084	0,941	0,6 %	0,935
48	- 39,44	1,081	0,947	0,5 %	0,942
50	- 39,61	1,078	0,954	0,5 %	0,949
52	- 39,76	1,075	0,959	0,5 %	0,954
54	- 39,92	1,072	0,965	0,5 %	0,960
56	- 40,09	1,068	0,971	0,5 %	0,966
58	- 40,25	1,065	0,976	0,4 %	0,972
60	- 40,42	1,062	0,981	0,4 %	0,977
62	- 40,61	1,058	0,987	0,2 %	0,985
64	- 40,75	1,055	0,991	0,1 %	0,990
66	- 40,91	1,052	0,995	0	0,995
68	- 41,11	1,048	1	Equilibre FeO/Fe	

TABEAU XIV

Activités du protoxyde de fer pur $a_{(FeO)_o}$ et du protoxyde en équilibre avec un spinelle $a_{(FeO)_{s.s.}}$ à 850°C



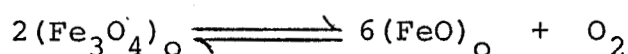
Solubilité du vanadium dans le protoxyde de fer (850°C)

FIGURE 20

C.3.2. Relations activité-composition dans la phase spinelle

C.3.2.1. Calcul de $a_{(Fe_3O_4)_{s.s.}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est comprise entre 57 et 75 %

A 850°C l'équilibre entre le protoxyde de fer pur $(FeO)_o$ et la magnétite pure $(Fe_3O_4)_o$:



est caractérisé par :

$$p_{O_2}^o = 5,7 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$$

$$a_{(FeO)_o} = 0,855$$

$$a_{(Fe_3O_4)_o} = 1$$

$$\ln K = - 38,35$$

Considérons à présent l'équilibre $(Fe_3O_4)_{s.s.}/(FeO)_{s.s.}$.

On établit :

$$\ln a_{(Fe_3O_4)_{s.s.}} = 3 \ln a_{(FeO)_{s.s.}} - \frac{1}{2} \ln K + \frac{1}{2} \ln p_{O_2}$$

L'activité de Fe_3O_4 dans la phase spinelle est calculée à partir de cette relation pour les droites de conjugaison correspondant à des teneurs en oxyde de carbone comprises entre 46 et 68 % c'est-à-dire dans le domaine de composition $0,567 < x_{Fe_3O_4} < 0,746$ (Tableau XV).

Nous n'avons pas exploité les résultats expérimentaux relatifs aux lignes de conjugaison correspondant à des teneurs en CO comprises entre 32 et 44 % ($0,84 < x_{Fe_3O_4} < 0,75$). En effet

les équations de ces droites n'ont été calculées qu'à partir de 3 points expérimentaux (figure 6), ce qui se traduit par une précision moins grande. En particulier, l'erreur commise sur $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ peut atteindre 3 à 4 %. Il nous a donc semblé préférable d'accéder aux relations activité-composition de ces solutions solides par la méthode utilisée pour les spinelles riches en magnétite (§ C.3.2.3.).

% CO	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	% CO	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
46	0,746	0,513	58	0,639	0,355
48	0,730	0,485	60	0,622	0,331
50	0,705	0,455	62	0,614	0,309
52	0,690	0,429	64	0,590	0,292
54	0,678	0,404	66	0,579	0,274
56	0,656	0,378	68	0,567	0,252

TABLEAU XV

Activité de la magnétite dans les spinelles définis

par $0,57 < x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,75$ pour $T = 850^\circ\text{C}$

La courbe des variations de $\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$ est représentée sur la figure 21. Son équation est :

$$\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = - 3,411(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 - 0,152 \quad (r^2 = 0,9902)$$

Les points expérimentaux sont alignés mais la droite ne passe pas par l'origine. La solution solide spinelle n'est pas régulière au sens de HILDEBRAND.

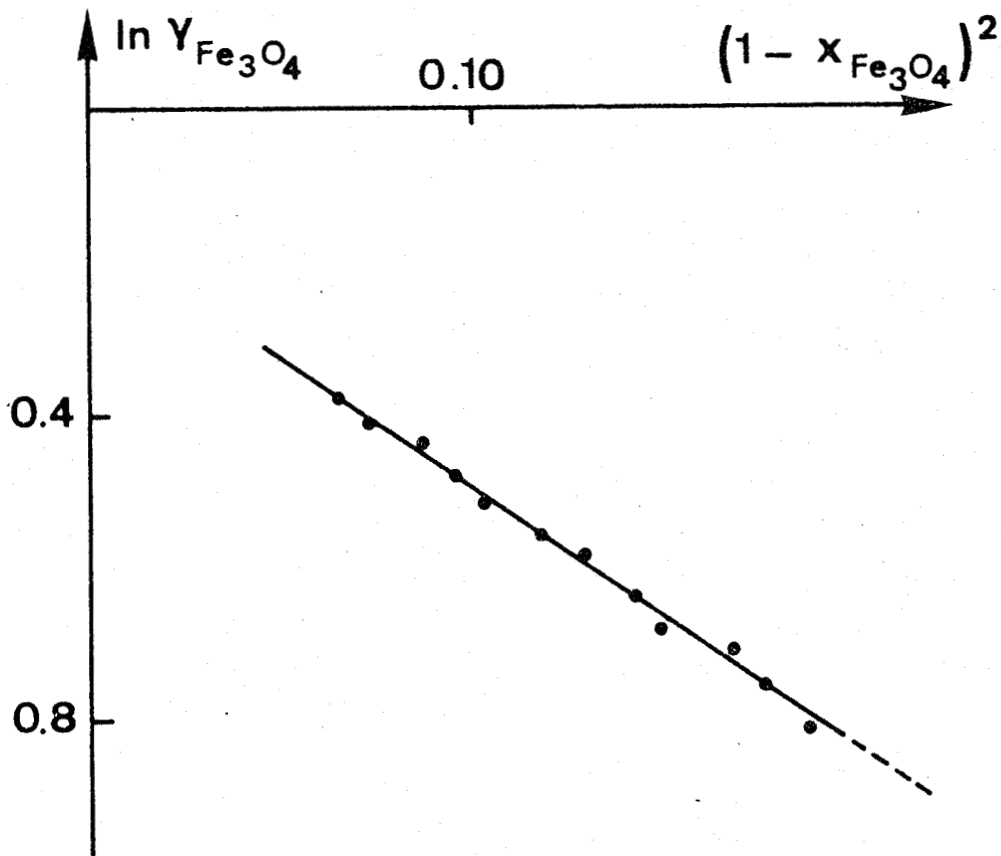


FIGURE 21

Courbe des variations de $\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$
à 850°C

C.3.2.2. Calcul de $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est inférieure à 57 %

Pour les spinelles riches en ferrite de vanadium ($x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,567$) l'activité de la magnétite est déterminée à partir de la relation, précédemment établie, donnant $\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$. Les résultats sont reportés dans le tableau XVI.

(RUS
ILLE)

$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
0	($\gamma_{\text{O}} = 0,0283$)	0,35	0,071
0,05	0,002	0,40	0,101
0,10	0,005	0,45	0,138
0,15	0,011	0,50	0,183
0,20	0,019	0,55	0,237
0,25	0,032	0,567	0,257
0,30	0,048		

TABLEAU XVI

Activité de la magnétite dans les spinelles définis
par $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,57$ pour $T = 850^\circ\text{C}$

C.3.2.3. Calcul de $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}$ pour les spinelles dont la teneur en magnétite est supérieure à 75 %

Pour les spinelles riches en magnétite ($x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > 0,746$) nous avons extrapolé la courbe des variations du potentiel oxygène en fonction de $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$. Cette courbe, tracée sur la figure 22, est connue expérimentalement dans le domaine $0,567 < x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,746$, ainsi que pour $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$.

Par extrapolation, on détermine la pression d'oxygène relative à l'équilibre $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}} / (\text{FeO})_{\text{s.s.}}$ pour les solutions solides spinelles caractérisées par $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > 0,746$. A chaque pression d'oxygène correspondent une composition et une activité du protoxyde de fer pur. Connaissant la solubilité du vanadium dans FeO_z (figure 20), il est possible de calculer $a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}}$, ainsi que $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}$ au moyen de la relation :

$$\ln a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}} = 3 \ln a_{(\text{FeO})_{\text{s.s.}}} + \frac{1}{2} \ln p_{\text{O}_2} + 19,175$$

L'ensemble des calculs ainsi effectués fait l'objet du tableau XVII.

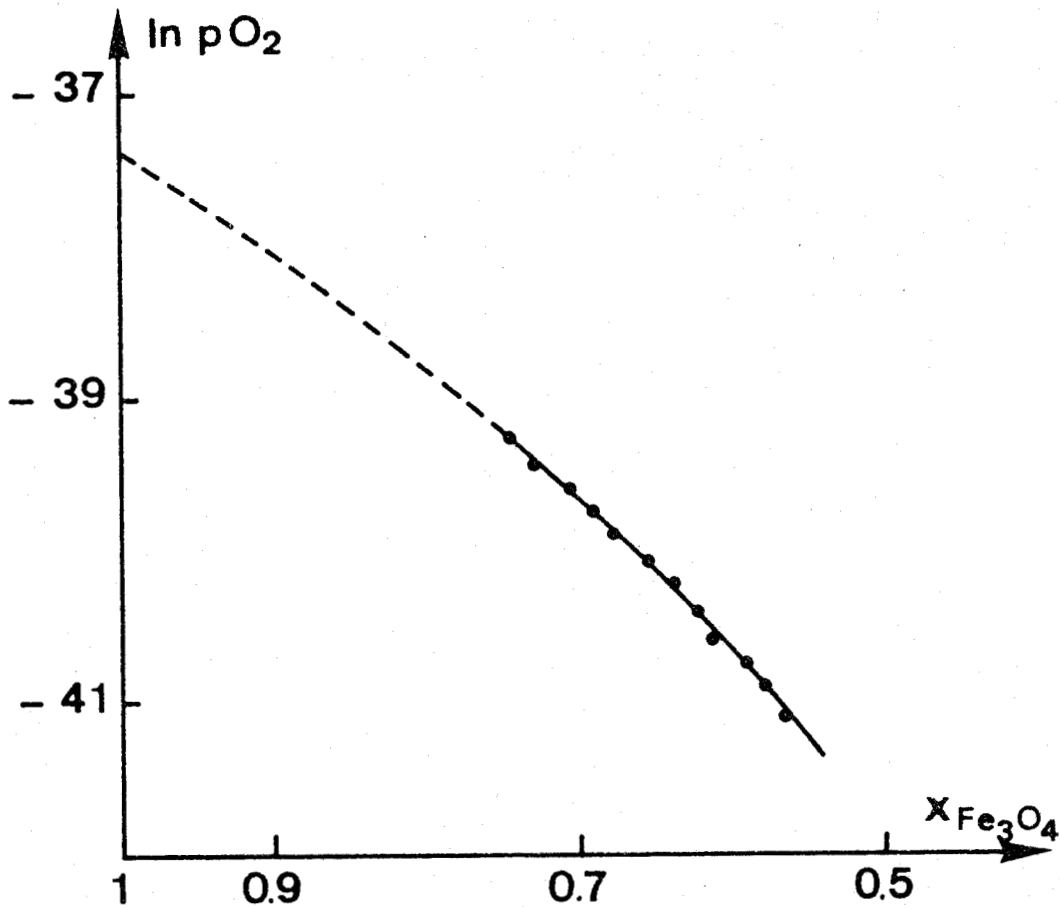


FIGURE 22

Courbe des variations de $\ln p_{\text{O}_2}$ en fonction de la composition de la solution solide spinelle
($T = 850\text{C}^\circ$)

