

Titre: Étude expérimentale et modélisation thermodynamique de sous-système CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2} en équilibre avec du cuivre
Title: CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2} system equilibrium with copper

Auteur: Pascal Coursol
Author:

Date: 2001

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Coursol, P. (2001). Étude expérimentale et modélisation thermodynamique de sous-système CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2} en équilibre avec du cuivre [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/6947/>

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6947/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Arthur Pelton
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET
MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE
DU SOUS-SYSTÈME $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$
EN ÉQUILIBRE AVEC DU CUIVRE**

PASCAL COURSOL

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE DES MATÉRIAUX)**

JANVIER 2001



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-65559-8

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET
MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE
DU SOUS-SYSTÈME $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$
EN ÉQUILIBRE AVEC DU CUIVRE

présenté par: COURSOL Pascal
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. BALE Christopher, Ph.D., président
M. PELTON Arthur, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. ZAMALLOA Manuel, Ph.D., membre

Remerciements

Depuis le début de mes études universitaires, mes parents m'ont toujours supporté tant au niveau moral, qu'au niveau financier. Il aurait été difficile pour moi d'atteindre ce niveau dans mes études sans leurs collaborations, je les remercie profondément de m'avoir facilité la tâche dans ce développement intellectuel. Le savoir est probablement un des plus beaux héritages pouvant être laissé par des parents à leurs enfants.

Je remercie mes anciens patrons de Noranda Matériaux de Haute Technologie, Marc Suys, Alain Roy et Jacques L'Écuyer. Ils ont fortement influencé mon orientation de carrière en thermodynamique.

Je remercie Noranda et le Conseil de recherche en Science Naturelle et en Génie du Canada (CRSNG) pour le support financier qu'ils m'ont apporté durant les deux dernières années.

Le Dr Zamalloa a participé grandement dans ce projet et dans ma formation, discutant de longues heures sur ce projet et me permettant de m'impliquer dans d'autres projets d'importance au CTN (Centre de Technologie Noranda).

Lors de mes expériences, j'ai bénéficié des conseils et de la collaboration de Yvan Tremblay (technologue du CTN) qui m'a aidé à réaliser mes montages.

Le CRCT (Centre de Recherche en Calcul Thermochimique) a été d'une grande aide pour moi durant mon projet, le professeur Pelton, mon directeur de recherche, a été disponible pour des discussions lorsque c'était nécessaire. Je remercie également Patrice Chartrand qui m'a fourni beaucoup de temps de consultation et qui m'a orienté vers les bons outils et les bonnes techniques pour faire mon travail. Patrice Chartrand et le professeur Pelton ont réellement aidé à rendre les concepts purement théoriques compréhensibles à mes yeux avec de nombreuses discussions.

Je remercie Noranda et le CRCT de m'avoir permis d'assister à une première conférence, « Sixth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts » (Stockholm et Helsinki juin 2000). J'ai pu exposer une bonne partie du travail qui est contenue dans ce mémoire lors d'une présentation orale à Helsinki. Ce fut une bonne occasion pour moi de rencontrer des chercheurs universitaires en plus de rencontrer des scientifiques provenant de l'industrie, j'ai beaucoup apprécié mon premier voyage en Europe.

Je remercie tous les gens qui m'ont orienté vers cette matière aussi abstraite que fascinante qu'est la thermodynamique.

Résumé

Dans l'industrie du cuivre, les oxydes basiques sont généralement utilisés pour réduire la concentration de certains éléments mineurs dans le cuivre. Le soda (Na_2CO_3) et la chaux (CaO) ont démontré une bonne efficacité théorique et expérimentale pour l'enlèvement de ces éléments dans des conditions oxydantes. Il est important de bien comprendre l'interaction entre l'oxyde de cuivre et ces oxydes basiques (CaO et Na_2O) pour pouvoir prédire leurs activités chimiques dans des scories à plusieurs composantes. Les diagrammes de phases $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ en équilibre avec du cuivre n'étaient pas disponibles dans la littérature. Dans ce travail, ces diagrammes de phases ont été mesurés expérimentalement et nous avons fait la modélisation thermodynamique de toutes les phases.

Pour pouvoir faire de l'analyse thermique avec ces oxydes, nous avons réalisé notre propre montage. Celui-ci était assez versatile pour permettre de soumettre les échantillons à des vibrations durant le refroidissement. Cette pratique nous a permis de minimiser la surfusion sur les phases que nous voulions caractériser. Contrairement à un équipement d'analyse thermique commercial, nous avons pu choisir la grosseur et la composition de nos creusets. Nos échantillons étaient suffisamment gros pour permettre une analyse chimique après l'analyse thermique pour déterminer si la composition globale avait changé. Ce montage permettait de faire l'analyse thermique entre 700°C et 1300°C sous une atmosphère d'argon. Les mesures ont été effectuées en équilibre avec du cuivre métallique pour fixer la pression partielle d'oxygène et éviter une forte concentration de Cu^{++} .

Dans cette étude, nous avons développé notre propre technique pour faire l'analyse de la concentration en oxygène dans le cuivre métallique par perte de poids. Notre technique nous a permis de faire des analyses précises dans la gamme de composition de 0.2% à 2.5% en masse. La détermination de la concentration en oxygène

dans le cuivre était très importante pour évaluer la pression partielle d'oxygène (PO_2) en équilibre avec la scorie pour différente composition.

En premier lieu, nous avons fait l'étude du sous-système $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$ en équilibre avec du cuivre. Des données sur le liquidus de la chaux étaient disponibles dans la littérature. Nous avons fait les mesures sur le liquidus du $\text{CuO}_{1/2}$ et sur l'eutectique par analyse thermique. La solubilité dans les phases solides a été étudiée par spectroscopie à dispersion en énergie (EDS) et par spectroscopie à dispersion en longueur d'onde (WDS). Des données sur l'activité chimique du Cu_2O en équilibre avec cette scorie étaient disponibles dans la littérature. Ces mesures ont été faites à l'aide d'une cellule électrochimique. Tous nos résultats et ceux trouvés dans la littérature ont été réalisés dans une gamme de composition allant de $X_{\text{CaO}}=0$ à $X_{\text{CaO}}=0.17$ pour des températures entre 1130°C à 1500°C . À partir des résultats que nous avons, le système semble être un eutectique simple. La composition de l'eutectique est $X_{\text{CaO}}=0.135$ et la température est de 1140°C .

Deuxièmement, nous avons étudié le système $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre. Nous avons identifié le liquidus par analyse thermique différentielle pour des compositions allant de $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0$ à $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0.55$. Nous avons également fait des mesures de concentration en oxygène dans le cuivre en équilibre avec la scorie $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$ à 1200°C pour la même gamme de composition. La solubilité dans les phases solides a été étudiée par spectroscopie à dispersion en longueur d'onde (WDS). À partir des résultats que nous avons trouvés, le système semble être un eutectique simple avec une solution solide $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$. La composition de l'eutectique est évaluée à $X_{\text{CuO}_{1/2}}=0.53$ à une température de 803°C . La solubilité du $\text{NaO}_{1/2}$ (solide) dans le $\text{CuO}_{1/2}$ (solide) est évaluée à $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0.095$ à 790°C .

Nous avons utilisé le formalisme des paramètres d'interactions unifiées pour modéliser l'alliage Cu-O. Une solution Henrienne a été utilisée pour modéliser la solution solide $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$. Alors que le modèle quasi-chimique a été utilisé pour

prédire le comportement de la phase d'oxydes fondus ($\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$). Toutes les données expérimentales ainsi que toutes les données provenant de la littérature ont été utilisées pour trouver les paramètres des différents modèles par optimisation. L'énergie de Gibbs de la solution ternaire $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$ a été calculée à partir des paramètres binaires $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO , $\text{CuO}_{1/2}$ - $\text{NaO}_{1/2}$ et CaO - $\text{NaO}_{1/2}$ et d'un formalisme similaire à celui de Kohler.

Pour valider les prédictions de notre modèle dans le diagramme quasi-ternaire, nous avons fait de l'analyse thermique dans le sous système $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre. Les mesures ont été prises avec des concentrations constantes en $\text{CuO}_{1/2}$ (70, 80 et 90% en masse) en faisant varier les compositions en CaO et $\text{NaO}_{1/2}$. Ces mesures sont en accord avec les prédictions faites par le modèle.

Les diagrammes de phases $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$, $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO et $\text{CuO}_{1/2}$ - $\text{NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre ont pu être calculés à partir des paramètres que nous avons optimisés. Un diagramme d'activité chimique pour le Na_2O et le CaO dans le système quasi-ternaire a également été calculé. Finalement, nous avons calculé un diagramme permettant de prédire la composition en oxygène dans le cuivre en équilibre avec cette scorie. Le domaine de validité de notre optimisation s'étend pour X_{CaO} entre 0,02 et 0,18 et pour $X_{\text{NaO}_{1/2}}$ entre 0,02 et 0,55. À partir de ce travail, nous sommes capables de prédire toutes les propriétés thermodynamiques de cette scorie en équilibre avec du cuivre ($\text{P}(\text{Na})$, % O_{cuivre} , $\text{P}(\text{O}_2)$, ...).

Abstract

In the copper industry, basic fluxes are commonly used to reduce the concentration of certain minor elements in blister copper. The use of Na_2CO_3 -CaO has shown to be highly effective for As and Sb removal under oxidizing conditions. During the fluxing process a multi-component slag is formed and it becomes very important to understand the interactions between $\text{CuO}_{1/2}$, $\text{NaO}_{1/2}$ and CaO in order to predict the chemical activities of each of the major components of the slag. The $\text{CuO}_{1/2}$ -CaO- $\text{NaO}_{1/2}$ quasi-ternary phase diagram and the $\text{CuO}_{1/2}$ - $\text{NaO}_{1/2}$ quasi-binary were not available in the literature. In this work, these phase diagrams have been experimentally measured and thermodynamically modelled.

Thermal analysis was performed with an apparatus designed and constructed as part of the present study. With this apparatus one can perform both thermal analysis and differential thermal analysis. The technique developed included the use of a vibrating system that was used during the cooling stage. This practice helped to minimize undercooling problems commonly experienced when cooling oxides phases. The apparatus provided flexibility to change the shape, size or composition of the crucibles. Sufficient sample size was used to provide a suitable sample for chemical analysis. This was quite important since composition variation during thermal analysis can take place (i.e. volatilisation of Na or contamination by the crucible). The apparatus was suitable for performing thermal analysis between 700°C and 1300°C under argon atmosphere. Measurements were carried out in equilibrium with metallic copper to fix the oxygen partial pressure and to avoid high concentrations of Cu^{++} .

A new technique to analyze metallic copper for oxygen based on weight loss was also developed. The accuracy of this technique appears to be highest when the concentration of oxygen in copper varies in the range from 0.20 to 2.5 wt%. Accurate

determination of oxygen in copper is important in order to evaluate the partial pressure of oxygen (PO_2) in equilibrium with slag of different composition.

The $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$ sub-system in equilibrium with metallic copper was studied first. Since data for the CaO liquidus were available in the literature, measurements were focused on determining the Cu_2O liquidus and the eutectic temperature using thermal analysis. Solubilities in the solid phases were studied using energy dispersive spectroscopy (EDS) and wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS). All the experimental data given in the literature and the new experimental data points measured for this system correspond to a narrow composition range that varied from $X_{\text{CaO}}=0$ to $X_{\text{CaO}}=0,17$ and a temperature range of 1130°C to 1500°C . Both sets of experimental data confirmed that this system appears to be a simple eutectic system. The eutectic composition is evaluated at $X_{\text{CaO}}=0,135$ and the temperature at 1140°C .

The liquidus of the $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$ sub-system in equilibrium with copper was determined using differential thermal analysis and varying the composition in the range from $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0$ to $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0,55$. The oxygen concentration in the metallic copper for the same composition range keeping the temperature at 1200°C was also measured. Solubilities in the solid phases were studied using wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDX). From all these results, it has been determined that the system seems to be a simple eutectic with a terminal solid solution on the Cu_2O rich side. The composition of the eutectic is evaluated at $X_{\text{CuO}_{1/2}}=0,53$ and the temperature at 803°C . The solubility of $\text{NaO}_{1/2}$ solid in $\text{CuO}_{1/2}$ solid is evaluated as $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0,095$ at 790°C .

The unified interaction parameter formalism was used to model the Cu-O alloy. To model the $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$ solid solution, a Henrian solution was used. The quasi-chemical model was used to model the thermodynamic behaviour of the molten oxide ($\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$). All experimental data along with data from the literature were simultaneously optimised to obtain the best parameters of the Henrian and quasi-

chemical models. The Gibbs energy of the molten ternary oxide solution $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ was predicted from the binary systems $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$, $\text{CaO-NaO}_{1/2}$ and $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$.

To validate the model predictions, differential thermal analysis of the $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ quasi-ternary system in equilibrium with copper was also performed. Measurements were performed keeping the % $\text{CuO}_{1/2}$ mass constant (70, 80 and 90%) and changing the ratio (% $\text{CaO}/(\% \text{CaO} + \% \text{NaO}_{1/2})$). The experimental measurements are in good agreement with model calculations performed using the thermodynamic database optimised in this project.

The $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$, $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$ and $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$ phase diagrams were calculated thermodynamically from the optimized parameters of all the phases. A diagram for chemical activities of CaO and Na_2O in the quasi-ternary system was also calculated. The same parameters were also used to construct a diagram illustrating the variation of the concentration of oxygen in metallic copper equilibrated with $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ slag at 1200 °C. The validity range for the modeling work is located in the range from $X_{\text{CaO}}=0,02$ to $X_{\text{CaO}}=0,18$ and for $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0,02$ to $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0,55$. The model is able to predict all thermodynamic properties of the $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ slag equilibrated with copper (i.e. $P(\text{Na})$, % O_{copper} , $P(\text{O}_2)$, melting point, etc).

