

THESE de DOCTEUR-INGENIEUR
présentée
à l'Université Pierre et Marie CURIE
- Paris 6 -

par

Françoise DENEUVE - ROULLEAU

Ingénieur E. N. S. C. B.

pour obtenir

le titre de Docteur-Ingénieur

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ELABORATION
D'ALLIAGES FER-CHROME PULVERULENTS PAR VOIE CHIMIQUE

soutenue le 15 décembre 1976

devant le jury composé de :

M. J. OUDAR	Président
M. J. LIVAGE	Examineur
M. P. DUGLEUX	Examineur
M. A. BOULLE	Membre Invité
M. L. GANDON	Membre Invité

THESE de DOCTEUR-INGENIEUR
présentée
à l'Université Pierre et Marie CURIE
- Paris 6 -

STH/4049

par

Françoise DENEUVE-ROULLEAU

Ingénieur E. N. S. C. B.

pour obtenir

le titre de Docteur-Ingénieur

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ELABORATION

D'ALLIAGES FER-CHROME PULVERULENTS PAR VOIE CHIMIQUE

soutenue le 15 décembre 1976

devant le jury composé de :

M. J. OUDAR	Président
M. J. LIVAGE	Examineur
M. P. DUGLEUX	Examineur
M. A. BOULLE	Membre Invité
M. L. GANDON	Membre Invité

Ces recherches ont été effectuées au Centre de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, dirigé par Monsieur le Professeur BOULLE. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et m'avoir permis de mener à bien cette étude.

Monsieur DUGLEUX, Maître de Recherche au CNRS, m'a guidée dans ce travail, il m'a fait bénéficier de son expérience et de ses conseils avec beaucoup de dévouement et de gentillesse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements respectueux.

Je remercie également Monsieur le Professeur OUDAR qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de Thèse et Monsieur le Professeur LIVAGE qui a accepté de participer au jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur CIZERON, Professeur au Centre d'Orsay de l'Université de Paris-Sud, qui a mis à ma disposition son dilatomètre et à Monsieur DESSIEUX qui m'a apporté son amicale collaboration.

Monsieur CAPITANT, Chef de l'Intercentre d'Electronique de l'ENSMP et Monsieur VALY, Ingénieur, m'ont apporté leur aide précieuse en matière d'analyse thermomagnétique; qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur RUSTE, Ingénieur au Centre des Matériaux de l'ENSMP, et à Monsieur FRANCOIS, qui ont eu la gentillesse de réaliser les photographies au microscope à balayage.

J'ai pu mener cette étude grâce à une bourse du Ministère de l'Industrie et de la Recherche que m'a accordée la Direction de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, je l'en remercie.

Que la Société Minemet Recherche, notamment Monsieur GANDON et Monsieur BLANQUET, qui a permis l'impression de ma Thèse, trouve ici l'expression de mes remerciements.

Je tiens à témoigner mon amicale gratitude à tous les membres du laboratoire qui m'ont apporté sans ménagement leur précieux concours.

S O M M A I R E

	pages
I - INTRODUCTION	
I. 1 Présentation de l'étude	1
I. 2 Considérations thermodynamiques	2
I. 3 Plan de l'étude	2
II- MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE CHOIX D'UN PROCEDE	
II. 1 Méthodes d'obtention du chrome seul ou allié	
II. 1. 1 Industrielles	6
II. 1. 2 Au laboratoire	6
II. 2 Choix d'un procédé	
II. 2. 1 Thermolyse ou réduction en phase gazeuse	11
II. 2. 2 Réduction en phase solide	13
III-ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $(\text{NH}_4)_3 \text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x} \text{F}_6$	
III. 1 Préparation	17
III. 2 Analyse des composés	
III. 2. 1 Analyse chimique	18
III. 2. 2 Analyse radiocristallographique	21
III. 2. 3 Spectre infrarouge	21
III. 2. 4 Morphologie de la poudre	23
III.3 Propriétés chimiques	
III. 3. 1 Analyse thermique différentielle sous courant d'azote U	26
III. 3. 2 Analyse thermique différentielle sous air	27
III. 4 Conclusion	29
IV - PREPARATION DES ALLIAGES	
IV. 1 Etude thermodynamique	30
IV. 2 Techniques expérimentales	
IV. 2. 1 Appareillage	34
IV. 2. 2 Conduite des Manipulations	37
IV. 3 Etude de la réduction	
IV. 3. 2 Montée linéaire en température, suivie d'un palier	39
IV. 3. 2 Réduction isotherme en lit traversé	42
IV. 3. 3 Calcul de l'énergie d'activation de la réduction du fluorure de chrome	43

IV. 4 Etude de la ségrégation	
IV. 4. 1 Observations au microscope à balayage et à la microsonde	47
IV. 4. 2 Considérations sur le diagramme Cr F ₂ - Fe F ₂	49
IV. 4. 3 Réduction des oxydes (Cr _x Fe _{1-x}) ₂ O ₃	53
IV. 5 Conclusion	56

V-ETUDE DES ALLIAGES

V. 1 Le diagramme fer-chrome	57
V. 2 Analyse radiocristallographique	
V. 2. 1 Sur film	57
V. 2. 2 Diffractomètre à compteur	60
V. 3 Analyse des impuretés	
V. 3. 1 Dosage de l'oxygène	60
V. 3. 2 Dosage du fluor	63
V. 4 Aspect physique des poudres	
V. 4. 1 Granulométrie	63
V. 4. 2 Morphologie	64
V. 5 Analyse thermomagnétique	64
V. 6 Observations à la microsonde	69
V. 7 Aptitude au frittage	
V. 7. 1 Méthode expérimentale	70
V. 7. 2 Résultats obtenus	71

VI-CONCLUSIONS

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

I. 1 Présentation de l'étude

Le but de ces recherches est d'étudier la possibilité d'élaborer directement des alliages fer-chrome par voie chimique.

Industriellement les poudres d'alliages sont actuellement préparées par atomisation du métal en fusion selon différents procédés : dégazage explosif, jet de fluide ou électrode tournante sont parmi les principaux (1). On obtient dans ces conditions des poudres d'une granulométrie moyenne de l'ordre de 100 μm et d'une très bonne pureté (teneur en oxygène inférieure à 100 ppm).

Un procédé chimique peut cependant présenter des avantages dans la mesure où il fait intervenir une température très inférieure au point de fusion et conduit à une poudre plus fine et de granulométrie plus homogène. Des poudres ultrafines sont en effet nécessaires pour la catalyse et la fabrication de filtres à haute perméabilité.

La préparation d'une poudre d'alliage à température relativement basse nécessite que les atomes des différents métaux dans le précurseur soient intimement dispersés comme ils le sont dans l'alliage si l'on veut obtenir une bonne homogénéité de la composition. Cette condition est réalisée lorsque la réduction concerne :

- des sels métalliques dissous dans un solvant (réduction électrolytique ou par un métal alcalin dispersé)
- des composés mixtes
- des sels coprecipités ou lyophilisés
- des composés en phase gazeuse.

Mis à part la première, ces méthodes sont largement utilisées au laboratoire ; elles conduisent à l'obtention de poudres très fines d'alliages fer-nickel (2) ou fer-cobalt (3) par réduction sous hydrogène à 350°C des oxalates mixtes, d'alliages cuivre-nickel (4) par réduction à 200°C des acétates lyophilisés. Les alliages ainsi préparés sont pyrophoriques et doivent être passivés, ils ont une surface spécifique élevée et présentent un fort retrait lors du frittage.

L'extension de ces méthodes à la préparation d'alliages fer-chrome est

évidemment tentante et constitue le pas à franchir pour préparer des poudres d'acier inoxydable fer-nickel-chrome sans passer par la fusion.

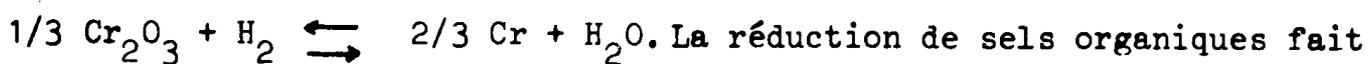
I. 2 Considérations thermodynamiques

La réduction de sels organiques (dans la molécule desquels figurent des atomes d'oxygène) conduit dans le cas du chrome à la formation d'oxyde Cr_2O_3 difficile à réduire (5). Les composés de départ précédemment utilisés au laboratoire ne sont pratiquement pas transposables au cas de l'alliage fer-chrome, par suite de la différence des propriétés thermodynamiques existant entre les composés du fer et du chrome.

L'étude de la réduction des sesquioxydes (figure 1) conduit à

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 1,52 \text{ à } 900 \text{ K pour la réaction } \frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$$

à l'équilibre, et à $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 2 \cdot 10^{-6}$ à la même température pour la réaction

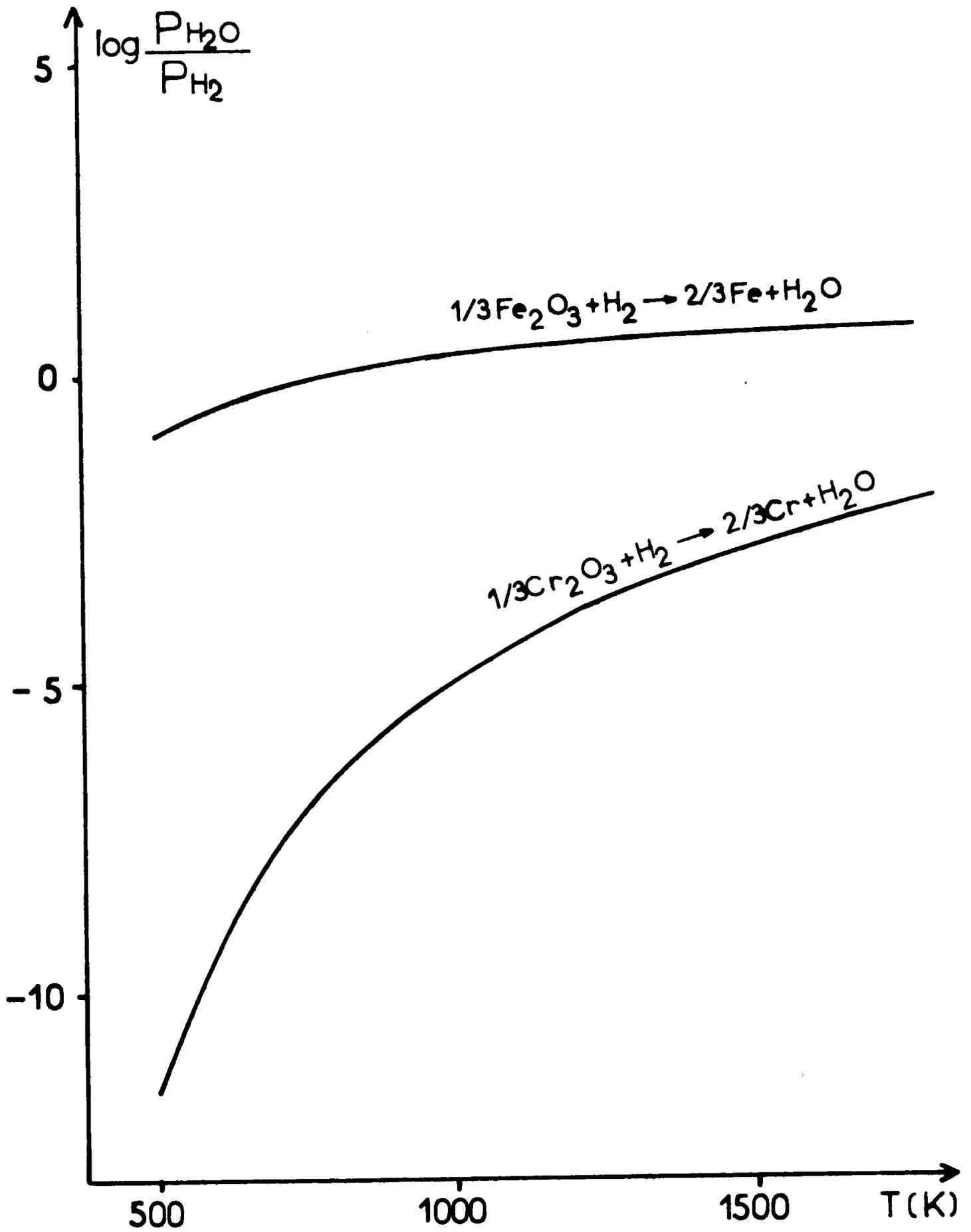


La réduction de sels organiques fait également apparaître comme phases intermédiaires des carbures, C. HAUT (3) l'a montré lors de la préparation d'alliages fer-cobalt.

Les quatre carbures Cr_3C_2 , Cr_4C , Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 sont tous beaucoup plus difficiles à réduire que le carbure de fer Fe_3C (figure 2). Le carbure Cr_{23}C_6 particulièrement stable ne se décompose qu'à partir de 1500°C (6).

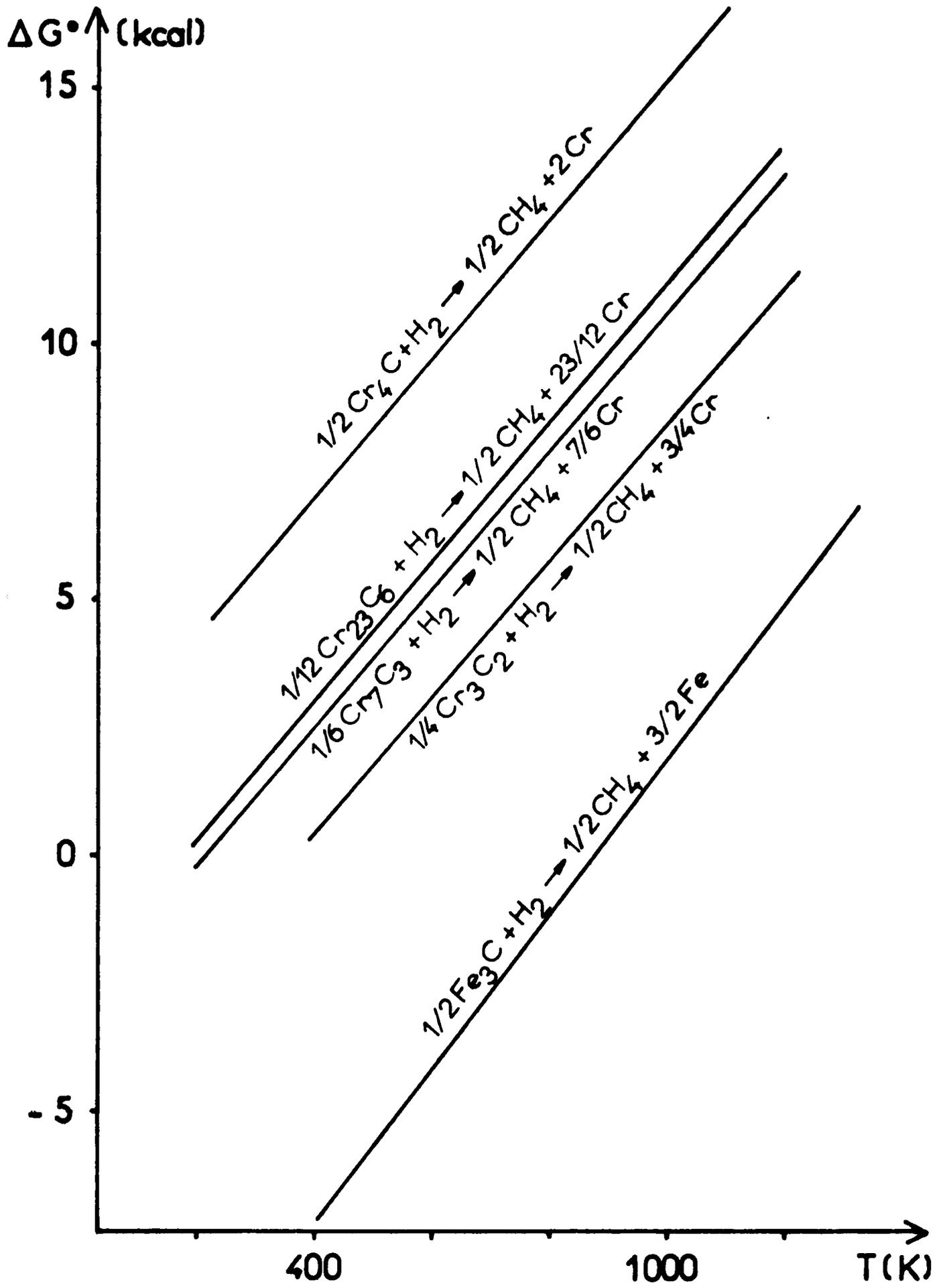
I. 3 Plan de l'étude

Devant la difficulté de choisir un composé de départ pour le chrome, nous avons tout d'abord recherché les différentes méthodes mises en œuvre pour obtenir le chrome métallique seul ou allié. Après cette étude bibliographique critique qui nous a permis d'opter pour un composé initial et une méthode d'obtention d'un précurseur homogène, nous avons abordé successivement les étapes suivantes :



REDUCTION DES OXYDES DE FER ET DE CHROME PAR L'HYDROGENE

FIGURE 1



REDUCTION DES CARBURES DE FER ET DE CHROME PAR L'HYDROGENE

FIGURE 2

- Préparation et analyse des composés mixtes choisis et étude de leurs propriétés chimiques,
- Mécanisme et cinétique de la réduction du "mélange" des sels de fer et de chrome devant conduire à l'alliage,
- Qualité et propriétés des alliages préparés : pureté, granulométrie, morphologie, propriétés magnétiques et aptitude au frittage.

II - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

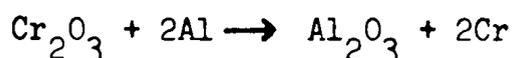
CHOIX D'UN PROCEDE

II. 1 Méthodes de préparation du chrome, seul ou allié.

Nous avons volontairement omis les procédés électrolytiques. En effet A. GIRAUD, dans une récente étude effectuée au laboratoire (7), a préparé des alliages fer-chrome pulvérulents par électrolyse des sulfates sur cathode de mercure; il a montré que l'élimination par distillation du mercure de l'amalgame n'est pas complète et que les poudres ainsi obtenues, particulièrement lorsque la teneur en fer est élevée, en contiennent encore des quantités non négligeables.

II. 1. 1 Industrielles

Le chrome pur est obtenu à partir de son oxyde, soit par aluminothermie

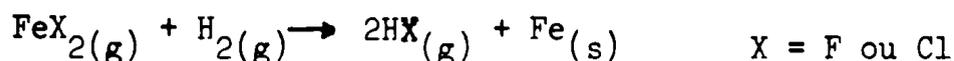


soit par silicothermie



Ces deux réactions très exothermiques conduisent à du chrome fondu dont la pureté varie de 97 à 99 % (8).

Le chromage de pièces en acier est réalisé par réduction en phase gazeuse à 1000°C de fluorure de chrome (procédé GALMICHE (9)) ou de chlorure de chrome (10) (11) suivant le mécanisme :



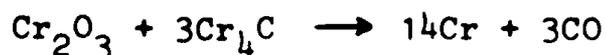
La température est suffisamment élevée pour que la diffusion permette une bonne adhérence de la couche protectrice formée.

II. 1. 2 Au laboratoire

Un grand nombre de brevets et de publications relatent des études originales de préparation du chrome seul ou allié. W.J.KROLL, W.F.HERGERT et W.R. CARMODY ont fait une mise au point des différents procédés répertoriés jusqu'en 1950 (12). De très nombreux composés minéraux du chrome ont été essayés comme produit de départ combinés à différents réducteurs : carbures, hydrures, métaux alcalins ou alcalino-terreux, méthane et hydrogène.

- La réduction des oxydes

Dans des conditions très énergiques (température 1400°C, pression 2mm de mercure) la réaction suivante a été effectuée (13):



La température étant très élevée, l'obtention d'une poudre ne peut être liée qu'à la présence d'impuretés.

J. BOUCHARD et P. COTTON (14) ont utilisé comme agent de réduction le carbure de calcium à 1000°C en présence de NaCl jouant le rôle de fondant:



Après lavage avec une solution de carbonate de sodium, ils obtiennent une poudre. Aucune précision n'est donnée concernant la pureté du chrome et en particulier le risque de formation de carbures.

Pour obtenir une poudre d'alliage fer-nickel-chrome, B. TRIFFLEMAN (15) réduit par l'hydrogène à 1250°C un mélange des oxydes réalisé par "dissolution" de ces derniers dans l'acide nitrique puis évaporation à sec. Après rebroyage au mortier à boulets, il obtient une poudre dont la granulométrie moyenne est de 100 µm.

Une méthode souvent utilisée pour empêcher le frittage qui se produit lors de la réduction des oxydes consiste à introduire (16) ou à faire apparaître un oxyde réfractaire jouant le rôle de barrière puis à l'éliminer ensuite par lavage à l'acide nitrique dilué.

Ainsi à 800°C la réduction par le magnésium a été effectuée par HIYERT et TACVORIAN (17) et par l'O.N.E.R.A. (18)



Peu de précisions sont données dans ces brevets sur l'influence du lavage à l'acide nitrique dilué sur la pureté de la poudre obtenue. Dans leur étude critique sur les préparations du chrome KROLL, HERGERT et CARMODY (12) notent : "Quand l'étape de réduction est effectuée avec du magnésium un oxyde noir est formé quand le produit est lavé à l'acide nitrique pour enlever l'oxyde de magnésium. Le chrome finement divisé est attaqué à la fois par l'eau et l'acide nitrique et forme un colloïde qui passe à travers les filtres".

- Thermolyse ou réduction des halogénures

La méthode bien connue de décomposition des iodures de Van Arkel (19) permet d'obtenir de faibles quantités de chrome très pur sous forme de petits cristaux. L'ampoule de silice contenant l'iodure de chrome est chauffée à 800°C, la dissociation $\text{CrI}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cr}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{g})$ a lieu sur un filament porté à 1100°C sur lequel se dépose le chrome. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'attaque du réacteur en silice par l'iode conduisant à la formation d'iodure de silicium SiI_4 ; de plus on ne peut pas obtenir des quantités importantes de métal.

Les chlorures CrCl_2 et CrCl_3 ont été très souvent utilisés comme produit de départ. La réduction par l'hydrogène des chlorures pulvérulents est conduite à 800°C, elle donne des éponges de chrome ou de la poudre suivant qu'elle est réalisée en lit fixe (20) (21) ou en lit fluidisé (22).

L'inconvénient des chlorures est leur grande hygroscopicité qui rend leur manipulation et leur préparation délicates (23) et conduit à la formation d'oxychlorures, puis d'oxyde qui reste présent dans la poudre métallique car la température n'est pas suffisante pour obtenir sa réduction complète.

SCHWEIGER, LACOUR, FRANCOIS et ACCARY (24) ont étudié la préparation de poudres d'acier inoxydable à partir d'une solution aqueuse des chlorures de nickel, fer et chrome. Cette solution atomisée dans un courant d'air chaud à 400°C donne une poudre fine constituée par un mélange de chlorures, d'oxychlorures et même d'oxyde. Après réduction en lit fixe à 1000°C la poudre contient une forte proportion d'oxyde de chrome et les métaux ne sont qu'imparfaitement alliés. Différents brevets (25) préconisent cette méthode pour obtenir des poudres d'alliages contenant du chrome, sans toutefois préciser la pureté du composé obtenu. Mais le fait d'arriver à une poudre sans rebroyage après un temps de séjour de plusieurs heures à une température au moins égale à 900°C laisse supposer la présence d'oxyde de chrome.

Pour abaisser la température de réduction plusieurs chercheurs ont utilisé comme réducteurs des métaux alcalins.

Ainsi T.P. WHALEY (26) réduit les chlorures ou autres sels d'un ou plusieurs métaux et notamment le chlorure de chrome en dispersion dans une phase organique (benzène, xylène, toluène) par du sodium à la température ambiante. Il signale que le métal préparé est pyrophorique mais ne donne

aucune précision sur le moyen de le passiver avant d'effectuer le lavage permettant d'éliminer les restes de sodium d'une part et le chlorure de sodium d'autre part.

LAUTIE (27) utilise la vapeur de potassium. Dans un four à deux étages sous vide primaire (10^{-1} torr), il effectue dans la partie supérieure la réaction de Hackspill $\text{CaC}_2 + 2\text{KCl} \rightarrow 2\text{C} + \text{CaCl}_2 + 2\text{K}$ à 700°C , le potassium distille et passe dans la partie inférieure, portée à 200°C , sur le chlorure métallique qu'il réduit. Là encore la poudre doit être lavée pour être débarrassée des restes de potassium et du chlorure de potassium.

Certains auteurs étendent au chrome la méthode de préparation de poudres métalliques ultrafines par réduction du chlorure en phase gazeuse qui est surtout employée pour préparer le tungstène pulvérulent. L'appareil de réduction mis au point par LAMPREY et RIPLEY (28) est constitué par trois tubes concentriques. Le tube intermédiaire traversé par un courant d'argon protecteur permet de contrôler la localisation de la zone réactionnelle, en retardant le mélange du chlorure métallique à l'hydrogène, et d'éviter la formation d'un bouchon métallique à l'extrémité du tube amenant le chlorure.

Les différentes préparations que nous avons évoquées jusqu'ici concernent des méthodes classiques, les études les plus récentes s'intéressent surtout aux composés organo-métalliques.

- Thermolyse de composés de valence basse ou nulle.

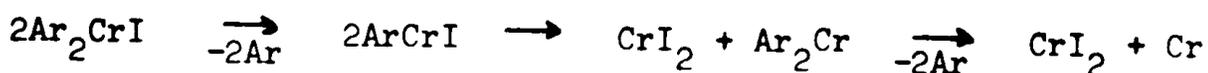
Ces composés sont de préparation délicate (29) et très sensibles à l'humidité et aux traces d'oxygène (30).

B.D. NASH, T.T. CAMPBELL et F.E. BLOCK (31) ont réalisé la décomposition du dibenzène-chrome $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ en phase gazeuse, soit seul soit sous courant de gaz neutre ou sous courant d'hydrogène à une température de l'ordre de 400°C . Le mécanisme de la réaction ne correspond pas uniquement à $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr} \rightarrow \text{Cr} + 2\text{C}_6\text{H}_6$, en effet le film déposé sur la paroi du tube contient d'importantes quantités de carbone.

G.I. FEKLISOV et ses collaborateurs (32) ont étudié de la même façon la décomposition du ferrocène $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, ils proposent comme réaction globale $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \rightarrow \text{Fe} + 8\text{C} + 2\text{CH}_4 + \text{H}_2$ qui aurait lieu suivant un mécanisme radicalaire. Ils donnent pour valeur de l'énergie de liaison du métal 238 kcal / mole. Cette valeur très élevée explique le cracking

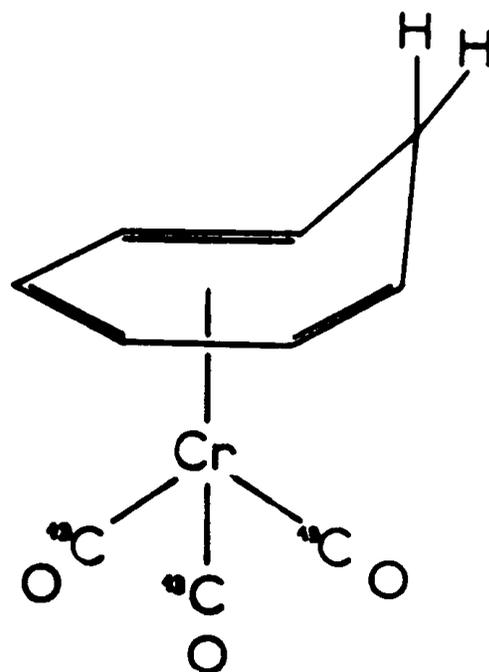
important qui se produit, les liaisons carbone-hydrogène font intervenir une énergie plus faible de l'ordre de 70 kcal et se rompent plus facilement.