$\ln p_{O_2}$	$x_{Fe_3O_4}$	$\left(\frac{O}{Fe}\right)_o$	$a_{(FeO)_o}$	solubilité du V dans FeO	$a_{(FeO)_{s.s.}}$	$a_{Fe_3O_4}$
-37,50	0,980	1,120	0,859	0	0,859	0,970
-37,60	0,965	1,118	0,864	0	0,864	0,938
-37,70	0,950	1,116	0,870	0	0,870	0,911
-37,80	0,935	1,114	0,875	0	0,875	0,882
-37,90	0,920	1,112	0,879	0	0,879	0,851
-38,00	0,910	1,110	0,884	0	0,884	0,823
-38,10	0,895	1,108	0,889	0	0,889	0,796
-38,20	0,880	1,106	0,894	0,2 %	0,892	0,765
-38,30	0,870	1,104	0,899	0,3 %	0,896	0,738
-38,40	0,855	1,102	0,903	0,3 %	0,900	0,711
-38,50	0,840	1,100	0,908	0,4 %	0,904	0,686
-38,60	0,830	1,098	0,912	0,4 %	0,908	0,661
-38,70	0,815	1,096	0,917	0,5 %	0,912	0,637
-38,80	0,800	1,094	0,921	0,5 %	0,916	0,614
-38,90	0,790	1,092	0,925	0,5 %	0,920	0,591
-39,00	0,775	1,090	0,930	0,6 %	0,924	0,570
-39,10	0,765	1,088	0,934	0,6 %	0,928	0,549
-39,20	0,755	1,086	0,938	0,6 %	0,932	0,529



TABLEAU XVII

Activité de la magnétite dans les spinelles définis par $x_{Fe_3O_4} > 0,746$
pour $T = 850^\circ C$

C.3.2.4. Activité du vanadite de fer : FeV_2O_4

La courbe activité-composition relative à la magnétite est représentée sur la figure 23.

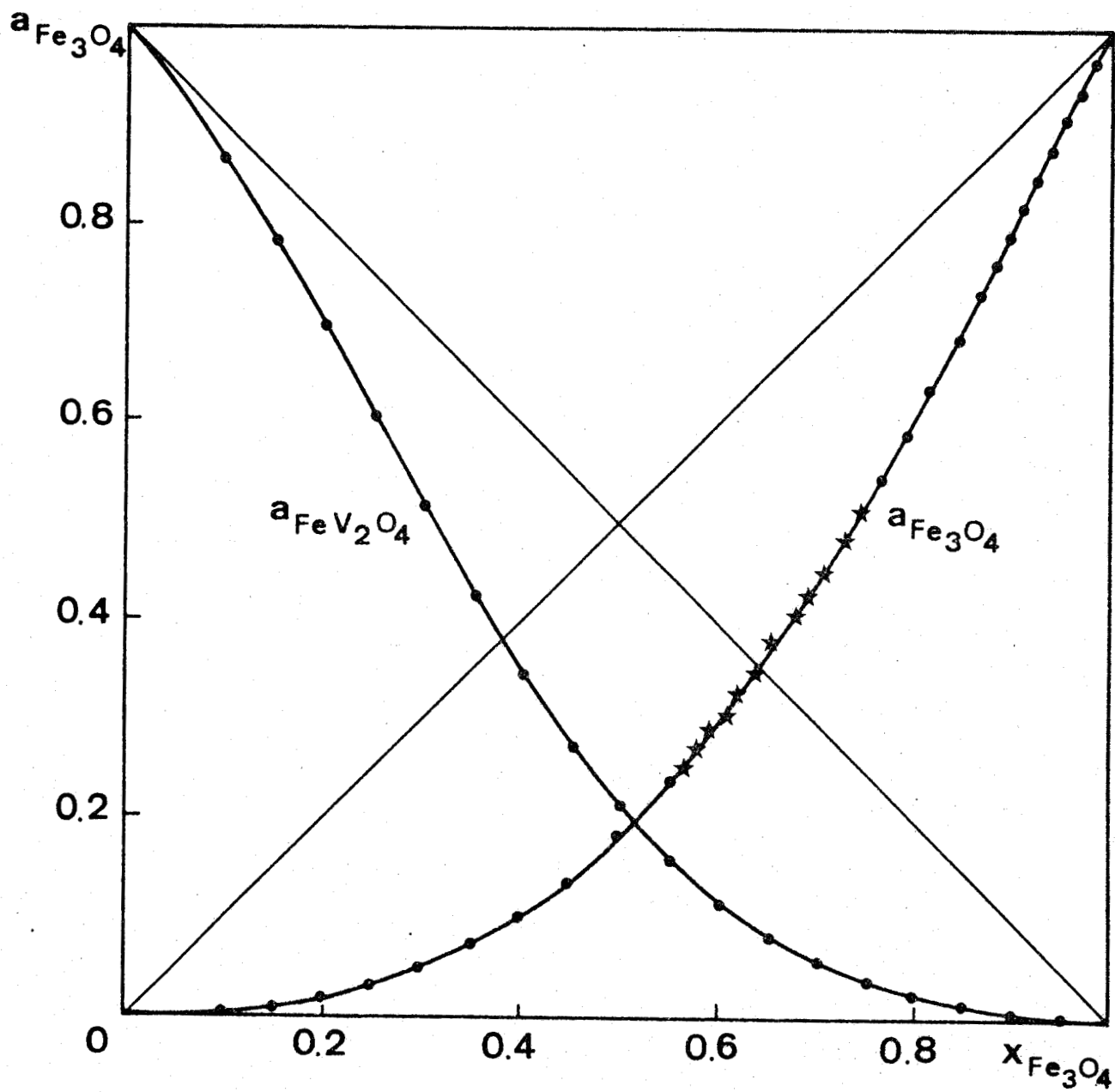


FIGURE 23

Relations activité-composition des constituants de la solution solide spinelle ($T = 850^\circ\text{C}$)

★ points expérimentaux

• points obtenus par extrapolation ou intégration

L'activité du ferrite de vanadium est obtenue par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM (Tableau XVIII) et la courbe activité-composition est tracée sur la figure 23.

$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$
0,05	0,001	0,35	0,081	0,65	0,427
0,10	0,004	0,40	0,116	0,70	0,515
0,15	0,011	0,45	0,160	0,75	0,606
0,20	0,022	0,50	0,212	0,80	0,698
0,25	0,036	0,55	0,275	0,85	0,787
0,30	0,055	0,60	0,347	0,90	0,870

TABLEAU XVIII

Activité du ferrite de vanadium dans la solution solide spinelle pour $T = 850^\circ\text{C}$

C.4. - CONCLUSION

Les relations activité-composition ont été mesurées pour 19, 20 et 26 solutions solides $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeV}_2\text{O}_4$ aux températures respectives de 850, 1000 et 1100°C à partir d'équilibres de réduction sous atmosphères $\text{CO} - \text{CO}_2$ (Tableau XIX). Elles font apparaître un écart négatif à l'idéalité important mais cet écart diminue lorsque la température augmente, ce qui traduit une légère augmentation du désordre dans la solution solide.

$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$			$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$		
	850°C	1000°C	1100°C	850°C	1000°C	1100°C
0,05	0,001 (8)	0,002 (1)	0,003 (1)	0,935	0,940	0,945
0,10	0,005 (4)	0,005 (9)	0,008 (1)	0,870	0,871	0,880
0,15	0,011	0,012	0,016	0,787	0,789	0,801
0,20	0,019	0,021	0,027	0,698	0,701	0,715
0,25	0,032	0,034	0,042	0,606	0,604	0,627
0,30	0,048	0,051	0,063	0,515	0,528	0,539
0,35	0,071	0,075	0,090	0,427	0,434	0,454
0,40	0,101	0,106	0,123	0,347	0,354	0,375
0,45	0,138	0,144	0,165	0,275	0,279	0,302
0,50	0,183	0,195	0,215	0,212	0,213	0,238
0,55	0,237	0,250	0,275	0,160	0,162	0,181
0,60	0,300	0,310	0,340	0,116	0,121	0,136
0,65	0,370	0,375	0,405	0,081	0,088	0,101
0,70	0,445	0,455	0,485	0,055	0,059	0,069
0,75	0,525	0,540	0,565	0,036	0,037	0,046
0,80	0,605	0,630	0,645	0,022	0,022	0,029
0,85	0,700	0,720	0,740	0,011	0,011	0,015
0,90	0,800	0,815	0,830	0,004 (1)	0,004 (7)	0,006 (6)
0,95	0,910	0,915	0,920	0,000 (7)	0,001 (0)	0,001 (7)



TABEAU XIX

Variations de l'activité de la magnétite et du ferrite de vanadium dans la solution solide spinelle en fonction de la température

A N N E X E

Lorsque nous avons calculé a_{FeO} dans Fe_{1-x}O pur, nous avons utilisé, quelle que soit la température, des expressions linéaires avec un coefficient de corrélation toujours supérieur à 0,99. Un examen attentif de nos résultats expérimentaux à 850°C, montre que $\ln p_{\text{O}_2}$ ne varie pas linéairement en fonction du rapport O/Fe, résultat en accord avec les observations de RACCAH et VALLET [25].

Nous avons imaginé de rechercher une équation parabolique par une méthode d'interpolation des fonctions discrètes (ou méthode des fonctions splines). Il est naturellement possible d'obtenir une parabole à partir des points expérimentaux, mais nous nous apercevons facilement que la corrélation est beaucoup plus grande si l'on représente la relation $\ln p_{\text{O}_2} = f(\text{O/Fe})$ par trois branches de parabole, (figure 24).

$$\text{si } y = \frac{\text{O}}{\text{Fe}} \qquad x = \ln p_{\text{O}_2}$$

$$y_1 = 9,134 \cdot 10^{-3} x^2 + 762,829 \cdot 10^{-3} x + 16968,8 \cdot 10^{-3}$$

$$1,047 \leq y \leq 1,07$$

$$y_2 = 7,732 \cdot 10^{-3} x^2 + 630,903 \cdot 10^{-3} x + 13934,92 \cdot 10^{-3}$$

$$1,07 \leq y \leq 1,09$$

$$y_3 = -11,717 \cdot 10^{-3} x^2 - 888,327 \cdot 10^{-3} x - 15733,64$$

$$1,09 \leq y \leq 1,102$$

Ces résultats confirment les travaux de CAREL [26] sur les trois variétés de wüstite. L'existence de ces trois variétés de wüstite a souvent été mise en doute; le passage de l'une à l'autre est en effet très peu sensible puisque les transitions sont du second ordre.