Tables des matières

Remerciements.....	iv
Résumé.....	vi
Abstract.....	ix
Tables des matières.....	xii
Liste des tableaux.....	xv
Liste des figures.....	xvi
Liste des sigles et abréviations.....	xx
1 Introduction.....	1
1.1 Utilisation de la chaux et du carbonate de sodium dans l'industrie du cuivre.....	2
2 Théorie et données thermodynamiques.....	8
2.1 Méthodologie d'optimisation et de calcul.....	8
2.2 Données thermodynamiques des substances pures.....	9
2.3 Gaz idéal.....	13
2.4 Formalisme des paramètres d'interactions unifiés.....	13
2.5 Solution Henrienne.....	16
2.6 Modèle quasi-chimique.....	18
3 Utilisation et description des programmes pour la modélisation et le calcul.....	23
3.1 SAD.....	24
3.2 FACT-WIN.....	24
3.3 FACTOOLS.....	25
4 Méthode expérimentale.....	26
4.1 Trempe des phases à l'équilibre.....	26
4.1.1 Pour l'activité de la chaux.....	26
4.1.2 Pour l'activité de l'oxyde de cuivre.....	27
4.2 Analyse thermique.....	29

4.2.1 En fonction du temps.....	34
4.2.2 Différentielle.....	39
4.3 Activité de l'oxygène par voie électrochimique.....	41
5 Outils disponibles pour les analyses chimiques.....	43
5.1 ICPMS.....	43
5.2 Analyse de l'oxygène dans le cuivre par LECO.....	36
5.3 Analyse de l'oxygène dans le cuivre métallique par perte de poids.....	45
5.4 Analyses EDS et WDS.....	48
5.4.1 Quantification à l'aide de la correction ZAF.....	51
5.4.2 Effet de charge.....	52
5.4.3 Choix des standards.....	54
5.4.4 Préparation des échantillons.....	55
6 Revue de la littérature et étude expérimentale du système	
6.1 CuO _{1/2} -CaO-NaO _{1/2} en équilibre avec du cuivre.....	56
6.1.1 Solubilité du Cu dans le Cu ₂ O.....	56
6.1.2 Solubilité du Cu ⁺⁺ dans le Cu ₂ O en présence de Cu ⁰	58
6.2 Cu ₂ O-CaO	
6.2.0 Stabilité de l'alumine en présence d'une scorie CuO _{1/2} -CaO... 59	
6.2.1 Analyse thermique dans le système CuO _{1/2} -CaO.....	63
6.2.2 Évaluation des solutions solides.....	73
6.2.3 Mesure de solubilité du CaO dans le Cu ₂ O liquide.....	77
6.2.4 Solubilité du Cu ⁰ dans une scorie CuO _{1/2} -CaO.....	80
6.2.5 Optimisation des propriétés thermodynamiques et traçage du diagramme de phase quasi-binaire.....	81
6.2.6 P(O ₂) et %(O ₂) dans le cuivre en équilibre avec la scorie CuO _{1/2} -CaO.....	88
6.2.7 Diagramme d'activité chimique à 1200°C.....	90

6.3 Cu₂O- Na₂O	
6.3.0 Approvisionnement en oxyde de sodium	
et son état d'oxydation.....	92
6.3.1 Stabilité de l'alumine en présence d'une scorie Cu₂O-Na₂O....	94
6.3.2 Analyse thermique dans le sous système NaO_{1/2}-CuO_{1/2}.....	96
6.3.3 Évaluation des solutions solides.....	106
6.3.4 Optimisation des propriétés thermodynamiques	
et traçage du diagramme de phase quasi-binaire.....	109
6.3.5 P(O₂) et %(O₂) dans le cuivre en équilibre	
avec la scorie NaO _{1/2} -CuO _{1/2}	112
6.3.6 Diagramme d'activité chimique	
en fonction de la composition.....	114
6.4 Sous système CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2}	
6.4.1 Analyse thermique dans le système ternaire.....	115
6.4.2 Traçage du diagramme de phase ternaire.....	123
6.4.3 %(O) dans le cuivre en équilibre	
avec la scorie CuO _{1/2} -CaO-NaO _{1/2} à 1200°C.....	127
6.4.4 Activité du Na₂O et du CaO dans une scorie CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2}	
en équilibre avec du cuivre à 1200°C.....	128
6.4.5 Pression partielle du sodium au-dessus de la scorie	
CuO _{1/2} -CaO-NaO _{1/2} en équilibre avec du cuivre à 1200°C... ..	130
7 Conclusion.....	131
8 Références.....	135

Liste des tableaux

Tableau 6.1 : Analyses de la couche de passivation sur le creuset d'alumine.....	61
Tableau 6.2 : Arrêts thermiques dans le sous-système CuO_{1/2}-CaO.....	72
Tableau 6.3 : Solubilité du Cu₂O dans le CaO solide à 1235°C.....	74
Tableau 6.4 : Solubilité du Cu₂O dans le CaO solide à 780°C.....	75
Tableau 6.5 : Solubilité du CaO et du Na₂O dans le Cu₂O solide à 790°C.....	76
Tableau 6.6 : R=a(Na₂O₂)/a(Na₂O) en fonction de la température (à saturation de cuivre métallique).....	93
Tableau 6.7 : Analyse WDS de la couche de passivation entre l'alumine et l'oxyde de sodium.....	94
Tableau 6.8 : Arrêts thermiques dans le sous-système CuO_{1/2}-NaO_{1/2} (en équilibre avec du cuivre).....	104
Tableau 6.9 : Analyse chimique des échantillons dans le sous-système CuO_{1/2}-NaO_{1/2}.....	105
Tableau 6.10 : Analyses WDS du Na₂O solide dans l'eutectique ternaire.....	106
Tableau 6.11 : Analyses WDS du Cu₂O solide dans l'eutectique ternaire	107
Tableau 6.12 : Arrêts thermiques dans le sous-système CuO_{1/2}-NaO_{1/2}-CaO. en équilibre avec du cuivre.....	109

Liste des figures

Figure 1.1 : Réacteur Noranda.....	4
Figure 1.2 : Convertisseur Noranda.....	5
Figure 1.3 : Schéma du procédé Noranda.....	6
Figure 2.1 : P(O ₂) en fonction du %O dans le cuivre.....	15
Figure 2.2 : Diagramme d'énergie de Gibbs en excès d'une solution Henrienne....	16
Figure 2.3 : Représentation graphique d'une extrapolation de Kohler dans le triangle de Gibbs.....	22
Figure 4.1: Montage pour la trempe de scorie en équilibre avec du cuivre.....	27
Figure 4.2 : Système eutectique binaire typique.....	24
Figure 4.3 : Courbe de refroidissement expérimentale avec surfusion.....	31
Figure 4.4 : Courbe de refroidissement expérimentale sans surfusion.....	31
Figure 4.5 : Surfusion associée au cuivre métallique.....	27
Figure 4.6 : Montage pour l'analyse thermique.....	35
Figure 4.7 : Positionnement de l'échantillon pour l'analyse thermique.....	36
Figure 4.8 : Courbe de refroidissement typique.....	37
Figure 4.9 : Identification du liquidus au refroidissement.....	38
Figure 4.10 : Identification du solidus au refroidissement.....	38
Figure 4.11 : Positionnement des échantillons durant l'analyse thermique différentielle.....	39
Figure 4.12 : Courbe de refroidissement différentielle typique.....	40
Figure 5.1 : %O dans le cuivre en fonction du P(CO) à saturation de carbone.....	47
Figure 6.1 : Diagramme de phase Cu-O.....	57
Figure 6.2 : Réaction entre un creuset d'alumine et un eutectique CuO _{1/2} -CaO.....	60
Figure 6.3 : Courbe de chauffage CuO _{1/2}	65
Figure 6.4 : Courbe de refroidissement CuO _{1/2}	65
Figure 6.5 : Courbe de refroidissement CuO _{1/2} (0.98)-CaO(0.02).....	66
Figure 6.6 : Courbe de refroidissement CuO _{1/2} (0.96)-CaO(0.04) pour le liquidus....	67
Figure 6.7 : Courbe de refroidissement CuO _{1/2} (0.96)-CaO(0.04) pour le solidus....	67

Figure 6.8 : Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.94)-CaO(0.06).....	68
Figure 6.9 : Courbe de chauffage CuO_{1/2}(0.94)-CaO(0.06).....	68
Figure 6.10 : Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.92)-CaO(0.08).....	69
Figure 6.11 : Courbe de chauffage CuO_{1/2}(0.92)-CaO(0.08).....	69
Figure 6.12 : Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.90)-CaO(0.10).....	70
Figure 6.13 : Courbe de chauffage CuO_{1/2}(0.90)-CaO(0.10).....	70
Figure 6.14 : Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.88)-CaO(0.12).....	71
Figure 6.15 : Courbe de chauffage CuO_{1/2}(0.88)-CaO(0.12).....	71
Figure 6.16 : Arrêts thermiques dans le sous-système CuO_{1/2}-CaO.....	72
Figure 6.17 : Limite de solubilité du CaO dans le Cu₂O à 1235⁰C.....	77
Figure 6.18 : Solubilité du CaO dans une scorie de Cu₂O.....	78
Figure 6.19 : Solubilité du cuivre métallique dans une scorie CuO_{1/2}-CaO à 1300⁰C.....	80
Figure 6.20 : Enthalpie de mélange d'une mole de CuO_{1/2}(X)-CaO(1-X) à 1200⁰C.	85
Figure 6.21 : Coupe du diagramme de phase CuO_{1/2}-CaO calculé.....	85
Figure 6.22 : Diagramme de phase CuO_{1/2}-CaO calculé en fraction molaire.....	86
Figure 6.23 : Diagramme de phase CuO_{1/2}-CaO calculé en fraction massique.....	87
Figure 6.24 : %O dans le cuivre en équilibre avec une scorie CuO_{1/2}-CaO.....	88
Figure 6.25 : Pression partielle d'oxygène en équilibre avec une scorie CuO_{1/2}-CaO.....	89
Figure 6.26 : Activité chimique du CuO_{1/2} dans une solution CuO_{1/2}-CaO à 1200⁰C.....	90
Figure 6.27 : Activité chimique du CaO dans une solution CuO_{1/2}-CaO à 1200⁰C.....	90
Figure 6.28 : Courbe de refroidissement différentielle CuO_{1/2}(0.893)-NaO_{1/2}(0.107).....	98
Figure 6.29 : Courbe de refroidissement différentielle CuO_{1/2}(0.852)-NaO_{1/2}(0.148).....	99

Figure 6.30 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (0.814)-NaO _{1/2} (0.186).....	99
Figure 6.31 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (0.744)-NaO _{1/2} (0.256).....	100
Figure 6.32 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (0.679)-NaO _{1/2} (0.321).....	100
Figure 6.33 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (0.613)-NaO _{1/2} (0.387).....	101
Figure 6.34 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (0.565)-NaO _{1/2} (0.435).....	101
Figure 6.35 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (0.527)-NaO _{1/2} (0.473).....	102
Figure 6.36 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (0.49)-NaO _{1/2} (0.51).....	103
Figure 6.37 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (0.46)-NaO _{1/2} (0.54).....	103
Figure 6.38 : Arrêts thermiques dans le sous-système CuO_{1/2}-NaO_{1/2}.....	104
Figure 6.39 : Enthalpie de mélange d'une mole de	
CuO _{1/2} (X)-NaO _{1/2} (1-X) à 1200 ⁰ C.....	110
Figure 6.40 : Diagramme de phase NaO_{1/2}-CuO_{1/2} calculé en fraction molaire.....	111
Figure 6.41 : Diagramme de phase NaO_{1/2}-CuO_{1/2} calculé en fraction massique.....	111
Figure 6.42 : %O dans le cuivre en équilibre avec une scorie CuO_{1/2}-NaO_{1/2}.....	112
Figure 6.43 : Pression partielle d'oxygène en équilibre avec une	
scorie CuO _{1/2} -NaO _{1/2}	113
Figure 6.44 : Activité chimique du CuO_{1/2} et du NaO_{1/2}	
dans une solution CuO _{1/2} -NaO _{1/2} à 1230 ⁰ C.....	114
Figure 6.45 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (70%)-NaO _{1/2} (27%)-CaO(3%).....	116

Figure 6.46 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (70%)-NaO _{1/2} (24%)-CaO(6%).....	116
Figure 6.47 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (70%)-NaO _{1/2} (22%)-CaO(8%).....	117
Figure 6.48 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (80%)-NaO _{1/2} (17%)-CaO(3%).....	118
Figure 6.49 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (80%)-NaO _{1/2} (14%)-CaO(6%).....	118
Figure 6.50 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (80%)-NaO _{1/2} (10.9%)-CaO(9.1%).....	119
Figure 6.51 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (90%)-NaO _{1/2} (7.5%)-CaO(2.5%).....	120
Figure 6.52 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (90%)-NaO _{1/2} (5%)-CaO(5%).....	120
Figure 6.53 : Courbe de refroidissement différentielle	
CuO _{1/2} (90%)-NaO _{1/2} (2.5%)-CaO(7.5%).....	121
Figure 6.54 : Coupe du système CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2} à 90% CuO_{1/2}.....	123
Figure 6.55 : Coupe du système CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2} à 80% CuO_{1/2}.....	124
Figure 6.56 : Coupe du système CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2} à 70% CuO_{1/2}.....	125
Figure 6.57 : Diagramme de phase quasi-ternaire CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2} en équilibre avec du cuivre.....	126
Figure 6.58 : %O dans le cuivre en équilibre avec une scorie	
CuO _{1/2} -CaO-NaO _{1/2} à 1200 ⁰ C.....	127
Figure 6.59 : Diagramme d'activité du Na₂O et du CaO dans une scorie	
CuO _{1/2} -CaO-NaO _{1/2} à 1200 ⁰ C.....	129
Figure 6.60 : Tension de vapeur du sodium en équilibre avec une scorie	
CuO _{1/2} -CaO-NaO _{1/2} à 1200 ⁰ C.....	130

Liste des sigles et abréviations

ATD : Analyse thermique différentielle

**CRCT : Centre de Recherche en Calcul Thermochimique
(École Polytechnique de Montréal)**

CRSNG : Conseil de Recherche en Science Naturelle et en Génie du Canada

CTN : Centre de Technologie Noranda

DTA : «Differential thermal analysis»

EDS : «Energy Dispersive Spectroscopy»

ICPMS : «Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy»

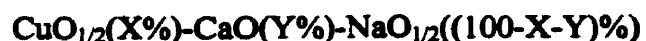
TTT : Abréviation pour Temps, Température Transition.