Les dérivés iodés $(Ar)_2CrI$, où Ar représente un cycle benzénique substitué ou non par un radical alkyle, ont l'avantage d'être moins facilement oxydables que les composés $(Ar)_2Cr$. Leur thermolyse a été réalisée sous atmosphère inerte par STRIZHKOV, MARTYNEKO et LOKSVLIN (33). Le film déposé sur les parois du réacteur contient de l'iodure de chrome, du chrome et du carbone, ce dernier en quantité moins importante que lors de la décomposition des composés $(Ar)_2Cr$. Le mécanisme proposé par ces auteurs est le suivant :



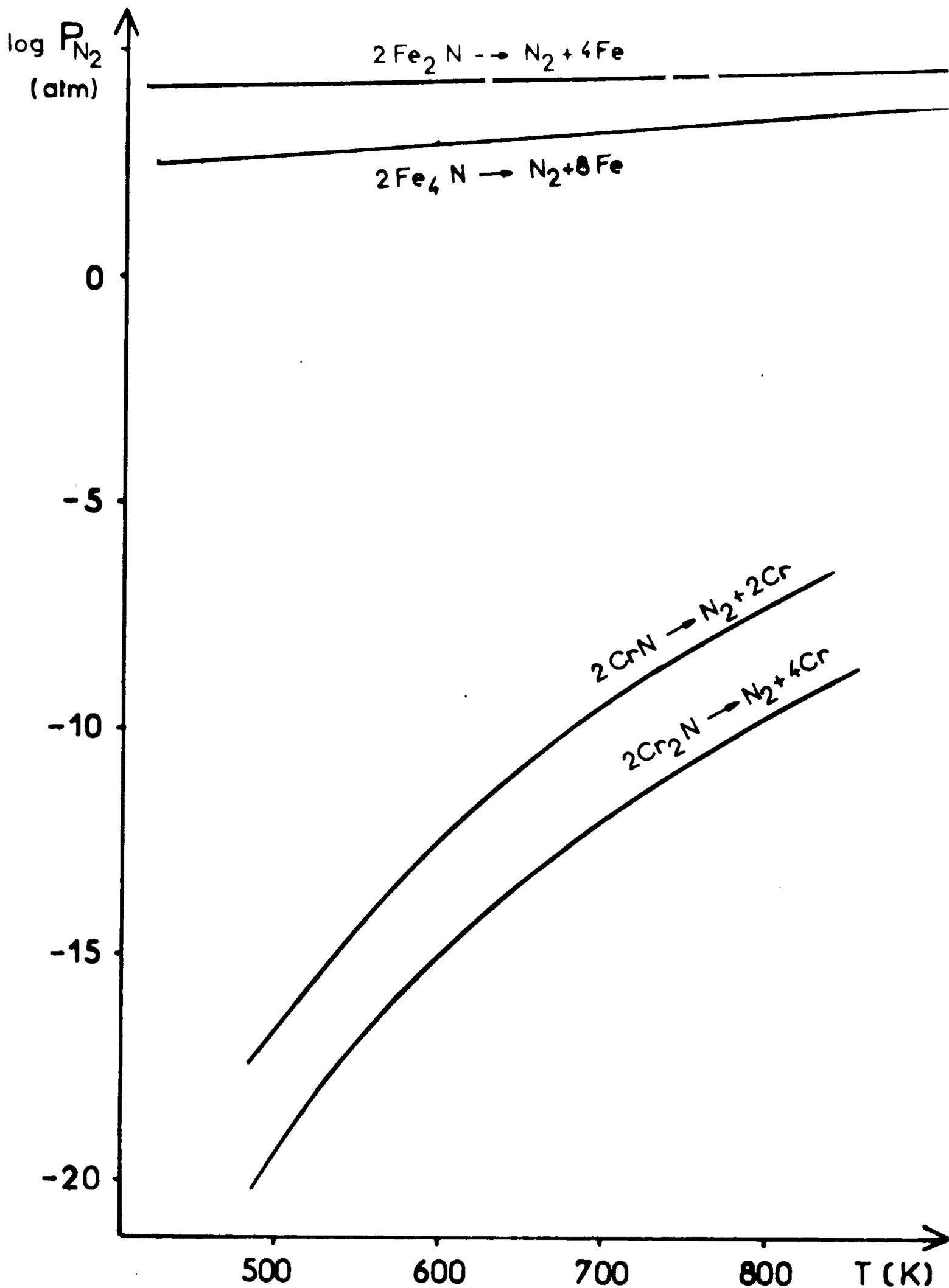
T.J. TRUEX, R.B. SAILLANT et F.M. MONROE (34) ont décomposé sous vide le chrome cycloheptatriène tricarbonyle.

Par marquage isotopique des carbones des carbonyles (cf ci-contre), ils ont mis en évidence que le carbone contenu dans les films déposés provient surtout du cracking du cycle heptatriénique et très peu de la décomposition des groupements CO.



II. 2 Choix d'un procédé

Pour préparer un alliage fer-chrome pulvérulent par voie chimique nous avons envisagé une réduction soit en phase gazeuse soit en phase solide. Le problème essentiel est le choix du composé de départ qui, pour avoir une température de réduction suffisamment basse, ne doit pas contenir d'oxygène ni d'eau de cristallisation fortement liée et ne doit pas donner naissance à des carbures (figure 2) ou à des nitrures (figure 3).



DECOMPOSITION DES NITRURES
DE FER ET DE CHROME

FIGURE 3

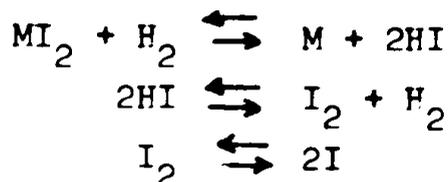
La difficulté d'une réduction en phase solide réside dans l'obtention d'un précurseur pulvérulent bien homogène, une réduction en phase gazeuse ne doit pas conduire à un dépôt sur les parois (film par exemple) et nécessite un contrôle soigneux des débits ainsi que l'homogénéisation des deux vapeurs si l'on veut obtenir un alliage de composition bien déterminée.

Dans ces conditions nous avons examiné les possibilités suivantes :

II. 2. 1 Thermolyse ou réduction en phase gazeuse

Nous avons vu précédemment que les composés organiques à valence basse ou nulle conduisent à l'obtention de films contenant des quantités importantes de carbone. Ces résultats ne nous ont pas incités à reprendre cette méthode, en effet même si l'on peut espérer obtenir une poudre en cherchant à provoquer la germination du métal en dehors des parois, il est probable que l'alliage obtenu contiendra une forte proportion de carbone.

Parmi les halogénures, les iodures ont la plus forte tension de vapeur mais les réactions successives



ne facilitent pas la réduction des iodures et la dissociation de l'iode conduit à une corrosion importante des appareils, qu'ils soient en silice ou en alliages métalliques.

Bien que comparativement au chlorure de tungstène les tensions de vapeur soient beaucoup plus faibles et les propriétés thermodynamiques défavorables, la réduction des chlorures de fer et de chrome en phase gazeuse est une méthode envisageable. A 1400 K la pression de vapeur du chlorure de chrome II atteint 100 torr. Les réactions de dissociation

$\text{MCl}_2 \rightarrow \text{M} + \text{Cl}_2$ (M = Fe ou Cr) n'interviennent pratiquement pas :

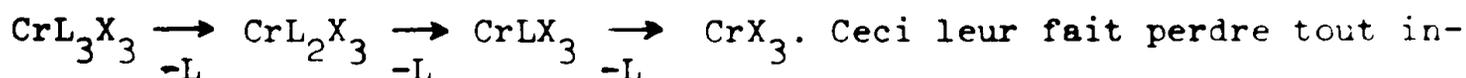
$P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{MCl}_2} = 10^{-7}$ pour le fer, 10^{-8} pour le chrome à 1600 K, on peut donc

espérer contrôler les dépôts métalliques.

Cette méthode a été mise en œuvre dans le cadre de recherches menées parallèlement aux nôtres (35) ; elle donne de bons résultats en ce qui concerne le molybdène et le nickel, par contre dans le cas du fer et du chrome la réduction se fait essentiellement sur les parois malgré les courants gazeux protecteurs.

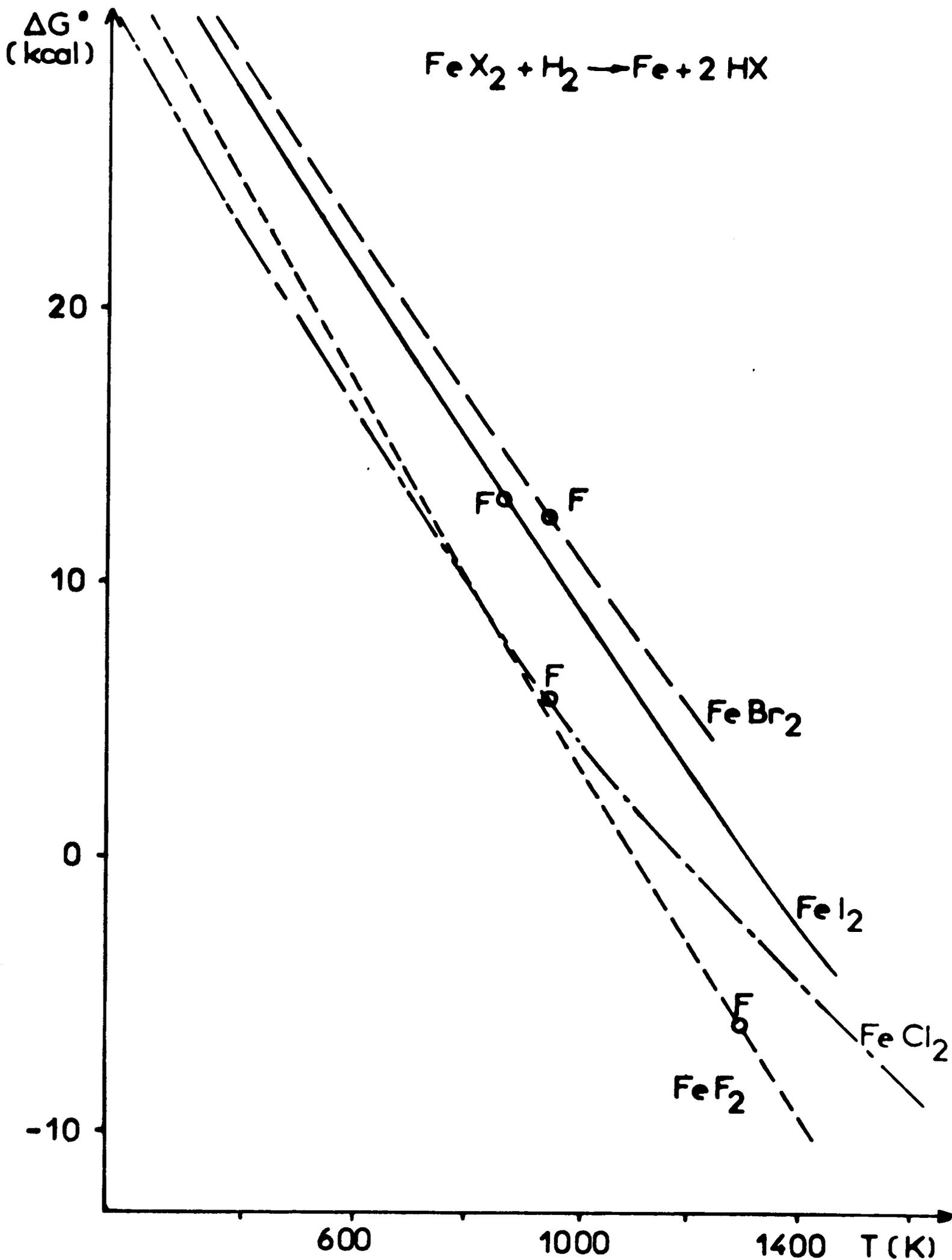
II. 2. 2 Réduction en phase solide

Le fer et le chrome donnent de très nombreux complexes organiques et il était nécessaire d'examiner dans quelle mesure ils pourraient apporter une solution à notre problème, lorsqu'ils ne contiennent pas d'atomes d'oxygène. Des composés du type CrL_3X_3 et FeL_3X_3 (L = pyridine, éthylène-diamine, X = halogène) nous paraissaient a priori intéressants. La structure de CrPy_3X_3 vient d'être déterminée (36), nous n'avons pas trouvé de publications concernant celle de FePy_3X_3 . Nous ne savons donc pas s'il est possible d'obtenir des structures mixtes, mais des études de décompositions photochimiques et thermiques (37) (38) laissent supposer que ces composés redonnent les halogénures correspondants par perte des ligands



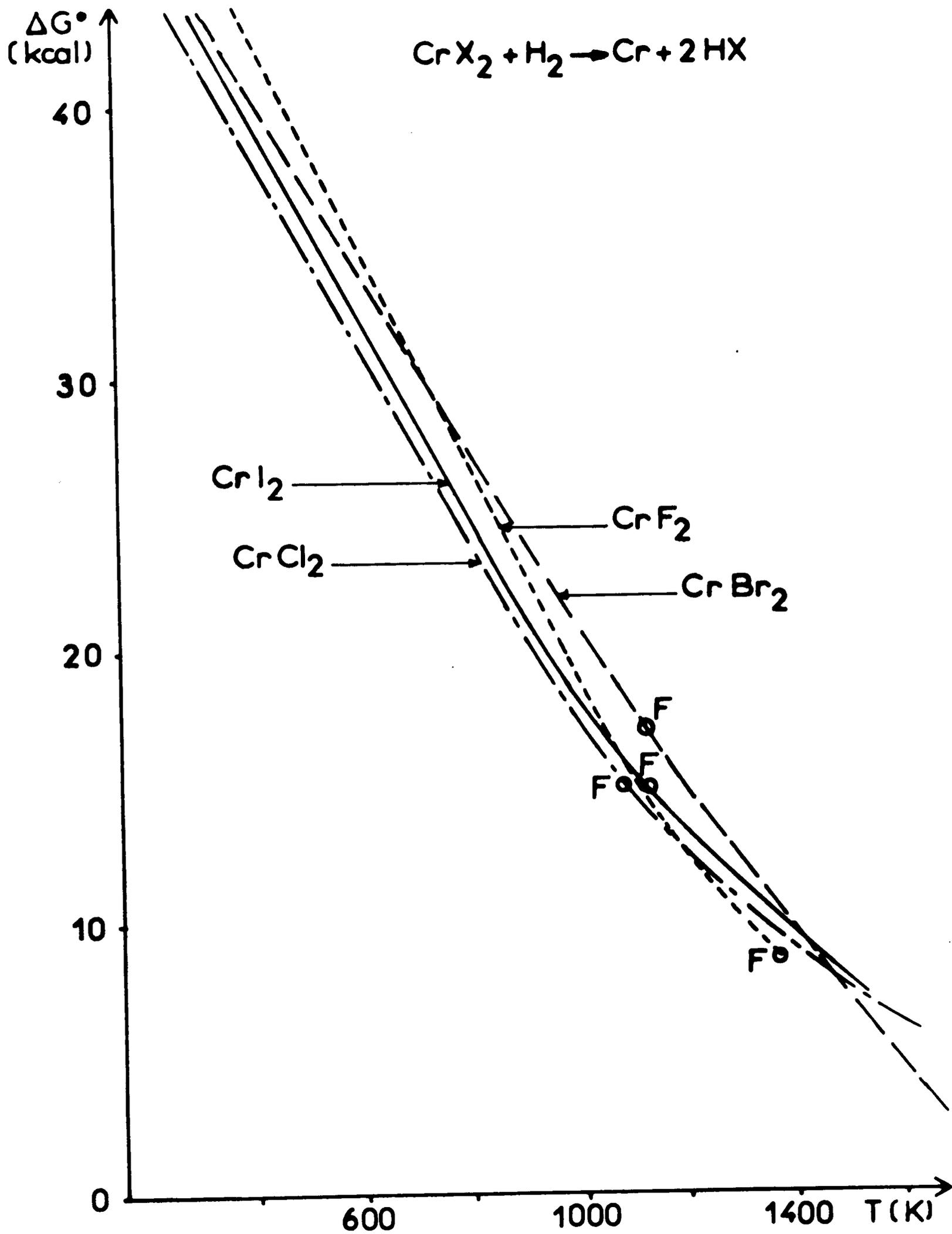
Ceci leur fait perdre tout intérêt pour notre étude, n'apportant que le risque d'impuretés carbonées. Les complexes fer-hydrazine et chrome-hydrazine qui ne contiennent ni oxygène ni carbone ont aussi retenu notre attention. En suivant les méthodes de préparation indiquées par R.Y. ALIEV (39) (40) (41), nous avons formé un complexe du fer III bien cristallisé qui par réduction à 400°C sous hydrogène nous a donné de la poudre de fer. Nous n'avons pas réussi à obtenir dans les mêmes conditions le complexe équivalent du chrome III ; le produit était amorphe et a donné par réduction à 500°C une forte proportion d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Le complexe lilas du chrome II $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{CrCl}_2$ (42) nous a donné le même résultat, il cristallise probablement avec des molécules d'eau dans les conditions où nous avons opéré.

Les composés organiques étant écartés, il nous restait à choisir parmi les halogénures. Pour une réduction en phase solide les iodures, bromures et même chlorures de fer sont à écarter étant donné leur bas point de fusion. Les différents halogénures de fer et de chrome présentent entre eux une faible différence d'enthalpie libre en ce qui concerne la réduction par l'hydrogène (figure 4), il en est de même pour les différents halogénures de chrome (figure 5). Par contre un écart important existe entre l'enthalpie libre de réduction des halogénures de fer et l'enthalpie libre de réduction des halogénures de chrome. Pour une réduction en phase solide, la pression d'hydracide à l'équilibre est faible, surtout pour les halogénures de chrome, et il nous faudra déplacer constamment l'équilibre par un balayage d'hydrogène pour obtenir les métaux.



REDUCTION DES HALOGENURES DE
FER II PAR L' HYDROGENE

FIGURE 4

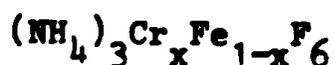


REDUCTION DES HALOGENURES DE
CHROME II PAR L'HYDROGENE

FIGURE 5

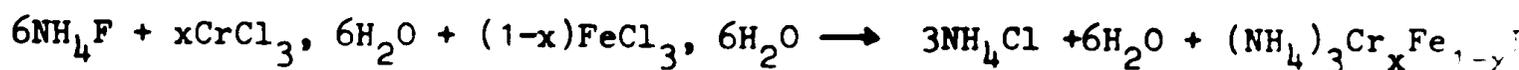
Nous avons retenu la possibilité de réduire les fluorures qui sont moins hygroscopiques que les chlorures et qui peuvent être obtenus sous forme d'un mélange pulvérulent homogène par décomposition des composés mixtes $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$. Nous avons choisi l'hydrogène comme réducteur parce que, dans la mesure où il est exempt d'oxygène et de vapeur d'eau, il n'entraîne aucun risque de contamination de l'alliage.

III - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES



III. 1 Préparation

Nous avons préparé les composés $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$ selon la méthode utilisée par SCHLAFER, GAUSMANN et ZANDER (43) pour obtenir $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ en effectuant la réaction



Une quantité équivalente à une mole du mélange des deux chlorures dissoute dans 240cm^3 d'eau distillée est versée dans une solution aqueuse saturée en fluorure d'ammonium (240 g pour 450cm^3 d'eau), les deux solutions ayant été au préalable portées à 90°C .

Dans ces conditions le précipité $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$ apparaît instantanément, la solution refroidie est filtrée. Le précipité est lavé à l'alcool, car sa solubilité dans l'eau n'est pas négligeable, jusqu'à ce que les ions chlorures ne soient plus décelables dans l'alcool de rinçage par un test au nitrate d'argent. Le fluorure triple est finalement séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours ; le rendement est de l'ordre de 95 %.

Nous avons préparé ainsi onze compositions, x variant de 0 à 1. Les fluorures d'ammonium de fer et de chrome se présentent sous l'aspect de poudres fines et coulantes dont la couleur varie du blanc jaunâtre pour $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ au vert vif pour $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$. L'intérêt de ces composés pour notre étude est qu'ils cristallisent sans retenir d'eau, qu'ils ne sont pas hygroscopiques, qu'ils sont obtenus avec un bon rendement et donnent un mélange homogène des fluorures de fer et de chrome par décomposition thermique :



On ne peut pas véritablement parler de solution solide puisque les fluorures III préparés par cette méthode sont amorphes mais, pour plus de commodité, nous désignons le mélange par la formule $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_3$ traduisant le fait, qu'après cristallisation, on obtient une structure mixte (CrF_3 et FeF_3 cristallisent dans le système rhomboédrique).

III - 2 Analyse des composés

III. 2. 1 Analyse chimique

Le fer et le chrome ont été dosés par absorption atomique. Le dosage du fer a été effectué avec une flamme air-acétylène, celui du chrome avec une flamme acétylène-proxyde d'azote pour éviter les interférences avec le fer. Les étalons de chrome ont été préparés à partir du bichromate de potassium pur pour analyse, ceux du fer à partir de fer électrolytique. La quantité x est déterminée par dosage du chrome :

$$x = \frac{224 \text{ Cr}\%}{5200 + 3,85 \text{ Cr}\%} \quad (\text{Cr}\% : \text{pourcentage du chrome dans le composé})$$

Le dosage du fer conduit à la quantité $\frac{5585 - 224 \text{ Fe}\%}{5585 - 3,85 \text{ Fe}\%}$ qui correspond à

la valeur de 1-x dans la formule $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$ (Fe% pourcentage de fer dans le composé).

Les résultats (tableau I) sont en bon accord avec les valeurs attendues, il ne semble donc pas y avoir, dans les conditions où nous avons opéré, de précipitation préférentielle d'un des métaux par rapport à l'autre.

Le dosage des ions ammonium a été fait suivant la méthode indiquée par CHARLOT (44) : distillation de l'ammoniac en milieu alcalin. Une prise d'essai de 900mg environ est dissoute dans 200cm³ d'eau distillée, on ajoute par l'intermédiaire d'une ampoule à brome 20cm³ de soude 10N. La distillation est arrêtée après récupération d'environ 150cm³ de distillat, recueillis dans 20 cm³ d'acide chlorhydrique normal, dont on dose l'excès en retour.

La distillation de l'acide silicifluorhydrique H₂SiF₆ est réalisée sur une prise d'essai de 50mg chauffée à 165°C en milieu sulfurique concentré, elle est arrêtée lorsque 200cm³ environ sont récupérés. Le distillat est ramené à neutralité par ajout de quelques gouttes d'ammoniaque en présence de bleu de bromothymol, puis introduit dans une fiole jaugée de 500cm³. Les ions fluor sont dosés sur une prise d'essai de 10cm³ à l'aide d'une électrode spécifique par une solution de chlorure de lanthane 10⁻²M. Nous disposons pour effectuer ce dosage d'un système "Titrimat-Tacussel", constitué par un millivoltmètre, une microburette et un enregistreur dont le défilement du papier est commandé par l'avancement du piston de la microburette. Le point d'inflexion de la courbe de variation du potentiel en fonction du volume de chlorure de lanthane versé correspond à la précipitation de tous les ions fluor.

	Prise d'essai mg/l	dilution dosage - fer	ppm fer	Fe % théorique	Fe % Exp - 1%	1 - x - 1 %	dilution dosage chrome	ppm Cr	Cr % théorique	Cr % Exp. + 1%	x + 1%
$(NH_4)_3 Fe F_6$	223, 5	10	5, 85	24, 95	24, 95	1	0				
$(NH_4)_3 Cr_{0,1} Fe_{0,9} F_6$	223, 5	10	5, 00	22, 49	22, 37	0, 90	0	5, 22	2, 32	2, 33	0, 10
$(NH_4)_3 Cr_{0,2} Fe_{0,8} F_6$	111, 5	5	5, 40	20, 02	19, 73	0, 79	0	5, 02	4, 66	4, 50	0, 19
$(NH_4)_3 Cr_{0,3} Fe_{0,7} F_6$	111, 2	5	3, 85	17, 55	17, 31	0, 69	0	7, 65	7, 00	6, 89	0, 30
$(NH_4)_3 Cr_{0,4} Fe_{0,6} F_6$	111, 4	5	3, 40	15, 07	15, 26	0, 61	2	5, 15	9, 36	9, 24	0, 39
$(NH_4)_3 Cr_{0,5} Fe_{0,5} F_6$	111	4	3, 45	12, 58	12, 43	0, 49	2	6, 60	11, 71	11, 89	0, 51
$(NH_4)_3 Cr_{0,6} Fe_{0,4} F_6$	110, 8	2	5, 70	10, 08	10, 29	0, 41	4	3, 95	14, 08	14, 26	0, 60
$(NH_4)_3 Cr_{0,7} Fe_{0,3} F_6$	110, 6	2	4, 40	7, 5	7, 95	0, 31	4	4, 45	16, 46	16, 09	0, 69
$(NH_4)_3 Cr_{0,8} Fe_{0,2} F_6$	110, 5	0	5, 75	5, 05	5, 16	0, 20	4	5, 20	18, 84	18, 82	0, 80
$(NH_4)_3 Cr_{0,9} Fe_{0,1} F_6$	220, 4	0	5, 80	2, 53	2, 63	0, 10	10	4, 7	21, 23	21, 32	0, 90
$(NH_4)_3 Cr F_6$	220, 4	0					10	5, 20	23, 63	23, 59	1

DOSAGE DU FER ET DU CHROME PAR ABSORPTION ATOMIQUE

TABLEAU I

Il est nécessaire, avant d'effectuer la distillation de l'acide H_2SiF_6 , de s'assurer que l'appareil en verre utilisé ne contient pas de fluor. Dans ce but plusieurs essais à blanc sont réalisés en présence du complexe alizarine-lanthane ; une solution de ce complexe dans l'eau distillée additionnée d'acétone est rose-rouge, elle devient bleu-violet en présence d'ions fluor.

Les résultats concernant les dosages des ions ammonium et fluor sont consignés au tableau II.

III. 2. 2. Analyse radiocristallographique

Les fluorures $(NH_4)_3FeF_6$ et $(NH_4)_3CrF_6$ cristallisent dans le système cubique faces centrées, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. La structure représentée sur la figure 6 a été déterminée par L. PAULING (45), la maille élémentaire contient 4 motifs.

Les diagrammes de poudre ont été enregistrés sur film dans une chambre de type SEEMANN-BOHLIN en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du chrome. Les spectres obtenus ont permis de mettre en évidence l'existence d'une solution solide continue de $x = 0$ à $x = 1$. Le paramètre cristallin varie de $9,03A^\circ$ pour $(NH_4)_3CrF_6$ à $9,11A^\circ$ pour $(NH_4)_3FeF_6$ en s'écartant sensiblement de la loi de Végard (figure 7).

III.2.3. Spectre infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un appareil Perkin - Elmer 457, en utilisant la technique des pastilles de KBr.

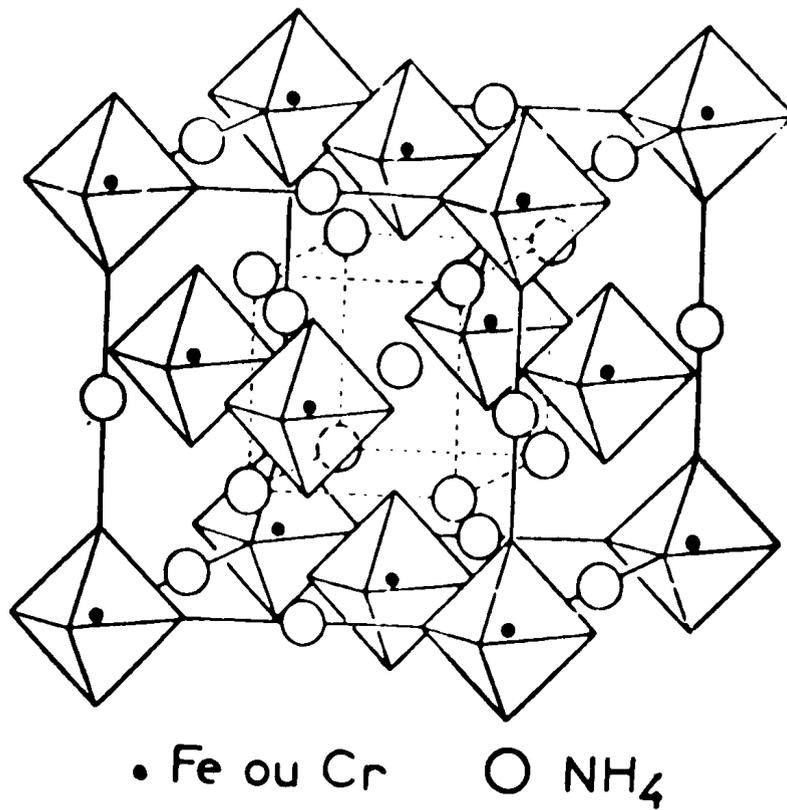
Tous les composés du type $(NH_4)_3MF_6$ ($M = \text{métal}$) présentent un spectre infrarouge semblable dans le domaine 4000 à 400 cm^{-1} , essentiellement caractéristique des ions ammonium. Seule la vibration située entre 400 et 500 cm^{-1} varie suivant le métal considéré, elle correspond aux liaisons métal - fluor. Pour le composé $(NH_4)_3FeF_6$ elle est située à 460 cm^{-1} , pour $(NH_4)_3CrF_6$ à 510 cm^{-1} . Dans le spectre infrarouge d'un composé mixte les deux bandes coexistent (figure 8).

L'attribution des bandes a été faite par GAUDREAU (46) par analogie au spectre de NH_4Cl publié par K. NAKAMOTO (47). Nos spectres, contrairement à ceux obtenus par GAUDREAU, présentent tous un dédoublement de la bande située à 1420 cm^{-1} qui se scinde en 1400 et 1450 cm^{-1} conformément aux spectres publiés par H. BODE et E. VOSS (48), ce qui traduirait la présence de liaisons hydrogène fortes.