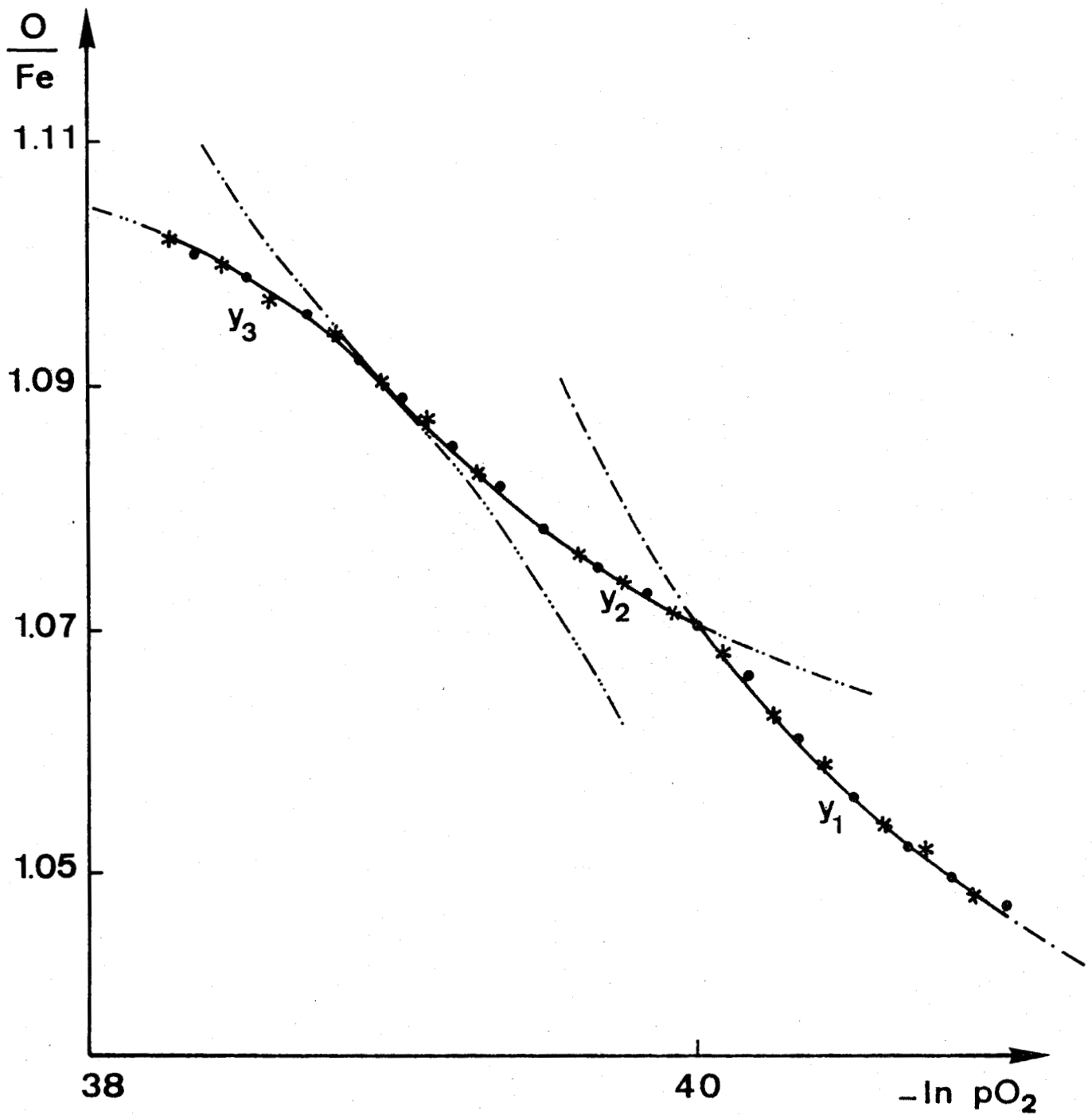


FIGURE 24

Isotherme du protoxyde de fer pur à 850°C

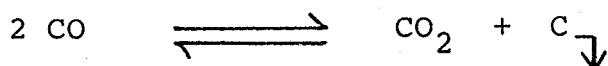
* points expérimentaux

• points calculés

C H A P I T R E I V

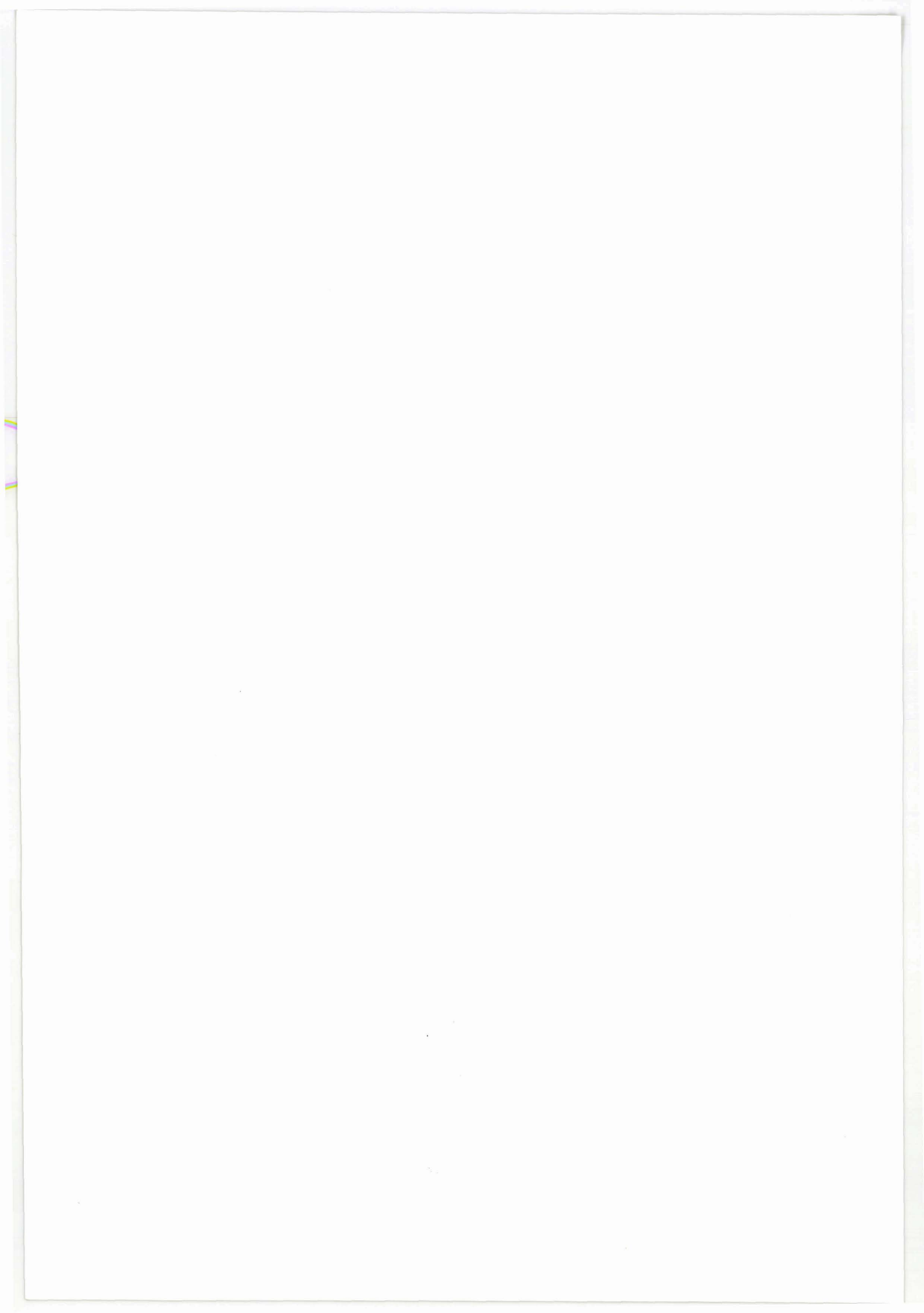
ETUDE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES $H_2 - H_2O$

L'utilisation des atmosphères contrôlées CO-CO₂ nous a permis de définir avec une excellente précision les équilibres entre le protoxyde de fer FeO₂ et les solutions solides spinelles y FeV₂O₄, (1-y)Fe₃O₄ riches en magnétite. Cette étude fait apparaître que les spinelles riches en vanadite de fer (y > 0,43 pour T = 850°C) ne sont pas en équilibre avec la wüstite mais avec le fer métal. Or le fer métal n'est stable que sous des pressions d'oxygène correspondant à des teneurs en oxyde de carbone relativement élevées (supérieures à 68 % à 850°C). Dans ces conditions, le rapport CO/CO₂, donc la pression d'oxygène que l'on veut imposer, ne sont pas atteints en raison de la concurrence non négligeable de l'équilibre de BOUDOUARD :



Le dépôt de noir de carbone sur les échantillons interdit toute mesure correcte de la perte de masse. En conséquence, nous avons eu recours aux atmosphères H₂-H₂O pour étudier les équilibres spinelle - fer métal. La précision sur la pression d'oxygène imposée au moyen du mélange hydrogène - vapeur d'eau est de l'ordre de 8 %.

L'étude de la réduction, sous H₂-H₂O, des spinelles riches en FeV₂O₄ n'a été réalisée que pour T = 850°C. En effet, l'activité de la magnétite dans ces solutions solides est très faible et ne varie pratiquement pas avec la température (tableau XIX).



A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A.1. - ISOTHERMES DE REDUCTION

Nous avons réalisé la réduction progressive de quatre solutions solides spinelles $y \text{FeV}_2\text{O}_4$, $(1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$ définies par $y = 0,45 - 0,495 - 0,60 - 0,675$. Les isothermes de réductions relatives à ces échantillons sont représentées sur la figure 25.

A partir de ces points expérimentaux, 13 lignes de conjugaison solution solide spinelle - fer métal ont été établies. La pression d'oxygène relative à chaque équilibre est calculée à partir de la relation :

$$\ln p_{\text{O}_2} = 2 \ln \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} - 39,79$$

Le tableau XX rassemble les pressions d'oxygène et les équations des 13 lignes de conjugaison. Ces droites ont été calculées par régression linéaire (méthode des moindres carrés). $y = \text{V}/\text{V}+\text{Fe}$ est exprimé en fonction de $x = \text{O}/\text{V}+\text{Fe}$; la pente a_1 est positive et l'ordonnée à l'origine a_0 doit théoriquement être nulle puisque les lignes de conjugaison convergent toutes au fer métal. En pratique a_0 n'est jamais nul mais sa valeur très faible, donc tout à fait acceptable, confirme la précision des résultats, précision déjà mise en évidence par le coefficient de corrélation r^2 toujours supérieur à 0,990.