WDS : «Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy»

Notation



Ceci signifie que nous sommes en présence d'un échantillon qui contient des fractions molaires de CuO_{1/2}, CaO et NaO_{1/2}.de X, Y et (1-X-Y).



Ceci signifie que nous sommes en présence d'un échantillon qui contient des % massique de CuO_{1/2}, CaO et NaO_{1/2}.de X, Y et (100-X-Y).

1 Introduction

Depuis plus de 25 ans, les professeurs A.D. Pelton et C.W. Bale du CRCT (Centre de Recherche en Calcul Thermochimique) de l'École Polytechnique de Montréal ont développé un logiciel permettant de calculer les équilibres chimiques dans des procédés industriels. FACT-Win (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) est utilisé par plus de 150 compagnies et universités autour du monde pour prédire le comportement de systèmes chimiques complexes. Ce programme est facile à utiliser, il permet entre autres choses de calculer des diagrammes de phases et de simuler le comportement de procédés industriels qui sont près de l'équilibre thermodynamique.

Noranda qui œuvre principalement dans le domaine des mines et métaux est un des utilisateurs qui tente de mieux comprendre le comportement des procédés industriels à l'aide de cet outil. Le CRCT a déjà des banques de données thermodynamiques permettant de simuler le smelting et le convertissement du cuivre à l'aide du système FACT-Win. Les systèmes riches en oxyde de cuivre ne sont pas tous modélisés de façon très précise, car peu de données expérimentales sont disponibles dans la littérature.

Pour améliorer leur compréhension des systèmes riches en oxyde de cuivre, Noranda a décidé de subventionner ce travail. Le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) participe également à ce projet par la voie d'une bourse d'étude supérieure à incidence industrielle.

Le but de ce projet est principalement de produire le diagramme de phases Cu₂O-CaO-Na₂O en équilibre avec du cuivre. Utilisant les données expérimentales provenant de la littérature et des expériences que nous avons réalisées, nous avons pu utiliser les modèles thermodynamiques appropriés pour produire ce diagramme.

Bien entendu, les techniques expérimentales ont dû être développées et nous expliquons dans ce mémoire toutes les réflexions que nous avons faites sur les différents problèmes rencontrés. Tous les outils utilisés pour la caractérisation et les mesures sont détaillés brièvement dans les premiers chapitres.

Tous les résultats expérimentaux sont contenus dans ce manuscrit ainsi que beaucoup de diagrammes pouvant être utilisés comme outil de travail par l'industrie dans l'utilisation du système Cu₂O-CaO-Na₂O.

1.1 Utilisation du carbonate de sodium et de la chaux dans l'industrie du cuivre

La production du cuivre se fait en plusieurs étapes, nous allons tout d'abord décrire brièvement les différentes étapes pour que le lecteur puisse situer l'utilité du présent travail à l'intérieur de son application principale qui se trouve être l'affinage du cuivre.

Le minerai qui est extrait de la mine est tout d'abord traité par différentes méthodes pour augmenter la concentration en Cu₂S, par la suite il devient du concentré. Généralement, il y a beaucoup de FeS dans le concentré et on y retrouve également du SiO₂ et une multitude d'éléments comme As, Sb, Ni, Pb, Bi, Te, Zn, ... sous différentes formes.

La première étape consiste à fondre le concentré et à injecter de l'air pour enrichir la matte. La matte est une solution de sulfure fondu, dans le cas présent, nous avons en majeure partie une solution liquide Cu₂S-FeS. Lorsque nous enrichissons la matte, la composante FeS de la matte réagit selon la réaction :



L'oxyde de fer se retrouve à l'état liquide dans une scorie $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x$, c'est pourquoi il est indispensable de contrôler le ratio %Fer/%Silice dans la scorie pour éviter une saturation de silice (trop de silice) ou bien une saturation de magnétite (pas assez de SiO_2). La scorie formée est essentiellement formée de Fe_2SiO_4 non stœchiométrique, par conséquent, le ratio %Fer/% SiO_2 est d'environ 1,8.

Le fer étant un élément pouvant avoir plus d'un état d'oxydation, la stœchiométrie n'est jamais exacte. Dans le procédé, l'état d'oxydation se trouve entre 2+ et 3+ pour le fer, les deux oxydes stables étant FeO et Fe_2O_3 .

Dans le cas de Noranda, le processus d'enrichissement de la matte se fait dans le réacteur Noranda. Ce vaisseau fonctionne en mode semi-continu, le concentré est injecté à l'intérieur à l'aide d'un lanceur (slagger). Le concentré tombe sur une courroie de caoutchouc qui tourne à haute vitesse pour être propulsé dans le réacteur en surface de la scorie. L'oxydation du fer avec la silice et l'oxydation de certains éléments produisent une scorie (mélange d'oxydes fondus) en surface de la matte (mélange de sulfures fondus). Pour maintenir cette scorie fluide, de la silice doit être ajoutée pour demeurer dans des régions de composition prédéterminées.

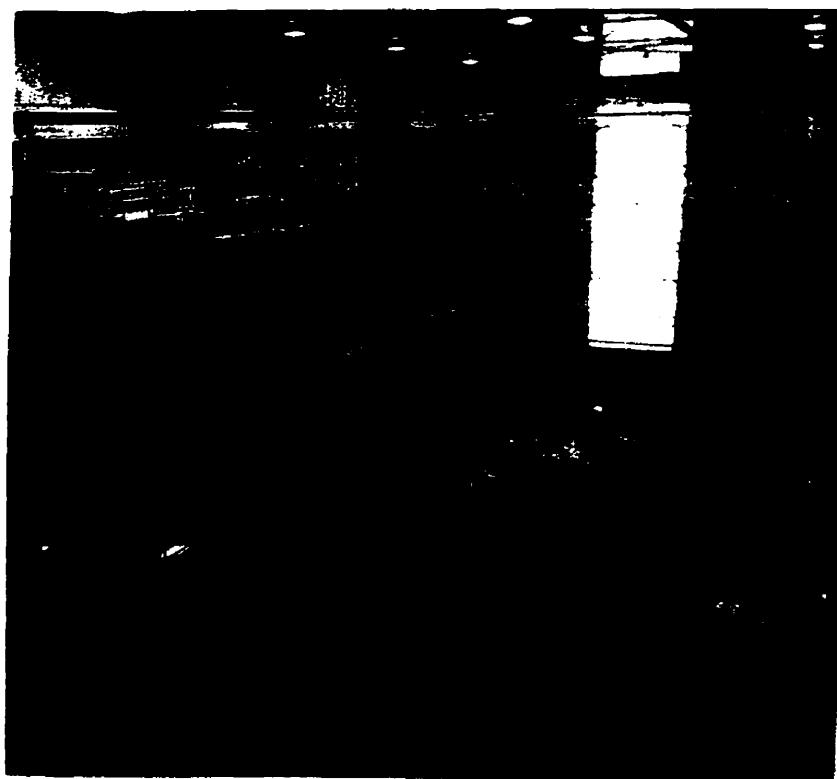
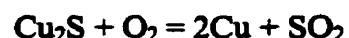


Figure 1.1 : Réacteur Noranda

Suite à cette étape, la scorie produite est envoyée dans un circuit de recyclage pour y récupérer le cuivre alors que la matte enrichie est envoyée dans le convertisseur Noranda pour y produire du cuivre métallique.

Le convertisseur Noranda est une technologie unique au monde où on retrouve trois phases condensées à l'équilibre, le cuivre, la matte et la scorie. Dans ce vaisseau, nous convertissons la matte de cuivre (métal blanc) en cuivre métallique selon la réaction :



À cette étape du procédé le cuivre contient environ 1.3% souffre alors que le mélange Cu₂S-FeS contient environ 2% Fe [Mac95].

Ce vaisseau est opéré en mode semi-continu, car il y a un apport d'oxygène continu, la matte est alimentée une vingtaine de tonnes à la fois alors que la scorie et le cuivre sont enlevés également une vingtaine de tonnes à la fois.



Figure 1.2 : Convertisseur Noranda

Une fois que le cuivre est produit, il contient autour de 1.3% de souffre [Mac95] qui doit être enlevé dans un vaisseau de pyro-affinage en même temps que d'autres impuretés. Cette étape consiste à souffler de l'oxygène dans le cuivre jusqu'à ce que la concentration en souffre soit assez basse.

Dans le cas où le concentré de départ serait trop contaminé, il pourrait arriver que la concentration en As et Sb soit trop grande pour passer à l'étape suivante, il serait alors approprié d'ajouter des oxydes basiques (CaO , Na_2CO_3 ,...) pour stabiliser les oxydes acides (As_2O_5 et Sb_2O_5) dans la scorie. En 1931, Eddy et Houghton [Edd31] et en 1934 Hillenbrand et al [Hil34] ont étudié l'effet du carbonate de sodium pour l'affinage du cuivre. Depuis ce temps, une multitude de chercheurs ont étudié puis compris le mode d'élimination.

Une fois le cuivre affiné, il est transporté dans une fournaise à anode où la fraction en oxygène sera réduite avant de le couler sous forme d'anodes. Par la suite, celles-ci seront expédiées dans une autre usine qui procédera à l'électro-affinage du cuivre pour obtenir une qualité de cuivre commercialisable.

Comme montré sur la figure 1.3, les deux endroits propices au traitement du cuivre du convertisseur Noranda avec injection de Na_2CO_3 et de CaO sont les points 6 et 7 du schéma. Des essais industriels ont d'ailleurs été réalisés par Peacy et Jiao [Pea80], [Jia91] pour ce genre de traitement.

LES ÉTAPES DE L'AFFINAGE DU CUIVRE

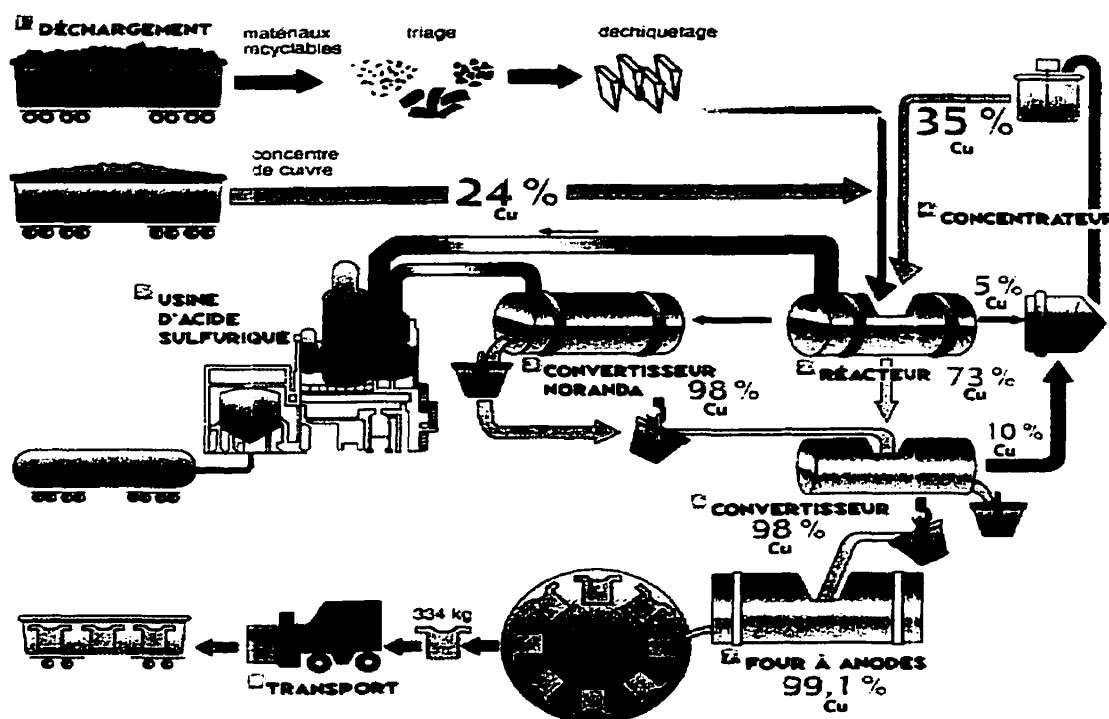


Figure 1.3 : Schéma de la fonderie Horne

Lors de l'affinage du cuivre, le niveau d'oxygène dans le cuivre est assez haut pour pouvoir enlever tout le souffre, ce qui implique une activité de l'oxyde de cuivre passablement élevée. Dans ces conditions, le mélange d'oxyde fondu se trouvant à la surface du cuivre contient une quantité significative d'oxyde de cuivre. Une partie d'information manquante dans la littérature est le système $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$, qui donne de l'information sur le point de fusion d'un mélange d'oxyde de différente composition.

Peu de données expérimentales étaient disponibles dans la littérature, nous avons fait l'expérimentation dans ce système ainsi que l'optimisation des paramètres thermodynamiques des modèles que nous avons utilisés pour chacune des phases. Finalement nous avons pu produire le diagramme de phases $\text{CuO}_{1/2}-\text{CaO}-\text{NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre. Nous avons été en mesure de calculer d'autres propriétés comme $P(\text{O}_2)$, $P(\text{Na})$, $a(\text{CaO})$, $a(\text{Na}_2\text{O})$ pour cette scorie en équilibre avec du cuivre.

2 Théorie

Dans cette étude, il y aura toujours plusieurs phases à l'équilibre, le cuivre métallique, la phase gazeuse (presque exclusivement de l'argon), la scorie et différents solides. Différents modèles de solution seront utilisés pour ces phases, la phase gazeuse sera décrite comme un gaz idéal, la phase métallique sera décrite par le formalisme des paramètres d'interactions unifiées alors que l'oxyde fondu sera décrit par le modèle quasi-chimique, enfin l'oxyde de cuivre solide sera décrit comme étant une solution henrienne avec l'oxyde de sodium (solution riche en oxyde de cuivre). Les autres phases apparaîtront comme des phases pures (CaO et Na_2O solide).