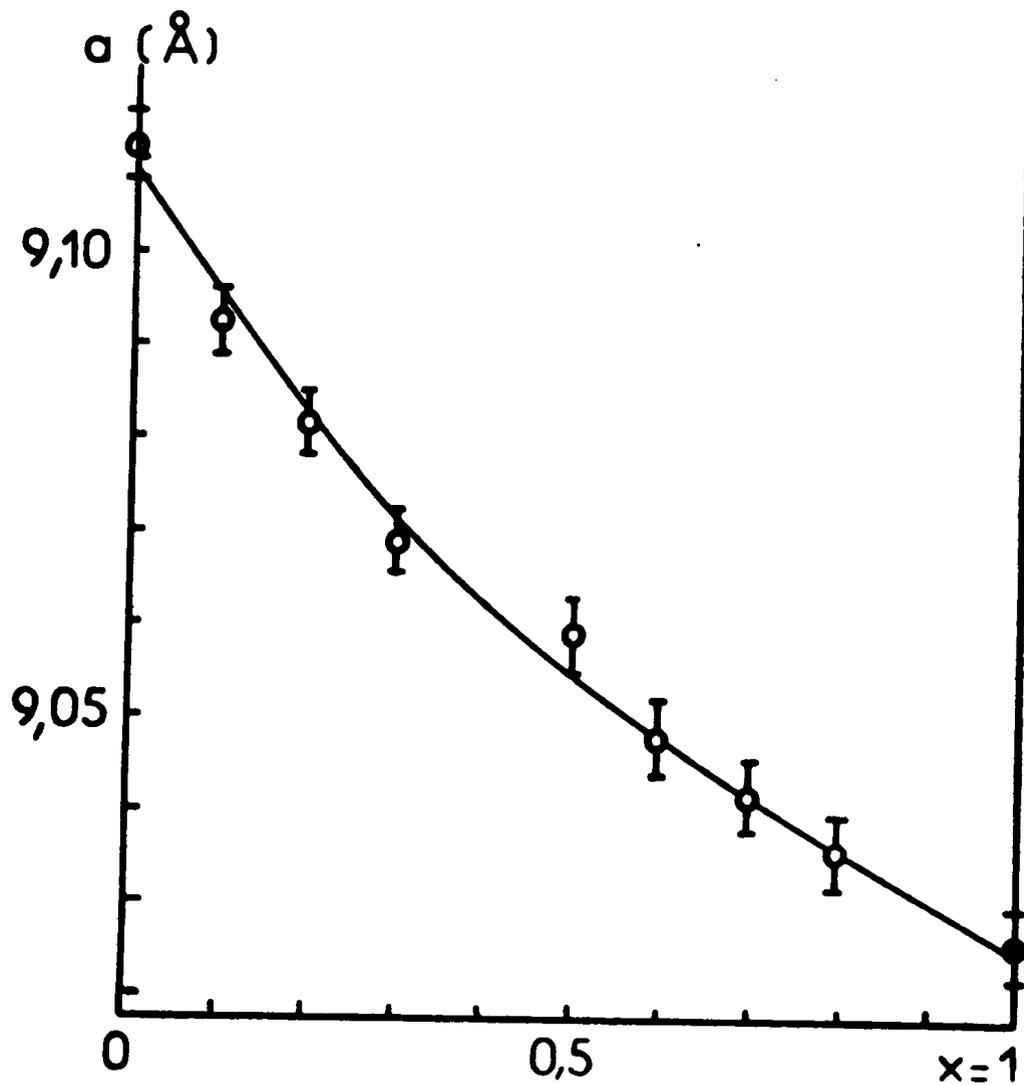
	NH ₄ % théorique	NH ₄ % expérimental	F% théorique	F% expérimental
(NH ₄) ₃ Fe F ₆	24,12	24,05	50,93	50,2
(NH ₄) ₃ Fe _{0,9} Cr _{0,1} F ₆	24,16	24,05	51,01	50,5
(NH ₄) ₃ Fe _{0,8} Cr _{0,2} F ₆	24,21	24,05	51,10	50,2
(NH ₄) ₃ Fe _{0,7} Cr _{0,3} F ₆	24,25	24,10	51,19	49,8
(NH ₄) ₃ Fe _{0,6} Cr _{0,4} F ₆	24,29	24,10	51,28	51,6
(NH ₄) ₃ Fe _{0,5} Cr _{0,5} F ₆	24,33	24,20	51,37	51,0
(NH ₄) ₃ Fe _{0,4} Cr _{0,6} F ₆	24,37	24,10	51,46	50,8
(NH ₄) ₃ Fe _{0,3} Cr _{0,7} F ₆	24,42	24,20	51,55	51,2
(NH ₄) ₃ Fe _{0,2} Cr _{0,8} F ₆	24,46	24,10	51,64	52,1
(NH ₄) ₃ Fe _{0,1} Cr _{0,9} F ₆	24,50	24,20	51,73	51,1
(NH ₄) ₃ Cr F ₆	24,55	24,30	51,82	50,9

DOSAGE DES IONS AMMONIUM ET FLUOR

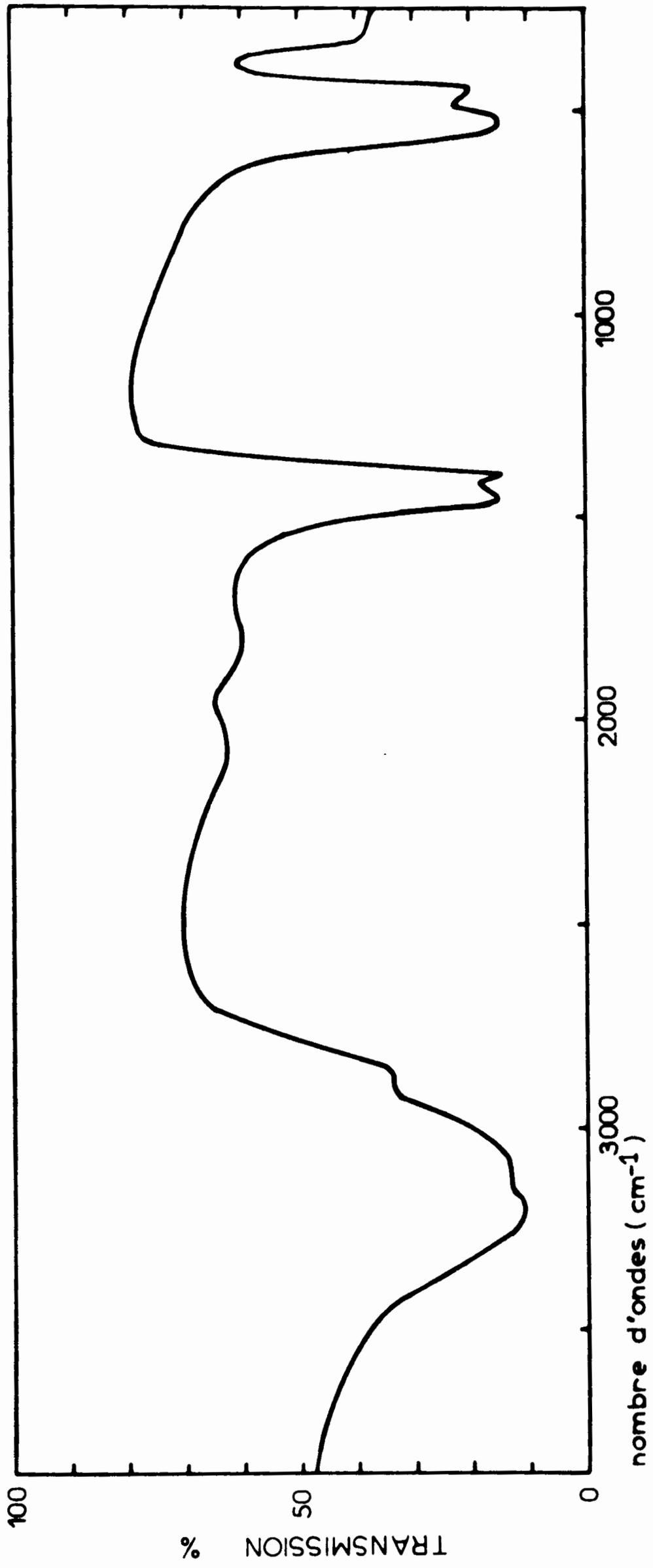
TABLEAU II



STRUCTURE DE $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ ET DE $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$
FIGURE 6



PARAMETRE DE LA SOLUTION SOLIDE $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$
FIGURE 7



SPECTRE INFRAROUGE DE $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_5\text{FeO}_5\text{F}_6$

FIGURE 8

III.2. 4. Morphologie

L'examen au microscope à balayage (photographies n° 1, 2, 3) a été fait après métallisation à l'or. Les grains à l'aspect tourmenté sont formés d'agglomérats d'éléments non individualisés séparés par des porosités. On distingue nettement des ébauches d'octaèdres. Bien cristallisé, le composé $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ se présente sous forme de cristaux octaédriques (49), les composés mixtes n'ont pas, à notre connaissance, été préparés antérieurement. La granulométrie moyenne des poudres est inférieure à $25\mu\text{m}$.



N°1

— 10 μm



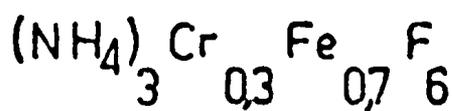
N°2

— 10 μm



N°3

— 4 μm



III - 3 Propriétés chimiques.

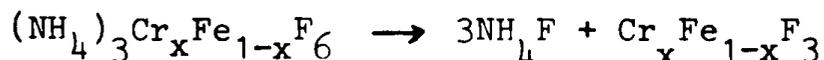
III. 3. 1 Analyse thermique différentielle sous courant d'azote U

L'appareil utilisé est constitué d'une tête d'analyse étanche NETSCHER entourée d'une gaine de verre permettant d'effectuer un vide primaire avant d'établir une circulation de gaz. Le signal de déséquilibre, amplifié par un amplispot SEFRAM, permet d'obtenir une sensibilité de $1\mu\text{V}$ par cm.

La prise d'essai (10mg) est placée dans un creuset de nickel.

Nous avons réalisé une série d'expériences sous courant d'azote U, avec une vitesse de chauffe de $150^\circ\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à 450°C .

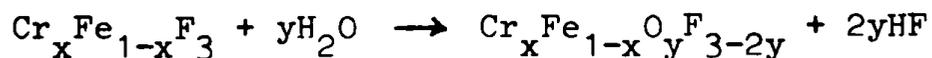
Traités dans ces conditions, tous les composés $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$ présentent un pic endothermique important à une température qui varie de 245°C à 305°C lorsque x varie de 0 à 1 (figure 9). Ce pic correspond à la décomposition suivant la réaction :



Lorsque la préparation n'a pas été faite dans les conditions indiquées précédemment, mais à une température plus basse ou avec des solutions plus diluées, le pic correspondant au départ du fluorure d'ammonium n'est pas unique mais présente plusieurs extrémités ce qui correspond probablement à des hétérogénéités de composition.

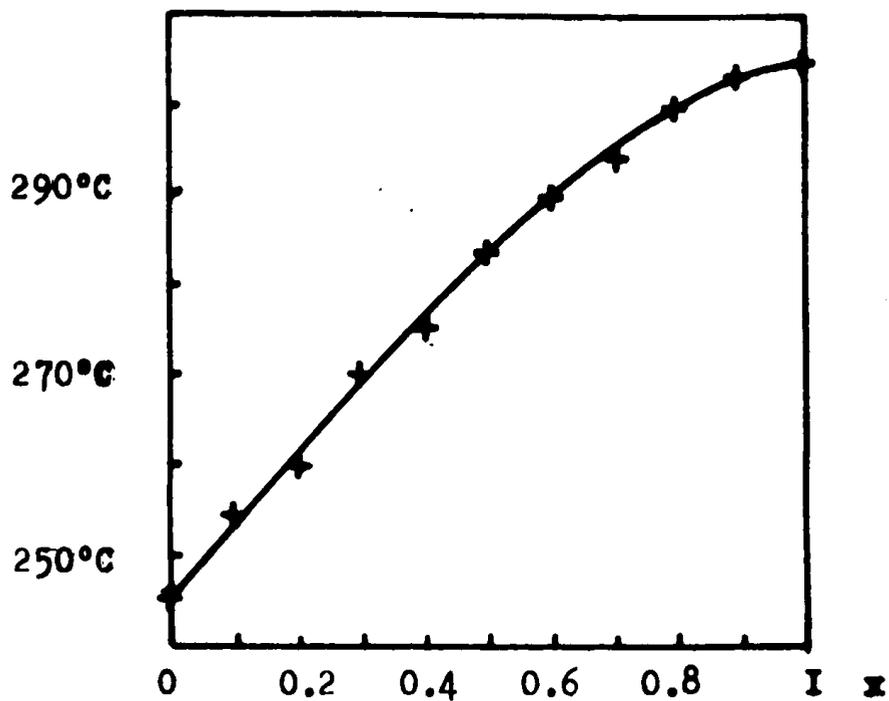
Les composés riches en fer ($x \leq 0,3$) présentent en outre deux pics endothermiques de faible amplitude à 300 et 330°C . Pour les composés correspondant à $x = 0,4$ et $x = 0,5$ seul le deuxième pic secondaire à 330°C est encore présent, pour les autres compositions ($x \geq 0,6$) le pic correspondant au départ du fluorure d'ammonium apparaît seul (figure 10).

Il faut noter que le poids de produit récupéré après l'analyse thermique est toujours intermédiaire entre celui attendu pour $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_3$ et celui attendu pour $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_2$. Cette perte de poids peut correspondre au remplacement d'une certaine proportion de fluor par de l'oxygène selon la réaction :

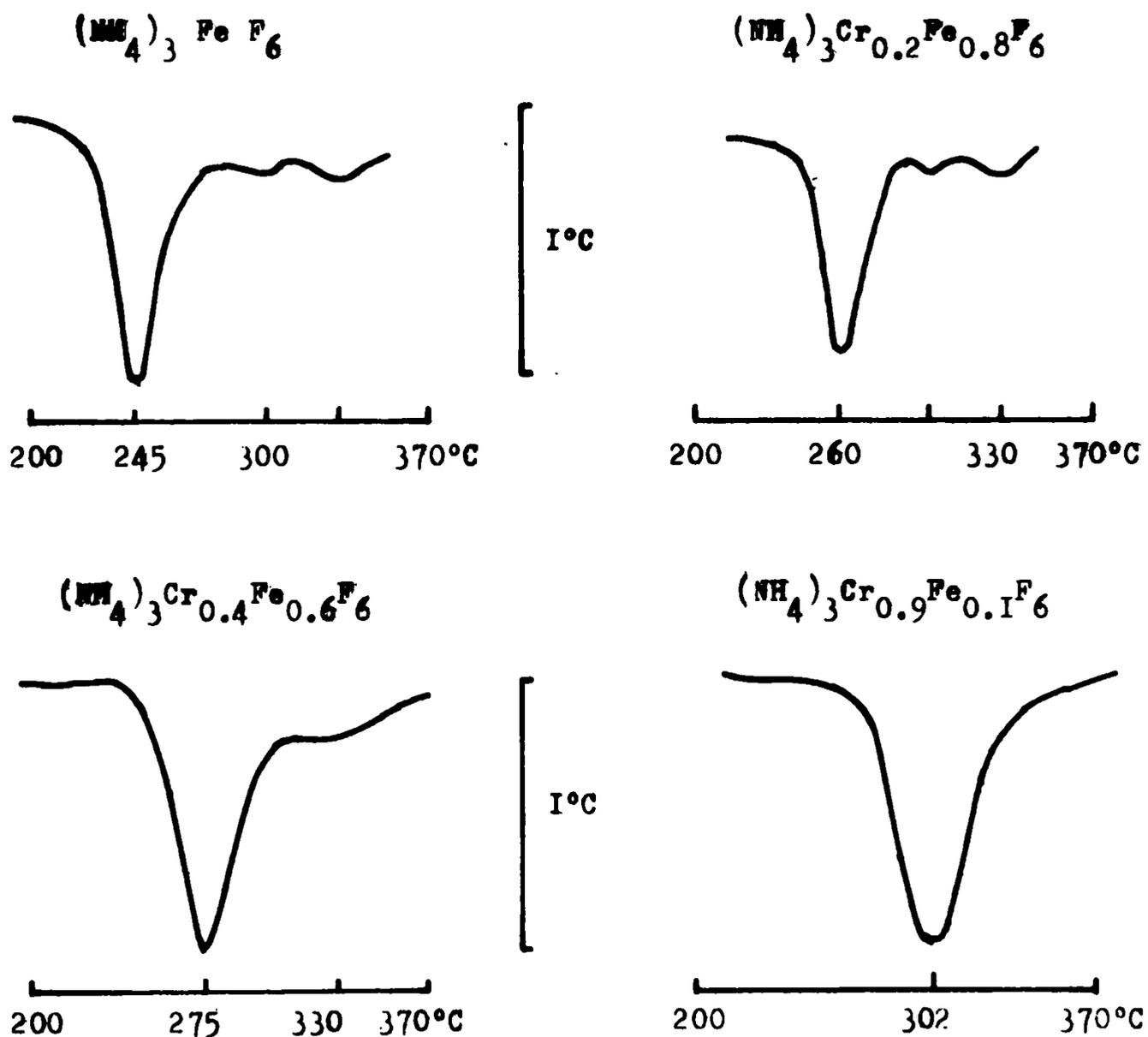


Les résidus obtenus, amorphes aux rayons X, sont marron pour les composés riches en fer, vert foncé pour ceux riches en chrome ; le fluorure de fer III est blanc, le fluorure de chrome III est vert.

DEICHMAN, TANANAIEV et SHAKHNAZARYAN (49), étudiant le composé $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ par analyse thermique différentielle sous air, ont aussi noté



Température de décomposition de $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$
FIGURE 9



Courbes d'analyse thermique différentielle des composés
 $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$ sous courant d'azote U.

FIGURE 10

trois pics endothermiques. Ils attribuent les deux derniers à la formation de Fe_2OF_4 puis de FeOF , mais la seule analyse qu'ils ont mise en oeuvre est un dosage chimique des éléments. Le composé FeOF a été préparé par PORTIER (50) et son spectre de rayons X est connu, par contre celui de Fe_2OF_4 n'est pas répertorié et l'on peut donc émettre des réserves quant à l'identification : certaine des étapes d'oxydation du fluorure de fer III résultant de la décomposition de $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$.

Dans l'espoir de préciser les phénomènes d'oxydation et de mettre en évidence une éventuelle formation d'oxyfluorures, nous avons effectué quelques analyses thermiques sous air.

III. 3. 2 Analyse thermique différentielle sous air

Elle a été réalisée sur un appareil muni d'une gaine d'alumine permettant de travailler à température élevée.

Les courbes obtenues pour les composés riches en fer ne diffèrent pas de celles observées sous circulation d'azote U. On remarque un pic endothermique principal suivi de deux pics endothermiques secondaires, aux mêmes températures que précédemment.

Pour les compositions riches en chrome deux pics endothermiques secondaires apparaissent, l'un épaulé le pic principal à 350°C , l'autre est bien détaché à 440°C .

Nous avons effectué des trempes visant à mettre en évidence par radiocristallographie les composés apparaissant après chaque pic, ceci pour les compositions $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{F}_6$ et $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$. Les résidus étant amorphes, nous les avons fait cristalliser en les portant à 700°C pendant 3 heures à l'intérieur de tubes en nickel scellés.

Leurs spectres ont été identifiés de la manière suivante:

Produit initial	$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$	$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{F}_6$	$(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$
Premier pic	$\text{FeF}_3 + \text{FeF}_2$		
Deuxième pic	$\text{FeF}_3 + \text{FeF}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$(\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$ $+ \text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{F}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrF}_3$
Troisième pic	très faible intense $\text{FeF}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$(\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	Cr_2O_3

Nous n'avons jamais vu apparaître les raies caractéristiques du spectre de FeOF ; et nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un oxyfluorure de chrome, ni par analyse thermique différentielle, ni en essayant d'effectuer la synthèse par mélange de Cr_2O_3 et CrF_3 dans les proportions requises pour former CrOF puis chauffage de ce mélange en tube scellé à 700°C pendant plusieurs heures.

Certains auteurs (51) notent que FeOF est instable au-dessus de 635°C sous pression atmosphérique et qu'il peut seulement être obtenu sous pression élevée.

Etudiant des réactions de différents oxydes métalliques avec des fluorures métalliques N.C. CABELDU, B. LENG et J.H. MOSS (52) ont observé que FeF_3 ne réagit pas sur Fe_2O_3 et Cr_2O_3 mais que CrF_3 est susceptible de réagir sur Fe_2O_3 pour donner Cr_2O_3 et FeF_3 . Ils indiquent avoir observé FeOF comme produit intermédiaire mais jamais au dessus de 700°C .

III. 4 Conclusion

Après avoir envisagé les différents composés à partir desquels l'élaboration d'alliages fer-chrome pulvérulents est réalisable, nous avons choisi les fluorures triples d'ammonium, de fer III et de chrome III. Ils sont faciles à obtenir à l'état anhydre en opérant en solution concentrée et à chaud, ils forment des solutions solides $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_6$ dont la teneur en fer et en chrome peut être aisément fixée; le paramètre de maille varie continûment mais non linéairement en fonction de $x(0 < x < 1)$. Leur thermolyse sous courant de gaz neutre conduit à un mélange homogène des fluorures de fer III et chrome III à l'état amorphe. Ces derniers sont sensibles à l'action de la vapeur d'eau, même sous courant d'azote U ($\text{H}_2\text{O} < 10\text{ppm}$) ils présentent des phénomènes d'oxydation. Celle-ci étudiée par ATD et radiocristallographie est difficile à définir de façon satisfaisante quant à ses différentes étapes ; en particulier la formation intermédiaire d'oxyfluorure reste hypothétique. Menée à son terme, cette oxydation conduit à la formation des sesquioxides.

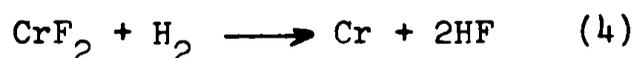
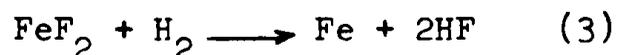
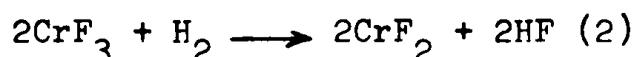
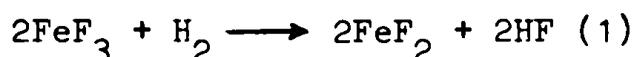
IV - P R E P A R A T I O N D E S A L L I A G E S

IV. 1 Etude thermodynamique

Bien que la réduction par un métal alcalin ou alcalino-terreux soit plus facilement réalisable à basse ou moyenne température, nous avons choisi l'hydrogène comme réducteur pour ne pas avoir de difficultés à éliminer l'halogénure formé lors de la réduction. L'élimination du chlorure de sodium ou de magnésium s'effectue soit par distillation sous vide à 850°C soit par lavage. Outre le fait que l'élimination peut être incomplète, une distillation prolongée sous vide provoque un frittage non négligeable; quant à l'influence d'un lavage sur la pureté des poudres, elle n'est pas en général bien précisée mais on peut craindre une oxydation du métal.

Les données thermodynamiques utilisées dans ce travail sont celles répertoriées par BARIN (53), exceptées celles concernant les halogénures de chrome qui pour la plupart n'y figurent pas. Les valeurs considérées pour les halogénures de chrome sont des estimations qui ont été regroupées par MARVIN (6), celles relatives au fluorure de chrome II proviennent du récent travail expérimental de R.A. VECHER, A.A. VECHER et ZILBERMANN (54).

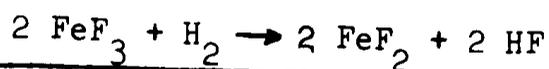
Pour l'étude de la réduction nous avons envisagé les réactions suivantes :



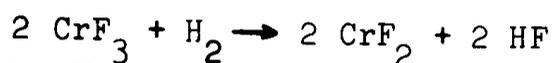
Elles ne tiennent pas compte du fait que les fluorures de fer et de chrome peuvent former des solutions solides et que les métaux peuvent s'allier. Elles sont caractérisées par la constante d'équilibre $K_p = \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2}}$.

Les calculs effectués (tableau III) indiquent que:

- Le passage du fluorure III au fluorure II doit s'effectuer facilement pour les deux métaux puisque à 700 K pour le fer et à 900 K pour le chrome la variation d'enthalpie libre standard est négative.



T(K)	ΔG (kcal)	log Kp	Kp
500	8,036	-3,49	$3,2 \cdot 10^{-4}$
700	-0,747	0,23	1,7
900	-9,386	2,26	$1,8 \cdot 10^2$
1200	-22,166	4	10^4



T(K)	ΔG (kcal)	log Kp	Kp
500	10,100	-4,39	$4,1 \cdot 10^{-5}$
700	4,100	-1,27	$5,3 \cdot 10^{-2}$
900	-2,000	0,48	3
1200	-5,756	1,04	11



T(K)	ΔG (kcal)	log Kp	Kp
500	20,564	-8,93	$1,2 \cdot 10^{-9}$
700	13,587	-4,21	$6,1 \cdot 10^{-5}$
900	6,813	-1,64	$2,3 \cdot 10^{-2}$
1200	-3,319	0,60	4



T(K)	ΔG (kcal)	log Kp	Kp
500	38,858	-16,89	$1,3 \cdot 10^{-17}$
700	30,525	- 9,47	$3,3 \cdot 10^{-10}$
900	23,333	- 5,61	$2,4 \cdot 10^{-6}$
1200	12,411	- 2,24	$5,6 \cdot 10^{-3}$

VARIATIONS D'ENTHALPIE LIBRE STANDARD ET CONSTANTES D'EQUILIBRE
DE LA REDUCTION DES FLUORURES DE FER ET DE CHROME PAR L'HYDROGENE

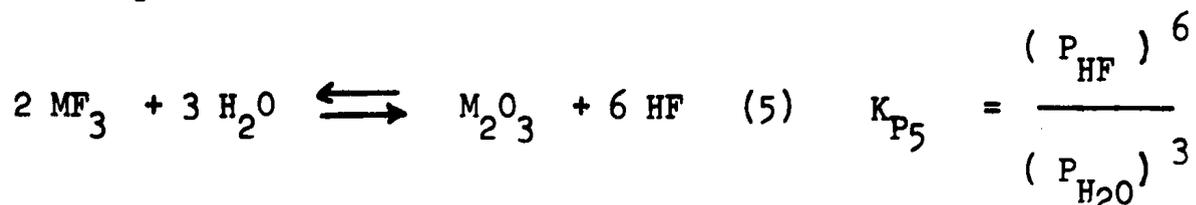
TABLEAU III

- Par contre la réaction de réduction des fluorures II en métal est plus difficile et la différence entre l'enthalpie libre relative à la formation du fer et celle relative à la formation du chrome est beaucoup plus importante.

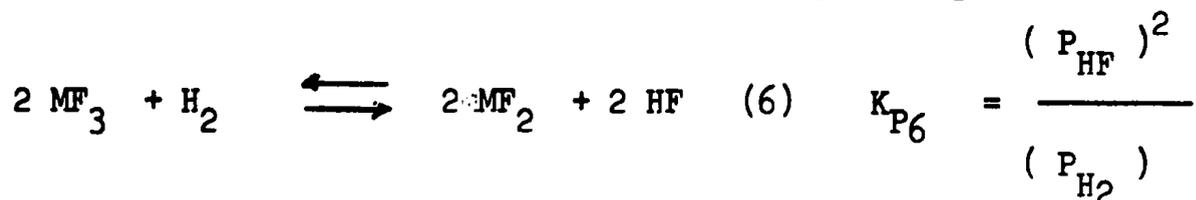
Si l'on ne veut pas travailler à une température trop élevée de façon à limiter le frittage, il faut déplacer les équilibres par un courant d'hydrogène évacuant constamment l'acide fluorhydrique formé.

Les expériences d'analyse thermique différentielle (Cf III. 3) ont montré que les fluorures de fer et de chrome sont facilement oxydables. Nous avons déterminé les teneurs minimales en vapeur d'eau susceptibles de provoquer sous hydrogène la formation des oxydes Cr_2O_3 et Fe_2O_3 . Nous n'avons pas trouvé de données concernant les oxyfluorures.

Pour l'équilibre :



si la pression d'acide fluorhydrique est fixée par l'équilibre



La valeur minimale du rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ susceptible de faire apparaître l'oxyde est :

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{K_{P6}}{K_{P5}^{1/3}}$$

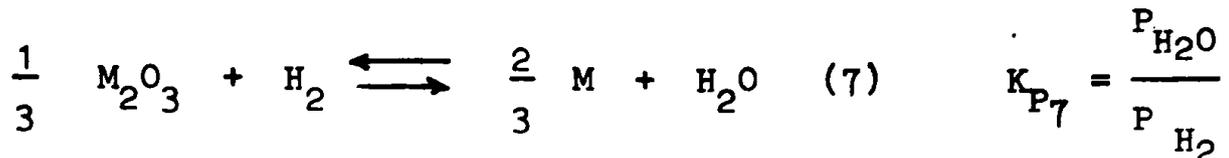
Les équilibres simultanés



et



sont équivalents à l'équilibre d'oxydation des métaux par la vapeur d'eau



Les résultats obtenus sont :

T (K)	F E R		C H R O M E	
	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{K_{P6}}{K_{P5}^{1/3}}$	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = K_{P7}$	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{K_{P6}}{K_{P5}^{1/3}}$	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = K_{P7}$
500	$3,8 \cdot 10^2$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$
700	$5,6 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
900	$6,1 \cdot 10^2$	1,5	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
1200	$5,8 \cdot 10^2$	3,1	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

L'ensemble de ces valeurs caractérisant les équilibres (5) et (6) d'une part et (7) d'autre part, permet de conclure que sous hydrogène le risque d'oxydation le plus important est celui du chrome métallique, il faut en effet que la pression de vapeur d'eau soit très faible

$\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} < 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ à } 900 \text{ K} \right)$ pour que l'oxyde de chrome ne se forme pas.

IV. 2 Techniques expérimentales

IV. 2. 1 Appareillage

Le dégagement d'acide fluorhydrique ne nous a pas permis d'utiliser les appareils en silice ayant déjà servi au laboratoire. La réaction de l'acide fluorhydrique sur la silice $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} \longrightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ présente l'inconvénient non seulement de corroder l'appareillage mais encore de produire de la vapeur d'eau, donnant naissance à de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 qui, comme nous l'avons vu, ne peut être réduit qu'à haute température.