A.2. - REDUCTIBILITE DE LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE

Ainsi que nous l'avons exposé précédemment, la réduction ménagée des spinelles $y \text{FeV}_2\text{O}_4$, $(1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$ a été réalisée, pour $T = 850^\circ\text{C}$, à la fois sous atmosphères CO/CO_2 et

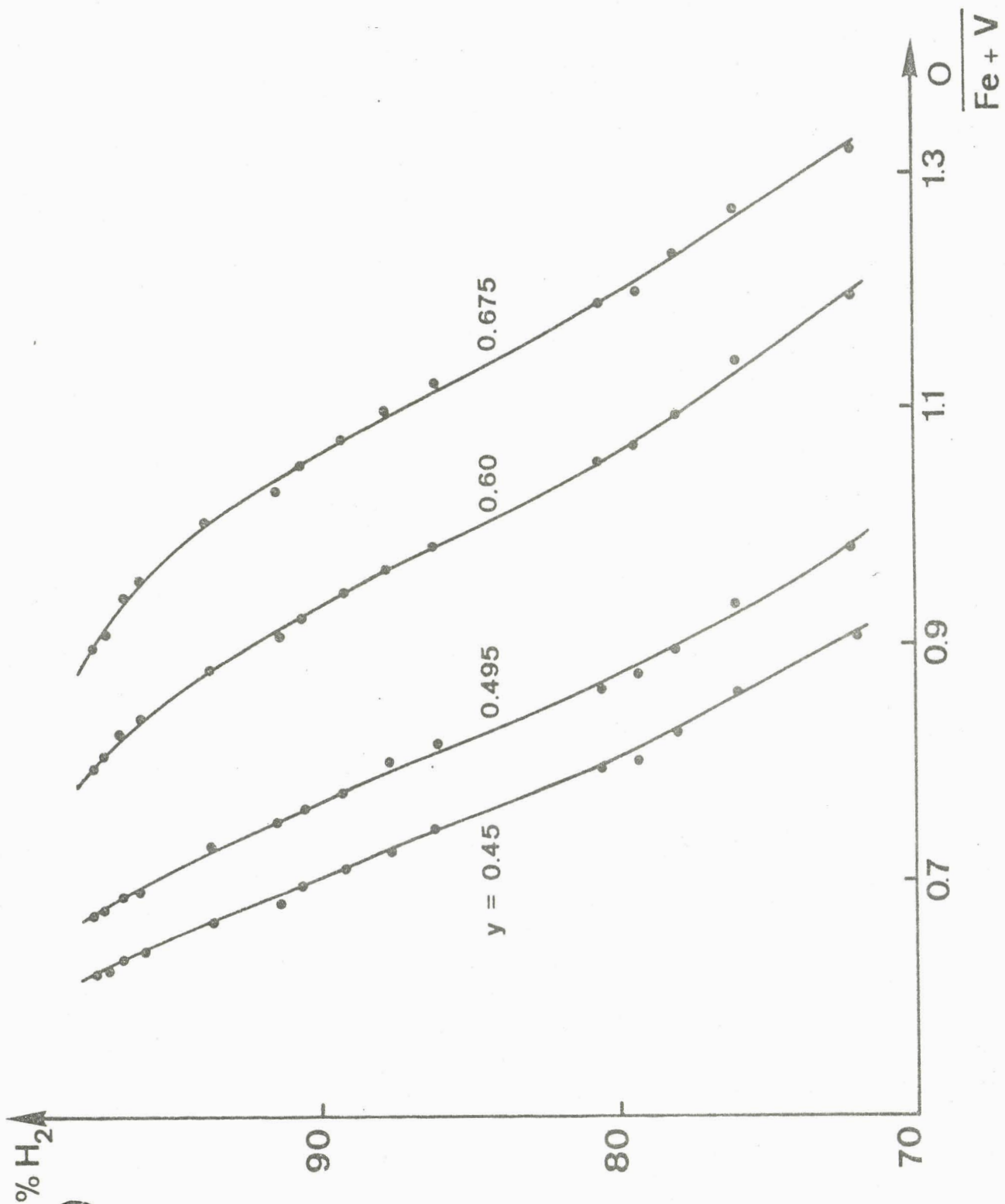


FIGURE 25

Isothermes de réduction (850°C) des spinelles $y \text{FeV}_2\text{O}_4, (1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$

% H ₂	ln p _{O₂}	y = a ₁ x + a ₀
72	- 41,68 ± 0,08	0,354 x - 0,019
76	- 42,10 ± 0,08	0,362 x - 0,011
78	- 42,32 ± 0,08	0,363 x + 0,003
79,3	- 42,48 ± 0,08	0,374 x + 0,001
80,6	- 42,64 ± 0,08	0,375 x + 0,005
86,1	- 43,44 ± 0,08	0,400 x + 0,003
87,7	- 43,72 ± 0,08	0,405 x + 0,006
89,2	- 44,01 ± 0,09	0,408 x + 0,014
90,6	- 44,32 ± 0,08	0,421 x + 0,009
91,4	- 44,52 ± 0,08	0,430 x + 0,008
93,7	- 45,19 ± 0,08	0,448 x + 0,002
96	- 46,15 ± 0,08	0,470 x + 0,003
96,7	- 46,55 ± 0,08	0,488 x - 0,006

TABLEAU XX

*Equations des lignes de conjugaison spinelle - fer métal
à 850°C*

sous atmosphères H₂-H₂O. L'ensemble des résultats obtenus nous apporte des renseignements concrets sur la réductibilité de la solution solide magnétite - vanadite de fer :

- les spinelles y FeV₂O₄, (1-y)Fe₃O₄ définis par y < 0,43 sont en équilibre avec un protoxyde de fer dont la composition est comprise entre FeO_{1,119} et FeO_{1,049}.

- les spinelles définis par y > 0,43 sont en équilibre avec le fer métal sous des pressions d'oxygène comprises entre 1,4.10⁻¹⁷ atm. (y = 0,43) et 6,1.10⁻²¹ atm. (y = 0,97).

La courbe représentée sur la figure 26 indique la pression d'oxygène au-dessous de laquelle on observe la réduction du spinelle en fer métal.

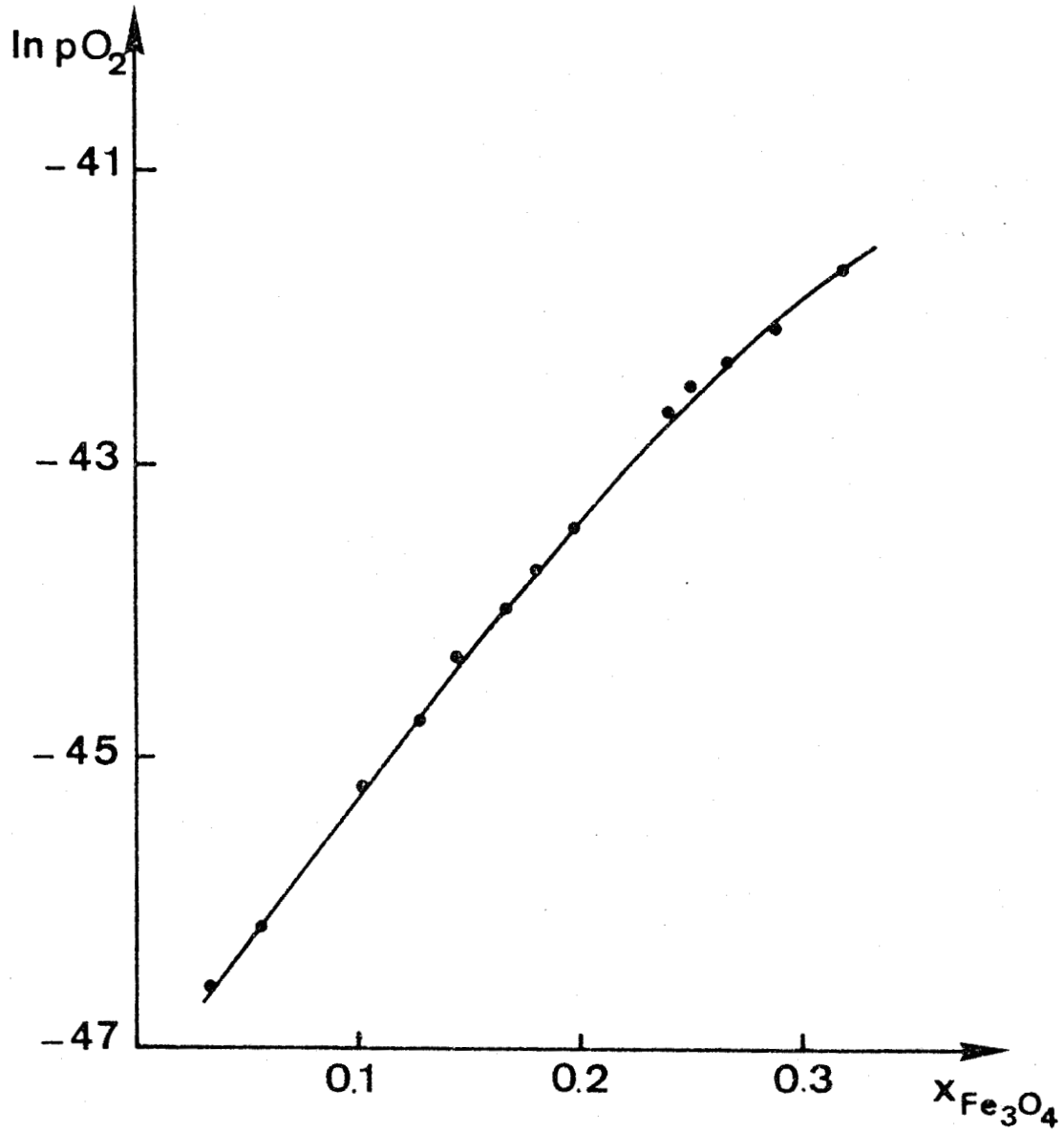


FIGURE 26

Pression d'oxygène au-dessous de laquelle on observe la réduction du spinelle $y FeV_2O_4, (1-y)Fe_3O_4$



A.3. - OXYDATION DE LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE

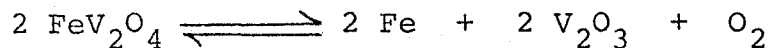
Une solution solide spinelle existe dans un domaine restreint de pressions d'oxygène. Il existe donc une pression d'oxygène au-dessus de laquelle apparaît une phase de structure corindon (solution solide $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$).