2.1 Méthodologie d'optimisation et de calcul

Une étape importante dans ce type de projet est de tracer la route que nous allons suivre pour nous permettre de produire une information valable pour l'industrie à partir de modèle très théorique et de résultats expérimentaux.

2.1.1 Compilation des données thermodynamiques des substances pures

En utilisant ce qui a été fait dans le passé, nous devons compiler des données thermodynamiques de base pour chaque substance pure (ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , $C_p(T)$).

2.1.2 Dérivation de l'énergie de Gibbs pour chaque substance

Cette étape est transparente puisque les données thermodynamiques de bases sont mises dans un logiciel qui dérive automatiquement toutes les fonctions thermodynamiques ($H(T)$, $S(T)$, $G(T)$,...).

2.1.3 Utilisation des modèles appropriés pour les mélanges

Dans ce projet, nous avons utilisé les modèles suivants pour calculer l'énergie libre des différentes solutions en présence.

- 1- Gaz idéal
- 2- Formalisme des paramètres d'interactions unifiés
- 3- Modèle quasi-chimique
- 4- Solution Henrienne

Dans un cas général, l'énergie de Gibbs pour une solution A-B est notée par :

$$G_{\text{solution}} = [X_A G_A^0 + X_B G_B^0] + RT(X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)) + G^{\text{Excès}}$$

Il y a donc une fraction de cette énergie de Gibbs attribuée aux composantes pures, une entropie idéale (le terme logarithmique) et une enthalpie libre de mélange non idéale (calculée à partir des modèles 1-4). Ces modèles ont des paramètres qui doivent être ajustés en fonction des données expérimentales de mélanges que nous allons trouver dans la littérature et que nous allons mesurer.

2.1.4 Calcul des diagrammes de phases

Une fois tous les paramètres des différents modèles trouvés, nous pouvons procéder à des calculs d'équilibre thermodynamique. Cela nous permet par la suite de calculer les diagrammes qui peuvent être utiles dans l'utilisation du système CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2}.

2.2 Données thermodynamiques des substances pures

Pour être capable de faire des calculs avec les modèles, nous devons connaître les propriétés thermodynamiques des substances suivantes : Cu₂O(S,L), CaO(S,L), Na₂O(S,L), O₂(G), Cu(S,L), Na(g). (S=Solide et L=Liquide)

2.2.1 Cu₂O

Cette substance est connue sous le nom de cuprite et elle a une seule structure cristalline. Les données thermodynamiques pour le solide stœchiométrique (ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , $C_p(T)$) ont été tirées du système FACT-Win.

Entre 298 et 900 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -170707 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^0 = 92.36 \text{ J/(mol•K)}$$

$$C_p = 105.25 + 8.024 \times 10^{-3} T - 1.673 \times 10^6 / T^2 + 1.926 \times 10^4 / T - 1569 / \sqrt{T} \text{ J/(mol•K)}$$

Entre 900 et 1517 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -135865 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 188.50 \text{ J/(mol•K)}$$

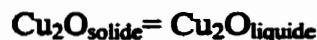
$$C_p = 1543 - 9.489 \times 10^{-2}T - 2.332 \times 10^8 / T^2 + 1.839 \times 10^6 / T - 94003 / \sqrt{T} \text{ J/(mol•K)}$$

Entre 1517 et 2000 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -79604 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 322.57 \text{ J/(mol•K)}$$

$$C_p = 711.60 - 2.282 \times 10^8 / T^2 + 1.2175 \times 10^6 / T - 51350 / \sqrt{T} \text{ J/(mol•K)}$$

L'enthalpie de fusion a été mesurée pour cette substance stœchiométrique par [Mah67] et la valeur est de 64200 Joules/mol. Nous évaluons la température de fusion à 1228°C en comparant plusieurs valeurs dans la littérature dont la compilation de Neuman [Neu94](voir 6.1.1). Avec ces informations nous pouvons évaluer l'enthalpie libre de fusion de la cuprite stœchiométrique (pas en équilibre avec du cuivre) comme étant:



$$\Delta G_{\text{fusion}}^0 = \Delta H_{\text{fusion}}^0 - T \Delta S_{\text{fusion}}^0 = 64200 - 42.77T \text{ (J/mol)}$$

T(en Kelvin)

2.2.2 CaO

La chaux est connue également sous une seule forme cristalline à l'état solide. Les données thermodynamiques sont tirées de FACT-Win 3.0.

Entre 298 et 2845 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -635090 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 37.75 \text{ J/(mol•K)}$$

$$C_p = 58.79 - 1.1471 \times 10^6 / T^2 - 133.9 / \sqrt{T} + 1.0298 \times 10^8 / T^3 \text{ J/(mol•K)}$$

Entre 2845 et 3500 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -657731 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 13.22 \text{ J/(mol•K)}$$

$$C_p = 62.76 \text{ J/(mol•K)}$$



$$\Delta G_{\text{fusion}}^0 = \Delta H_{\text{fusion}}^0 - T \Delta S_{\text{fusion}}^0 = 79496 - 27.94T \text{ (J/mole)}$$

2.2.3 Na₂O

L'oxyde de sodium est connu pour avoir trois différentes formes cristallines, les données thermodynamiques ont été tirées de FACT-Win 3.0 pour les trois solides et pour le liquide.

Na₂O(S₁)

Entre 298 et 1405 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -417982 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 75.06 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 66.22 + 4.387 \times 10^{-2}T - 8.134 \times 10^5/T^2 - 1.4088 \times 10^{-5}T^2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Entre 1405 et 1500 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -434170 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 46.46 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 104.6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Na₂O(S₂)

Entre 298 et 1404 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -416225 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 76.78 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 66.22 + 4.387 \times 10^{-2}T - 8.134 \times 10^5/T^2 - 1.4088 \times 10^{-5}T^2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Entre 1405 et 1500 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -432413 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 48.18 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 104.6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Na₂O(S₃)

Entre 298 et 1405 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -404300 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 86.37 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

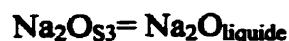
$$C_p = 66.22 + 4.387 \times 10^{-2}T - 8.134 \times 10^5/T^2 - 1.4088 \times 10^{-5}T^2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Entre 1405 et 1500 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -420489 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 57.77 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 104.6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Na₂O(Liquide)



$$\Delta G_{fusion}^0 = \Delta H_{fusion}^0 - T \Delta S_{fusion}^0 = 47698 - 33.95T \text{ (J/mol)}$$

2.2.3 O₂ (Les données sont tirées de FACT-Win 3.0)

Entre 298 et 1000 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = 0 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 205.04 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 26.92 + 1.698 \times 10^{-2}T + 2.293 \times 10^5/T^2 - 6.766 \times 10^{-6}T^2 - 79.16/\sqrt{T} \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Entre 1000 et 4000 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = 6940 \text{ Joules / mole} \quad S_{298}^0 = 223.16 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 89.68 - 1.447 \times 10^{-3}T - 1.868 \times 10^7/T^2 - 4127/\sqrt{T} + 95804/T \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

2.2.4 Cu (Les données sont tirées de FACT-Win 3.0)

Cu(Solide)

Entre 298 et 1100 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = 0 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 33.16 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 33.56 - 9.132 \times 10^{-3}T + 2.126 \times 10^5/T^2 + 6.867 \times 10^{-6}T^2 - 2799/T \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Entre 1100 et 2000 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = -139473 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = -326.23 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = -1111 + 9.349 \times 10^{-2}T + 3.606 \times 10^8/T^2 - 1.910 \times 10^6/T + 82127/\sqrt{T} \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Cu(Liquide)

Entre 298 et 900 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = 11856 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 41.62 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 21.51 + 6.128 \times 10^{-3}T - 2.594 \times 10^5/T^2 + 1198/T \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Entre 900 et 4000 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = 7988 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 34.18 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 32.84 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

2.2.4 Na_{gas} (Les données sont tirées de FACT-Win 3.0)

Entre 298 et 2000 Kelvin

$$\Delta H_{298}^0 = 107300 \text{ J/mol} \quad S_{298}^0 = 153.56 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$C_p = 20.79 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

2.3 Gaz idéal

Dans un gaz idéal, il n'y a aucune interaction entre les particules, les atomes sont libres de se déplacer et peu importe les autres espèces dans le gaz, l'activité chimique des composantes sera égale à leur pression partielle (en atm). Les phases condensées sont rarement idéales, car la proximité des différents atomes dans la matière provoque une interaction entre les atomes. Dans le cas des gaz, la distance entre deux atomes est toujours très grande devant leur dimension, ce qui rend l'interaction entre eux négligeable. Les espèces gazeuses qui nous intéressent (O_2 , Na, Ar) ont une activité chimique qui doit être la même dans toutes les phases à l'équilibre thermodynamique, un calcul d'équilibre entre le cuivre, la scorie et le gaz va nous permettre facilement de déterminer la pression partielle d'oxygène, et de sodium au-dessus de la scorie.

2.4 Formalisme des paramètres d'interactions unifiés

Pour pouvoir connaître la pression partielle d'oxygène en équilibre avec les scories qui seront traitées dans cette étude, nous devons mesurer la quantité d'oxygène dissous dans le cuivre qui sera à l'équilibre avec la scorie et en déduire avec un modèle approprié la pression partielle d'oxygène. Les conditions que nous utiliserons dans ce projet imposent des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-5} atm, ce qui implique une activité très faible pour le sodium et le calcium qui seront sous forme d'oxydes (Na_2O , CaO) au lieu d'être dissous dans le cuivre. Ceci étant dit, nous allons considérer uniquement l'oxygène dans le cuivre et nous allons trouver une relation entre la pression partielle d'oxygène et sa fraction molaire dans le cuivre.

L'activité chimique d'un élément doit être spécifiée par rapport à un état de référence. Sigworth et Elliott [Sig74] ont décidé d'exprimer leur état de référence comme étant $1/2O_{2(gaz)}$ qui est absolument arbitraire et correcte. Ils ont fait une révision des données disponibles dans la littérature en 1974 et ont déterminé les paramètres du modèle à cette époque à partir de toutes les données disponibles dans la littérature. Une autre compilation a été faite depuis ce temps par Oishi et Ono [Ois86], mais ils n'ont pas

fait la synthèse des résultats. Les paramètres trouvés par Sigworth jumelés au formalisme des paramètres d'interactions unifiés reproduisent très bien la solubilité du Cu₂O dans le cuivre métallique jusqu'à 1220°C. Nous avons donc :

$$\text{Activité}(1/2 \text{ O}_2\text{(gaz)}) = \gamma_0 X_0$$

γ_0 = Coefficient d'activité

X_0 =Fraction molaire d'oxygène dans le cuivre

$$\text{Et activité}(1/2 \text{ O}_2\text{(gaz)}) = P(O_2)^{1/2}$$

$$\text{Alors } P(O_2)^{1/2} = \gamma_0 X_0$$

Or en utilisant le formalisme des paramètres d'interaction unifiés [Pel97] nous avons la relation suivante :

$$\ln \gamma_0 = \ln \gamma_0^0 + \epsilon_{oo} (X_o - X_o^2/2)$$

Les paramètres du modèle sont disponibles dans [Sig74], le logarithme naturel du coefficient d'activité Henrien $\ln \gamma_0^0$ étant (-10266/T+5.44) alors que le paramètre d'interaction oxygène-oxygène ϵ_{oo} est (7.8-24000/T). En combinant toutes les expressions, nous avons une expression pour la fraction molaire en oxygène dans le cuivre en fonction de la pression partielle d'oxygène:

$$P(O_2)^{1/2} = X_o \exp\left[\left(\frac{-10266}{T} + 5.44\right) + \left(7.80 - \frac{24000}{T}\right)\left(X_o - \frac{X_o^2}{2}\right)\right]$$

Cette expression fait donc le lien entre le P(O₂), et la fraction molaire en oxygène. Nous recherchons le P(O₂) en fonction de la fraction massique en oxygène puisque ce sera la quantité que nous allons mesurer au cours des expériences. En faisant le calcul avec l'expression précédante et en convertissant en fraction massique, nous obtenons la figure 2.1.

Pression partielle d'oxygène en fonction de la fraction massique d'oxygène dans le cuivre

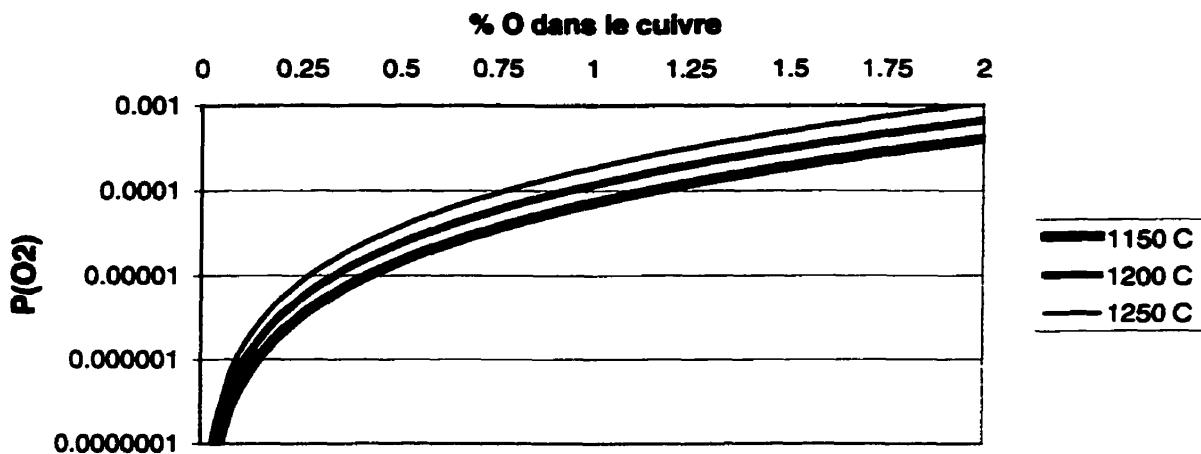
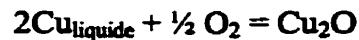


Figure 2.1 $P(O_2)$ en fonction du %O dans le cuivre

Lorsque le cuivre métallique est en équilibre avec du Cu_2O_{solide} nous fixons la pression partielle d'oxygène dans le cuivre et donc sa composition par la relation :



Nous avons entré les paramètres pour l'oxygène dans le cuivre liquide dans un fichier solution de FACT-Win (voir section 3.2.4) et à l'aide de la section « Equilib » (voir section 3.2.3) nous avons calculé un équilibre thermodynamique entre le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre solide. Ce calcul a été fait à 1223^0C pour déterminer si nous reproduisons la composition du cuivre au monotectique dans le système Cu-O. Selon le diagramme publié par ASM international [Neu94] la fraction molaire devrait être de 0,0957 alors que le résultat du calcul avec FACT-Win nous donne 0,0948, nous considérerons donc que cette solution aura un domaine de validité de 0 à 0.1 comme fraction molaire d'oxygène.