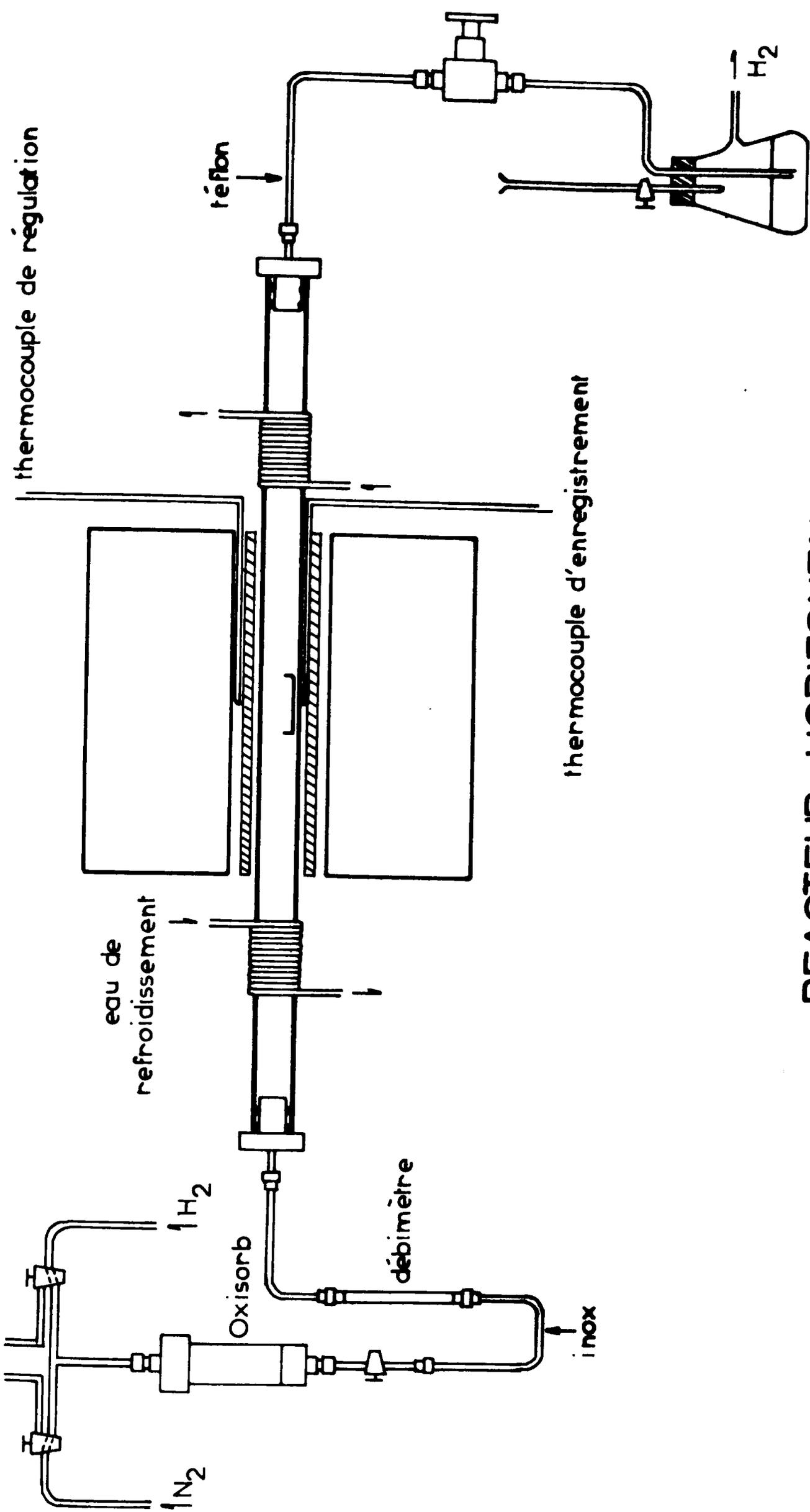
Les appareils qui ont servi à la préparation des alliages sont constitués par des tubes en monel (70% nickel - 30% cuivre) dont les extrémités sont fermées par des bouchons de téflon, l'étanchéité est assurée par des joints toriques. Les canalisations d'évacuation de l'acide fluorhydrique sont en téflon, celles amenant l'hydrogène et l'argon sont en acier inoxydable. L'isolement du système est assuré par des robinets à vide situés sur le circuit d'arrivée des gaz et par une vanne en monel sur le circuit de sortie. Les gaz utilisés sont de qualité U de l'Air liquide, ils sont purifiés par passage à travers une cartouche " Oxisorb-Air Gaz " abaissant la teneur en vapeur d'eau à 0,5 ppm et celle en oxygène à 0,1 ppm.

Les extrémités des tubes de monel sont refroidies par des serpentins en cuivre dans lesquels circule de l'eau, cette précaution est suffisante pour protéger efficacement joints et bouchons de téflon.

A la sortie du réacteur le courant d'acide fluorhydrique est piégé dans une solution de potasse contenant du bleu de bromothymol, ce qui permet de suivre l'évolution de la réaction.

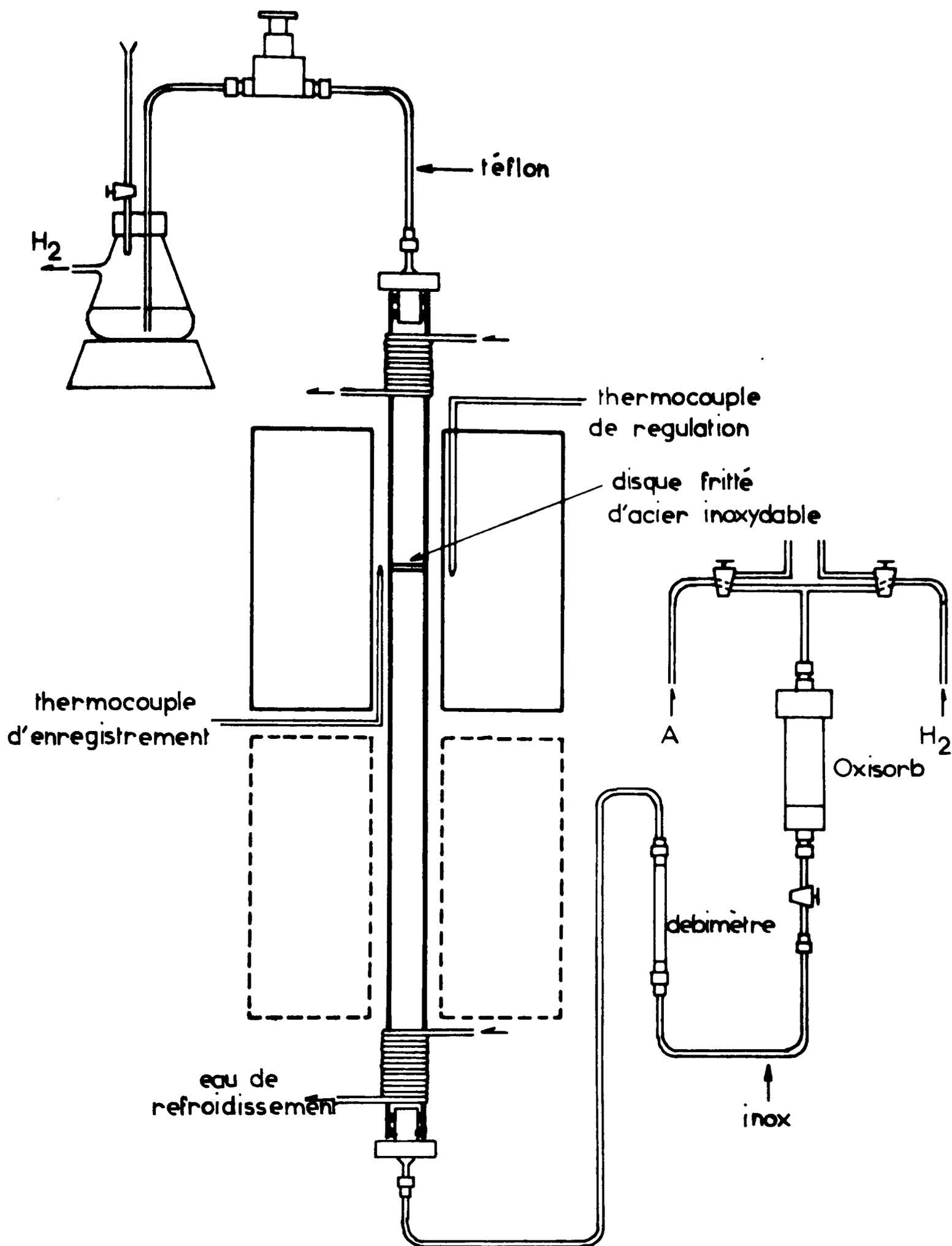
Nous disposons de deux réacteurs semblables schématisés sur les figures 11 et 12.

- Le réacteur horizontal permet d'effectuer les réactions en nacelles. Ces dernières ont été fabriquées à partir de feuilles de monel. Le four associé à cet appareil est fixe.



REACTEUR HORIZONTAL

FIGURE 11



REACTEUR A LIT TRAVERSE

FIGURE 12

- Le réacteur vertical possède un disque d'acier inoxydable fritté (METAFRAM de porosité 25µm) inséré par sertissage à chaud, qui permet de réaliser un lit traversé. Le four vertical est mobile.

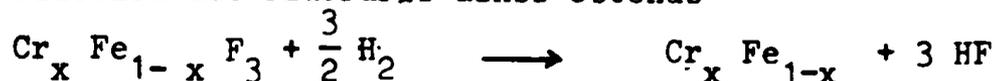
IV. 2. 2 Conduite des manipulations

Il s'est avéré que pour pouvoir suivre l'évolution de la réaction nous devons procéder en deux étapes séparées:

- Préparation du mélange des fluorures III par départ du fluorure d'ammonium



- Réduction des fluorures ainsi obtenus



En effet le fluorure d'ammonium dégagé au cours de la première étape se dépose sur les parois froides du réacteur et réagit ensuite avec l'acide fluorhydrique selon la réaction : $NH_4 F + HF \longrightarrow NH_4 HF_2$ qui empêche de suivre quantitativement l'évolution de la seconde étape. D'autre part, lors de la réduction qui s'effectue à relativement haute température, la présence de fluorure d'ammonium risque de donner naissance à du nitrure de chrome par suite de la succession de réactions $NH_4 F \rightleftharpoons NH_3 + HF$, $NH_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$, $2Cr + \frac{1}{2} N_2 \rightleftharpoons Cr_2 N$ (En opérant en une seule étape nous avons effectivement mis en évidence la présence du nitrure $Cr_2 N$ et non pas $Cr N$).

- Première étape : décomposition des fluorures d'ammonium de fer et de chrome.

La prise d'essai de $(NH_4)_3 Cr_x Fe_{1-x} F_6$ est placée dans une nacelle et introduite dans le réacteur horizontal. L'appareil est purgé de l'air qu'il contient par mises sous vide primaire et remplissages à l'azote U répétés. On chauffe alors le composé sous courant d'azote U jusqu'à la température de 450° C, que l'on maintient environ 2 heures.

Le fluorure d'ammonium se dégage et se dépose sur les parois froides du réacteur.

La réaction terminée, le produit qui a refroidi dans le four est introduit dans un dessiccateur mis sous vide de façon à éviter toute fixation d'eau. En effet, le spectre infrarouge d'un mélange de fluorures abandonnés à l'air pendant plusieurs jours présente les bandes caractéristiques de l'eau à 3 400 et à 1 630 cm^{-1} .

Le tube en monel est ensuite débarrassé du fluorure d'ammonium qu'il contient par lavage à l'eau, il est séché puis porté à 750 °C sous hydrogène de façon à éliminer aussi bien que possible l'eau adsorbée et réduire les éventuelles traces d'oxyde de nickel ou de cuivre qui pourraient apparaître.

- Deuxième étape : réduction des fluorures, formation de l'alliage.

La réduction a été réalisée soit en nacelle dans le réacteur horizontal, soit en lit traversé dans le réacteur vertical.

a) réduction en nacelle: la nacelle utilisée lors de la première étape est réintroduite dans le réacteur horizontal nettoyé. Après mises sous vide et remplissages successifs à l'hydrogène U pour purifier l'enceinte du réacteur, on établit un courant d'hydrogène de 50 l/h . Nous n'avons pas effectué d'étude systématique de l'influence du débit, mais celui-ci doit être suffisamment important pour assurer une bonne évacuation de l'acide fluorhydrique formé et ainsi déplacer constamment l'équilibre. La montée en température est linéaire, elle débute une fois établie la circulation du gaz, elle est suivie d'un palier. La réduction terminée, le courant d'hydrogène est arrêté, le réacteur est isolé par fermeture des robinets en verre et de la vanne en monel, l'alliage est laissé refroidir lentement, le réacteur restant dans le four.

b) réduction en lit traversé: le mélange des fluorures est transvasé sur la plaque d'acier inoxydable fritté après avoir établi un contre-courant d'argon.

L'enceinte du réacteur est purgée comme précédemment et on établit un faible débit d'argon pendant que le four monte en température en position basse. Le balayage d'hydrogène (50 l/h) commence lorsque le four, à la température désirée, a été amené au niveau du produit et que celui-ci a atteint la température de réduction choisie. La réduction achevée, l'alliage est refroidi rapidement en remettant le four en position basse.

IV. 3 Etude de la réduction

L'évolution de la réduction est suivie par dosage de l'acide fluorhydrique dégagé en fonction du temps (solution de potasse en présence de bleu de bromothymol).

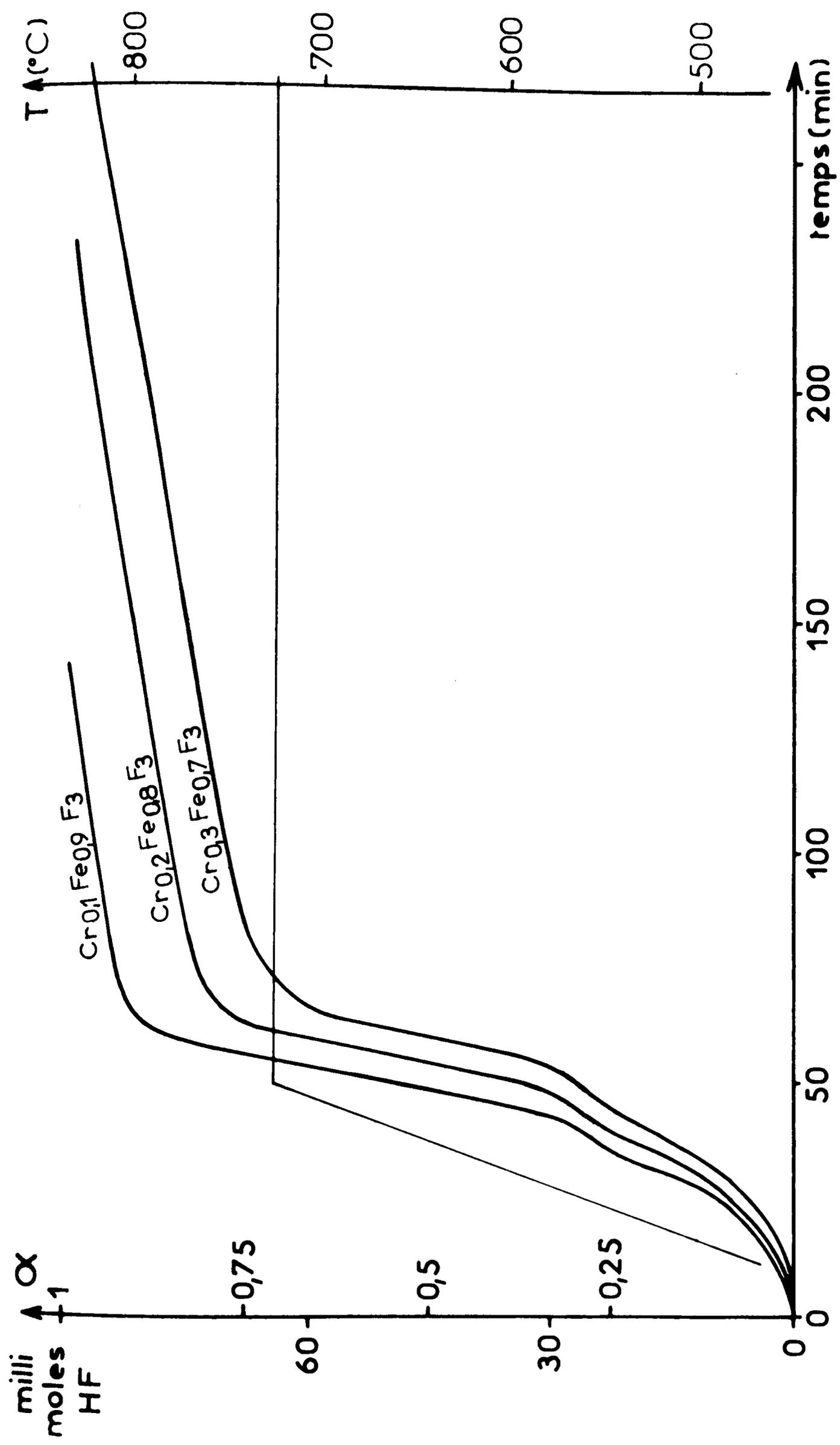
IV. 3. 1 Réacteur horizontal : montée linéaire en température suivie d'un palier

Les courbes représentant le dégagement d'acide fluorhydrique en fonction du temps présentent trois parties pour les composés riches en fer ($x < 0,5$) (figure 13); d'après les radiocristallogrammes et les quantités d'acide fluorhydrique, elles correspondent aux étapes suivantes :

- réduction des fluorures de fer et de chrome III en fluorures II,
- réduction du fluorure de fer II,
- réduction du fluorure de chrome II.

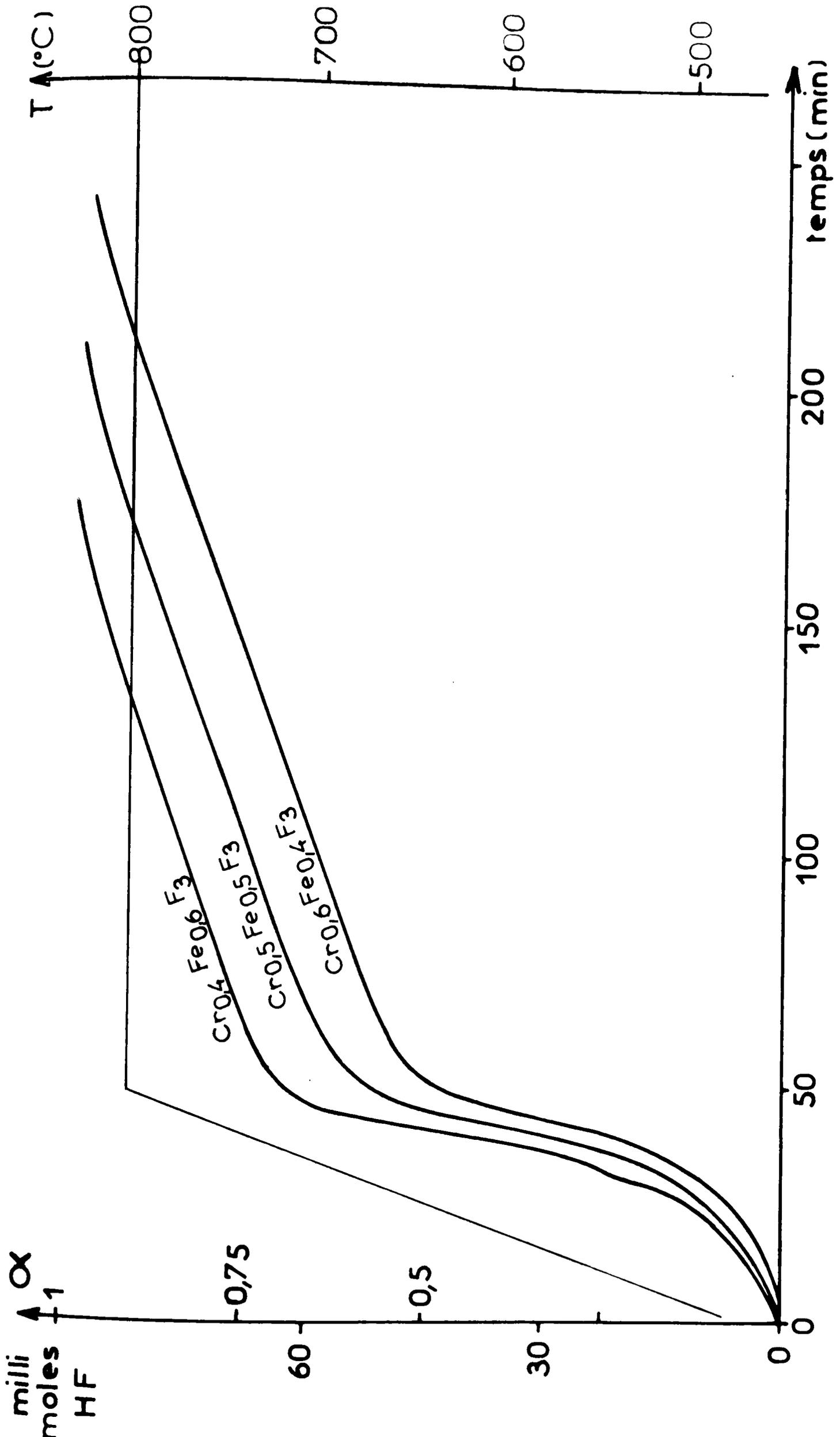
Pour les composés riches en chrome ($x > 0,5$) la première partie ne se distingue pas de la seconde (figure 14).

Il est probable dans ces conditions que le fluorure de fer III et le fluorure de chrome III soient réduits simultanément. En effet la température de début de réaction augmente avec la teneur en chrome : elle est de 400 ° C pour la composition $Cr_{0,1} Fe_{0,9} F_3$ et de 550° C pour la composition $Cr_{0,9} Fe_{0,1} F_3$.



REDUCTION EN NACELLE DE $Cr_x Fe_{1-x} F_3$

FIGURE 13



REDUCTION EN NACELLE DE $Cr_xFe_{1-x}F_3$
FIGURE 14

Lorsque la proportion de chrome augmente, le passage des composés du degré III au degré II devient plus difficile et on n'observe pas de ralentissement du dégagement de l'acide fluorhydrique lorsque l'on passe à la réduction du fluorure de fer II. Cette hypothèse est soutenue par le fait que les fluorures de fer III et de chrome III ont la même structure cristalline et que l'écart entre leurs propriétés thermodynamiques est relativement faible (Cf tableau III).

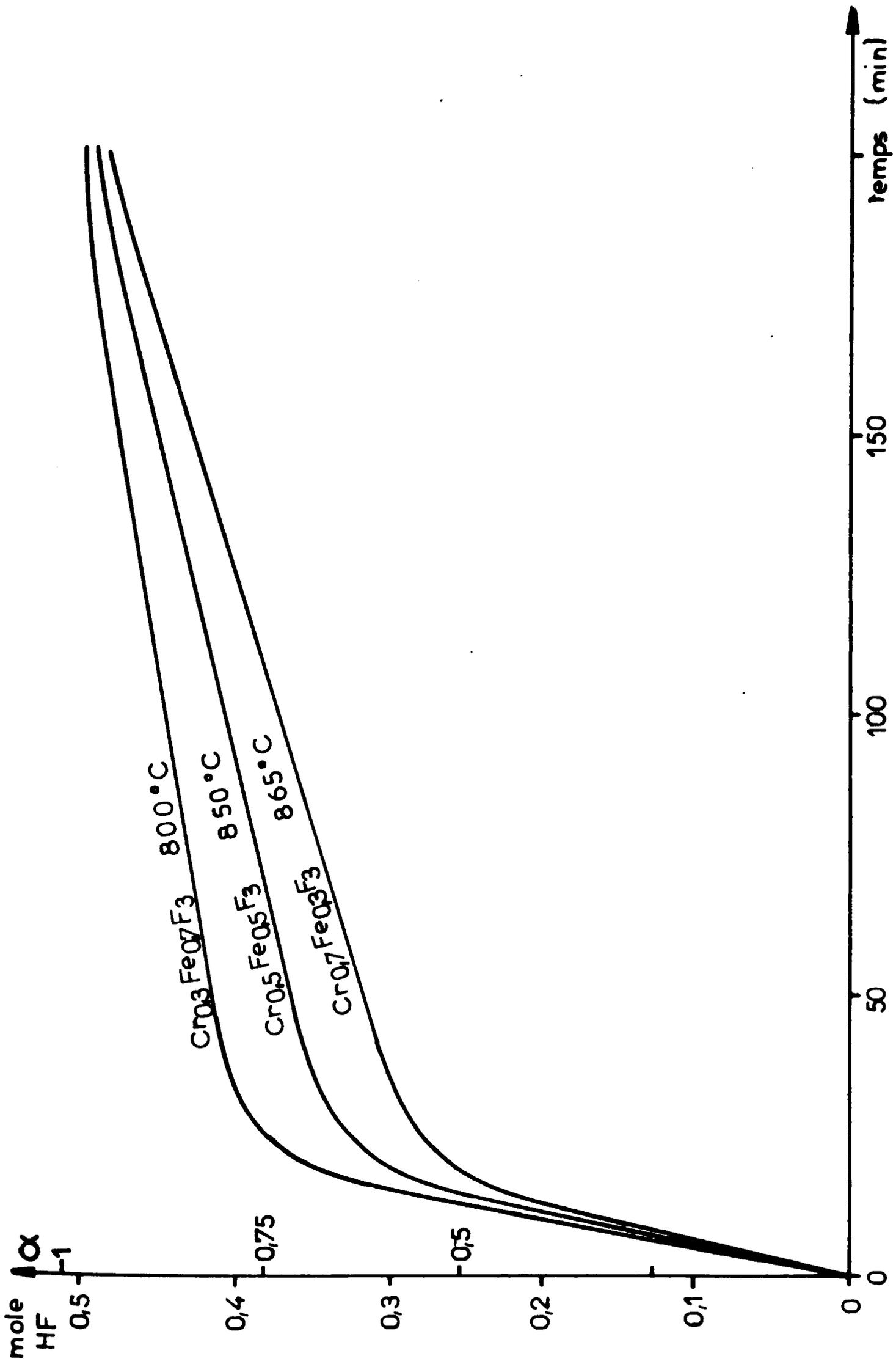
Par contre il y a ségrégation au niveau des composés de degré II . Si la vitesse de réduction du fluorure de fer II est appréciable à partir de 700° C, celle relative au fluorure de chrome II est très faible: les courbes présentent une brusque variation de pente.

Quelle que soit la teneur en fer, la vitesse de réduction du fluorure de chrome II, pour un degré d'avancement de la réaction $\text{CrF}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cr} + 2\text{HF}$ compris entre 0,20 et 0,80 est constante à une température donnée. En fin de réaction cette vitesse diminue, probablement à cause des processus diffusionnels qui doivent intervenir à l'intérieur de chaque grain pour permettre l'élimination des dernières traces de fluor.

Les préparations en nacelle ont été faites avec des prises d'essai de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ mole, correspondant à la préparation d'environ 1,5 g d'alliage. Pour nous permettre de préparer des quantités plus importantes nous avons réduit les poudres en lit traversé.

IV. 3. 2 Réduction isotherme en lit traversé

Les courbes ne présentent plus que deux parties, quelle que soit la teneur en fer. Le début très rapide de la réaction (figure 15) a pour conséquence que l'on ne distingue plus l'étape de réduction des fluorures III de celle du fluorure de fer II. Nous avons observé une augmentation appréciable de la vitesse de réduction du fluorure de chrome II qui s'explique bien par suite d'un meilleur entraînement de l'acide fluorhydrique au niveau de chaque grain.



REDUCTION EN LIT TRAVERSE DE $Cr_x Fe_{1-x} F_3$
FIGURE 15

Le courant d'hydrogène traversant la totalité de la poudre accède plus facilement au niveau des grains et limite ainsi les gradients de concentration qui peuvent apparaître lors de la préparation en nacelle. Etant donné que la teneur en fer n'influe pas sur la vitesse de réduction du fluorure de chrome II, nous avons été amenés à augmenter la température à mesure que la proportion de chrome augmente de façon à obtenir une durée de réaction qui varie peu en fonction de la composition. La préparation de 9 grammes d'alliage nécessite plus de 3 heures et demie dans les conditions indiquées (tableau IV). Mais nous avons dû limiter cette augmentation de la température consécutivement au fait que la composition $\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{F}_2$ a fondu à 905°C alors que CrF_2 fond à 1100°C et FeF_2 à 1030°C (Cf IV. 4.2). La température maximum utilisée a donc été 880°C et les alliages très riches en chrome : $\text{Cr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ et $\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ ont nécessité plus de cinq heures de réduction.

Comme précédemment, en fin de réaction la vitesse diminue sensiblement (Cf figure 15). Nous avons regroupé au tableau IV les résultats des différentes expériences réalisées. Le dégagement d'acide fluorhydrique indiqué correspond à la partie linéaire des courbes, relative seulement à la réaction $\text{CrF}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Cr} + 2\text{HF}$, pour un degré d'avancement de cette réaction compris entre 0,20 et 0,80.