Compte tenu de l'allure générale des lignes de conjugaison spinelle - corindon dans le diagramme Fe-V-O qui ont toutes une pente positive et compte tenu aussi du fait que V_2O_3 a un domaine de stabilité qui s'étend vers les très faibles pressions d'oxygène, contrairement à l'hématite, il est évident que la pression d'oxygène au-dessus de laquelle on observe l'oxydation du spinelle augmente avec la teneur en magnétite du spinelle.

L'expérience montre qu'au voisinage de FeV_2O_4 cette pression d'oxygène se situe dans le domaine d'existence du fer. A la limite, le vanadite FeV_2O_4 n'est stable que sous une seule pression d'oxygène qui est celle de l'équilibre Fe- V_2O_3 - FeV_2O_4 . Au-dessous de cette pression d'oxygène il se réduit en Fe et V_2O_3 . Au-dessus de cette pression, il s'oxyde pour donner un mélange de deux solutions solides spinelle et corindon.



A 850°C, nous observons la réduction de FeV_2O_4 en fer métal et V_2O_3 sous un mélange H_2 - H_2O contenant 97,0±0,3 % H_2 ce qui correspond à une pression d'oxygène de $5 \cdot 10^{-21}$ atm. Ce résultat est en bon accord avec les pressions d'oxygène à l'équilibre :



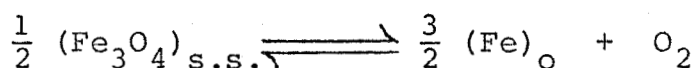
obtenues par mesures de forces électromotrices. En effet, à 850°C :

$$p_{\text{O}_2} = 4,5 \cdot 10^{-21} \text{ atm. selon } |6|$$

$$p_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-21} \text{ atm. selon } |15|$$

B - TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE DES RESULTATS

L'utilisation des atmosphères oxydo-réductrices H₂-H₂O a permis de tracer, pour T = 850°C, 13 lignes de conjugaison qui traduisent un équilibre entre une solution solide spinelle (Fe₃O₄)_{s.s.} et le fer pur (Fe)₀ (l'expérience a montré que la solubilité du vanadium dans le fer est tout à fait négligeable) :



Connaissant la pression d'oxygène relative à chaque ligne de conjugaison, nous avons déterminé facilement l'activité de la magnétite dans chacune des solutions solides spinelles en équilibre avec le fer métal.

B.1. - ACTIVITE DE LA MAGNETITE DANS LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE

L'équilibre entre le fer métal et la magnétite est caractérisé par la variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G^0 = (- 166,16 T + 561760) \text{ J} \quad |18|$$

et par la constante d'équilibre :

$$K = p_{\text{O}_2}^0 = (p_{\text{O}_2})_{\text{s.s.}} \frac{a_{\text{Fe}}^{3/2}}{a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{s.s.}}}^{1/2}}$$

avec :

$$a_{\text{Fe}} = 1$$

$$p_{\text{O}_2}^0 = 3,55 \cdot 10^{-18} \text{ atm} \quad (T = 850^\circ\text{C})$$

L'activité de la magnétite est calculée, au moyen de cette relation pour chacune des 13 lignes de conjugaison. Les résultats rassemblés dans le tableau XXI donnent $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{s.s.}}$ pour les spinelles dont la concentration en magnétite est inférieure à 0,32.

$\% \text{H}_2$	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
72	0,320	0,0496	- 1,86
76	0,292	0,0215	- 2,61
78	0,270	0,0140	- 2,96
79,3	0,251	0,0103	- 3,19
80,6	0,242	0,007(1)	- 3,53
86,1	0,196	0,001(6)	- 4,81
87,7	0,181	$8,4 \cdot 10^{-4}$	- 5,37
89,2	0,163	$4,7 \cdot 10^{-4}$	- 5,85
90,6	0,145	$2,5 \cdot 10^{-4}$	- 6,36
91,4	0,128	$1,7 \cdot 10^{-4}$	- 6,62
93,7	0,101	$5 \cdot 10^{-5}$	- 7,61
96	0,056	$7 \cdot 10^{-6}$	- 8,99
96,7	0,033	$3 \cdot 10^{-6}$	- 9,31

TABLEAU XXI

Activité de la magnétite dans les spinelles en équilibre avec le fer métal ($T = 850^\circ\text{C}$)



B.2. - REGULARITE DE LA SOLUTION SOLIDE SPINELLE

Les résultats expérimentaux provenant de l'étude réalisée à la fois sous CO-CO₂ et sous H₂-H₂O peuvent être comparés si l'on trace, sur la figure 27, la courbe des variations de $\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ en fonction de $(1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2$

Sous CO-CO₂, les points obtenus correspondent au domaine de composition :

$$0,57 < x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,75$$

Ces points sont situés sur une droite (A) (figure 27) d'équation :

$$\ln \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = - 3,411 (1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 - 0,152$$

Sous H₂-H₂O, les points expérimentaux correspondent au domaine de composition :

$$0,03 < x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,32$$

L'examen de la figure 27 montre que dans les solutions solides riches en FeV₂O₄, l'activité de la magnétite est très inférieure à celle que l'on peut obtenir par extrapolation de la droite (A). Seul le point y correspondant à $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,32$ se situe dans le prolongement de cette droite.

La solution solide Fe₃O₄ - FeV₂O₄ présente donc un comportement qui s'éloigne sensiblement de la régularité. Un résultat analogue a déjà été mis en évidence sur les solutions solides Fe₃O₄ - NiFe₂O₄ et Fe₃O₄ - MgFe₂O₄ |23| qui ont un comportement beaucoup plus complexe que les solutions solides d'oxydes FeO - NiO ou FeO - MgO.

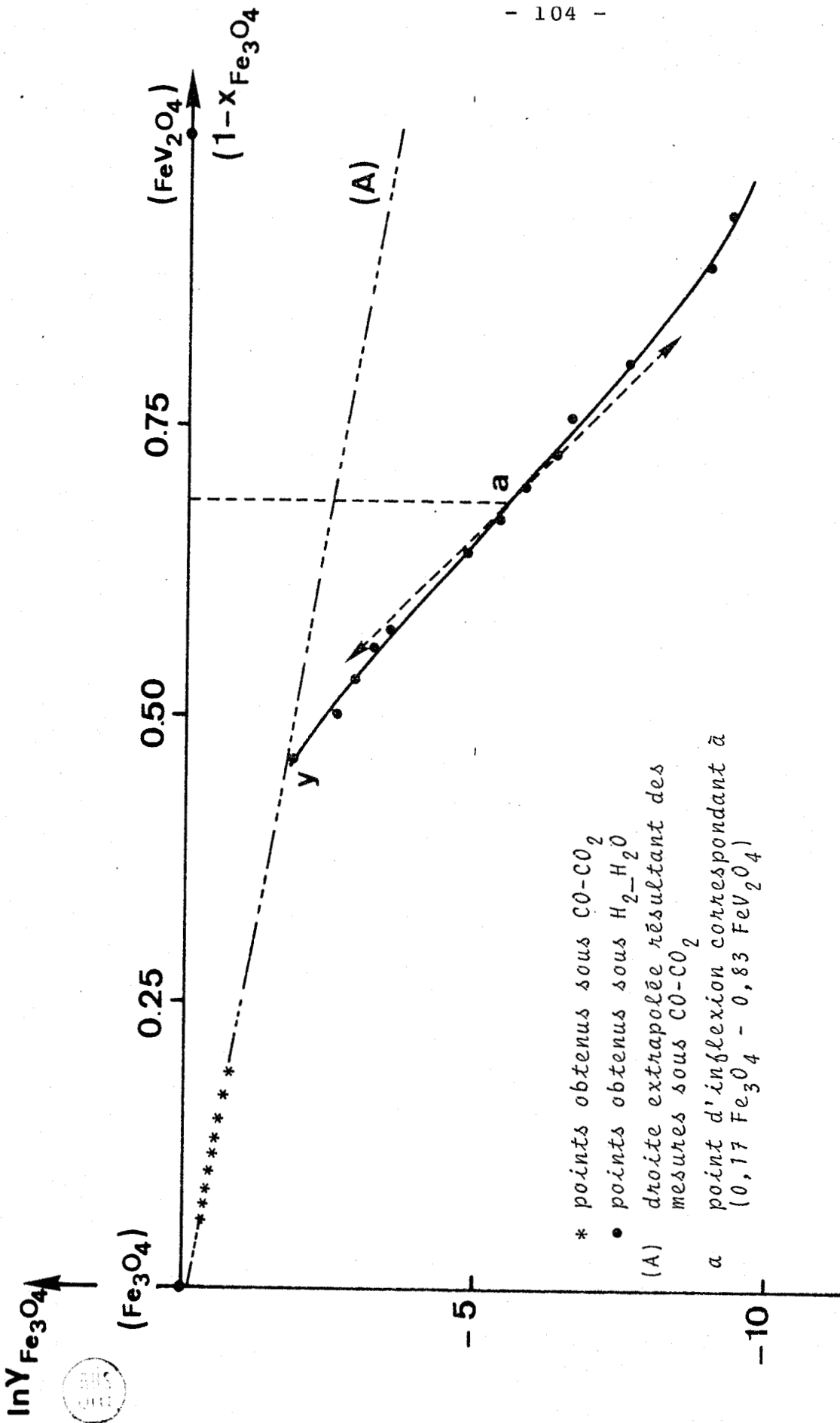


FIGURE 27

Courbe des variations de $\ln \gamma_{Fe_3O_4}$ en fonction de $(1 - x_{Fe_3O_4})^2$ à 850°C

B.3. - RELATIONS ACTIVITE - COMPOSITION DANS LA PHASE SPINELLE

La figure 28 donne les relations activité-composition dans la solution solide spinelle obtenues expérimentalement :

- à partir des équilibres sous atmosphères H_2-H_2O pour $x_{Fe_3O_4} < 0,32$
- à partir des équilibres sous atmosphères $CO-CO_2$ pour $x_{Fe_3O_4} > 0,32$