2.5 Solution Henrienne

Il arrive que pour modéliser une phase simple il soit approprié d'utiliser la loi d'Henry. En fait, pour comprendre l'applicabilité de ce modèle dans une certaine circonstance, traçons l'énergie de Gibbs en excès d'une solution A-B où A est le solvant et B est un soluté dissous en assez faible concentration.

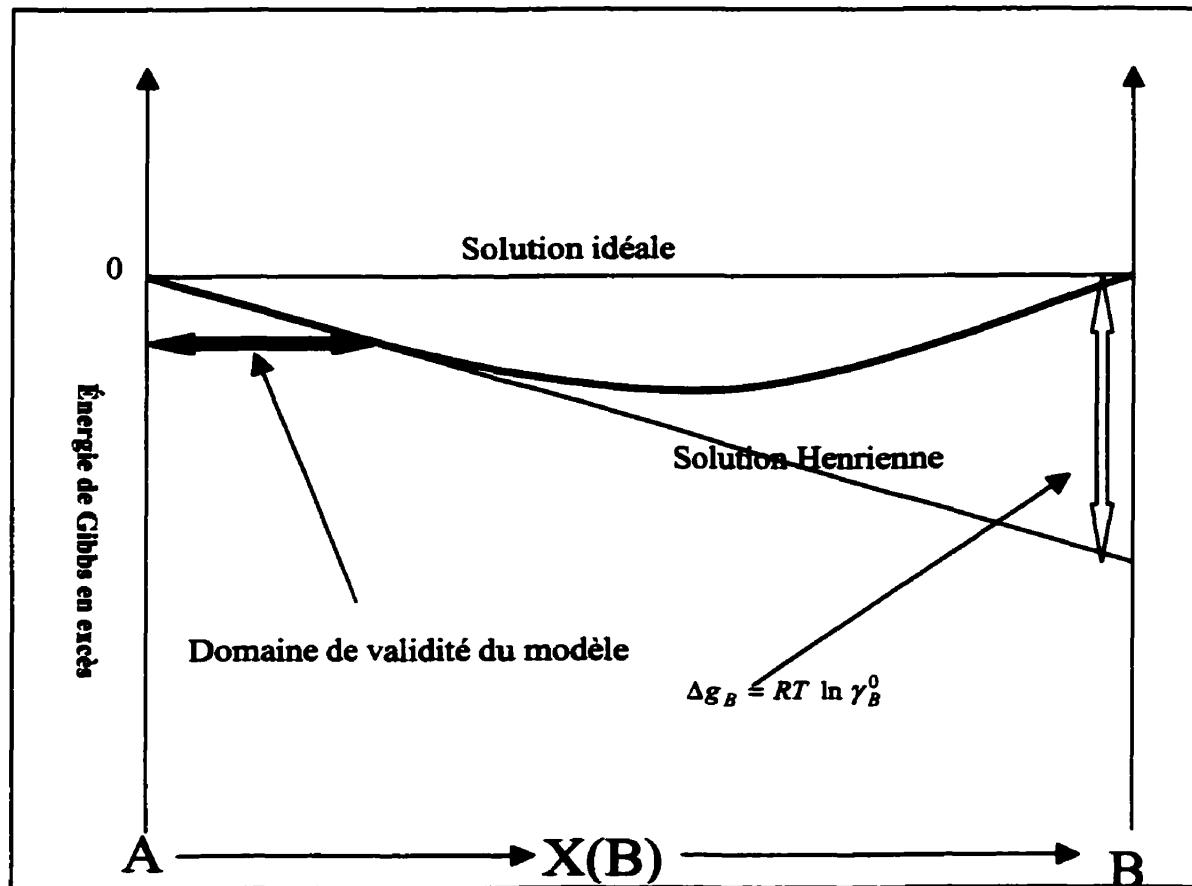


Figure 2-2 Diagramme d'énergie de Gibbs en excès d'une solution Henrienne

Dans une solution idéale, l'énergie libre en excès est égale à zéro, c'est pourquoi nous avons une droite constante à zéro sur le schéma précédent. La ligne foncée correspond à l'énergie libre réelle de la solution alors que la ligne du bas correspond à une solution Henrienne. Il est facile de constater que l'énergie en excès de la solution est bien représentée par la solution Henrienne sur un certain domaine de validité alors que celle-ci diverge par la suite. D'autre part, la solution idéale ne représenterait pas

correctement cette énergie de Gibbs en excès et donc ne serait pas capable de prédire précisément l'activité chimique des deux composantes pour une solution de B dans A en faible concentration.

Il est commun d'utiliser des solutions Henrienne pour décrire le comportement de soluté infiniment dilué, mais dans beaucoup de cas, la validité peut s'étendre à de grande concentration ($X=0.1$ ou 0.2) avant de perdre beaucoup de précision.

Dans ce projet, nous aurons à modéliser une solution solide $\text{CuO}_{1/2}$ (riche) avec une assez faible quantité de $\text{NaO}_{1/2}$ en solution. Vu que la solubilité ne sera pas trop grande ($X_{\text{NaO}_{1/2}} \approx 0.1$) nous allons utiliser ce modèle simple qui donnera des évaluations raisonnables de l'activité chimique du $\text{NaO}_{1/2}$ (solide) dans le $\text{CuO}_{1/2}$ (solide) et de la composition de la solution solide en équilibre avec le liquidus dans le système quasibinaire $\text{NaO}_{1/2}\text{-CuO}_{1/2}$.

Pour fin de calcul, les activités chimiques des composantes dans une telle solution sont données par :

$$a_{\text{CuO}_{1/2}} = X_{\text{CuO}_{1/2}}$$

On dit que l'oxyde de cuivre est dans son domaine de Raoult.

$$a_{\text{NaO}_{1/2}} = X_{\text{NaO}_{1/2}} \gamma_{\text{NaO}_{1/2}}$$

On dit que gamma (γ) est le coefficient d'activité Henrien, de l'oxyde de sodium dans l'oxyde de cuivre. Ce coefficient est relié à la figure précédante par la relation :

$$RT\ln(\gamma) = \Delta g_B = \Delta h_B - T\Delta s_B$$

R= constante des gaz parfaits (J/(mol•K))

T= Température (Kelvin)

Δh_B = enthalpie en excès de B dans A (J/mol)

Δs_B = entropie en excès de B dans A (J/mol•K)

2.6 Modèle quasi-chimique

Depuis environ le début du siècle, des chercheurs ont travaillé sur les différents modèles actuellement disponibles dans la littérature pour déterminer les propriétés des systèmes multi-composantes. Le modèle quasi-chimique est un des modèles actuellement les plus performants sur le marché, car il est basé sur la réalité structurale des solutions. Le sujet est plutôt complexe et nous allons ici effleurer ce sujet en résumant les articles de Pelton et Blander dans le domaine. [Pel84] [Pel88]

Dans une solution idéale, l'activité chimique est égale à la fraction molaire des composantes. Dans notre cas, les composantes sont CuO_{1/2}, NaO_{1/2} et CaO pour le système d'oxydes. Il faut voir cette solution comme étant des cations de Cu⁺, Na⁺ et Ca⁺⁺ avec des anions O⁻ entre eux. Ceci revient à dire qu'il y a une entropie de mélange uniquement sur le réseau cationique, car le réseau anionique est rempli d'oxygène peut importe la composition des oxydes. C'est pour cette raison que les composantes du système doivent être sur une base de un cation et peu importe qu'il y ait un nombre fractionnaire d'anion. Cela ne veut pas dire que chaque Cu⁺⁺ se déplace avec la moitié d'un atome d'oxygène. C'est simplement un choix de composante arbitraire et judicieux permettant de respecter la relation a(BO)=γ_{BO}X_{BO}.

Notre solution d'oxyde peut être considérée comme une solution ionique où tous les cations sont séparés par des atomes d'oxygène. Lorsque cette solution n'est pas idéale, il y aura une ordonnance à courte distance entre les cations. Pour illustrer cette situation, écrivons les trois équations quasi-chimiques de base pour ce système :



$$\Delta G = \omega_{\text{CuNa}} - \eta_{\text{CuNa}} T$$



$$\Delta G = \omega_{\text{CuCa}} - \eta_{\text{CuCa}} T$$



$$\Delta G = \omega_{\text{CaNa}} - \eta_{\text{CaNa}} T$$

L'expression X-O-X représente la situation où un anion oxygène sépare deux cations X dans la solution. Cela ne veut en rien dire que les X sont attachés à l'oxygène. Ces équations ressemblent beaucoup à des équations chimiques, d'où le nom du modèle quasi-chimique. Dépendant du signe et de la magnitude des ΔG , il y aura un déplacement vers la gauche ou vers la droite de ces équilibres. Cela favorise certaines des paires X-O-X dans la solution en créant une ordonnance à courte distance. Ceci est très important dans la modélisation de la solution, car l'enthalpie de mélange va causer un changement dans l'entropie idéale de mélange. Les modèles de solution régulière ou bien sous régulière tiennent compte des effets enthalpiques, mais ne tiennent pas compte des corrections à l'entropie causées par l'ordonnance à courte distance.

Définissons les fractions équivalentes comme suit (pour le cuivre par exemple) :

$$Y_{Cu} = \frac{Z_{Cu} X_{Cu}}{Z_{Cu} X_{Cu} + Z_{Ca} X_{Ca} + Z_{Na} X_{Na}}$$

Les Z sont des paramètres du modèle qui dépendent du nombre de charge et qui sont liés aux nombres de deuxièmes voisins dans la solution. La relation suivante doit être respectée:

$$\frac{Z_A}{Z_B} = \frac{Q_A}{Q_B} = \frac{Z'_A}{Z'_B}$$

Z=Paramètre du modèle

Z'=Nombre de deuxième voisins

Q= Nombre de charge des cations

Par exemple pour le calcium et le cuivre :

$$\frac{Z_{Cu}}{Z_{Ca}} = \frac{Q_{Cu}}{Q_{Ca}} = \frac{1}{2}$$

Les X sont les fractions molaires des différentes composantes ($\text{CuO}_{1/2}$, $\text{NaO}_{1/2}$ et CaO). Dans les banques de données existantes de FACT-Win, les Z sont déjà fixés, $Z_{\text{Cu}}=Z_{\text{Na}}=0.6887$ alors que $Z_{\text{Ca}}=1.3774$. Cette valeur est fixée pour que lorsque ω tend vers $-\infty$ dans un système $\text{SiO}_2\text{-XO}$ l'entropie de la solution soit nulle à la composition du maximum d'ordonnance. Pour des fins de compatibilité, nous allons conserver ces paramètres et à la tend nous allons intégrer nos paramètres dans la banque de données existante.

Les fractions équivalentes représentent les fractions molaires pondérées par la charge. Cela correspond également à la fraction molaire de demi-lien cations cations dans la solution.

$$Y_{\text{Cu}} = \text{Fraction de demi-lien Cu dans la solution} = \text{Fraction équivalente}$$

Une mole de lien cation-cation est constituée comme suit :

$$1 = X_{\text{CuCu}} + X_{\text{CuCa}} + X_{\text{CuNa}} + X_{\text{CaNa}} + X_{\text{CaCa}} + X_{\text{NaNa}}$$

Pour une mole de lien (deux moles de demi-lien) nous avons donc :

$$2X_{\text{CuCu}} + X_{\text{CuCa}} + X_{\text{CuNa}} \text{ mole de demi-lien Cu}$$

$$2X_{\text{CaCa}} + X_{\text{CuCa}} + X_{\text{CaNa}} \text{ mole de demi-lien Ca}$$

$$2X_{\text{NaNa}} + X_{\text{NaCa}} + X_{\text{CuNa}} \text{ mole de demi-lien Na}$$

Ce qui nous mène aux trois relations suivantes qui existent entre les fractions équivalentes et les fractions des liens X_{ij} dans la solution.

$$2Y_{\text{Cu}} = 2X_{\text{CuCu}} + X_{\text{CuCa}} + X_{\text{CuNa}}$$

$$2Y_{\text{Na}} = 2X_{\text{NaNa}} + X_{\text{CuNa}} + X_{\text{CaNa}}$$

$$2Y_{\text{Ca}} = 2X_{\text{CaCa}} + X_{\text{CuCa}} + X_{\text{CaNa}}$$

Où X_{ij} est la fraction des liens i-O-j dans la solution.