IV. 3. 3 Calcul de l'énergie d'activation de la réduction du fluorure de chrome II

Puisque la vitesse de réduction du fluorure de chrome II n'est pas influencée par la proportion de fer en présence, nous avons calculé l'énergie d'activation qui lui est associée. Le nombre de moles de CrF_2 réduit par unité de temps suit une loi d'Arrhénius:

$$\frac{dn}{dt} = K \exp (-E / RT)$$

$$\ln \left(\frac{dn}{dt} \times 10^3 \right) = K' - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T}$$

VITESSE DE REDUCTION DU FLUORURE DE CHROME II

Réduction en nacelle				Réduction en lit traversé			
T K	$10^4/T$	$10^3 \frac{dn}{dt}$	$\ln(10^3 \frac{dn}{dt})$	T K	$10^4/T$	$10^3 \frac{dn}{dt}$	$\ln(10^3 \frac{dn}{dt})$
953	10,49	1,65	0,50	1003	9,97	8,30	2,12
998	10,02	2,70	0,99	1043	9,59	12,27	2,51
1023	9,78	3,35	1,20	1073	9,32	17,83	2,88
1048	9,54	4,50	1,50	1123	8,90	26,82	3,29
1073	9,32	6,30	1,84	1138	8,79	32,10	3,47
1123	8,90	9,60	2,26				

A partir des valeurs ci-dessus, nous avons déterminé (fig16) l'énergie d'activation pour les deux séries d'expériences que nous avons réalisées. La réduction en nacelle conduit à $E = 23\ 200$ cal, celle en lit traversé à $E = 22\ 700$ cal, valeurs identiques aux incertitudes expérimentales près.

IV. 4 Etude de la ségrégation des deux métaux

L'évolution de la réaction suivie par le dégagement de l'acide fluorhydrique nous a montré qu'il y a au cours de la réduction une ségrégation importante : le fer se forme d'abord et c'est seulement lorsque le fluorure de fer est entièrement réduit qu'apparaît le chrome. Nous avons suivi à différentes étapes de la réduction l'évolution de la morphologie de la poudre et la répartition du fer et du chrome. Puis nous avons cherché si cette ségrégation était due à la non syncristallisation des fluorures de fer et de chrome II, plutôt qu'à une différence des propriétés chimiques en étudiant le diagramme $\text{CrF}_2\text{-FeF}_2$ et en comparant la réduction des fluorures à celle des oxydes.

IV. 4. 1 Observations au microscope à balayage et à la microsonde

Les photographies ont été réalisées au centre des Matériaux de Corbeil sur un appareil Camebax.

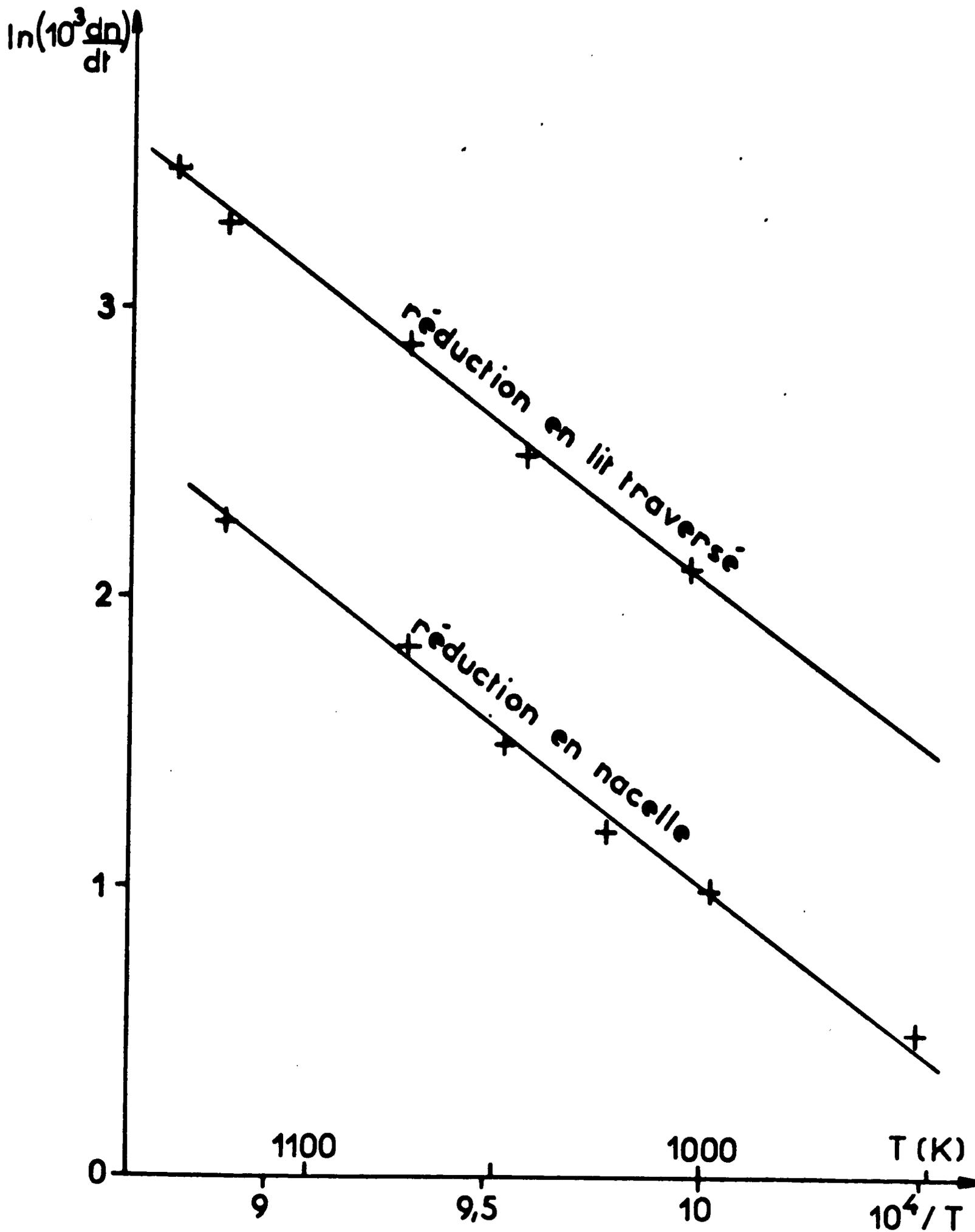
COMPOSITION	Prise d'essai (en mole)	Débit H ₂ (l/h)	T° C	HF 10 ³ x mole/h
Cr _{0,1} Fe _{0,9}	0,03	50	725	5,4
Cr _{0,2} Fe _{0,8}	0,02	50	680	3,3
Cr _{0,2} Fe _{0,8}	0,03	50	725	5,5
Cr _{0,2} Fe _{0,8}	0,024	50	750	6,7
Cr _{0,3} Fe _{0,7}	0,03	50	725	5,4
Cr _{0,3} Fe _{0,7}	0,015	50	775	9
Cr _{0,4} Fe _{0,6}	0,03	50	800	12,6
Cr _{0,5} Fe _{0,5}	0,03	50	800	12,6
Cr _{0,5} Fe _{0,4}	0,03	50	800	12,6
Cr _{0,6} Fe _{0,4}	0,025	50	850	19,2
Cr _{0,8} Fe _{0,2}	0,02	50	800	12,4
Cr _{0,8} Fe _{0,2}	0,03	50	850	19,2

REDUCTION DU FLUORURE DE CHROME II EN NACELLE

COMPOSITION	Prise d'essai (en mole)	Débit H ₂ (l/h)	T° C	HF 10 ³ x mole/h
Cr _{0,1} Fe _{0,9}	0,17	50	730	16,6
Cr _{0,2} Fe _{0,8}	0,17	50	770	24,5
Cr _{0,3} Fe _{0,7}	0,17	50	800	35,7
Cr _{0,4} Fe _{0,6}	0,17	50	825	45,1
Cr _{0,5} Fe _{0,5}	0,17	50	850	53,6
Cr _{0,6} Fe _{0,4}	0,17	50	865	64,2
Cr _{0,7} Fe _{0,3}	0,17	50	865	64,2
Cr _{0,8} Fe _{0,2}	0,17	50	880	79,0
Cr _{0,9} Fe _{0,1}	0,17	50	880	78,7

REDUCTION DU FLUORURE DE CHROME II EN LIT TRAVERSE

TABLEAU IV



ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION
 $\text{CrF}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cr} + 2\text{HF}$

FIGURE 16

Pour s'assurer que les effets de relief n'influent pas sur les résultats, les photographies à la microsonde ont été faites avec deux spectrophotomètres d'orientation différente, dans les deux cas les résultats ont été semblables.

- Les clichés n° 4, n°5, n°6, n° 7 correspondent au composé $\text{Cr}_{0,5} \text{Fe}_{0,5} \text{F}_3$ dont la réduction a été arrêtée à un avancement réactionnel de 45%. A ce moment-là sont en présence du fluorure de fer II, du fluorure de chrome II et du fer que l'on peut mettre en évidence par radiocristallographie. Le cliché n°4 montre que la forme initiale des grains est conservée, on observe des ébauches d'octaèdres rendus poreux par le départ du fluorure d'ammonium.

La recherche du fer (cliché n°6) et du chrome (cliché n° 7) indique un début de ségrégation importante. Les photographies présentent des îlots de concentration élevée en fer (trois sont nettement visibles sur la photo n° 6) correspondant à des zones pauvres en chrome (photo n° 7).

- Les photographies n°8, n° 9, n° 10 , et n° 11 représentent le composé $\text{Cr}_{0,3} \text{Fe}_{0,7} \text{F}_3$ à un avancement réactionnel de la réduction égal à 80% , c'est-à-dire au tout début de la réduction du fluorure de chrome II. Le spectre de diffraction X du produit correspond alors au composé Cr F_2 seul et à du fer non allié.

A la fin de la réduction du fer, l'aspect de la poudre est complètement modifié (clichés n° 8 et n° 9), elle se présente sous forme de cubes et de grains anguleux. La microsonde révèle une ségrégation totale : les zones riches en fer (cliché n° 10) et celles riches en chrome (cliché n° 11) sont totalement séparées. Les cubes semblent correspondre au fer réduit.

IV. 4. 2 Considérations sur le diagramme $\text{Cr F}_2 - \text{Fe F}_2$

La plupart des fluorures II des métaux de transition cristallisent dans le système quadratique - type rutile - il en est ainsi pour le fluorure de fer II. Par contre la structure de Cr F_2 , comme celle de Cu F_2 , est une structure type rutile distordue par effet Jahn Teller (la structure électronique de Cr^{2+} est en d^4 , celle de Cu^{2+} en d^9).



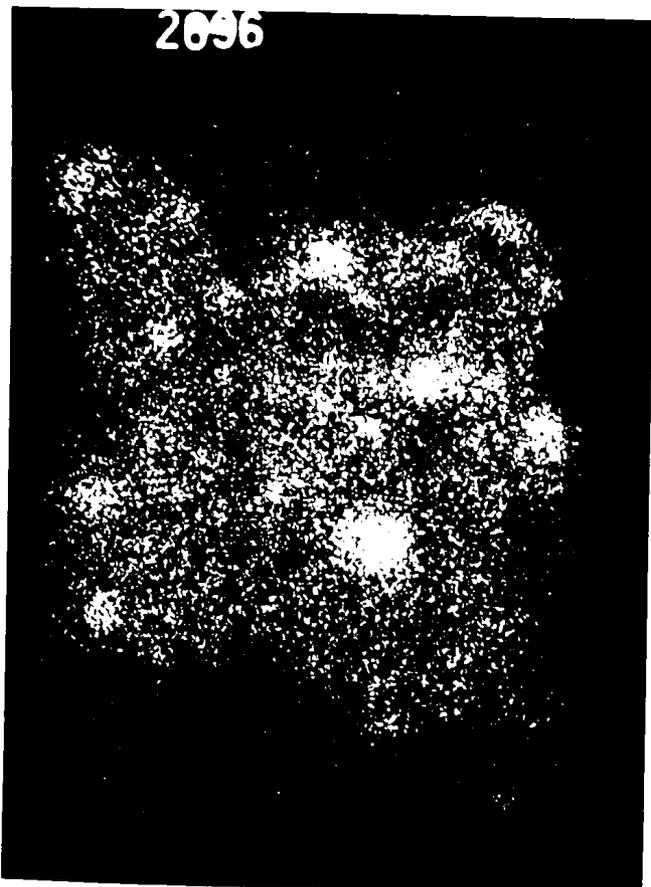
N°4

10 μm



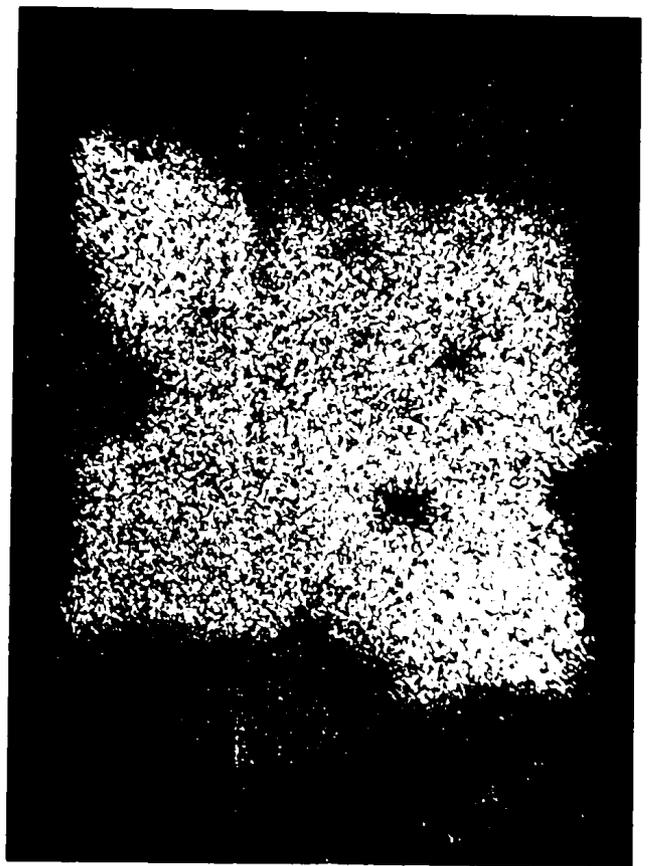
N°5

10 μm



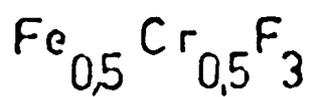
N°6

Fe

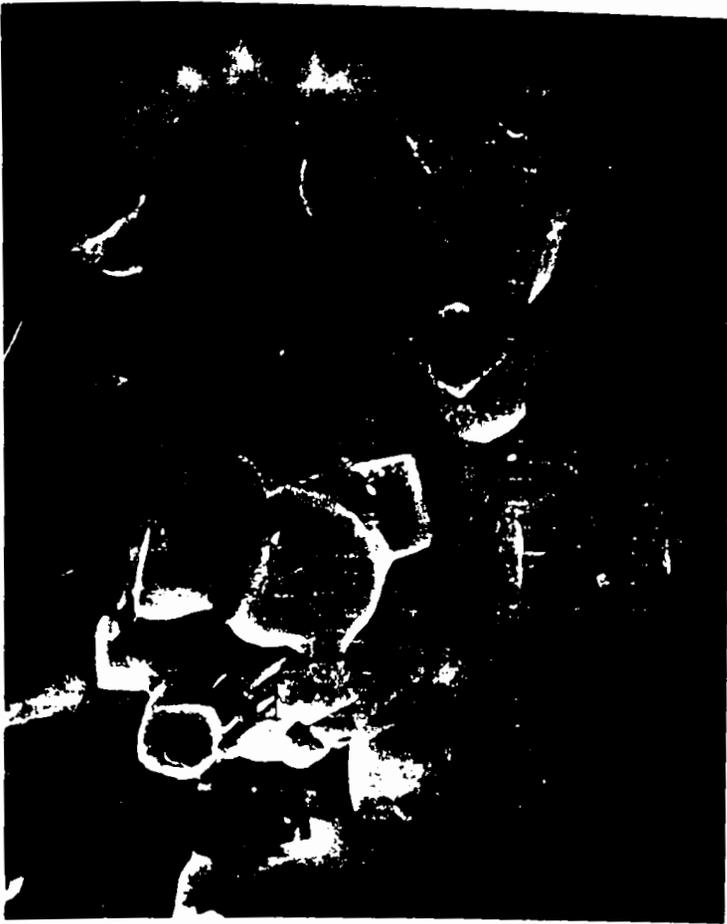


N°7

Cr



$\alpha = 0,45$



Nº 8

5 μ m



Nº 9

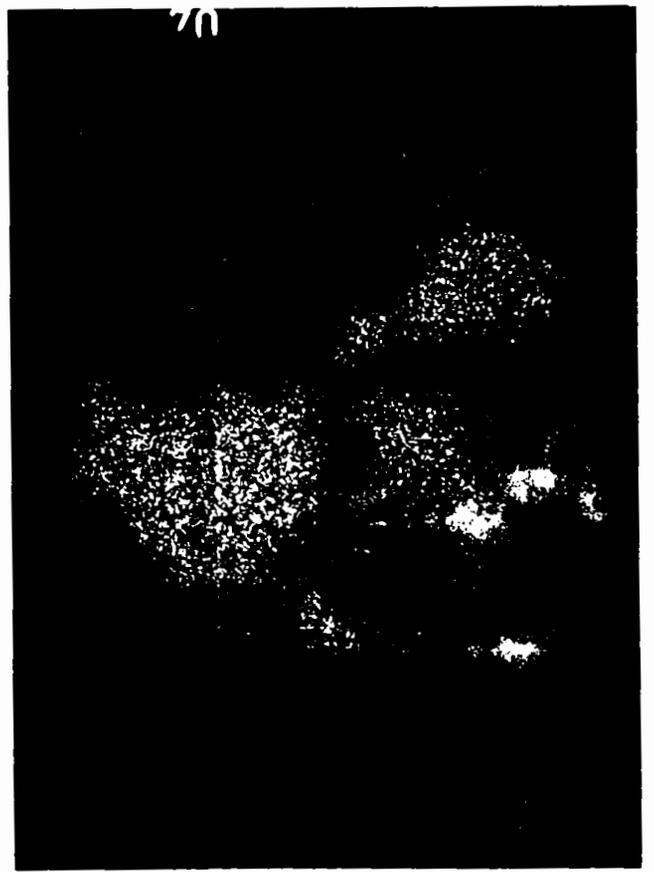
5 μ m



Nº 10

Fe

$$\begin{matrix} \text{Fe} & \text{Cr} & \text{F} \\ 0,7 & 0,3 & 3 \end{matrix}$$



Nº 11

Cr

$\alpha = 0,80$

La structure de Cr F_2 a été établie par H. JACK et R. MAITLAND (55). La cellule unitaire est monoclinique avec une symétrie correspondant au groupe $P 2 1/c$ mais, afin de montrer l'analogie qui existe avec les autres fluorures des métaux de transition, c'est le groupe $P 2 1/n$ qui est choisi, les paramètres sont alors:

$$a = 3,505 \text{ \AA} ; b = 4,718 \text{ \AA} ; c = 4,732 \text{ \AA} ; \beta = 83,48^\circ .$$

Le spectre X du fluorure Cr F_2 , préparé par réduction de Cr F_3 obtenu à partir de $(\text{NH}_4)_3 \text{Cr F}_6$, s'indexe bien avec les paramètres donnés précédemment (mais il ne correspond pas à la fiche A.S.T.M. répertoriée sous le numéro 11-084). Un calcul d'affinement effectué à partir des distances mesurées conduit à:

$$a = 3,505 \text{ \AA} ; b = 4,717 \text{ \AA} ; c = 4,730 \text{ \AA} ; \beta = 83,58^\circ ,$$

valeurs en bon accord avec les précédentes (tableau V).

Le spectre de Fe F_2 correspond à la fiche A.S.T.M. 18-638, un affinement à partir des distances obtenues donne:

$$a = 4,676 \text{ \AA} ; c = 3,294 \text{ \AA} .$$

L'utilisation d'une chambre SEEMANN-BOHLIN et du rayonnement $K\alpha$ du chrome ne permet d'obtenir que les six premières raies (tableau VI).

En limitant le courant d'hydrogène à 5 l / h de façon à ralentir la réaction, nous avons déterminé les radiocristallogrammes des produits au niveau de la fin de la réduction des fluorures III.

Pour $0 \leq x \leq 0,2$ apparaît le spectre de la structure de Fe F_2 avec des paramètres légèrement différents:

$$\text{Cr}_{0,1} \text{Fe}_{0,9} \text{F}_2 \quad a = 4,692 \text{ \AA} \quad c = 3,317 \text{ \AA}$$

$$\text{Cr}_{0,2} \text{Fe}_{0,8} \text{F}_2 \quad a = 4,701 \text{ \AA} \quad c = 3,332 \text{ \AA}$$

Pour $0,8 \leq x \leq 1$ on obtient le spectre de la structure de Cr F_2 dont les paramètres sont alors:

$$\text{Cr}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{F}_2 \quad a = 3,496 \text{ \AA} \quad b = 4,702 \text{ \AA} \\ c = 4,722 \text{ \AA} \quad \beta = 83,66^\circ$$

$$\text{Cr}_{0,9} \text{Fe}_{0,1} \text{F}_2 \quad a = 3,502 \text{ \AA} \quad b = 4,703 \text{ \AA} \\ c = 4,726 \text{ \AA} \quad \beta = 83,62^\circ$$

SPECTRES X

Intensité	h k l	d (Å) calculé	d (Å) mesuré
TF	011	3, 330	3, 331
M	101	2, 961	2, 962
M	110, $\bar{1}10$	2, 802	2, 802
f	$\bar{1}01$	2, 660	2, 659
M	111	2, 508	2, 508
tf	002	2, 350	2, 351
M	$\bar{1}11$	2, 317	2, 315
m	012	2, 104	2, 104
M	112	1, 886	1, 883
m	121	1, 845	1, 844
M	$\bar{1}21$	1, 765	1, 765
m	200	1, 742	1, 744
m	$\bar{1}12$	1, 726	1, 727
m	022	1, 665	1, 664

FLUORURE DE CHROME II

TABLEAU V

Intensité	h k l	d (Å) calculé	d (Å) mesuré
TF	110	3, 306	3, 307
F	101	2, 693	2, 692
M	200	2, 338	2, 334
f	210	2, 091	2, 093
F	211	1, 766	1, 768
tf	220	1, 653	1, 656

FLUORURE DE FER II

TABLEAU VI

TF : très forte F: forte M: moyennement forte m: moyennement faible f: faible
 tf : très faible

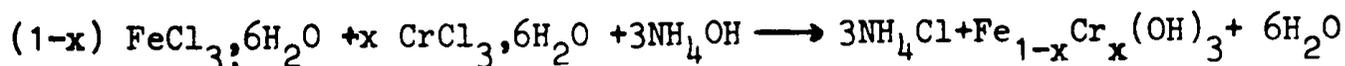
Lorsque $0,2 < x < 0,8$ les raies des deux structures sont présentes. Nous avons effectué l'analyse thermique différentielle sous courant d'argon U d'une pastille de 200 mg de $\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{F}_2$ contenue dans un creuset en nickel fermé de façon à limiter l'oxydation. Un pic endothermique correspondant à la fusion apparaît dédoublé à $904-914^\circ\text{C}$, il indique la présence d'un eutectique dans le système $\text{CrF}_2-\text{FeF}_2$ (CrF_2 fond à 1100°C et FeF_2 à 1030°C).

La réduction des fluorures de fer et chrome II ne correspond pas à la réduction d'un simple " mélange " puisqu'il existe dans le système $\text{CrF}_2 - \text{FeF}_2$ des domaines où la formation de solutions solides est possible, et au moins une composition eutectique.

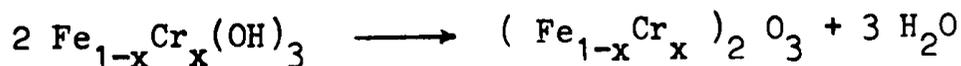
IV. 4. 3 Réduction des oxydes $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$

Les oxydes Fe_2O_3 et Cr_2O_3 donnent une solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ de $x=0$ à $x=1$.

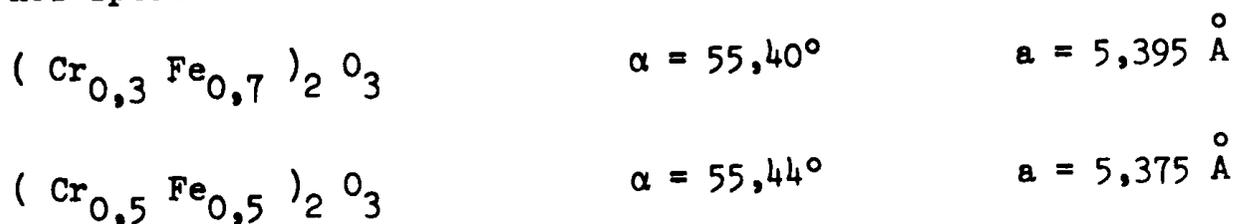
Nous avons préparé deux compositions $x=0,3$ et $x=0,5$. Une solution des chlorures de fer et de chrome est précipitée par une solution d'ammoniaque pour obtenir l'hydroxyde $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$:



L'hydroxyde, lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que des traces de chlorures ne soient plus décelables par un test au nitrate d'argent, est séché à l'étuve puis calciné sous air à 500°C .



L'oxyde se présente sous l'aspect d'une poudre fine. Les spectres X confirment que nous avons bien une solution solide; Cr_2O_3 et Fe_2O_3 cristallisent dans le système rhomboédrique, les paramètres calculés à partir de nos spectres sont:



Les oxydes mixtes, 50 mg environ, ont été réduits sous courant d'hydrogène U dans une thermobalance dont l'enceinte a été purgée avant la réduction.

Pour une loi de chauffe linéaire suivie d'un palier, les thermogrammes présentent trois parties (Figure 17):

- Réduction partielle du fer conduisant à un composé de structure spinelle $Fe^{2+} Fe_{2-y}^{3+} Cr_y^{3+} O_4$ que l'on peut mettre en évidence par diffraction X,

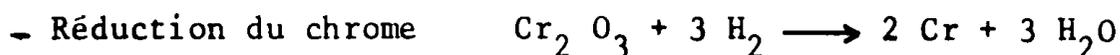
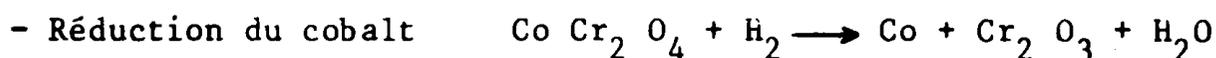
- Réduction du fer à l'état métallique et apparition de l'oxyde de chrome $Cr_2 O_3$,

- Réduction de l'oxyde de chrome et formation de l'alliage.

Aux températures considérées (palier entre 750°C et 860° C) la vitesse de réduction du fer est rapide, celle du chrome est très lente et diminue progressivement en fin de réaction pour un degré d'avancement de la réduction de l'oxyde de chrome supérieur à 0,60.

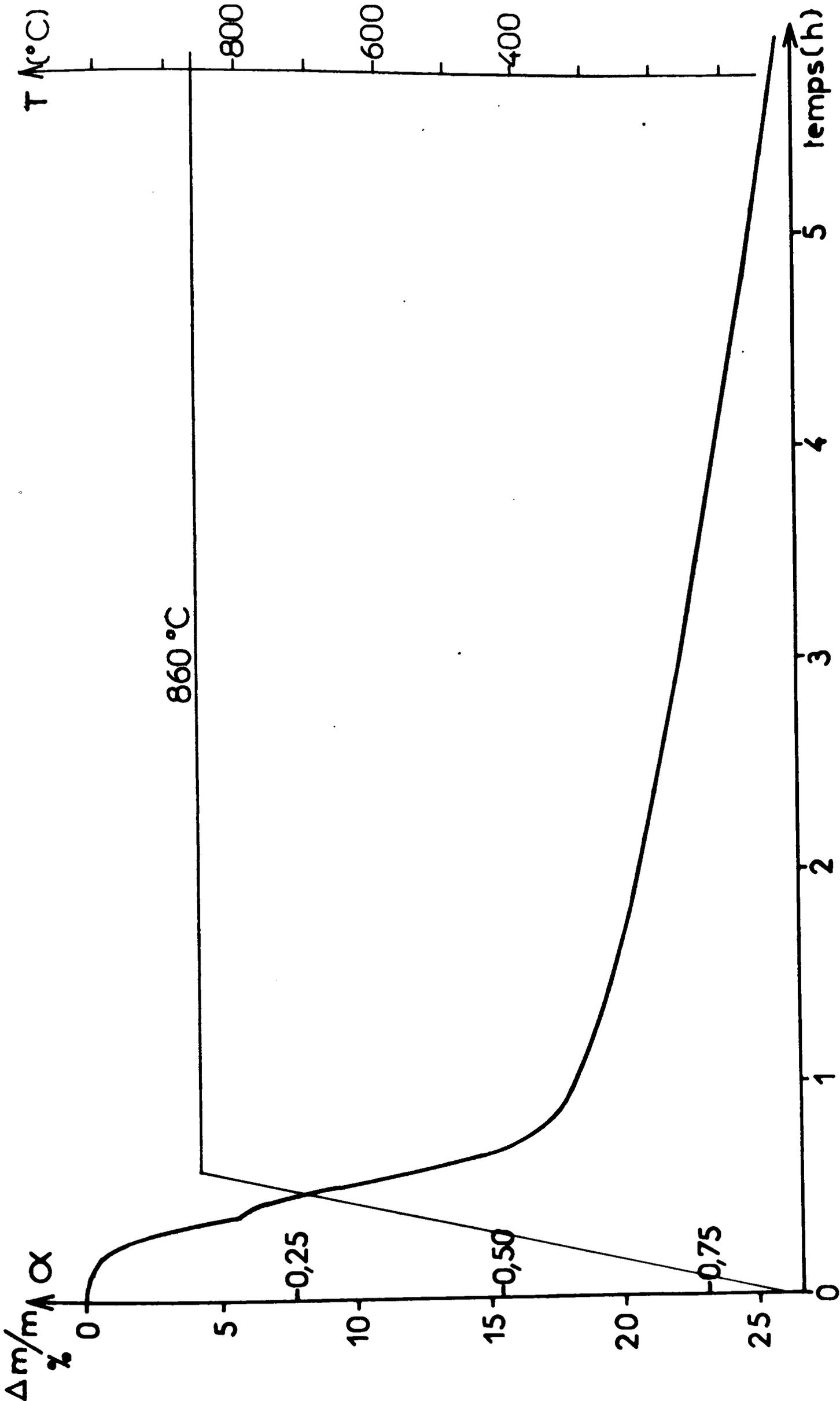
L'évolution du paramètre du spinelle en fonction de l'avancement réactionnel pour la composition $(Cr_{0,5} Fe_{0,5})_2 O_3$ a été donné par I.D.RADOMYSELSKI, L.F.BARSHCHEVSKAYA et I.Ya.DZYKOVICH (56).