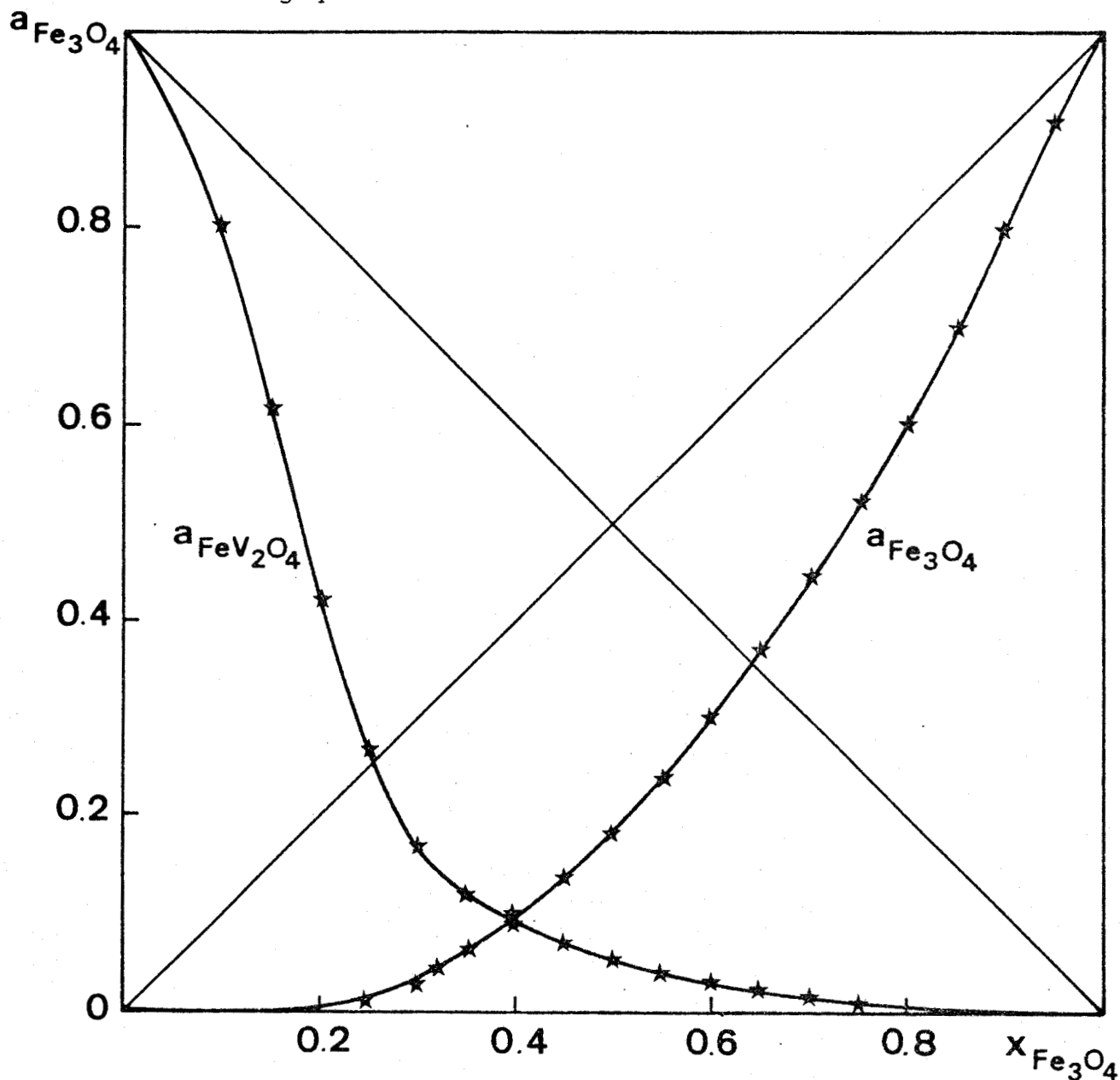


FIGURE 28

Relations activité-composition des constituants de la solution solide spinelle ($T=850^{\circ}C$) déterminées à partir des résultats obtenus sous $CO-CO_2$ et H_2-H_2O

L'activité du vanadite de fer a été calculée par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM (tableau XXII).

$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$x_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}$
0,05	0,0002	0,35	0,021	0,65	0,116
0,10	0,0011	0,40	0,030	0,70	0,169
0,15	0,0028	0,45	0,041	0,75	0,265
0,20	0,0056	0,50	0,055	0,80	0,425
0,25	0,009	0,55	0,071	0,85	0,615
0,30	0,014	0,60	0,090	0,90	0,802

TABLEAU XXII

Activité de FeV_2O_4 calculée à partir des résultats obtenus sous CO-CO_2 et $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($T = 850^\circ\text{C}$)

En comparant les figures 23 et 28 on remarque une légère variation de $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ du côté riche en ferrite de vanadium, mais cette variation a une incidence considérable sur l'activité calculée de FeV_2O_4 .

Il est clair que dans de telles conditions, l'activité de la magnétite obtenue sous CO-CO_2 , pour $T = 1000$ et 1100°C , est connue avec une bonne précision; par contre, l'activité du vanadite de fer calculée par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM est entachée d'une erreur importante car il n'a pas été possible d'étudier à ces températures, les équilibres spinelle-métal sous $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ et par conséquent d'accéder à une valeur précise de l'activité de la magnétite dans les spinelles riches en FeV_2O_4 .

B.4. - CONCLUSION

L'étude sous atmosphères H_2-H_2O a permis de mettre en évidence, lorsque $x_{Fe_3O_4} \rightarrow 0$, une activité de la magnétite beaucoup plus faible que celle que l'on obtient par extrapolation des activités mesurées aux plus fortes teneurs.

Ce comportement peut être expliqué par le fait que la solution solide spinelle, inverse du côté Fe_3O_4 devienne directe du côté FeV_2O_4 . Or l'activité de la magnétite est toujours calculée en prenant comme référence Fe_3O_4 inverse. Si le spinelle restait inverse dans tout le domaine de composition, il n'est pas déraisonnable de supposer que la solution solide spinelle ait un comportement plus régulier, et que, sur la figure 27, la droite (A) puisse être extrapolée jusqu'à $x_{Fe_3O_4} = 0$.

C H A P I T R E V

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

SPINELLE ET CORINDON

L'étude thermodynamique du système fer-vanadium-oxygène s'est limitée à la partie du diagramme ternaire accessible au moyen des atmosphères contrôlées CO-CO₂ ou H₂-H₂O, c'est-à-dire au triangle Fe-Fe₂O₃-V₂O₃. Ce domaine se caractérise par l'existence de deux solutions solides :

- une solution solide en toutes proportions Fe₃O₄-FeV₂O₄, de structure spinelle et de groupe d'espace Fd3m

- une solution solide, partielle ou totale, Fe₂O₃-V₂O₃, de type corindon et de groupe d'espace R $\bar{3}$ c.

Pour compléter notre travail, nous nous sommes intéressés à ces deux solutions solides et nous avons tracé les courbes d'évolution des paramètres cristallins en fonction de la composition.

A - SOLUTION SOLIDE SPINELLE

La magnétite Fe₃O₄ est préparée par réduction du sesquioxyde de fer sous atmosphères H₂-H₂O (10 % H₂), à 850°C. La pureté du produit final est confirmée par analyse chimique et le paramètre cristallin mesuré en présence de chlorure de potassium est : 8,402 ± 0,002 Å.

Le ferrite de vanadium FeV₂O₄ n'étant stable que sous une seule pression d'oxygène correspondant à l'équilibre Fe-V₂O₃-FeV₂O₄, il est très difficile de l'obtenir radiocristallographiquement pur. Nous l'avons synthétisé par réduction du mélange (Fe₂O₃ + 2 V₂O₃), placé sous hydrogène pur, à 850°C. La cinétique de réduction s'est révélée très lente et le vanadate de fer n'est obtenu à l'état pur qu'au bout de plusieurs jours de ce traitement. Le paramètre cristallin du produit préparé dans ces conditions est : 8,460 ± 0,002 Å. Ce résultat, comparable à ceux annoncés par CROS [10] et JAEGER [1] est toutefois bien éloigné de celui donné par les fiches A.S.T.M.

($a = 8,297 \text{ \AA}$). L'écart entre les différentes valeurs de la littérature montre que les conditions de préparation (température, pression d'oxygène imposée) doivent être clairement explicitées puisque le degré d'inversion du ferrite risque d'en dépendre. Cette constatation est tout aussi valable pour les solutions solides $y \text{ FeV}_2\text{O}_4, (1-y)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Nous avons préparé ces solutions solides par réduction à 850°C , des mélanges $\frac{2y}{3} \text{ V}_2\text{O}_3, (1 - \frac{2y}{3})\text{Fe}_2\text{O}_3$, sous différentes atmosphères $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$:

- les spinelles définis par $y < 0,75$ ont été synthétisés sous 10 % H_2 , c'est-à-dire dans les conditions de préparation de la magnétite.
- le spinelle $0,825 \text{ FeV}_2\text{O}_4 - 0,175 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ est obtenu radio-cristallographiquement pur sous 45 % H_2 , dans le domaine d'existence de la wüstite.
- la solution solide $0,9 \text{ FeV}_2\text{O}_4 - 0,1 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ est préparée dans le domaine de stabilité du fer sous 75 % H_2 .

Les résultats de l'étude paramétrique relative à la solution solide spinelle font l'objet du tableau XXIII et de la figure 29.

Le paramètre cristallin des spinelles ne suit pas la loi de VEGARD. De plus, la courbe présente une cassure très nette (E) pour la composition $0,53 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 0,47 \text{ FeV}_2\text{O}_4$, composition très voisine de celle du composé Fe_2VO_4 , signalé et étudié par de nombreux auteurs.

Cette discontinuité est peut-être la conséquence d'un changement d'occupation des sites tétraédriques et octaédriques |8| dû au fait que la magnétite est un spinelle inverse tandis que le vanadite de fer est presque entièrement direct.

Parallèlement il apparaît que les spinelles dont la teneur en magnétite est supérieure à 50 % sont très attirables à l'aimant, contrairement aux spinelles riches en FeV_2O_4 .