Une fois ce formalisme développé, l'enthalpie de mélange, l'entropie non-configurationnelle et l'entropie configurationnelle en sont déduits,

Enthalpie de mélange :

$$\Delta H = \frac{(Z_{Cu}X_{Cu} + Z_{Na}X_{Na} + Z_{Ca}X_{Ca})}{2} \times \frac{X_{CuNa}\omega_{CuNa} + X_{CuCa}\omega_{CuCa} + X_{CaNa}\omega_{CaNa}}{2}$$

Entropie non-configurationnelle

$$\Delta S^{nc} = \frac{(Z_{Cu}X_{Cu} + Z_{Na}X_{Na} + Z_{Ca}X_{Ca})}{2} \times \frac{X_{CuNa}\eta_{CuNa} + X_{CuCa}\eta_{CuCa} + X_{CaNa}\eta_{CaNa}}{2}$$

Entropie configurationnelle

$$\Delta S^c = -R(X_{Cu} \ln X_{Cu} + X_{Na} \ln X_{Na} + X_{Ca} \ln X_{Ca}) - \frac{R}{2}(Z_{Cu}X_{Cu} + Z_{Na}X_{Na} + Z_{Ca}X_{Ca}) \times \left[\begin{array}{l} X_{CuCu} \ln \frac{X_{CuCu}}{Y_{Cu}^2} + X_{NaNa} \ln \frac{X_{NaNa}}{Y_{Na}^2} + X_{CaCa} \ln \frac{X_{CaCa}}{Y_{Ca}^2} + X_{CuNa} \ln \frac{X_{CuNa}}{2Y_{Cu}Y_{Na}} + \\ X_{CuCa} \ln \frac{X_{CuCa}}{2Y_{Cu}Y_{Ca}} + X_{CaNa} \ln \frac{X_{CaNa}}{2Y_{Ca}Y_{Na}} \end{array} \right]$$

Ces équations suffisent à déterminer l'activité chimique des différentes composantes dans la solution. Le formalisme semble très compliqué, mais les seuls paramètres se trouvant dans la banque de données sont les ΔG des équations quasi-chimiques (c'est à dire les ω_{ij} et η_{ij}). Il faut noter que si les ΔG sont égaux à zéro, la solution devient idéale. Les algorithmes contenus dans le logiciel FACT-Win (voir section 3.2) permettent de traiter les solutions multicomposantes à partir des paramètres binaires et l'utilisateur n'a pas à se soucier de la complexité mathématique des opérations.

Le formalisme peut également intégrer des paramètres ternaires, pour une description complète, il faut consulter les articles de référence. Dans le cadre de ce projet, nous allons travailler uniquement avec des termes binaires, car aucun terme

ternaire n'est nécessaire pour une bonne reproduction des propriétés thermodynamiques de la solution $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}\text{-CaO}$.

L'utilisation de ce modèle permet de connaître les propriétés thermodynamique d'une solution binaire, mais une technique d'extrapolation appropriée doit être utilisée pour faire l'évaluation de l'énergie libre en excès dans le diagramme ternaire. Dans notre cas, les trois composantes sont considérées comme basique, nous allons donc utiliser une technique d'extrapolation symétrique « Kohler » pour évaluer l'énergie des paires dans la solution ternaire.

Les paramètres $(\omega_{\text{CaNa}}, \eta_{\text{CaNa}}, \omega_{\text{CuNa}}, \eta_{\text{CuNa}}, \omega_{\text{CuCa}}, \eta_{\text{CuCa}})$ sont extrapolées dans les diagrammes binaires comme suit pour une composition au point P.

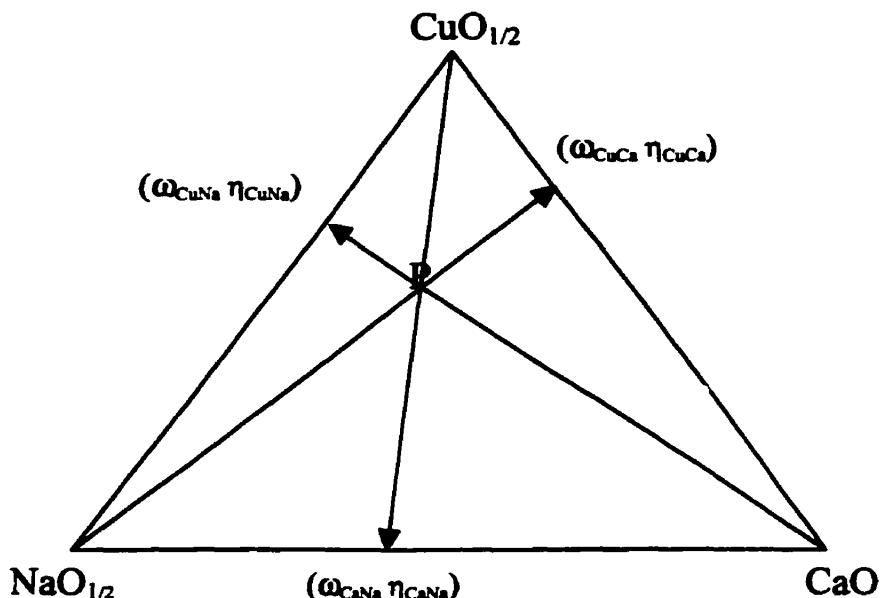


Figure 2.3 Représentation graphique d'une extrapolation de Kohler dans le triangle de Gibbs

3 Description des programmes pour la modélisation et le calcul

En lisant le chapitre 2, il devient clair que ce travail ne consiste pas à comprendre le comportement des phases pures ou des gaz idéaux qui est déjà bien connu. Nous nous attarderons donc à la compréhension des différentes solutions qui sont impliquées dans ce sous système.

Pour le cas du cuivre métallique avec l'oxygène, ce système a été étudié par plusieurs scientifiques dans le passé et nous n'avons pas eu de travail majeur à faire sur cette phase. Pour la phase d'oxyde fondu et la solution solide CuO_{1/2}-NaO_{1/2} (riche en CuO_{1/2}) nous avons dû trouver des paramètres qui reproduisent le plus fidèlement que possible les propriétés thermodynamiques de ces phases.

L'optimisation consiste à reproduire la courbe d'énergie libre des solutions en présence en tenant compte de toutes les données expérimentales disponibles dans la littérature et de celles que nous avons mesurées. L'énergie de Gibbs d'une solution doit être consistante avec toutes les mesures d'activité chimique et les mesures de liquidus. Pour faire ce travail dans un temps raisonnable, il est pratiquement indispensable de détenir un logiciel permettant de déterminer les paramètres du modèle en fonction des données expérimentales. Nous appelons ce type de logiciel un «optimiseur». Dans notre cas, l'outil que nous avons utilisé est nommé SAD ou plus communément, «l'optimiseur de Sergui». SAD est une abréviation qui désigne Sergui Alexandre Degterov qui est le concepteur de la routine qui a été écrite en collaboration avec Jacques Melançon qui sont tous deux du CRCT de l'École Polytechnique de Montréal.

Une fois que nous connaissons bien l'énergie de Gibbs en excès des solutions, nous devons entrer les données dans un minimiseur d'énergie libre de Gibbs qui nous permettra de faire des calculs d'équilibres avec les autres phases. Nous avons utilisé FACT-Win pour faire les calculs et le logiciel FACTOOLS pour faire les diagrammes par la suite.

3.1 SAD

Comme nous l'avons mentionné, le concepteur est Sergui Alexandre Degterov et il a été consulté lors de l'utilisation de ce programme, pour obtenir des meilleurs résultats d'optimisation.

Nous entrons dans ce logiciel des valeurs d'activités chimiques en même temps que des valeurs de point de liquidus dans des systèmes binaires. Le programme trouve les paramètres des modèles qui peuvent reproduire les plus fidèlement possible toutes les données disponibles. Cette optimisation est faite par la méthode des moindres carrées, c'est à dire que le logiciel fait varier les paramètres du modèle en minimisant la somme des carrés des différences entre les résultats expérimentaux et les prévisions du modèle faites à partir d'un paramètre donné. Les paramètres peuvent être dépendants ou non en température, et il faut juger des résultats que le programme donne en comparant avec d'autres systèmes similaires optimisés dans le passé. Par exemple, s'il y a peu de données disponibles dans la littérature et que trop de paramètres sont utilisés, les calculs pourront diverger complètement dans des régions de composition loin des points expérimentaux utilisés. Une fois l'optimisation faite, il est indispensable de calculer la courbe d'énergie libre de Gibbs pour la solution en fonction de la température pour être sûr que la forme est physiquement acceptable et que la dépendance en température n'est pas trop forte. Le personnel du CRCT est hautement qualifié dans ce domaine puisque des centaines de systèmes binaires ont déjà été optimisés par eux.

3.2 FACT-Win

Beaucoup de personnes ont participé au développement de ce logiciel qui est un des plus performants actuellement dans le monde, les banques de données pour les solutions sont assez complètes, mais il reste encore beaucoup de travail à faire. Les compagnies utilisant ce logiciel ont la liberté de développer ou de faire développer leurs propres banques de données parfaitement adaptées à leurs procédés. Des données

thermodynamiques de base trouvées dans la littérature peuvent être entrées facilement dans le système FACT dans une banque de données pour les utilisateurs. Pour les solutions, les utilisateurs peuvent également créer leur propre fichier à partir de leurs données personnelles dans la section «SOLUTION». FACT-Win contient une grande banque de données sur les substances pures, la section «COMPOUND», en tapant la formule chimique d'un composé on peut avoir accès à toutes les données thermodynamiques sur ce composé. La section «REACTION» permet de faire des calculs avec les substances pures, (i.e. constantes de réaction, deltaH, deltaG, ...) que ce soit avec des données privées de l'utilisateur ou bien avec des données publics de FACT-Win. La partie la plus utilisée du logiciel est «EQUILIB», celle-ci permet une minimisation de l'énergie libre de Gibbs entre des phases pures et des solutions. L'utilisateur entre les réactifs qu'il veut équilibrer, signale les solutions ou les phases pures qui peuvent apparaître et les conditions de l'équilibration (P(O₂), Température,...) le logiciel donne les compositions dans les différentes phases à l'équilibre. Dans ce travail, nous avons fait tous les calculs d'équilibre à partir de «EQUILIB» et les données ont été envoyées dans un autre logiciel qui permet de tracer les diagrammes de phases.

Pour les futurs utilisateurs, ce logiciel changera de nom suite à une fusion entre CHEMSAGE et FACT-Win, la nouvelle version se nommera FACTSAGE.

3.3 FACTOOLS

Lors du déroulement de ce projet, FACTOOLS n'était pas encore une partie de FACT-Win, car il était en développement. Son concepteur Dr. Patrice Chartrand du CRCT m'a permis de l'utiliser pour faire tous mes diagrammes, en échange, je devais lui donner des commentaires sur l'utilisation. L'utilisation de ce programme m'a permis de sauver beaucoup de temps, car il est très versatile et facile à utiliser. Ce programme sera inclus dans les prochaines versions de FACTSAGE, cela rendra le traçage des diagrammes de phases beaucoup plus facile.

4 Méthodes expérimentales

Dans cette section, nous incluons également des techniques expérimentales qui n'ont pas été réalisées par nous. Nous avons trouvé peu de données dans la littérature sur le système $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}\text{-CaO}$, il sera donc facile de résumé les techniques qui ont été utilisées par les autres équipes de recherche.

L'analyse thermique est souvent considérée comme une mesure triviale que les jeunes scientifiques trouvent peu stimulante en comparaison avec d'autres domaines de pointe. Pour notre part, nous avons trouvé que ces mesures sont souvent difficiles à interpréter et il est facile de faire de grosses erreurs si la mesure n'est pas réalisée dans les bonnes conditions. La trempe des échantillons scorie-métal est une façon efficace et simple de déterminer le potentiel d'oxygène en équilibre avec une scorie étant donnée la relation existante entre la pression partielle d'oxygène et la fraction massique en oxygène dans le cuivre. Nous n'avons pas fait de mesure d'activité de l'oxygène dans le cuivre par voie électrochimique, car nous étions confiants avec la technique de trempe à l'équilibre, mais les mesures de Oishi, Kondo et Ono [Ois86] ont été considérées dans notre optimisation des propriétés thermodynamiques (section 6).

4.1 Trempe des phases à l'équilibre

4.1.1 Pour l'activité de la chaux

Il y a une façon très efficace de connaître le coefficient d'activité de la chaux solide dans l'oxyde de cuivre en fixant l'activité chimique de la chaux et en mesurant la concentration de chaux dans l'oxyde de cuivre. Kuxman et Kurre [Kux68] ont simplement équilibré du cuivre et de l'oxyde de cuivre dans un creuset en chaux pour en mesurer la dissolution dans l'oxyde de cuivre. Naturellement, les échantillons doivent être trempés, car un refroidissement lent aurait provoqué une précipitation de la chaux en solution sur le mur du creuset. Une fois l'échantillon refroidi, les phases sont séparées mécaniquement, et la scorie est analysée pour son contenu en chaux. Connaissant l'activité de la chaux et sa composition, on en déduit son coefficient d'activité. Ce test

est simple et constitue une façon très efficace de connaître la solubilité de la chaux dans l'oxyde de cuivre.

4.1.2 Pour l'activité du Cu₂O

L'activité de l'oxyde de cuivre est facilement calculable à partir de la fraction massique en oxygène dans le cuivre métallique, en utilisant le formalisme des paramètres d'interactions unifiés (section 2.4). Le modèle que nous utilisons pour la scorie doit également être capable de prédire l'activité de l'oxyde de cuivre dans cette scorie en fonction de la température et de la composition. Nous allons donc mesurer pour différentes compositions de scorie l'activité de l'oxyde de cuivre par le cuivre métallique qui sera en équilibre avec la scorie.

Cette technique très simple consiste à préparer des échantillons de scorie avec des compositions qui sont connues (par le mélange initial ou par l'analyse chimique finale), de les équilibrer avec du cuivre à une température connue pour trois heures puis de les tremper dans un bassin rempli d'eau.