P. BRACONNI et L.C. DUFOUR (57) ont étudié la réduction du chromite de cobalt $Co Cr_2 O_4$ par thermogravimétrie et ont constaté de la même façon que la réduction s'effectue en deux étapes:



Ils ont remarqué que la réduction du chrome est facilitée par la présence de germes métalliques de cobalt, mais que la vitesse est faible et diminue constamment avec le degré d'avancement. Ils attribuent ceci au fait qu'il n'est pas possible de former une solution solide continue $Cr_x Co_{1-x}$.

Dans le cas des oxydes mixtes $(Fe_{1-x} Cr_x)_2 O_3$ le ralentissement de la réaction de réduction de l'oxyde $Cr_2 O_3$ ne peut pas être imputé à cette cause. Mais, étant donné qu'il est surtout sensible en fin de réaction, il est probablement lié aux processus diffusionnels qui doivent intervenir à travers le métal déjà formé pour permettre la poursuite de la réduction.



COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE DE $(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_3$ SOUS HYDROGENE U
FIGURE 17

IV. 5 Conclusion

Par décomposition des fluorures triples $(\text{NH}_4)_3 \text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x} \text{F}_6$ on obtient un "mélange" homogène des fluorures de fer III et de chrome III à l'état amorphe. Le dosage de l'acide fluorhydrique résultant de la réduction de ce mélange par l'hydrogène permet de suivre l'évolution de la réaction. Suivant les conditions expérimentales et les compositions, on peut distinguer deux ou trois étapes (la première ne se séparant de la seconde que pour une mise en température progressive et des compositions riches en fer, Cf IV. 3. 1) :

- réduction des fluorures de fer III et de chrome III,
- réduction du fluorure de fer II,
- réduction du fluorure de chrome II.

La réduction du fluorure de chrome II ne débute que lorsque tout le fer est à l'état métallique, elle s'effectue à une vitesse indépendante de la proportion de fer en présence, ce qui contribue à prouver que c'est le chrome qui se forme et non l'alliage.

A priori cette ségrégation lors de la réduction peut être imputée aux systèmes cristallins différents des fluorures de fer II et de chrome II et (ou) aux propriétés chimiques différentes des deux métaux. Pour trancher nous avons brièvement étudié la réduction des oxydes qui donnent une solution solide continue $(\text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x})_2 \text{O}_3$. Nos résultats et ceux d'autres auteurs montrent qu'une ségrégation semblable se produit, celle-ci est donc inévitable et est attribuable aux propriétés chimiques très différentes du fer et du chrome.

Par opposition à la réduction à basse température d'acétates ou d'oxalates doubles fer-nickel et fer-cobalt où l'on constate que l'alliage se forme directement sans qu'il soit possible de mettre en évidence aucun des métaux constitutifs, la formation d'un alliage fer-chrome par réduction des fluorures $\text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x} \text{F}_3$ est essentiellement tributaire de la diffusion.

V - E T U D E D E S A L L I A G E S

Après réduction les produits se présentent sous l'aspect d'éponges dont la cohésion diminue lorsque la teneur en chrome augmente. Il est nécessaire de les broyer pour les rendre pulvérulents; leur couleur varie du gris sombre pour les composés riches en fer au gris clair pour ceux riches en chrome.

Nous avons vu précédemment que, si un alliage s'est formé, il est essentiellement dû à la diffusion; nous avons cherché à préciser la qualité de ces alliages du point de vue pureté, homogénéité et aptitude au frittage.

V. 1 Le diagramme fer-chrome.

Il existe de nombreuses publications relatives à ce diagramme et les résultats varient sensiblement d'un auteur à l'autre en ce qui concerne l'étendue des domaines biphasés $\alpha + \sigma$ et les limites de la boucle γ . La lenteur des transformations $\alpha \rightleftharpoons \sigma$ et la difficulté d'obtenir des composés très purs en sont la cause, A.M. HUNTZ (58) a montré l'influence que peuvent avoir les impuretés, et en particulier le carbone et l'azote, sur la transformation $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$.

Regroupant les travaux de différents auteurs, ELLIOT (59) a tracé le diagramme que nous donnons (figure 18). On admet maintenant qu'au dessous de 520°C le système présente une lacune de miscibilité où l'on a, au lieu d'une solution solide unique, deux phases isomorphes, l'une α' riche en chrome, l'autre α riche en fer (60).

Certains auteurs (61) font apparaître les structures Fe_3Cr , FeCr_3 et $\text{Fe}_{11}\text{Cr}_{14}$ pour des compositions supérieures à 50% en chrome entre 600 et 800°C , mais ce diagramme ne fait pas, actuellement, l'unanimité des chercheurs.

V. 2 Analyse radiocristallographique

V. 2. 1 Sur film

Le premier contrôle effectué sur la poudre est un spectre de diffraction X selon la méthode SEEMAN-BOHLIN utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ du chrome.

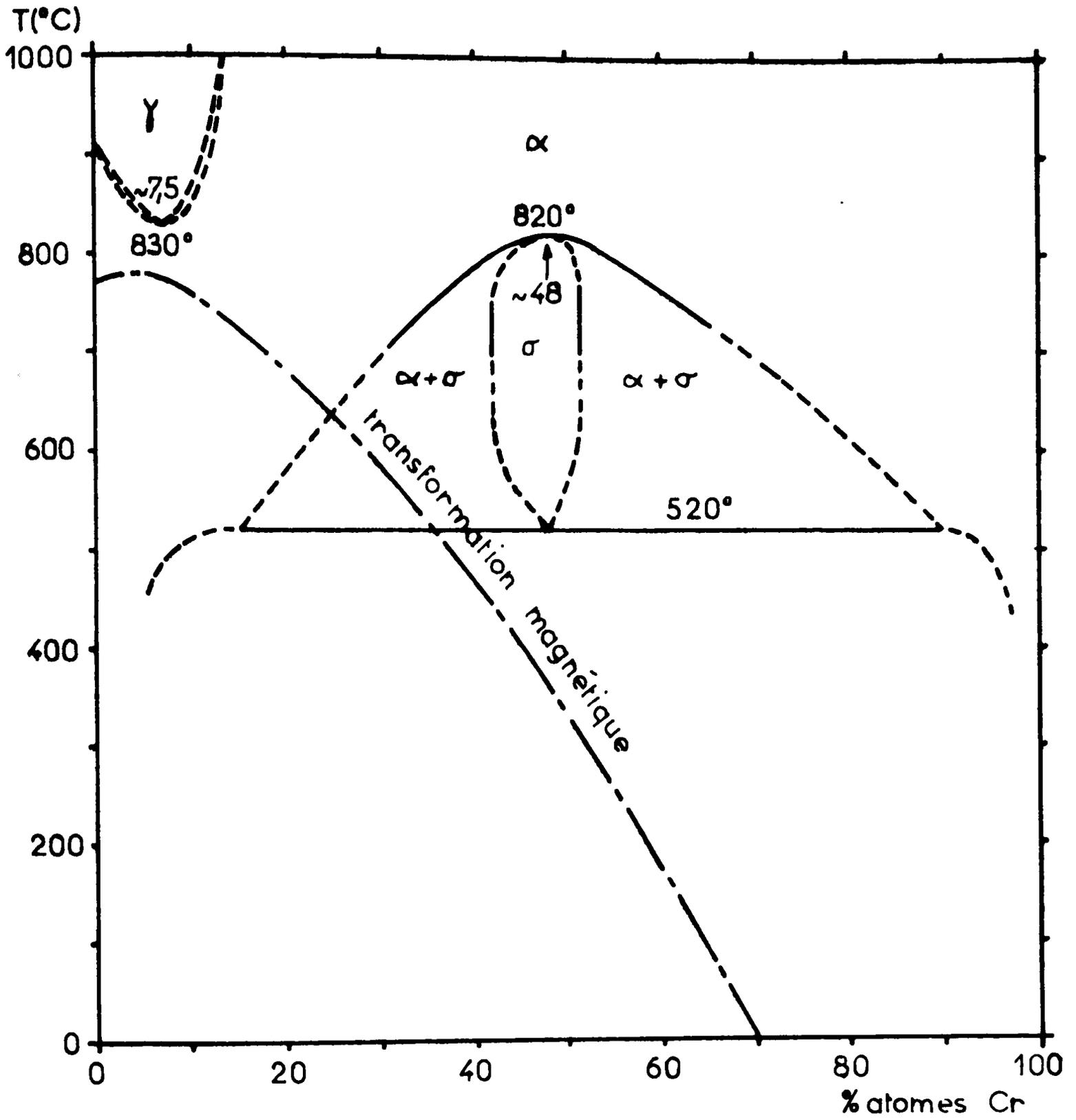


DIAGRAMME DE PHASES FER - CHROME

FIGURE 18

Dans ces conditions les diagrammes présentent une raie très intense et de largeur moyenne correspondant au plan 110 de la phase α . L'unicité de la raie montre qu'il n'y a pas un simple mélange de fer et de chrome, qui ferait apparaître deux raies distinctes, mais au moins un début d'alliage. Cependant, les paramètres des deux métaux ($a_{Fe} = 2,866 \text{ \AA}$, $a_{Cr} = 2,879 \text{ \AA}$) sont trop proches pour le définir précisément.

Pour les compositions $0,2 \leq x \leq 0,5$ préparées en nacelle on observe également, mais faiblement, le spectre de la phase σ avec les distances réticulaires indiquées par BERGMANN (fiche A.S.T.M 5- 0708). Excepté pour la composition $x = 0,5$ préparée en nacelle, la température de réduction utilisée correspond au domaine de stabilité de la phase α , mais les alliages préparés en nacelle sont refroidis lentement ce qui permet à la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ de s'effectuer. Si la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$ n'est pas ensuite complète, la phase σ reste présente dans les poudres que nous obtenons. Dans les alliages préparés en lit traversé qui ont été refroidis très rapidement nous n'avons jamais observé la présence de la phase σ . L'apparition de cette phase semble donc en accord avec les propriétés thermodynamiques des alliages obtenus par une méthode classique et nous ne pensons pas qu'elle soit due à une mauvaise homogénéisation. Excepté ceux correspondant aux teneurs élevées en chrome ($x \geq 0,7$), les spectres ne présentent pas de raies d'oxyde, mais cela ne signifie pas que les poudres obtenues sont exemptes d'oxygène ainsi que nous le verrons plus loin (V.3). Quand des raies d'oxyde apparaissent ($x \geq 0,7$), elles correspondent toujours à l'oxyde de chrome $Cr_2 O_3$. Nous avons vu en effet dans le chapitre précédent que, si au cours de l'expérience un composé mixte tel que $(Fe_{1-x} Cr_x)_2 O_3$ se forme, le fer est seul réduit et l'oxyde de chrome, difficilement réductible aux températures que nous avons utilisées, reste seul. Si l'oxygène se fixe une fois l'alliage formé, BENARD (62) a montré que $Cr_2 O_3$ se forme le premier puis $Fe Cr_2 O_4$ puis $(Fe_{1-x} Cr_x)_2 O_3$. Dans tous les cas une faible oxydation correspond à l'apparition de $Cr_2 O_3$.

V. 2. 2 Diffractomètre à compteur

L'appareil que nous avons utilisé est muni d'un pas à pas permettant une incrémentation minimum de deux centièmes de degré mais il est équipé d'une anticathode de cobalt. Etant donné la fluorescence du chrome, seule la raie 110 de la phase α est suffisamment intense pour être analysée dans ces conditions.

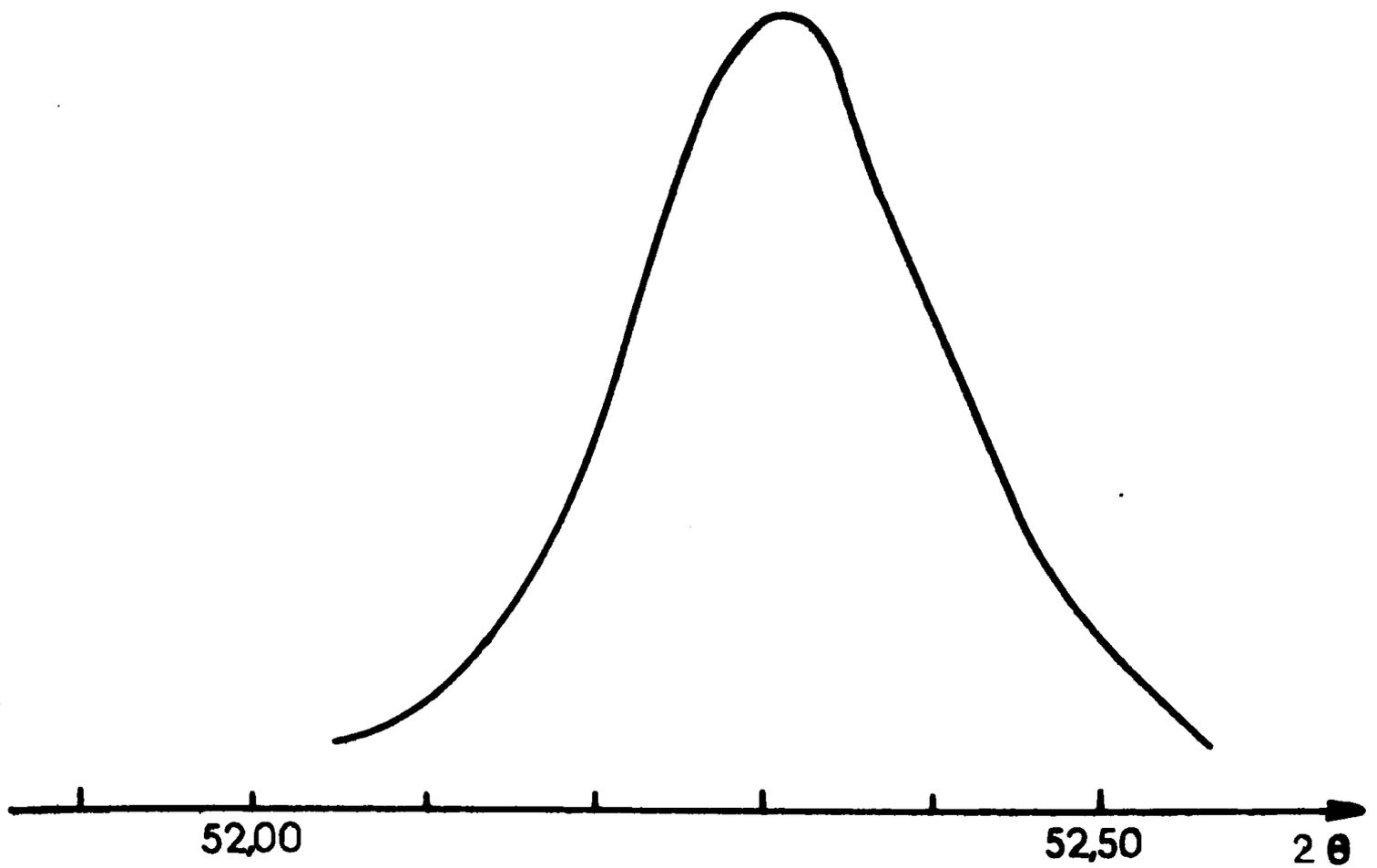
Le maximum d'intensité de cette raie se déplace en fonction de la teneur en chrome, de $2\theta = 52,44^\circ$ pour $x = 0$ à $2\theta = 52,08^\circ$ pour $x = 1$, en suivant approximativement la loi de Végard. Mais les raies obtenues deviennent dissymétriques à partir de $x=0,5$ et la dissymétrie s'accroît au fur et à mesure que la teneur en chrome augmente (figure 19). Cela traduit une dispersion de la composition pour les alliages riches en chrome.

V. 3 Analyse des impuretés

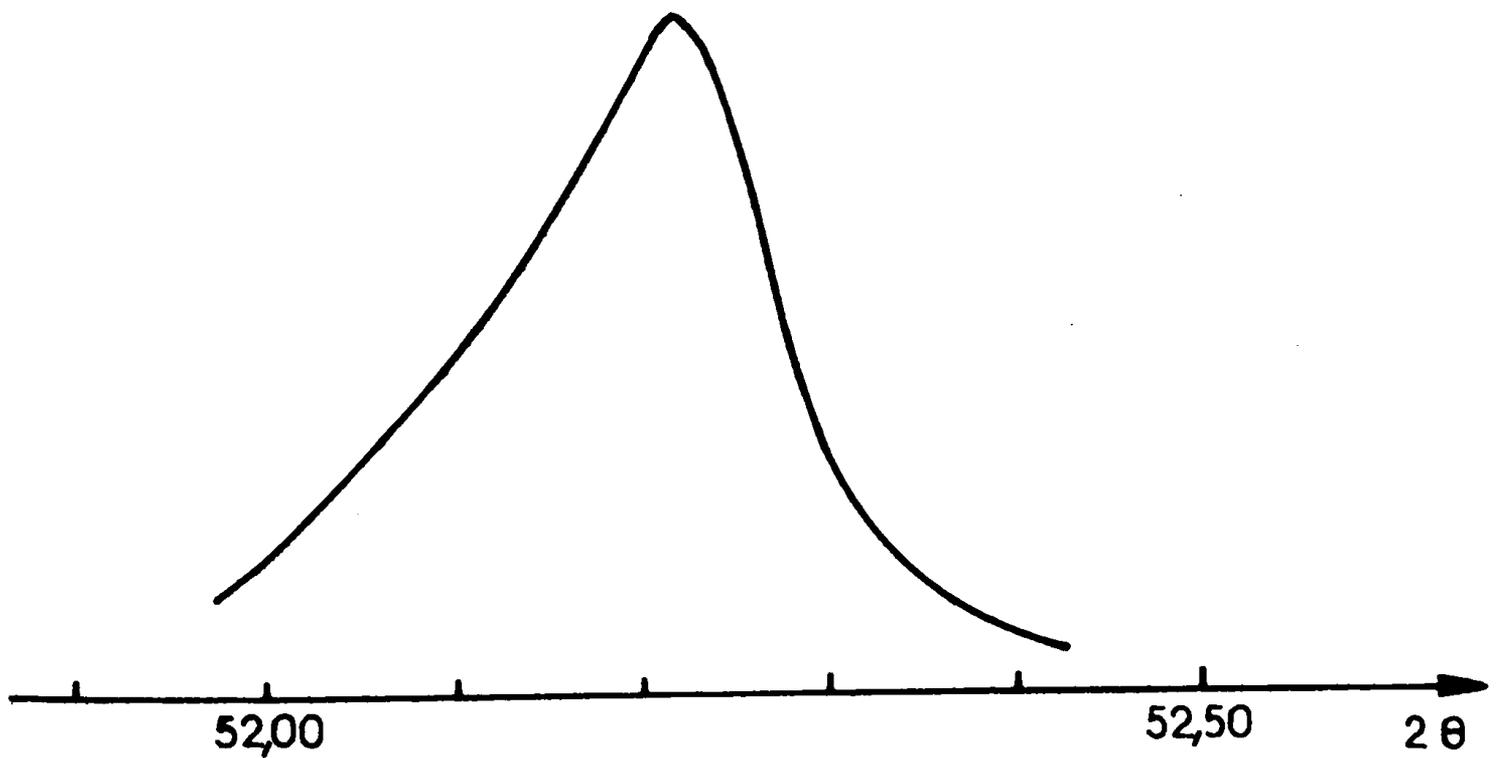
Nous avons limité l'analyse des impuretés à la recherche de l'oxygène et du fluor qui sont les éléments qui peuvent être présents dans nos poudres en quantité relativement importante étant donné le mode de préparation employé.

V. 3. 1 Dosage de l'oxygène

La prise d'essai, de l'ordre de 40 mg, est portée à haute température (1800°C) dans un creuset en graphite à l'aide d'un four haute fréquence. La fusion s'effectue sous courant d'hélium, l'oxygène est dosé par chromatographie sous forme de CO_2 . Le dégagement n'étant pas instantané, le gaz carbonique formé est retenu au cours de la réaction dans une boucle en acier inoxydable remplie de tamis moléculaires. Cette boucle, d'abord refroidie dans l'azote liquide, puis réchauffée, sert de boucle d'échantillonnage du chromatographe.



PROFIL DE LA RAIE 110 DE $\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$



PROFIL DE LA RAIE 110 DE $\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}$

FIGURE 19

DOSAGE DE L'OXYGENE

	alliages préparés en nacelle		alliages préparés en lit traversé	
	O ₂ %	Présence (1) de Cr ₂ O ₃	O ₂ %	Présence(1) de Cr ₂ O ₃
Cr _{0,1} Fe _{0,9}	0, 3	non	0, 7	non
Cr _{0,2} Fe _{0,8}	0, 3	non	0, 6	non
Cr _{0,3} Fe _{0,7}	0, 5	non	0, 9	oui très faible
Cr _{0,4} Fe _{0,6}	0, 8	non	1, 1	non
Cr _{0,5} Fe _{0,5}	0, 2	non	1, 2	non
Cr _{0,6} Fe _{0,4}	0, 9	non	1, 4	oui
Cr _{0,7} Fe _{0,3}			1, 7	oui
Cr _{0,8} Fe _{0,2}	1, 1	oui	1, 3	oui
Cr _{0,9} Fe _{0,1}			1, 0	oui

(1) détectée à partir des diagrammes de diffraction X (sur films)

Ces résultats appellent les remarques suivantes:

- La teneur en oxygène est élevée , bien que les spectres X ne présentent pas toujours les raies caractéristiques de Cr₂ O₃. Ceci peut s'expliquer en supposant qu'une partie de l'oxygène est fixée à basse température une fois l'alliage formé , donnant naissance à un oxyde mal cristallé. Il est également probable que l'oxygène n'est pas uniformément réparti dans la poudre.

- Il y a plus d'oxygène dans les alliages préparés en lit traversé que dans ceux préparés en nacelle. Lors de la préparation en lit traversé le transvasement de la poudre qui met en contact les fluorures avec l'air en est très certainement responsable, le contre-courant d'argon U n'est pas suffisant pour assurer une protection totale.

- Enfin on note une augmentation sensible de l'oxydation en fonction de l'enrichissement en chrome.

V. 3. 2 Dosage du fluor

Nous avons essayé de doser le fluor résiduel en utilisant la méthode mise en œuvre pour l'analyse des composés $(\text{NH}_4)_3 \text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x} \text{F}_6$ (chapitre II).

La limite de sensibilité de l'électrode spécifique associée au millivoltmètre utilisé correspond à 2,5 mg de fluor par litre de solution. La récupération de 200 cm³ de distillat permet de doser 0,5 mg, des prises d'essai de 1 g d'alliage pouvaient donc mettre en évidence une teneur supérieure à 500 ppm. Dans ces conditions, les courbes de titrage observées ne diffèrent pas de celle donnée par une solution ne contenant pas de fluor. Nous pensons donc que la teneur en fluor des alliages étudiés est inférieure à 500 ppm et il faudrait mettre en œuvre une technique d'analyse beaucoup plus fine pour pouvoir la mesurer (63).

V. 4. Aspect physique des poudres

V. 4. 1 Granulométrie

Les poudres métalliques obtenues proviennent du broyage au mortier d'éponges très compactes pour les alliages riches en fer, de faible cohésion pour les riches en chrome. Elles sont denses et leur aspect n'est en rien comparable à celui des poudres d'alliages fer-nickel ou fer-cobalt préparées à basse température par réduction sous hydrogène de composés organiques, tels les oxalates mixtes. Nous donnons à titre indicatif la répartition granulométrique établie par tamisage de 5 g de poudre pour deux compositions différentes. Il est évident que celle-ci est liée à l'efficacité du broyage.

ϕ (μm)	Poids % $\text{Cr}_{0,1} \text{Fe}_{0,9}$	Poids % $\text{Cr}_{0,7} \text{Fe}_{0,3}$
$\phi > 90$	1, 1	0, 7
$90 > \phi > 65$	1, 1	1, 1
$65 > \phi > 50$	0, 9	3, 4
$50 > \phi > 40$	3, 1	5, 6
$40 > \phi > 25$	27, 0	43, 3
$25 > \phi$	66, 8	45, 9

V. 4. 2 Morphologie

Le cliché n° 12 a été réalisé sur microscope à balayage Cambridge et les clichés n° 13, n° 16, n° 19 avec un appareil Camebax. Les poudres obtenues se présentent sous l'aspect de grains anguleux et de cubes plus ou moins bien formés. On constate une différence dans la forme des grains en fonction de la teneur en chrome d'une part, et du mode de préparation d'autre part. Il y a plus de cubes bien réguliers dans un alliage riche en fer et, à teneur égale en chrome, les poudres préparées en nacelle présentent plus de cubes bien formés que celles préparées en lit traversé. Ceci est très certainement lié au fait que les alliages riches en fer et ceux préparés en nacelle sont plus purs (absence relative d'oxyde faisant barrière de diffusion) et réduits plus lentement, ce qui permet une meilleure cristallisation.

Les cubes et les grains élémentaires ont des arêtes comprises entre $3\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$ pour les alliages à teneur élevée en fer, elles peuvent atteindre plus de $10\mu\text{m}$ pour ceux riches en chrome. Le nombre des grains agglomérés entre eux est important pour les alliages riches en fer; pour les alliages riches en chrome on trouve des agglomérats de 3 ou 4 grains et même des grains isolés (Cf photographies n° 12, 13 , 19).

Les grains et les cubes ne présentent aucune porosité. Nous n'avons pas pu mesurer la surface spécifique de ces poudres, même avec une prise d'essai de 6 grammes, par la méthode B.E.T. avec l'appareil habituellement utilisé au laboratoire dont la sensibilité est encore bonne lorsque la surface atteint 2 m^2 .

Si l'on suppose la poudre formée de cubes de $5\mu\text{m}$ de côté et de densité égale à la valeur théorique, on obtient une surface spécifique de $1\ 500\ \text{cm}^2/\text{g}$. Ceci donne un ordre de grandeur des surfaces spécifiques de ces alliages.

V. 5 Analyse thermomagnétique

Le chrome est antiferromagnétique, le fer est ferromagnétique. La température de Curie d'un alliage fer-chrome diminue lorsque la teneur en chrome augmente et elle est caractéristique de l'alliage considéré.