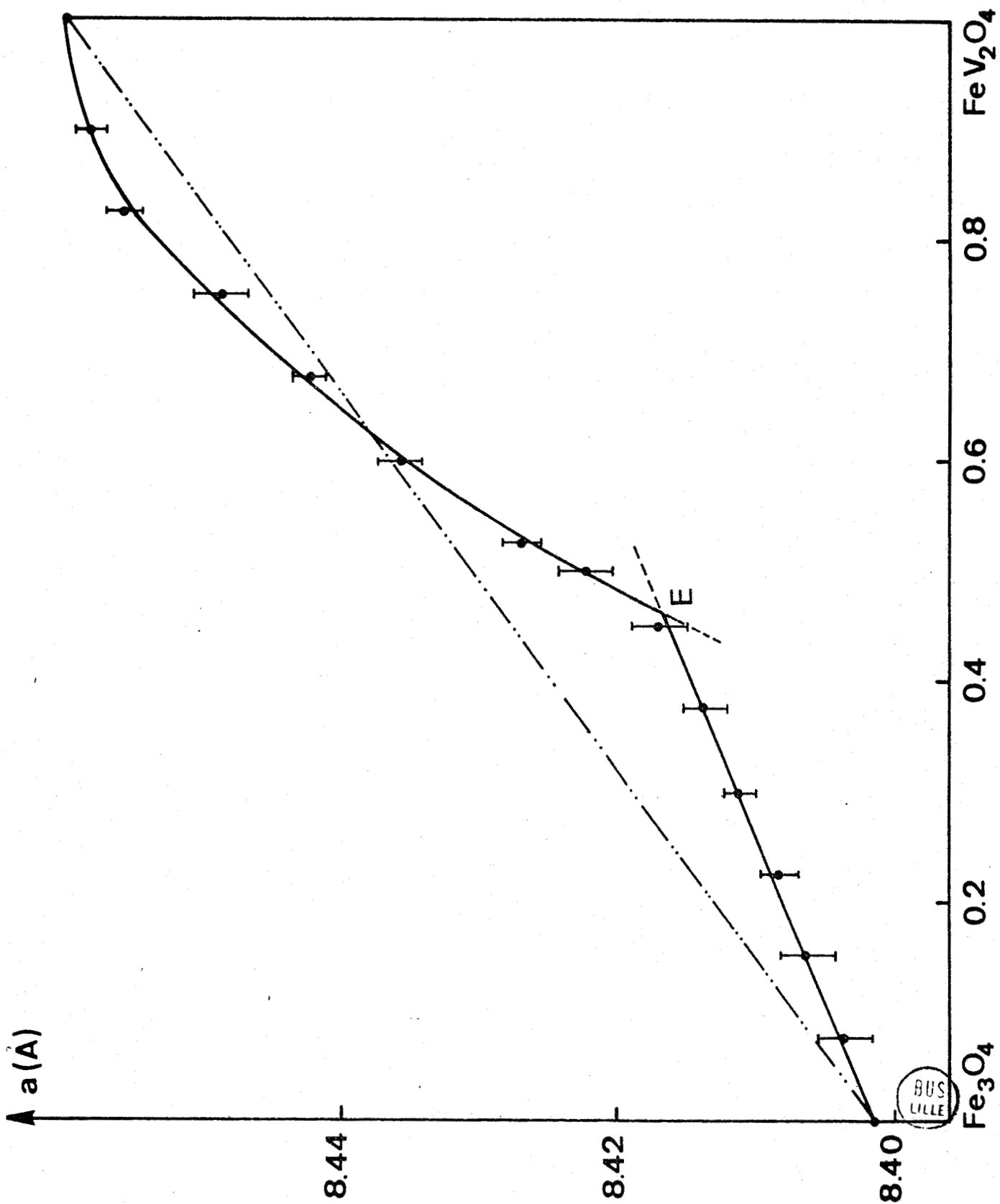


FIGURE 29

Evolution du paramètre cristallin de la solution solide spinelle en fonction de la composition ($T = 850^\circ\text{C}$)

La cassure (E) mise en évidence sur la courbe résultant de l'étude paramétrique n'est pas exceptionnelle chez les spinelles. Un phénomène analogue a déjà été mis en évidence dans les solutions solides de magnétite avec $ZnFe_2O_4$ |27|, $FeCr_2O_4$ |28|, $NiFe_2O_4$ et $MgFe_2O_4$ |23|.

composition de la solution solide	paramètre (Å)	magnétisme
Fe_3O_4	$8,4017 \pm 0,0019$	fort
$0,925 Fe_3O_4 - 0,075 FeV_2O_4$	$8,4037 \pm 0,0019$	fort
$0,850 Fe_3O_4 - 0,150 FeV_2O_4$	$8,4062 \pm 0,0020$	fort
$0,775 Fe_3O_4 - 0,225 FeV_2O_4$	$8,4082 \pm 0,0013$	fort
$0,700 Fe_3O_4 - 0,300 FeV_2O_4$	$8,4111 \pm 0,0013$	fort
$0,625 Fe_3O_4 - 0,375 FeV_2O_4$	$8,4137 \pm 0,0016$	fort
$0,550 Fe_3O_4 - 0,450 FeV_2O_4$	$8,4170 \pm 0,0020$	fort
$0,500 Fe_3O_4 - 0,500 FeV_2O_4$	$8,4223 \pm 0,0021$	fort
$0,475 Fe_3O_4 - 0,525 FeV_2O_4$	$8,4268 \pm 0,0012$	moyen
$0,400 Fe_3O_4 - 0,600 FeV_2O_4$	$8,4358 \pm 0,0017$	moyen
$0,325 Fe_3O_4 - 0,675 FeV_2O_4$	$8,4424 \pm 0,0013$	faible
$0,250 Fe_3O_4 - 0,750 FeV_2O_4$	$8,4488 \pm 0,0025$	faible
$0,175 Fe_3O_4 - 0,825 FeV_2O_4$	$8,4558 \pm 0,0011$	très faible
$0,100 Fe_3O_4 - 0,900 FeV_2O_4$	$8,4582 \pm 0,0013$	très faible
FeV_2O_4	$8,4599 \pm 0,0018$	nul



TABLEAU XXIII

Paramètre cristallin des solutions solides spinelles

$Fe_3O_4-FeV_2O_4$ (T = 850°C)

B - SOLUTION SOLIDE $V_2O_3-Fe_2O_3$

L'hématite Fe_2O_3 et le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 cristallisent tous deux dans le système trigonal de groupe d'espace $R\bar{3}c$ et les paramètres des mailles hexagonales sont très voisins. Les considérations structurales ne s'opposent donc pas à l'existence d'une solution solide en toutes proportions, déjà signalée par de nombreux auteurs. Par contre, du point de vue thermodynamique, les oxydes Fe_2O_3 et V_2O_3 ne peuvent coexister car leurs domaines de stabilité dans le diagramme $\mu_{O_2} = RT \ln p_{O_2}$ (figure 1) ne présentent aucun point commun.

Afin de proposer une explication à ces deux phénomènes contradictoires, nous avons entrepris l'étude de la solution solide $Fe_2O_3-V_2O_3$.

Les mélanges choisis $x Fe_2O_3, (1-x)V_2O_3$ sont protégés par des nacelles en or puis placés dans des tubes en silice scellés sous vide et portés à $1000^\circ C$ pendant 4 jours.

Les clichés de diffraction X confirment l'existence d'une solution solide totale entre Fe_2O_3 et V_2O_3 , ce qui est en désaccord avec les prévisions thermodynamiques. En effet, ces deux oxydes ne sont pas stables dans le même domaine de pressions d'oxygène. S'il est vrai que le passage en solution solide d'un oxyde a pour effet d'augmenter son domaine d'existence, l'écart entre les pressions d'oxygène à l'équilibre V_2O_3/V_2O_4 et Fe_3O_4/Fe_2O_3 , trop important, ne devrait autoriser qu'une très faible solubilité réciproque.

Puisque la solution solide se révèle être totale, une explication possible est l'imprécision de certaines grandeurs thermodynamiques. Si les données relatives à Fe_2O_3 sont concordantes et dignes de confiance, il n'en est sans doute pas de même pour les données relatives à V_2O_3 . Il semblerait que cet oxyde puisse exister sous des pressions d'oxygène assez élevées c'est-à-dire au-dessus de la ligne d'équilibre V_2O_3/V_2O_4 (équilibre 6, figure 1).

Les résultats de l'étude paramétrique sont rassemblés dans le tableau XXIV. La figure 30 représente l'évolution des deux paramètres cristallins de la maille hexagonale; ils ne suivent pas la loi de VEGARD.

Nos mesures se révèlent être en excellent accord avec les résultats obtenus par CROS [10].

composition de la solution solide	a (Å)	c (Å)
Fe ₂ O ₃	5,0331 ± 0,0009	13,769 ± 0,003
0,90 Fe ₂ O ₃ - 0,10 V ₂ O ₃	5,039 ± 0,002	13,76 ± 0,01
0,80 Fe ₂ O ₃ - 0,20 V ₂ O ₃	5,038 ± 0,002	13,77 ± 0,01
0,70 Fe ₂ O ₃ - 0,30 V ₂ O ₃	5,039 ± 0,002	13,77 ± 0,01
0,65 Fe ₂ O ₃ - 0,35 V ₂ O ₃	5,038 ± 0,002	13,78 ± 0,02
0,60 Fe ₂ O ₃ - 0,40 V ₂ O ₃	5,037 ± 0,001	13,78 ± 0,01
0,55 Fe ₂ O ₃ - 0,45 V ₂ O ₃	5,032 ± 0,002	13,79 ± 0,01
0,50 Fe ₂ O ₃ - 0,50 V ₂ O ₃	5,030 ± 0,002	13,80 ± 0,01
0,45 Fe ₂ O ₃ - 0,55 V ₂ O ₃	5,030 ± 0,001	13,81 ± 0,01
0,40 Fe ₂ O ₃ - 0,60 V ₂ O ₃	5,021 ± 0,002	13,84 ± 0,01
0,35 Fe ₂ O ₃ - 0,65 V ₂ O ₃	5,018 ± 0,001	13,851 ± 0,005
0,30 Fe ₂ O ₃ - 0,70 V ₂ O ₃	5,015 ± 0,001	13,857 ± 0,004
0,25 Fe ₂ O ₃ - 0,75 V ₂ O ₃	5,0092 ± 0,0006	13,883 ± 0,002
0,20 Fe ₂ O ₃ - 0,80 V ₂ O ₃	5,003 ± 0,001	13,885 ± 0,004
0,15 Fe ₂ O ₃ - 0,85 V ₂ O ₃	4,979 ± 0,001	13,939 ± 0,004
0,10 Fe ₂ O ₃ - 0,90 V ₂ O ₃	4,972 ± 0,001	13,946 ± 0,005
V ₂ O ₃	4,9489 ± 0,0007	14,022 ± 0,003

BUS
LILLE

TABLEAU XXIV

Paramètres des solutions solides Fe₂O₃ - V₂O₃ (T = 1000°C)