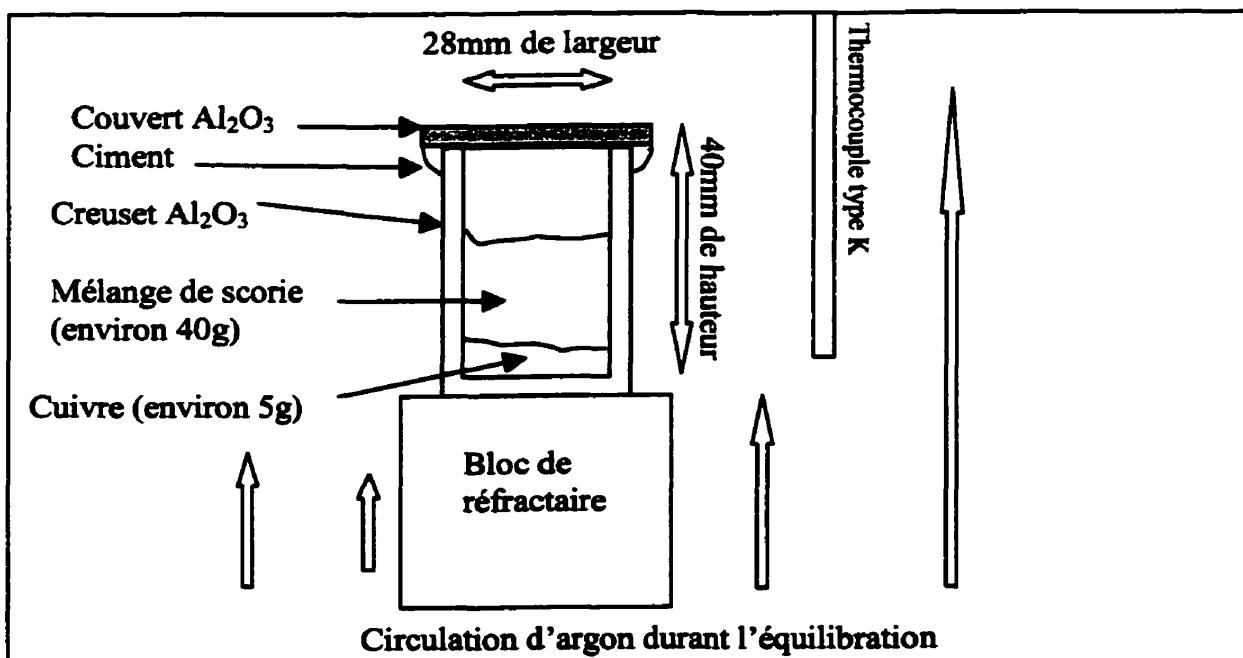


Figure 4.1 : Montage pour les trempes de scorie en équilibre avec du cuivre

Le creuset est en alumine recristallisé pour éviter les fuites d'oxyde de cuivre et minimiser la dissolution du creuset dans la scorie. Il y a un couvert sur le creuset pour éviter des échanges gazeux significatifs entre le mélange et l'atmosphère dans le four. Pour éviter que de l'oxygène puisse entrer dans le creuset que nous envoyons une purge d'argon dans la fournaise. L'argon de purge provient de Air liquide et il est certifié moins de 10ppm O₂.

Déroulement de l'expérience :

- 1- On pèse le cuivre et on le met au fond du creuset, il est sous forme d'un bloc solide coupé à la scie abrasive,
- 2- On pèse les composantes (CaO, NaO_{1/2} ou Cu₂O), on les mélange entre elles à l'aide d'une fiole en plastique puis on vide la fiole dans le creuset,
- 3- On cimente le couvert en alumine sur le creuset à l'aide de ciment haute température,
- 4- On place le creuset dans le four à froid,
- 5- On chauffe puis on équilibre pour trois heures à une température constante,
- 6- À l'aide d'une longue pince, on sort le creuset du four pour le tremper dans l'eau.

Une fois cet exercice terminé, l'analyse de scorie est envoyée au laboratoire pour une analyse par ICPMS (voir section 5.1) alors que le cuivre est coupé en trois pour des analyses d'oxygène (voir section 5.2 et 5.3). Une fois que nous recevons ces analyses, nous pouvons en déduire l'activité du Cu₂O qui servira pour trouver les paramètres du modèle quasichimique (section 2.6). Dans cette expérience, nous avons choisi d'utiliser des creusets d'alumine pour sa très faible solubilité dans l'oxyde de cuivre et pour sa passivation en contact avec du CaO ou du Na₂O (section 6.2.0 et 6.3.0).

L'incertitude sur la température est d'environ 5°C dans le cas de cette expérience à cause du thermocouple qui n'est pas directement en contact avec le creuset. Cette erreur est basée sur les variations de température mesurées à l'intérieur de la fournaise que nous avons utilisée. Notre temps d'équilibration de trois heures a été choisi après que nous ayons constaté qu'il n'y a pas de différence significative entre une équilibration de 1h, 2h ou bien 3h pour la solubilité de l'oxygène.

4.2 Analyse thermique

Prenons l'exemple d'un diagramme de phase binaire A-B, les températures de transitions peuvent être trouvées facilement en refroidissant ou bien en chauffant l'échantillon de façon contrôlé. Par exemple, si nous refroidissons un échantillon de composition AO ($X=0.8$) et BO ($X=0.2$) de 1800°C jusqu'à 1000°C (voir figure 4.1), nous verrons deux discontinuités dans la courbe de refroidissement.

Au point A, le liquide entre dans le champ de précipitation de l'oxyde BO, c'est à dire que le BO solide commence à former des cristaux dans la solution. L'enthalpie de fusion étant positive, il y aura de la chaleur libérée lors de cette transition en refroidissement. Entre 1590°C et 1130°C , il y a dégagement de chaleur, mais aucune discontinuité dans la courbe de refroidissement. Lors de la précipitation de l'eutectique, une nouvelle discontinuité apparaît dans la courbe de refroidissement (point C). Les points C et B sont sur l'invariant, peu importe la composition de départ, nous retrouverons une discontinuité à cette température.

Diagramme de phase binaire AO-BO

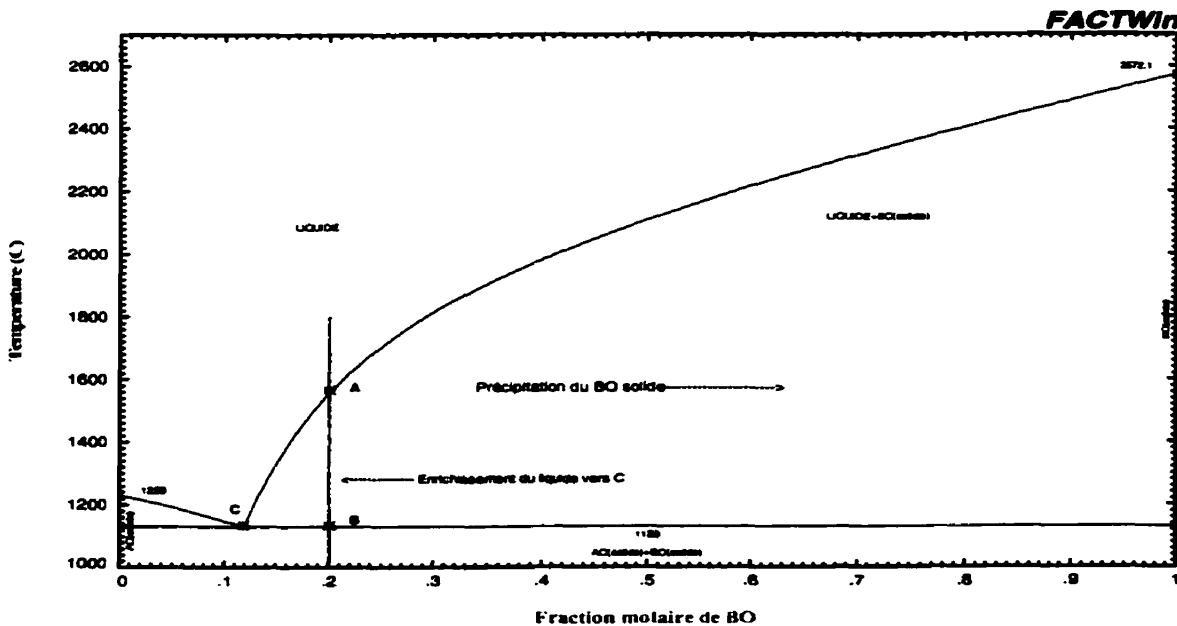


Figure 4.2 : Système eutectique binaire typique

Analysant cette composition en chauffage, nous verrons les mêmes phénomènes, mais les effets thermiques seront inversés, tout ce qui était endothermique devient exothermique et vice versa.

Parfois, il y a également des transitions solide-solide qui donne lieu à des discontinuités dans les courbes de chauffage et refroidissement, il faut prendre garde de ne pas mal interpréter ces signaux.

Il y a des problèmes typiques en analyse thermique, nous avons fait face aux trois suivants au cours du présent projet et nous avons trouvé des solutions simples pour chacun d'entre eux.

Lors du refroidissement, il est possible que la phase BO ne précipite pas exactement au point B. Une hypothèse est que l'énergie associée à la formation des premiers « petits cristaux » est grande. L'énergie nécessaire pour précipiter un cristal de petite taille est non seulement l'énergie libre, mais il y a une énergie de surface également. Quand les cristaux sont gros ou bien s'il y a une surface compatible pour la germination, cette énergie de surface est petite devant la variation d'énergie libre, mais si les cristaux sont petits, il y a une énergie qui empêche la cristallisation. Une fois que les premiers cristaux apparaissent, ils servent de germes pour la cristallisation et la température augmente d'un seul coup, car toute l'enthalpie de fusion est libérée en même temps. Sur la page suivante on peut voir une première courbe avec surfusion et une deuxième courbe sans surfusion sur des échantillons ternaires Cu₂O-CaO-Na₂O.

**Courbe de refroidissement CuO_{1/2} (90%)
NaO_{1/2}(2.5%) CaO(7.5%)**

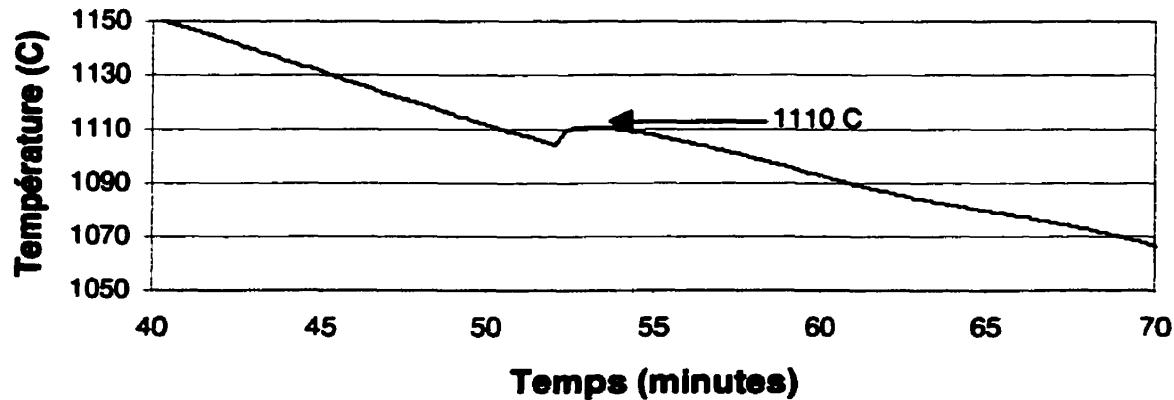


Figure 4.3 : Courbe de refroidissement expérimentale avec surfusion

Une surfusion d'environ 2°C est perceptible sur la figure 4.3, ceci est acceptable compte tenu que dans certains cas, la surfusion peut atteindre environ 100°C. Une surfusion de 2°C peut arriver à environ 10° au-dessous du point de fusion réel, il est impossible de connaître le point de fusion de façon précise si la surfusion est présente.

**Courbe de refroidissement CuO_{1/2} (90%)
NaO_{1/2}(5%) CaO(5%)**

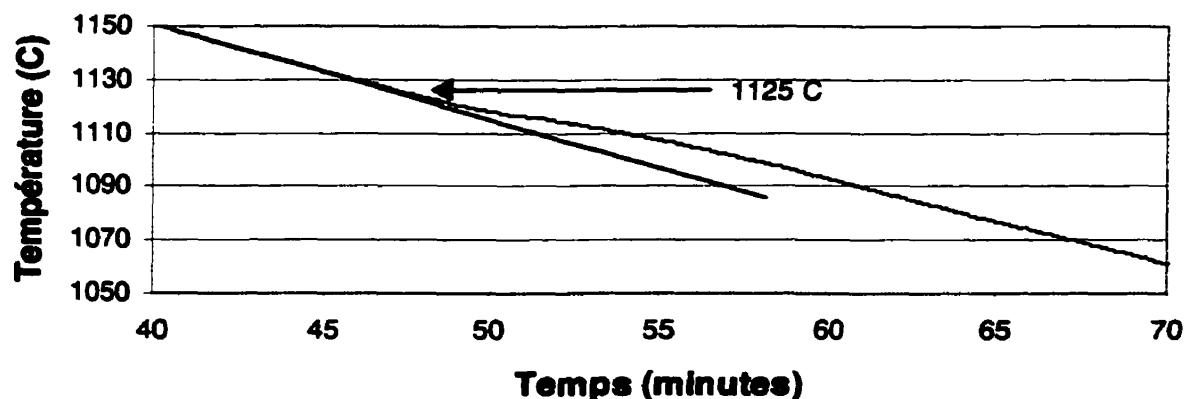


Figure 4.4 Courbe de refroidissement expérimentale sans surfusion

La courbe 4.4 est parfaite, aucune surfusion n'est perceptible.

Le système que nous avons installé sur le four pour l'analyse thermique est très simple, c'est un vibrateur qui envoie des ondes dans la solution durant le refroidissement. Le creuset est en contact avec un thermocouple au bout duquel nous avons attaché un moteur électrique mal balancé. La vibration induite dans le liquide permet de diminuer considérablement la surfusion (figure 4.3) et même de l'éliminer à toute fin pratique dans la majeure partie des cas (figure 4.4). Pour une grande précision sur le liquidus, il s'agit de refaire les courbes qui démontrent de la surfusion.

Durant le présent projet, nous avons pu éliminer la surfusion dans le cas des phases d'oxydes, mais toutes les expériences ont été faites en équilibre avec un peu de cuivre métallique pour qui la surfusion est impossible à éviter. Le creuset ainsi que la solution que nous caractérisons sont des oxydes qui sont peu attrayants pour la germination du cuivre métallique. Nous n'avons pas été capables d'éliminer la surfusion sur le métal, même avec les vibrations.