N° 12 5 μm



N° 13 5 μm



N° 14 Fe



N° 15 Cr

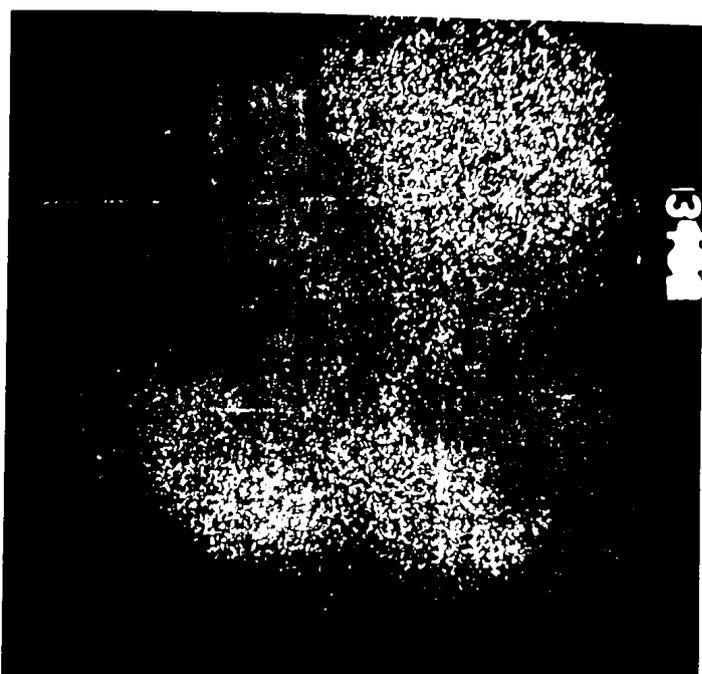
ALLIAGE Fe Cr
07 03



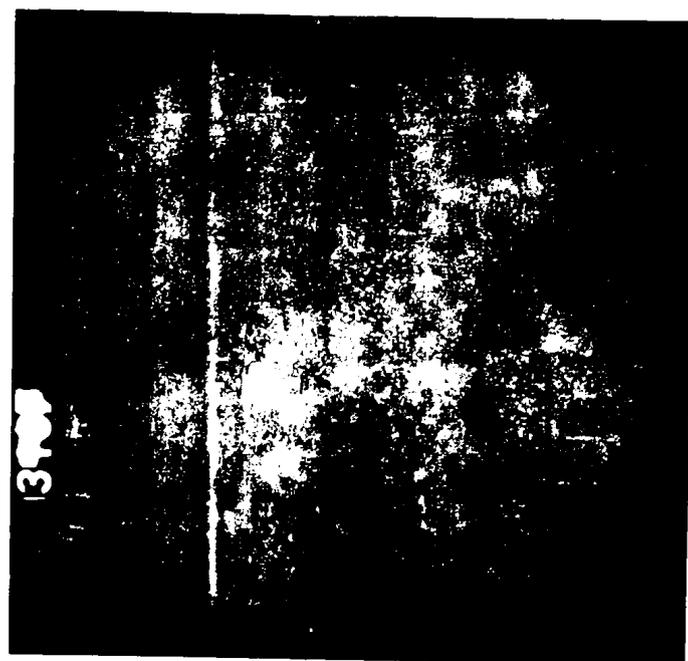
N°16 5 μm



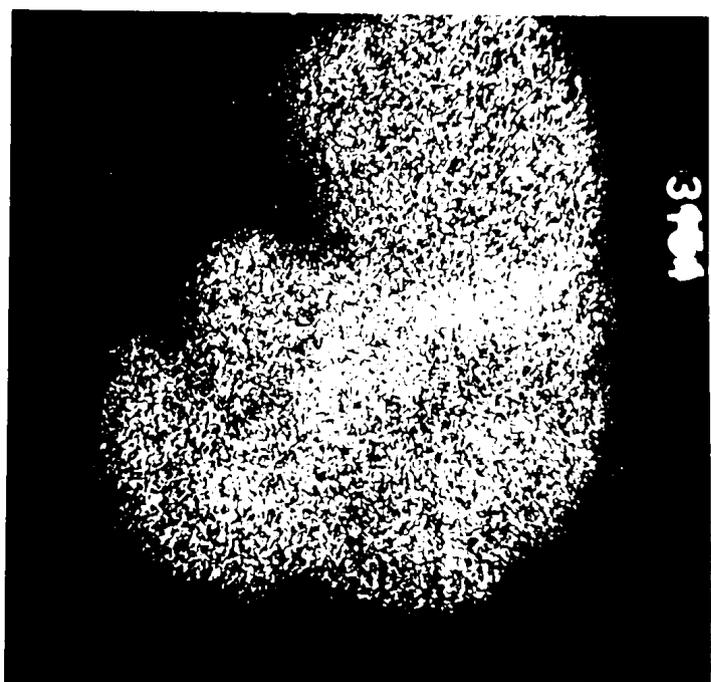
N°19 10 μm



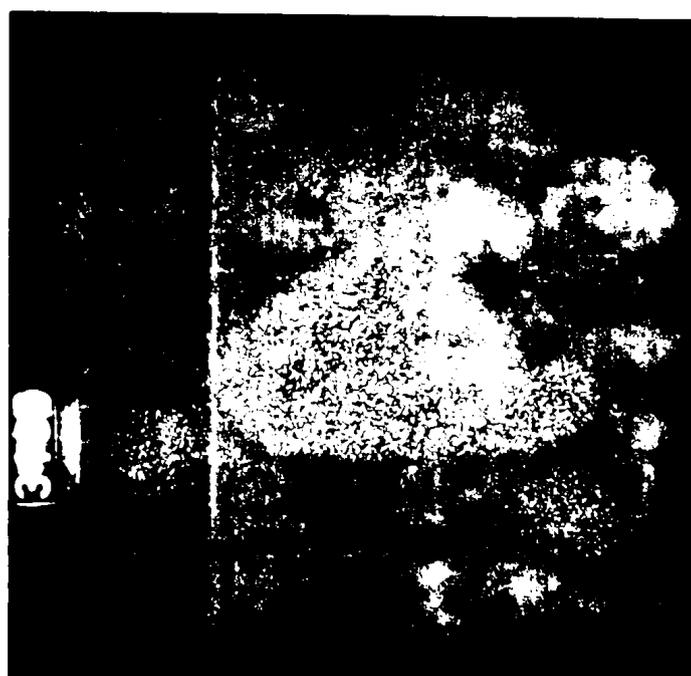
N°17 Fe



N°20 Fe



N°18 Cr



N°21 Cr

ALLIAGE Fe_{0,5} Cr_{0,5}

ALLIAGE Fe_{0,2} Cr_{0,8}

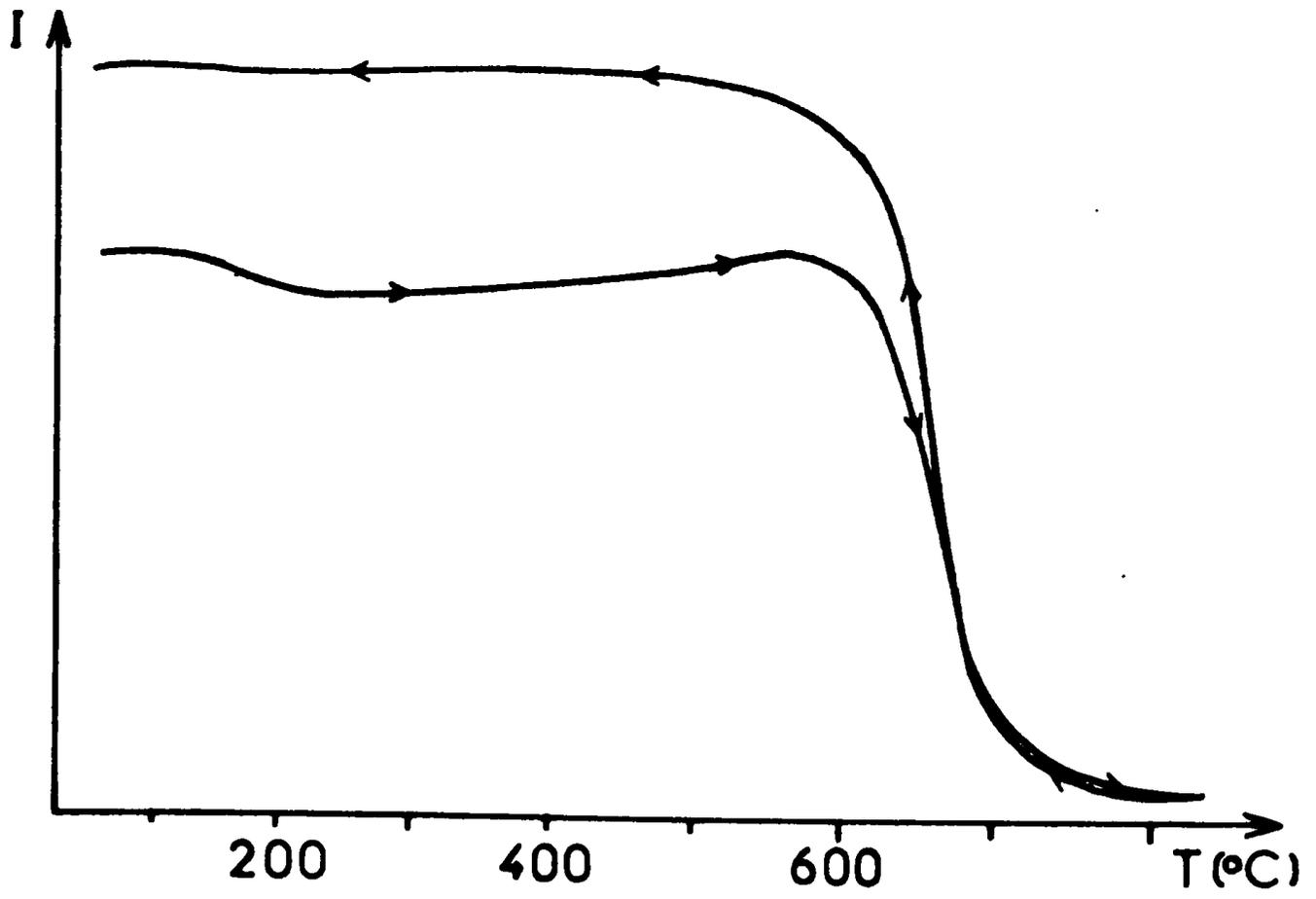
Nous avons mesuré les températures de transition magnétique des poudres préparées en lit traversé (elles ne contiennent pas de phase σ), et nous les comparons à celles des alliages préparés par une méthode classique.

Le thermomagnétomètre que nous avons utilisé est équipé d'un microfour dont la vitesse de montée en température est de l'ordre de 1 000 ° C en quelques minutes ce qui permet de limiter, autant que possible, la modification de l'état initial de l'échantillon. Pour éviter toute oxydation la poudre est enfermée dans un tube de silice (diamètre du tube 5mm - hauteur de poudre introduite 5 mm) qui est maintenu sous vide secondaire. La température est définie par un thermocouple dont l'extrémité est située au milieu de l'échantillon. Les points de Curie obtenus sont regroupés ci-dessous.

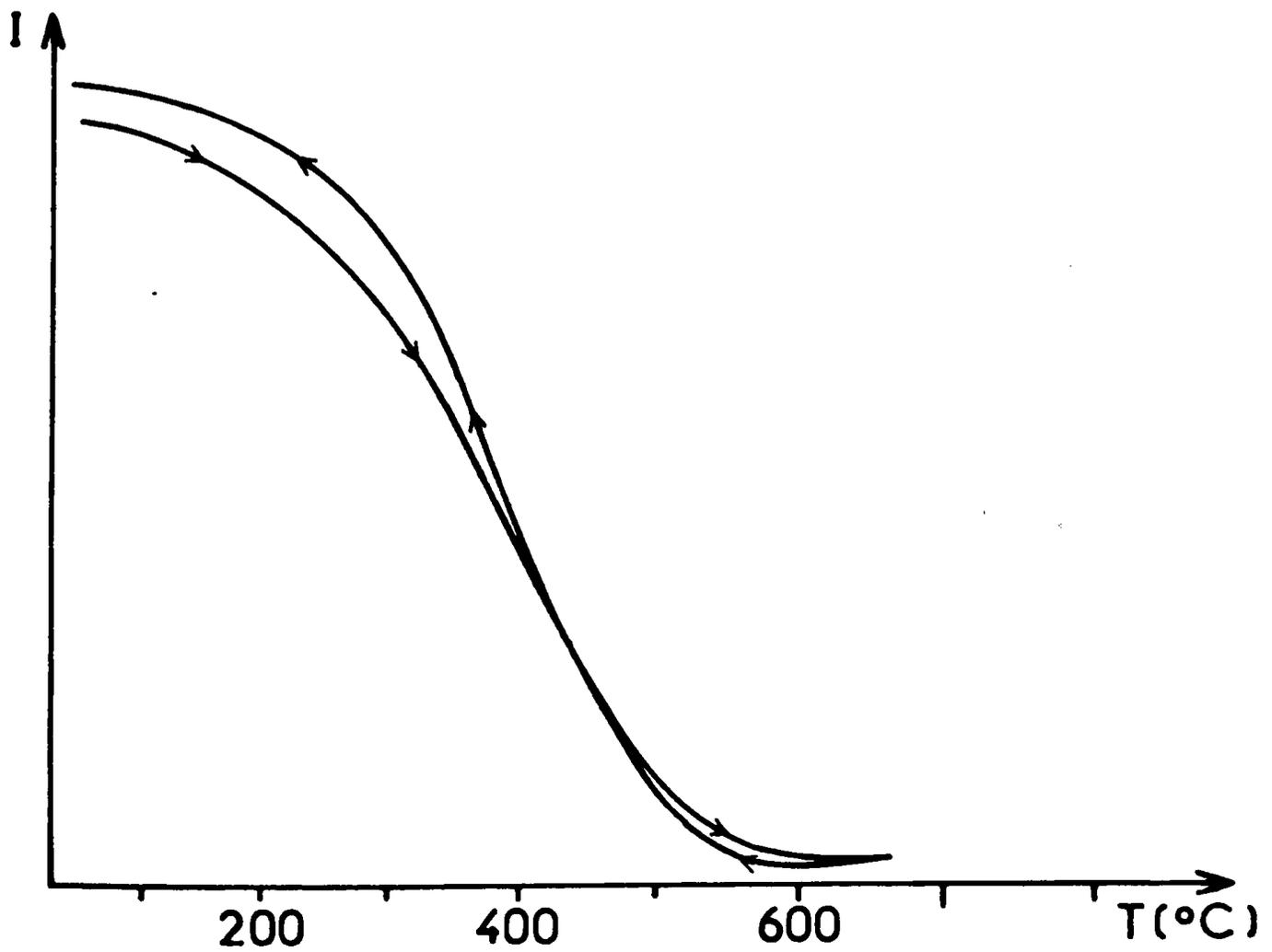
COMPOSITION	TEMPERATURE DE CURIE	
	des poudres étudiées	indiquée par Elliot(59)
$\text{Cr}_{0,1} \text{Fe}_{0,9}$	740 ° C	750 ° C
$\text{Cr}_{0,2} \text{Fe}_{0,8}$	670 ° C	670 ° C
$\text{Cr}_{0,3} \text{Fe}_{0,7}$	580 ° C	575 ° C
$\text{Cr}_{0,4} \text{Fe}_{0,6}$	475 ° C	460 ° C
$\text{Cr}_{0,5} \text{Fe}_{0,5}$	370 ° C	310 ° C
$\text{Cr}_{0,6} \text{Fe}_{0,4}$	mal définie 300°C	160 ° C

Nous avons représenté (figure 20) l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour les compositions $\text{Cr}_{0,2} \text{Fe}_{0,8}$ et $\text{Cr}_{0,5} \text{Fe}_{0,5}$:

- au refroidissement l'intensité d'aimantation devient un peu supérieure à la valeur qu'elle avait initialement, ce phénomène est couramment observé avec les poudres, il disparaît au second cycle. On l'explique généralement par la croissance des domaines magnétiques sous l'action conjuguée du champ magnétique appliqué et de la température.



ANALYSE THERMOMAGNETIQUE DE $\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$



ANALYSE THERMOMAGNETIQUE DE $\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$

FIGURE 20

- pour les compositions riches en fer (Cf fig 20, $\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$) la transition magnétique est nette, peu étalée, la température de Curie est bien définie et en bon accord avec celle mentionnée par Elliot (59).

- pour la composition $\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ la transformation magnétique commence à s'étaler sur 150°C au moins, la température de Curie est assez mal définie. Le phénomène s'accroît considérablement pour la composition $\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}$, la transformation devient très progressive et s'étend sur plus de 300°C . Ces résultats indiquent que si la composition des alliages de teneur inférieure à 50 % en chrome est bien définie, celle des alliages plus riches présente une dispersion qui ne permet pas d'obtenir une transition magnétique franche.

V. 6 Observations à la microsonde

Nous avons essayé de préciser l'homogénéité des alliages par une observation directe de la répartition du fer et du chrome à la surface des grains. Les photographies n° 13 à 21 ont été réalisées sur un appareil Camebax, elles donnent une image qualitative de la répartition des deux métaux.

- Les clichés n° 14 et 15 localisent respectivement le fer et le chrome dans les grains d'alliage $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}$ représentés sur la photographie n° 13. Dans ces grains, comme dans tous ceux que nous avons observés pour des compositions riches en fer, les deux métaux sont répartis de façon uniforme.

- Pour la composition $\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$, à côté d'agglomérats homogènes, il en existe d'autres où apparaît une ségrégation ainsi que le montrent les clichés n° 17 et 18 indiquant la répartition du fer et du chrome dans les grains représentés sur le cliché n° 16.

- Avec la composition $\text{Cr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ l'hétérogénéité s'accroît très nettement, la variation d'un grain à l'autre est très marquée. On trouve des agglomérats homogènes, des agglomérats où le fer n'apparaît pas et d'autres enfin où le fer et le chrome ne sont pas répartis uniformément (Cf clichés n° 20 et 21).

L'observation directe à la microsonde confirme donc les résultats acquis par radiocristallographie et analyse thermomagnétique: les alliages de concentration élevée en fer sont homogènes, les alliages riches en chrome présentent une dispersion de composition qui s'accroît avec le pourcentage de chrome.

La limite semble se situer autour de la composition 50/50. Ce résultat n'est pas surprenant a priori: ces alliages se forment par diffusion et les coefficients de diffusion du fer et du chrome sont différents.

V.SRIKRISHNAN et P.J. FICALORA (64) ont calculé l'évolution de l'énergie d'activation E , associée à la diffusion du fer et du chrome, pour différentes compositions de la matrice fer-chrome. Ils utilisent des coefficients de diffusion normalisés ($D_0 = 1$) de sorte que $D = \exp(-E/RT)$. Nous donnons les valeurs qu'ils ont trouvées et qui peuvent expliquer la variation de l'homogénéité des alliages obtenus. En effet, l'énergie d'activation associée à la diffusion du chrome est plus importante que celle correspondant au fer et elle augmente continûment avec la teneur en chrome de la matrice.

Matrice Fe-Cr α Cr atom. %	Traceur Fe $E(\text{J/mol}) \times 10^{-4}$	Traceur Cr $E(\text{J/mol}) \times 10^{-4}$
0	23,68	25,18
2,165	23,40	25,58
6,128	23,50	25,66
13,720	23,66	25,83
16,980	23,73	25,90
20,330	23,80	25,97
-----	-----	-----
100		32,96

Un autre facteur est également susceptible d'intervenir : le recouvrement des îlots de chrome par l'oxyde, qui est toujours présent en quantité plus grande dans les alliages de teneur élevée en chrome. Il apporte une difficulté supplémentaire à l'homogénéisation, car il joue le rôle de barrière de diffusion.

V. 7 Aptitude au frittage

V. 7. 1 Méthode expérimentale

L'étude du frittage a été faite sur les alliages préparés en lit traversé, sauf pour une composition $\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$.

Les poudres d'alliages sont comprimées dans une matrice flottante à l'aide d'une presse hydraulique jusqu'à une pression de 5 t/cm^2 ; les agglomérés obtenus pèsent environ 1,5 grammes et mesurent $15 \times 5 \times e \text{ mm}$ (e voisin de 5 mm). Le comportement dilatométrique est suivi perpendiculairement à la direction de compression en utilisant la plus grande dimension de l'échantillon. L'étude a été effectuée, au laboratoire du Professeur CIZERON à Orsay, au moyen d'un dilatomètre Adamel -type "DHT 60"-équipé d'une tête d'amplification de coefficient 300, sous atmosphère statique d'hydrogène U.

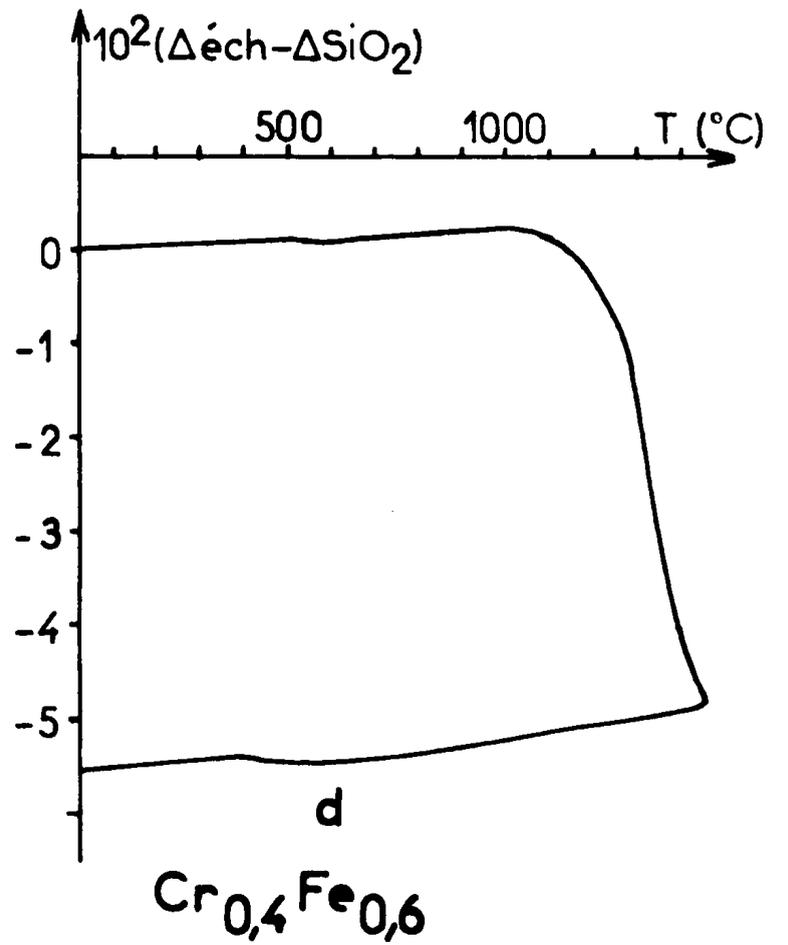
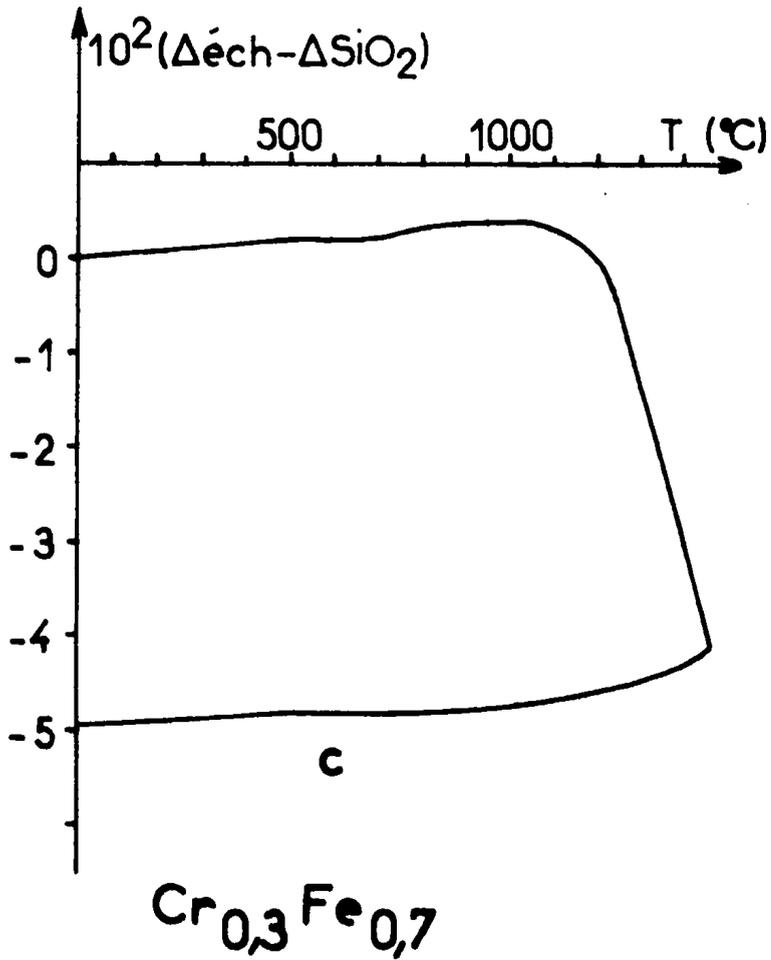
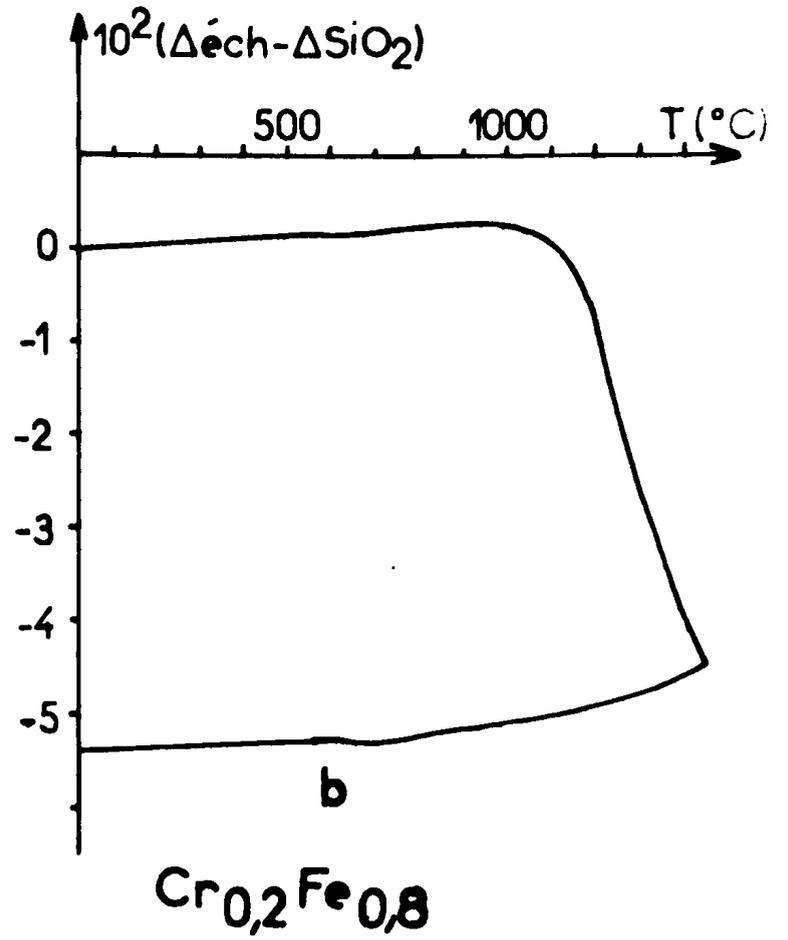
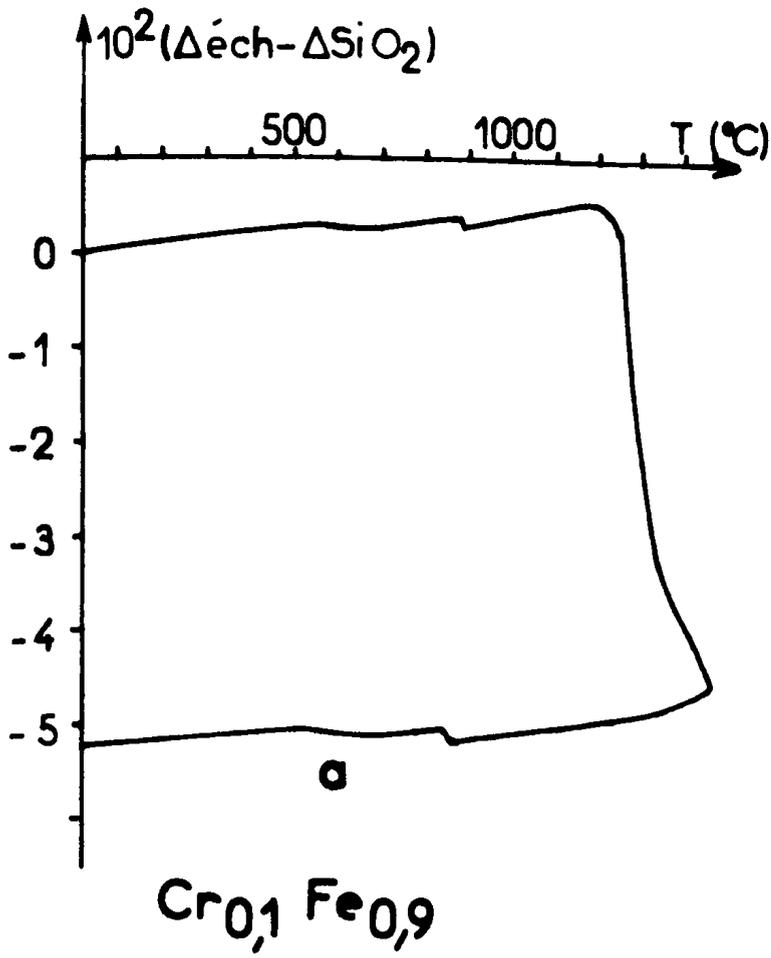
La vitesse de chauffe adoptée est $300^\circ \text{ C/heure}$. Les figures 21 et 22 représentent les courbes dilatométriques obtenues pour différents échantillons, lors d'un cycle thermique dont la température maximale est 1450° C .

V. 7. 2 Résultats obtenus

Lors du chauffage, l'évolution dimensionnelle des échantillons est caractérisée par deux phénomènes : d'abord un allongement , puis un retrait.