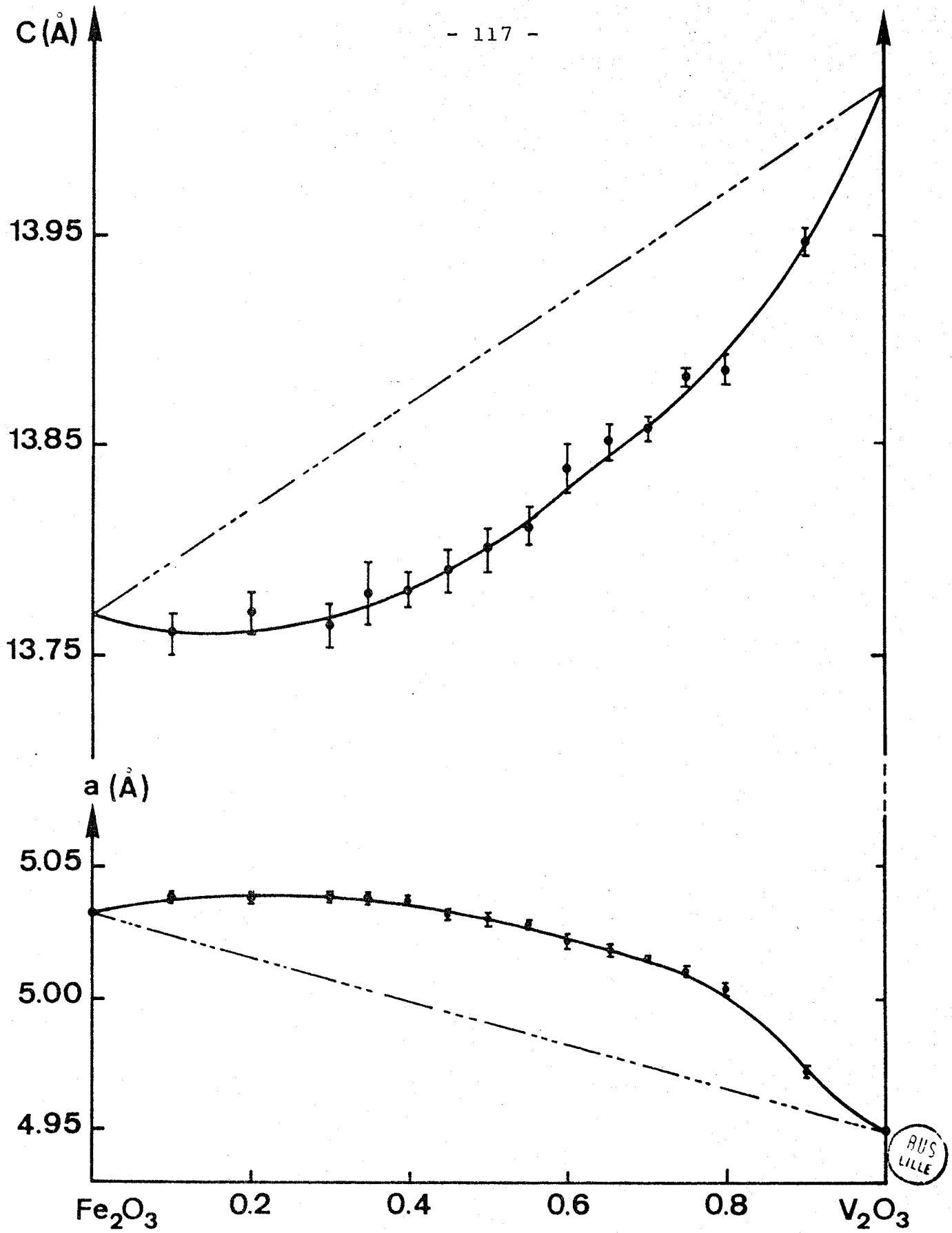


FIGURE 30

Evolution des paramètres a et c de la solution solide $V_2O_3-Fe_2O_3$ ($T=1000^\circ C$)

C O N C L U S I O N

Tout au long de ce travail, nous avons exploré minutieusement l'équilibre des phases dans le diagramme Fer-Vanadium-Oxygène, en nous attachant plus particulièrement à déterminer, en fonction de la composition, les pressions d'oxygène à la limite inférieure de stabilité des solutions solides spinelles $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeV}_2\text{O}_4$, aux températures de 850, 1000 et 1100°C.

Le potentiel oxygène étant fixé au moyen d'atmosphères oxydo-réductrices $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CO}-\text{CO}_2$, les compositions correspondantes sont obtenues avec une bonne précision par l'intersection de la ligne iso-potentiel oxygène déterminée expérimentalement avec la ligne $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeV}_2\text{O}_4$. A partir des relations pression d'oxygène-composition observées, nous avons déduit l'activité de la magnétite ainsi que celle du vanadate de fer, par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM.

Le résultat le plus remarquable réside dans le comportement irrégulier de la solution solide spinelle qui, d'inverse du côté de la magnétite devient directe du côté du vanadate. L'irrégularité de ce comportement se traduit aussi sur les variations du paramètre cristallin en fonction de la composition.

Nous nous sommes également intéressés, au cours de ce travail, à la solution solide corindon $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$. L'existence de cette solution solide en toutes proportions a bien été confirmée. Ce résultat, bien qu'en accord avec les observations d'autres auteurs, est néanmoins étonnant car il contredit les données thermodynamiques relatives aux oxydes Fe_2O_3 et V_2O_3 . Ces deux oxydes ne présentant pas de domaine commun dans le diagramme d'Ellingham, ne devraient pas donner des solutions solides en toutes proportions, même si l'on tient compte de l'agrandissement du domaine de stabilité avec le passage en solution. Les données relatives à Fe_2O_3 sont trop nombreuses et trop concordantes pour être suspectées; par contre il est vraisemblable que les données relatives à

V_2O_3 soient moins fiables, d'autant plus que l'oxydation accidentelle de cet oxyde est très facile, même à température ambiante.

Enfin, nous avons mis en évidence l'étroitesse du domaine d'existence du vanadite de fer FeV_2O_4 qui se réduit à une ligne sur le diagramme d'Ellingham. Il n'est donc pas possible d'obtenir cet oxyde pur sous atmosphère contrôlée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 | W. JAEGER, A. RAHMEL, R. KORN, *Arch. Eisenhüttenw.*, 34,
1963, p.291.
- 2 | Yu. P. VOROBEV, G.I. CHUFAROV, *Izv. Ak. Nauk, SSSR, Neorg.
Mat.*, 6, (2), 1970, p. 319.
- 3 | J.D. DUNITZ, L.E. ORGEL, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957,
p. 318.
- 4 | P. de V. DU PLESSIS, *J. Phys. C*, 4, (17), 1971, p. 2919.
- 5 | M.P. GUPTA, H.B. MATHIEU, *J. Phys. C*, 8, (3), 1975,
p. 370.
- 6 | K.T. JACOB, C.B. ALCOCK, *Met. Trans. B*, 6, 1975, p. 215.
- 7 | M. ABE, M. KAWACHI, S. NOMURA, *J. Solid. St. Chem.*, 10,
(4), 1974, p. 351.
- 8 | M. WAKIHARA, Y. SHIMIZU, T. KATSURA, *J. Solid. St. Chem.*,
3, (4), 1971, p. 478.
- x 9 | B.N. VAISKOI, A.N. ILINA, N.V. GOGAREVA, *Zh. Fiz. Khim.*,
40, (4), 1966, p. 831.
- x 10 | B. CROS, *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1976, p. 1381.
- 11 | N.G. SCHMAHL, H. DILLENBURG, *Z. Phys. Chem.*, (Frankfurt)
65, 1969, p. 119.
- x 12 | A. PETRIC, K.T. JACOB, C.B. ALCOCK, *J. Am. Ceram. Soc.*,
64, (11), 1981, p. 632.
- x 13 | A. PETRIC, K.T. JACOB, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, (2), 1982,
p. 117.
- 14 | Yu. P. VOROBEV, V.N. BOGOSLOVSKII, G.I. CHUFAROV, *Dokl.
Ak. Nauk, SSSR*, 168, (4), 1966, p. 848.
- 15 | N.S. ZABEITOVA, A.A. LYKASOV, G.G. MIKHAILOV, *Izv. Ak.
Nauk, SSSR*, 14, (2), 1978, p. 374.
- 16 | L.S. DARKEN, R.W. GURRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1945,
p. 1398 et 68, 1946, p. 798.

- |17| P.J. SPENCER, O. KUBASCHEWSKI, *Calphad*, 2, (2), 1978, p. 147.
- |18| I. BARIN, O. KNACKE, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Dusseldorf, 1973.
- |19| K. KOSUGE, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, (8), 1967, p. 1617.
- |20| J.S. ANDERSON, A.S. KAHN, *J. Less Common Metals*, 22, (2), 1970, p. 214.
- |21| O.S. ZAITSEV, J.J. BULGAKOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 245.
- |22| D.D. WAGMAN et coll., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, N.B.S. Technical Note, 270, 1968.
- |23| M.C. TRINEL, *Thèse Lille*, 1977.
- |24| O. KUBASCHEWSKI, C.B. ALCOCK, *Metallurgical thermochemistry*, Pergamon press, 1979.
- |25| P. VALLET, P. RACCAH, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62, 1965, p. 1.
- |26| C. CAREL, *Thèse Rennes*, 1966.
- |27| M. CATHELAIN, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1969.
- |28| H.J. YEARIAN, J.M. KORTRIGHT, R.H. LANGENHEIM, *J. Chem. Phys.*, 22, (7), 1954, p. 1196.

P L A N

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ETABLISSEMENT THEORIQUE DU DIAGRAMME FER - VANADIUM - OXYGENE	5
A - Travaux antérieurs	7
B - Tracé du diagramme d'Ellingham	9
B.1. Le système Fe-O	9
B.2. Le système V-O	10
B.3. Le système Fe-V-O	13
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES	17
A - Techniques expérimentales	19
A.1. Réduction sous atmosphères H_2-H_2O	19
A.2. Réduction sous atmosphères $CO-CO_2$	21
B - Méthodes analytiques	25
B.1. Analyse radiocristallographique	25
B.2. Analyse chimique	25
B.3. Elaboration des produits de départ	26
CHAPITRE III : ETUDE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES $CO-CO_2$	29
A - Principe	31
B - Résultats expérimentaux	33
B.1. Etude à 850°C	33
B.2. Etude à 1000°C	38
B.3. Etude à 1100°C	38

C - Traitement thermodynamique des résultats	45
C.1. Etude à 1000°C	45
C.2. Etude à 1100°C	63
C.3. Etude à 850°C	74
C.4. Conclusion	86
CHAPITRE IV : ETUDE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES H_2-H_2O	91
A. Résultats expérimentaux	95
A.1. Isothermes de réduction	95
A.2. Réductibilité de la solution solide spinelle	95
A.3. Oxydation de la solution solide spinelle	99
B. Traitement thermodynamique des résultats	101
B.1. Activité de la magnétite dans la solution solide spinelle	101
B.2. Régularité de la solution solide spinelle	103
B.3. Relations activité-composition dans la phase spinelle	105
B.4. Conclusion	107
CHAPITRE V : ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES SPINELLE ET CORINDON	109
A - Solution solide spinelle	111
B - Solution solide $V_2O_3 - Fe_2O_3$	115
CONCLUSION	119



L'étude du système Fe - V - O a été conduite aux températures de 850, 1000 et 1100°C, par réduction ménagée sous atmosphères contrôlées de solutions solides spinelles Fe_3O_4 - FeV_2O_4 . Une trentaine de lignes de conjugaison ont été établies pour chacune de ces températures et les points caractéristiques du diagramme précisés.

Une faible solubilité du vanadium dans la wüstite a été mise en évidence et les relations activité - composition dans la solution solide spinelle ont été déterminées.

Une corrélation a pu être établie entre les accidents observés sur la fonction de DARKEN $\ln \gamma_i$ vs $(1-x_i)^2$ et sur la courbe donnant le paramètre cristallin de la solution solide en fonction de la composition et une interprétation des résultats obtenus est proposée. Enfin, l'existence de la solution solide corindon en toutes proportions est confirmée.

MOTS CLES : Système Fe - V - O

Solutions solides Fe_3O_4 - FeV_2O_4

Relations activité-composition