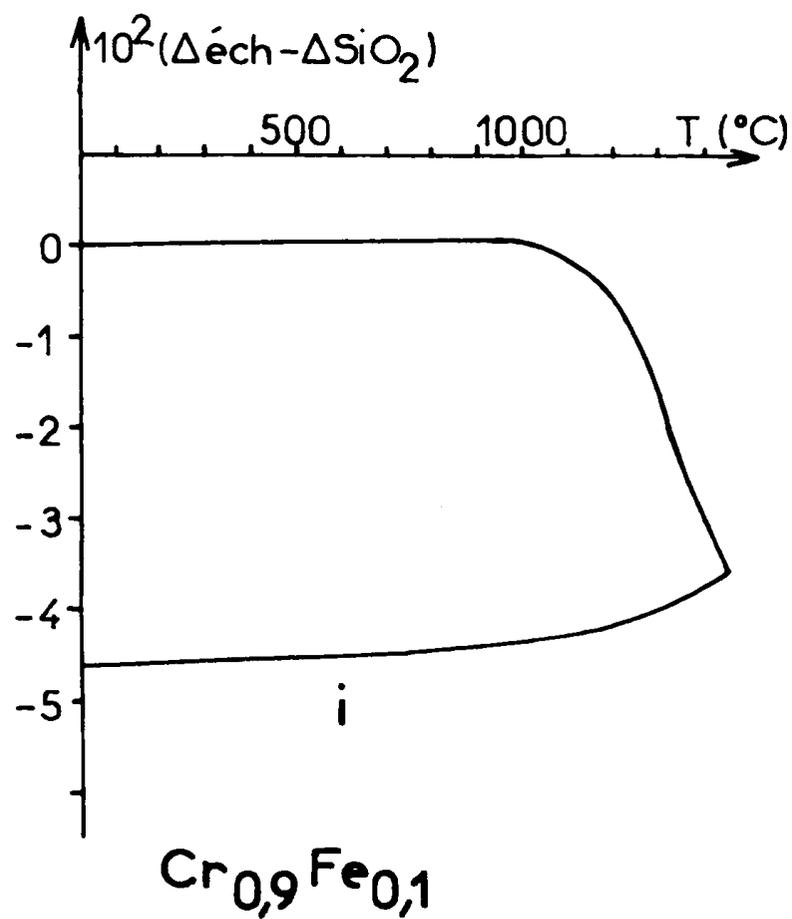
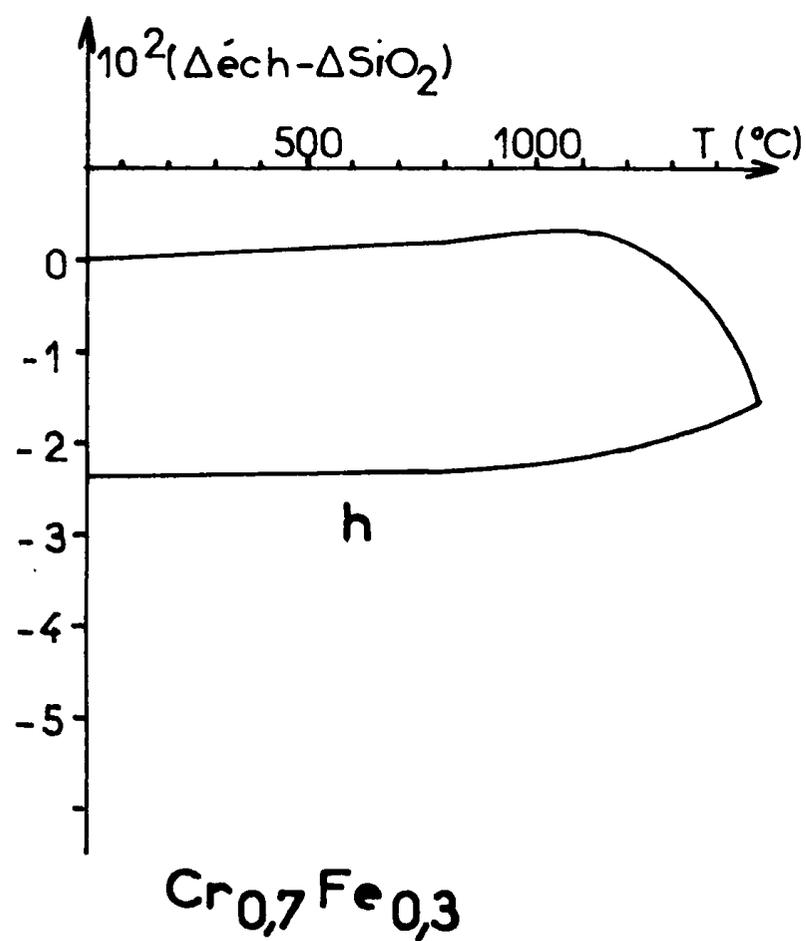
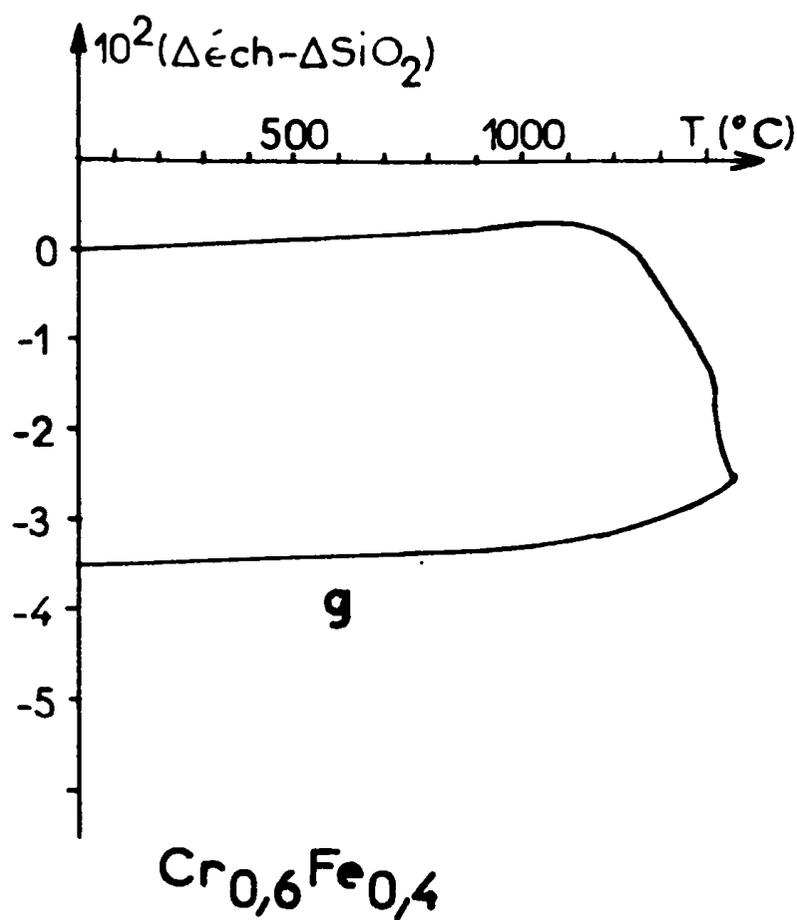
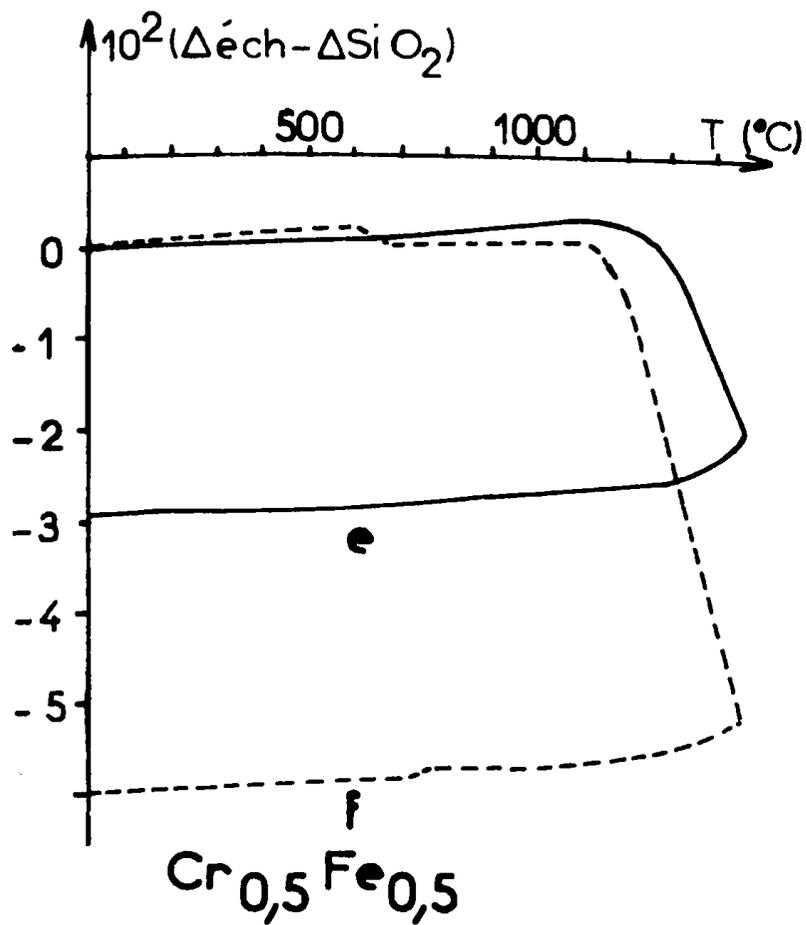
- L'allongement résulte essentiellement de la dilatation de l'échantillon, il est pratiquement linéaire jusqu'à 800° C sauf pour les composés riches en fer ($x < 0,5$) qui présentent une anomalie correspondant à une très légère contraction entre 500 et 700° C . Cette anomalie est réversible, on retrouve une légère dilatation dans la même zone de température au refroidissement . Nous ne lui avons pas trouvé d'explication satisfaisante: une transformation ordre-désordre donnerait lieu à un effet contraire, l'apparition de la phase σ en accord avec le phénomène, ne devrait pas intervenir pour la composition $\text{Cr}_{0,1} \text{Fe}_{0,9}$. Pour cette concentration $\text{Cr}_{0,1} \text{Fe}_{0,9}$ (figure 21a) on observe également la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ qui se traduit par une brusque contraction située entre 860 et 870° C au chauffage (et une dilatation entre 840 et 850° C au refroidissement).

La composition $\text{Cr}_{0,5} \text{Fe}_{0,5}$ (figure 22 f) est caractérisée par une contraction entre 560 et 620° C qui peut correspondre à l'apparition de la phase σ , facilitée par le fait que la poudre en contient déjà des germes.



ANALYSE DILATOMETRIQUE

FIGURE 21



ANALYSE DILATOMETRIQUE

FIGURE 22

On n'observe pas de dilatation correspondant à sa disparition au-dessus de 820 °C, mais cela n'est pas surprenant car les transformations $\alpha \leftrightarrow \sigma$ sont lentes et aléatoires. (65). Pour plusieurs échantillons ($\text{Cr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$ -d-, $\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ -e-, $\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}$ -g- et $\text{Cr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$ -h-) se produit à partir de 900 °C un léger gonflement, il peut être attribué à l'évacuation de la vapeur d'eau résultant de la réduction de l'oxyde de chrome, qui commence à être notable à partir de cette température, ainsi que l'ont montré J.P. GIRET, A.M. HUNTZ, G. CIZERON et P. LACOMBE (66).

- La température à laquelle débute le retrait est élevée conformément au fait que nos poudres ont des surfaces spécifiques très faibles, plusieurs auteurs (2),(3) ont en effet montré la relation qui lie le seuil de retrait et la valeur de la surface spécifique. Cette température seuil de retrait varie assez peu avec la teneur en chrome. La composition $\text{Cr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ doit être considérée à part, on sait en effet que le passage en phase γ , qui augmente la taille des grains, rend plus difficile l'évacuation des lacunes le long des joints et retarde ainsi le frittage. La variation du seuil de retrait n'est pas régulière en fonction de la teneur en chrome, ceci est probablement dû à la disparité de ces poudres tant au point de vue pureté que répartition granulométrique.

- Le retrait est relativement peu important et il n'est jamais terminé après un cycle à 1450 °C. Nous donnons ci-dessous le retrait attendu pour obtenir la densité théorique et celui acquis après un cycle à 1450 °C. Le retrait théorique est calculé à partir de la densité du comprimé après compactage en considérant que la masse de l'échantillon reste constante et que ses dimensions se contractent de la même façon dans les trois directions.

COMPOSITIONS	Température (°C) seuil de retrait	Retrait (%) théorique	Retrait acquis après un cycle à 1450 °C (%)
$\text{Cr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ (a)	1175	6,3	5,2
$\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ (b)	975	6,9	5,4
$\text{Cr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$ (c)	1000	7,2	4,9
$\text{Cr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$ (d)	1025	8,0	5,6
$\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ (e)	1100	8,9	2,9
$\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ (f)	1100	9,0	6,0
$\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}$ (g)	1050	9,1	3,5
$\text{Cr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$ (h)	1100	8,7	2,4
$\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ (i)	970	9,3	4,6

Pour les compositions riches en fer le retrait obtenu se rapproche du retrait théorique.

Pour des pourcentages d'oxygène voisins, on voit, en comparant les dilatogrammes de $\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ et $\text{Cr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$, que la vitesse de frittage est d'autant plus grande que la teneur en fer est élevée. Ceci est en accord avec la différence des coefficients de diffusion.

A concentration égale en chrome, un alliage contenant peu d'oxygène se densifie beaucoup plus vite. Ainsi pour la composition $\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ à 0,2 % d'oxygène on obtient un retrait de 6 % (figure 22 f), pour la même composition ayant retenu 1,2 % d'oxygène le retrait est seulement de 2,9 %. Cette constatation conduit à penser que l'oxydabilité du chrome intervient grandement pour limiter la densification des alliages riches en chrome, la présence de Cr_2O_3 faisant barrière de diffusion joue un rôle important, son action est concomitante de l'abaissement du coefficient de diffusion.

Après frittage, les échantillons sont recouverts extérieurement d'une pellicule d'oxyde: l'atmosphère d'hydrogène s'est enrichie en vapeur d'eau par réduction de l'oxyde de chrome à haute température; celle-là réagit à nouveau, mais superficiellement, avec le chrome au refroidissement.

Certains barreaux ont été sciés perpendiculairement à leur plus grande dimension et observés au microscope optique après polissage mécanique. Les compositions $\text{Cr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ et $\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ présentent une porosité résiduelle faible uniformément répartie dans la section observée. On constate dans les barreaux $\text{Cr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$ et $\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ (dilatogramme e, fig 22) une porosité faible au cœur de l'échantillon, qui augmente vers les bords et devient très importante à leur proximité, traduisant le fait que, pour ces échantillons, la densification est loin d'être terminée après un seul cycle à 1450 °C.

VI CONCLUSIONS

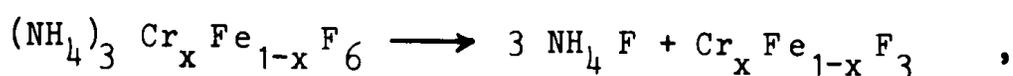
Des alliages pulvérulents de métaux tels le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre, dont les composés sont facilement réductibles, peuvent être préparés par voie chimique en réduisant à basse température (200° C à 400° C) des solutions solides d'acétates ou d'oxalates. Les poudres métalliques obtenues sont fines, ont une surface spécifique élevée et sont douées d'une bonne aptitude au frittage.

Les propriétés thermodynamiques du chrome ne permettent pas de transposer directement ces méthodes à la préparation d'alliages pulvérulents fer-chrome. L'étude bibliographique et l'expérience montrent que la réduction par l'hydrogène de sels d'acides organiques conduit dans le cas du chrome à la formation de l'oxyde Cr_2O_3 . Nous avons d'abord cherché s'il serait possible de recourir à la thermolyse ou à la réduction, à température relativement basse, de composés organo-métalliques dans lesquels ne figureraient pas d'atomes (O et N par exemple) susceptibles de donner naissance à des produits intermédiaires gênants. Les publications concernant ce sujet ne nous ont pas incités à retenir un tel procédé. En effet la thermolyse de composés comme le dibenzène chrome ou le chromocène (éventuellement mélangé au ferrocène) fait intervenir un cracking important des cycles organiques avant que le métal soit libéré. Il en résulte une pollution importante par le carbone et, sur le plan pratique, l'impossibilité de recycler les produits organiques.

Notre choix s'est donc porté sur la réduction des halogénures, qui semble la solution la plus favorable à l'obtention d'alliages fer-chrome pulvérulents. En effet, bien qu'ils aient une enthalpie libre de formation importante, ils sont plus facilement réductibles, en ce qui concerne le chrome, que les oxydes. Le problème de l'élimination des produits de la réaction, inhérent à la mise en œuvre de réducteurs métalliques tels que le magnésium ou le sodium, ne se pose pas si on utilise l'hydrogène. La préparation peut alors être réalisée aussi bien en phase gazeuse qu'en phase solide. Nous avons opté pour la seconde qui permet d'obtenir une composition bien déterminée; une étude de la réduction en phase gazeuse est menée au laboratoire parallèlement à la nôtre.

Pour faciliter la formation de l'alliage il faut préparer un composé pulvérulent dans lequel les deux métaux soient uniformément répartis à l'échelle atomique. D'autres auteurs ont résolu ce problème en atomisant une solution aqueuse des chlorures dans un courant d'air chaud; ce procédé n'est pas souhaitable car, le produit initial étant hydraté, il se forme d'importantes quantités d'oxychlorures puis d'oxyde de chrome. C'est pourquoi nous avons choisi de prendre comme composés initiaux les fluorures triples d'ammonium de fer et de chrome. Facilement précipitables à partir d'une solution des chlorures et du fluorure d'ammonium, ils présentent l'avantage de ne pas être hygroscopiques, de cristalliser sans retenir d'eau et de former une solution solide continue.

Un mélange amorphe des fluorures de fer et de chrome III est obtenu par thermolyse de ces solutions solides $(\text{NH}_4)_3 \text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x} \text{F}_6$. L'étape de décomposition:



doit être conduite séparément de l'étape de réduction des fluorures. En effet la présence du fluorure d'ammonium dans le réacteur, lors de la réduction, d'une part donne naissance au nitrure de chrome et d'autre part empêche de suivre l'évolution de la réaction car il réagit avec l'acide fluorhydrique.

La faible pression d'acide fluorhydrique à l'équilibre au dessus des fluorures de fer et de chrome II nécessite une température de réduction élevée (730° C pour $x = 0,1$; 880° C pour $x = 0,9$) et un balayage important d'hydrogène pour déplacer continuellement les équilibres vers la formation des deux métaux. La température maximale de réduction en phase solide est limitée par le fait qu'il existe un eutectique dans le système $\text{CrF}_2 - \text{FeF}_2$ (non signalé, à notre connaissance, dans la bibliographie), son point de fusion se situe vers 900° C.

L'étude cinétique montre que le fluorure de fer II et le fluorure de chrome II sont réduits séparément. Le fer apparaît le premier et c'est seulement lorsque la quasi-totalité du fluorure de fer II est réduite que commence la réduction du fluorure de chrome II.

Nous avons cherché à préciser l'origine de cette ségrégation; les fluorures de fer et de chrome II, ayant des structures cristallines différentes, ne forment pas de solutions solides sur toute l'étendue du diagramme. L'étude bibliographique et les expériences réalisées indiquent

qu'une ségrégation semblable se produit lors de la réduction des oxydes $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ($0 < x < 1$). Elle ne dépend donc pas du composé initial, mais est inhérente à la différence des propriétés chimiques du fer et du chrome. Il semble impossible de l'éviter lorsque la réaction est effectuée à température suffisamment basse pour obtenir un produit pulvérulent.

Cette ségrégation fait perdre au moins partiellement l'avantage de l'utilisation initiale d'une solution solide: la formation de l'alliage est tributaire de la diffusion. Les alliages se présentent sous forme d'éponges compactes qu'il faut broyer pour les rendre pulvérulents. Nous avons déterminé leurs propriétés physico-chimiques.

La structure cristalline correspond à la phase α . La phase σ apparaît pour des compositions comprises entre 20 et 50% de chrome lorsque les alliages sont refroidis lentement. L'analyse radiocristallographique met également en évidence une dispersion de composition ainsi que la présence de raies d'oxyde Cr_2O_3 pour les teneurs élevées en chrome. Le dosage des impuretés confirme qu'il est difficile d'obtenir des alliages dépourvus d'oxygène à des températures de préparation comprises entre 700 et 900 °C. Il serait souhaitable d'éviter tout contact de la poudre des fluorures avec l'air (les fluorures III sont en effet légèrement hygroscopiques).

Les poudres sont constituées d'agglomérats anguleux et de cubes dont les dimensions sont comprises entre 3 et 10 μm . Ils ne présentent pas de porosité, ce qui est en accord avec une surface spécifique très faible, de l'ordre de 0,1 m^2 / g .

L'analyse thermomagnétique et les observations directes à la microsonde ont permis de confirmer les résultats acquis par radiocristallographie. Les alliages de teneur inférieure à 50 % en chrome sont homogènes, leur température de Curie correspond à celle obtenue pour des alliages préparés par fusion et coulée. Pour des concentrations plus élevées en chrome, une hétérogénéité de composition apparaît, elle se manifeste par une répartition non uniforme des deux métaux d'un grain à l'autre et à l'intérieur de chaque grain. Elle est imputable au faible coefficient de diffusion du chrome et à la présence de l'oxyde Cr_2O_3 qui joue le rôle de barrière de diffusion.

Le retrait observé lors du frittage sous atmosphère d'hydrogène de comprimés est assez faible et la température à laquelle il débute est élevée eu égard aux résultats trouvés lors d'études antérieures ayant trait aux métaux Fe, Co, Ni, Cu . Ce retrait évolue en fonction des quantités de fer et d'oxygène présentes dans les poudres. La densification est pratiquement totale pour les échantillons riches en fer et de faible teneur en oxygène après un cycle à 1450°C . La présence simultanée d'une forte teneur en oxygène et en chrome conduit à un retrait très faible qui traduit une densification incomplète.

La réduction de solutions solides formées par des composés de métaux tels que Fe, Co, Ni, Cu, permet de préparer l'alliage directement, sans qu'apparaisse aucun des métaux constitutifs . Il ressort de nos recherches que cette constatation n'est pas confirmée par l'étude du système $Cr_x Fe_{1-x}$. La différence des propriétés chimiques entraîne une ségrégation au niveau de la réduction des deux cations . Néanmoins, pour les valeurs de x inférieures à 0,5 (ce sont celles qui présentent le plus d'intérêt sur le plan pratique), l'intervention des phénomènes de diffusion jointe à la faible amplitude des distances qu'ils mettent en jeu permet d'obtenir des éponges $Cr_x Fe_{1-x}$ dont l'homogénéité est bonne. Menée parallèlement à la nôtre, une étude de la réduction en phase gazeuse des halogénures de métaux appartenant au groupe VI et à la triade Fe, Co, Ni montrera les possibilités ouvertes par cette autre voie .

BIBLIOGRAPHIE

1. J.MORLET Revue de Métallurgie 1974, 5 , 465-478 .
2. J.L. DOREMIEUX, P. DUGLEUX et G. CIZERON Silicates Industriels ,
1972, 37, 125-135 .
3. C. HAUT, Thèse C. N. A. M. 1974 .
4. J.L. DOREMIEUX, A. GIRAUD, C. HAUT, J.C. LEGAL, F. NICOLAS, P. DUGLEUX ,
Quatrième Symposium Européen de Métallurgie des poudres ,
Grenoble, Mai 1975 .
5. D.COLMON, DEA PARIS VI, 1971 .
6. J. MARVIN Chromium, American Chem. Soc. Monograph. Series,
Londres 1956 .
7. A. GIRAUD Thèse de Docteur Ingénieur , Paris VI, 1976 .
8. P. PASCAL Nouveau traité de Chimie Minérale , Tome XIV p42 .
9. P. GALMICHE La recherche aéronautique, 1950, 14, 53-63 .
10. T.P. HOAR, E. A. CROOM Journal of the iron and steel institute ,
1951, 10, 101-107 .
11. C.WAGNER, V. STEIN Z. Phys. Chem. , 1943, 192, 129-155.
12. W.J. KROLL , W. F. HERGERT et W. R. CARMODY U.S. Bureau of Mines ,
RI 4752 , 1950 .
13. HENDRICK, DEWET, ERAMUS Brit. 671. 616 May 7, 1952 .
14. J. BOUCHARD, P. COTTON Fr. 1. 092. 006 26 janvier 1954.
15. B. TRIFFLEMAN Ger. 1.225. 869 , 1966 .
16. O. N. E. R. A. Fr. 1. 443. 968, 1965 .
17. HIYERT, TACVORIAN U.S. 2. 881. 067, 1959 .
18. O. N. E. R. A. Fr. 1. 520. 640, 1967 .
19. VAN ARKEL , KOOGMAN et BOER Ger. 562-616, 1932 .
20. C. MAIER U.S. 2. 341. 844, 1944 .
21. S.A. MARQUES DEA Paris VI 1975 .
22. I.E. CAMPBELL , J.M. OXLEY Brit. 880. 130, 1961 .

23. BEAUCHAMP et SULLURERN U.S. Bureau of Mines RI 7194, 1958
24. D. SCHWEIGER, A. LACOUR, B. FRANCOIS et ACCARY
Les mémoires scientifiques de la revue de métallurgie, 12, 1974.
25. TREFIMETAUX Fr. 2. 078. 508, 1970
26. T.P. WHALEY U.S. 2. 687. 951, 1954.
27. R. LAUTIE Bull. Soc. Chim. 1947, 974-977.
28. H. LAMPREY et R.L.RIPLEY Journal of the electrochemical Society
1962, 109 (8), 713-715.
29. E.O. FISCHER et W. HAFNER Z. Anorg. Allg. Chem. 1956, 286, 145-147
30. BRUCE KING Organo Metallic Syntheses, Academic Press, 1965.
31. B.D. NASCH, T.T. CAMPBELL et F.E. BLOCK U.S. Bureau of Mines RI 7112, 1968
32. B. Ya. ANDREEV, L.M. DYAGILEVA et G.I. FEKLISOV Dokl. Akad. Nauk.
1964, 158, 1348
33. B.Y. STRIZHKOV, A.P. MARTYNYENKO, B.V. LOKSVLIN Zh. Neorg. Khim.
1973, 18 (1), 150-4
34. T.J. TRUEX, R.B. SAILLANT, F.M. MONROE Journal of electrochem. Soc.,
1975, 122, 1396.
35. S.A. MARQUES Thèse à paraître.
36. J.V. BRENČIČ Z. Anorg. Allg. Chem. 1974, 403, 218-224.
37. BALSANI et CARASSITI Photochemistry of coordination compounds,
Academic Press, 1970.
38. C.M. STEMBRIDGE et W. WENDLANDT J. Inorg. Nucl. Chem. 1965, 27, 129.
39. R.Y. ALIEV Zh. Obshch. Khim. 1972, 42(11), 2370-3.
40. R.Y. ALIEV, A.D. KULIEV et N.G. KLYUCHNIKOV, Zh. Prikl. Khim.,
1972, 45 (12), 2743.
41. R.Y. ALIEV, M.N. GUSEINOV et N.G. KLYUCHNIKOV Zh. Neorg. Khim.,
1972, 17, 85.
42. PASCAL Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome XIV p 140,
MASSON et Cie Paris 1959.

43. H. SCHLÄFER, H. GAUSMANN, H.U. ZANDER *Inorganic Chemistry*, 1967, 6(8), 1528-32.
44. G. CHARLOT et D. BEZIER *Analyse Quantitative Minérale*, Masson et Cie, Paris 1955.
45. L. PAULING *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2738.
46. B. GAUDREAU *Revue de Chimie Minérale* 1968, 5(4), 869-878.
47. K. NAKAMOTO *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*, WILEY Interscience 1963.
48. H. BODE et E. VOSS *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1957, 290, 1.
49. E.N. DEICHMAN, I.V. TANANAEV et A.A. SHAKHNAZARYAN *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 1970, 15(12), 1748-9.
50. J. PORTIER *Revue de Chimie Minérale* 1966, 3(3), 483-518.
51. B. CHAMBERLAND, A.CLOUD et A.W. SLEIGHT *J. Sol. Stat. Chem.*, 1970, 2, 49-54.
52. N.C. CABELDU, B. LENG et J.H. MOSS *J. Fluor. Chem.* 1975, 6, 357-66.
53. I. BARIN, O. KNACKE *Thermochemical properties of inorganic substances* Springer-Verlag, 1973
54. R.A. VECHER, A.A. VECHER et T.B. ZILBERMANN *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.* 1975, 11(8), 1520-1.
55. H. JACK et R. MAITLAND *Proceedings of the Chemical Society* 1957, 1, 232.
56. I.D. RADOMYSELSKI, L.F. BARSHCHEVSKAYA et I.Ya. DZYKOVICH *Poroshkovaya Metallurgiya* 1971, 4(100), 1-7.
57. P. BRACONNI et L.C. DUFOUR *J. Phys. Chem.* 1975, 79(22), 2395-2400.
58. A.M. HUNTZ *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 1973, 70(2), 81-101.
59. R.P. ELLIOT " *Constitution of binary Alloys*", First Supplement, Mc Graw Hill Book Co, New York, 1965.
60. R. MAYOUD *Bulletin du Cercle d'étude des métaux* 1974, 12(10), 643-75
61. O. BOLGIU, V. TRITA et M. DUMITRESCU *Rev. Roum. Sc. Techn. Metallurg.* 1964, 9(2), 131-147.

62. J. BENARD Oxydation des métaux , Tome I, processus fondamentaux,
Gauthier Villars, Paris 1962.
63. W.J. KIRSTEN et Z.H. SHAH Analytical chemistry, 1976, 48 (1), 84-87.
64. V. SRIKRISHNAN et P.J. FIGALORA Metallurgical Transactions ,
1975, 6 A , 2095-2102.
65. M.T. LEGER La phase σ dans les aciers réfractaires,
Editions techniques des Industries de la Fonderie, 1969.
66. J.P. GIRET, A.M. HUNTZ, G. CIZERON et P. LACOMBE,
Mémoires scientifiques de la revue de Métallurgie 1974,
71, (6), 339-349.