Courbe de refroidissement CuO_{1/2} (90%) NaO_{1/2}(5%) CaO(5%)

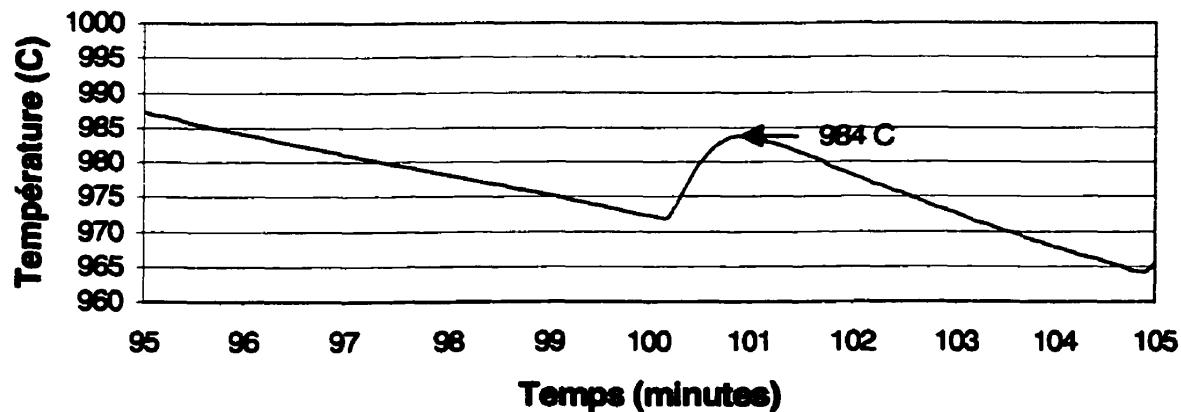


Figure 4.5 : Surfusion associée au cuivre métallique

Dans le dernier cas, la surfusion apparente est de 20°C alors que la surfusion réelle est d'environ 90°C, car l'eutectique Cu-O est à une température de 1066°C. Nous

parlons donc d'une surfusion pouvant aller à 100°C sur la phase métallique. Dans le présent projet, nous ne sommes pas intéressés par le cuivre, nous allons donc identifier la discontinuité se trouvant entre 950°C et 1050°C et ayant une surfusion dramatique au cuivre métallique sur les courbes. La présence du cuivre dans ces expériences est uniquement pour fixer la pression partielle d'oxygène (l'état d'oxydation du cuivre).

Le diagramme AO-BO est un diagramme assez particulier, car le liquidus sur le côté droit de l'eutectique est très abrupte, cela cause de graves problèmes sur l'analyse thermique puisque lors du refroidissement il y aura une petite fraction de BO cristallisé pour une grande variation de température les signaux thermiques sont donc très faibles. Lorsque le liquidus est abrupte, une petite erreur sur la composition peut entraîner une grande variation sur le point de fusion. Pour ces deux raisons, il n'est pas approprié d'utiliser l'analyse thermique sur un liquidus abrupte. Il est préférable de faire des mesures de solubilité comme expliqué dans la section 4.1. Il faut connaître les limites de cette technique qui est malgré tout d'une simplicité extrême pour toute l'information qu'elle peut rapporter.

Il est souvent opportun de changer le taux de refroidissement pour obtenir des signaux thermiques plus évidents. Il y a un compromis à faire entre un taux de refroidissement (ou chauffage) très rapide où toutes les transitions se chevauchent et un taux de refroidissement trop lent où toute la chaleur de transition est absorbée ou fournie par les radiations dans la fournaise. Les expériences que nous allons faire dans ce travail sont faites dans un domaine de température où le transfert thermique est dominé par les radiations entre les différents objets dans la fournaise, il est donc suggérer de ne pas aller trop lentement dans les taux de refroidissement ou bien de chauffage. Nous avons opté pour un taux autour de 4°C par minute, ce qui peut être considéré comme une vitesse moyenne. Les appareils commerciaux sont beaucoup plus rapides. Nous voulons éviter la surfusion, nous devons donc laisser du temps pour la formation des cristaux.

Dans le présent projet, nous n'avons pratiquement jamais fait d'analyse thermique sur des substances pures, les mixtures que nous caractérisons comportent donc plusieurs signaux thermiques à identifier. Lors de l'identification d'une transition, il est préférable d'approcher dans une direction où il n'y aura pas une autre transition qui pourrait cacher une partie du signal. Par exemple, dans le diagramme AO-BO, il est possible d'identifier le liquidus et le solidus en refroidissement, mais il sera préférable d'identifier le liquidus en refroidissement et le solidus en chauffage. En procédant de cette façon, une transition ne sera pas cachée par une autre.

4.2.1 Analyse thermique (en fonction du temps)

Cette technique consiste à refroidir ou bien à chauffer un échantillon à un taux constant pour identifier les changements de pentes sur les courbes à des températures de transformation. Il est parfois difficile pour nous de maintenir un taux de variation de température constant, car les fournaises qui sont utilisés sur ce projet sont passablement grosses et leurs taux de refroidissement naturels sont parfois plus lents que le 4°C par minute que nous voulons obtenir. Quoi qu'il en soit, les changements de pentes sont visibles la plupart du temps en analyse thermique.

Durant l'analyse thermique, nous faisons circuler de l'argon provenant de la compagnie Air Liquide (certifié à moins de 10ppm O₂). Les discontinuités sont identifiées dès qu'il y a un changement de pente sur la courbe. Naturellement, notre erreur est variable, dépendant du liquidus du système que nous voulons identifier. Si le liquidus est abrupte l'erreur peut atteindre 50°C , mais dans la majeure partie des cas, nous identifions des liquidus peu abruptes avec cette technique et l'erreur est d'environ 5°C si il n'y a pas de surfusion.

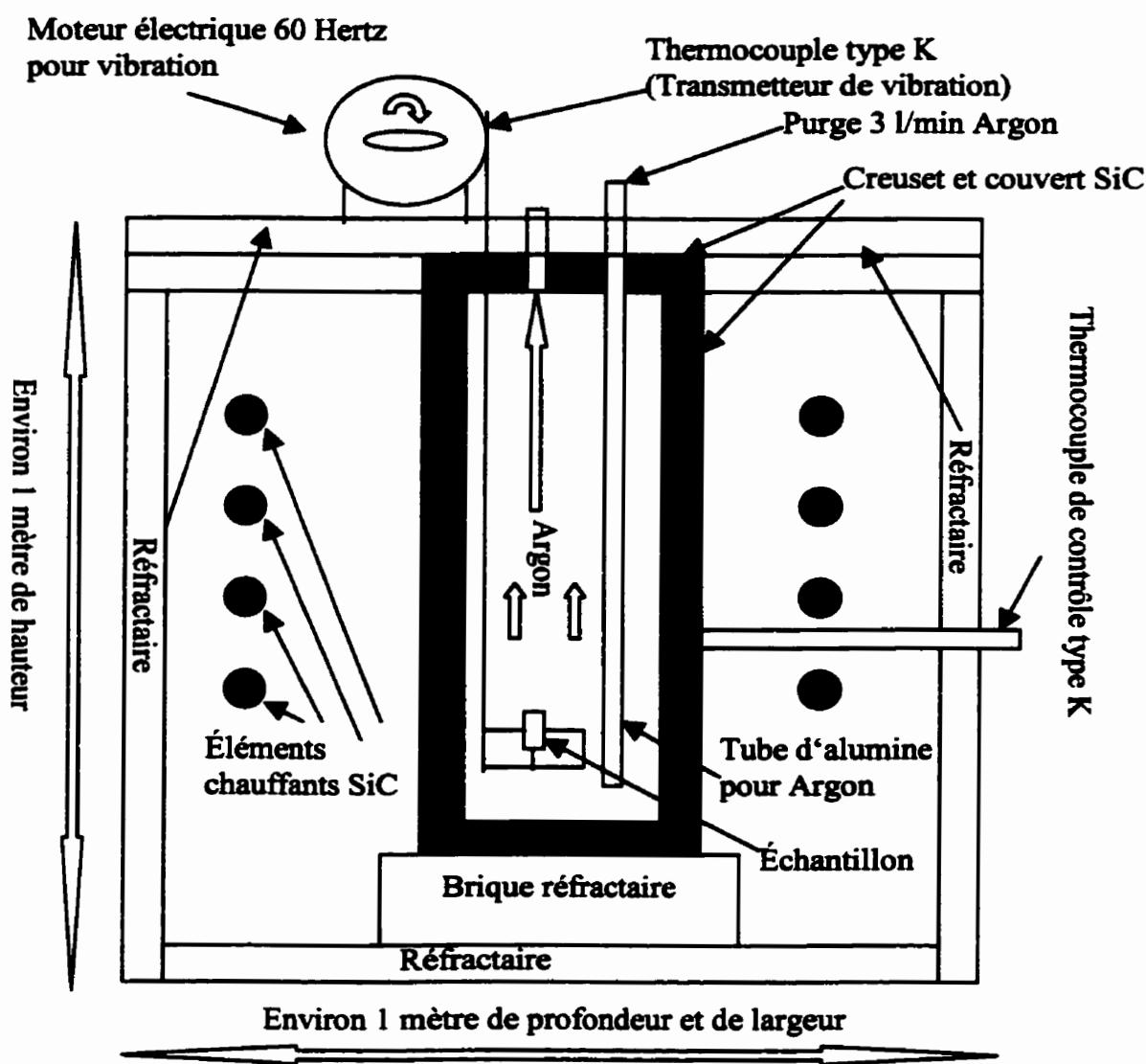


Figure 4.6 : Montage pour l'analyse thermique

Ce montage est relié à un système d'acquisition de données qui fait plusieurs lectures de température chaque seconde. Le taux de refroidissement est imposé par le contrôleur qui abaisse la température dans l'enceinte à l'extérieur du creuset en SiC. Lorsque la température passe au-dessous de 1000°C , nous perdons le taux de refroidissement, car l'inertie thermique de la fournaise est trop grande. Dans ces conditions, il devient préférable de travailler en analyse thermique différentielle. (voir section suivante)

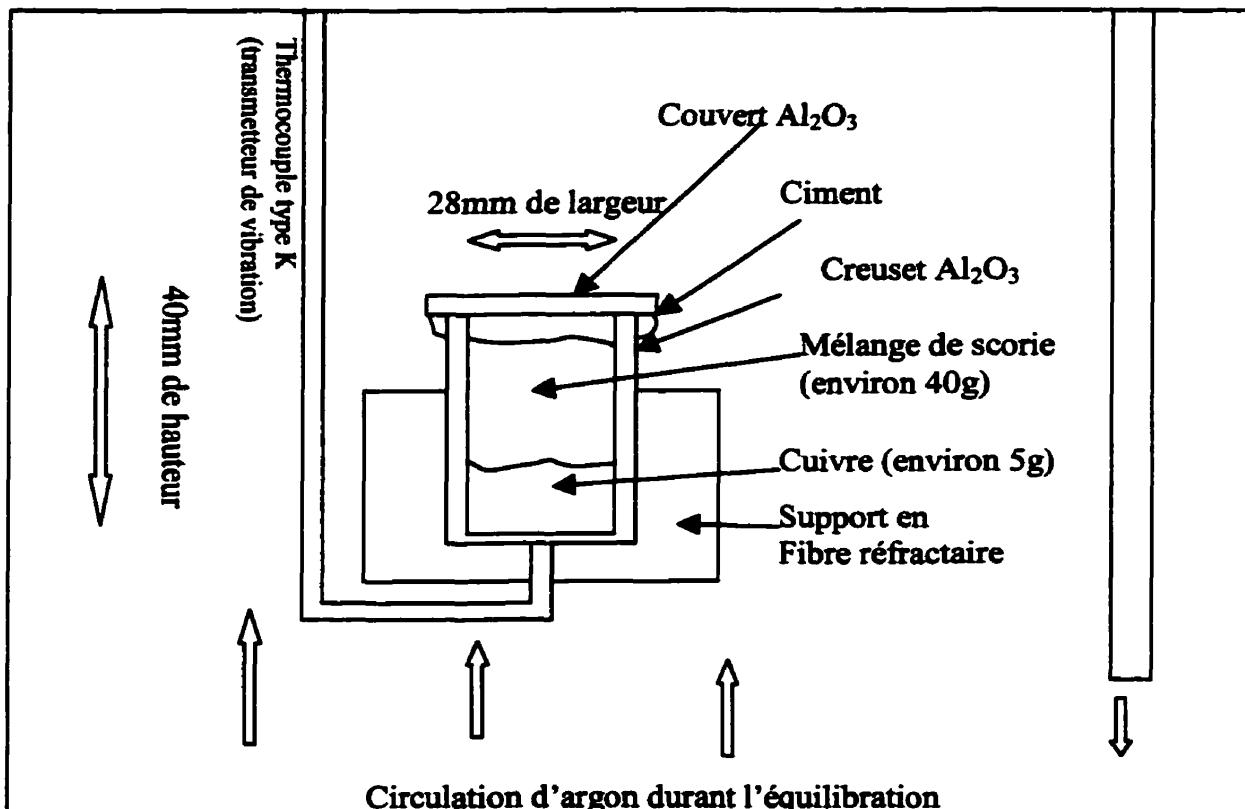


Figure 4.7 : Positionnement de l'échantillon durant l'analyse thermique

Durant cette analyse, le creuset est installé dans un support à échantillon en fibre réfractaire qui conduit peu la chaleur. Ce support est suspendu au thermocouple de type K par lequel les vibrations sont transmises au creuset (Il y a une gaine en acier inoxydable sur le thermocouple). Pour éviter des échanges entre l'atmosphère environnante et le matériel en fusion, nous couvrons le creuset avec un couvert cimenté puis nous purgeons à l'aide d'argon dans l'enceinte. Pour la préparation de l'échantillon, veuillez vous référer aux étapes 1-4 de la procédure décrite à la section 4.1.2. La température est mesurée de façon assez précise puisque le thermocouple de type K est en contact avec le creuset. Dans une expérience comme celle-ci, nous regardons la courbes de refroidissement «temps température», puis nous identifions les discontinuités à des transitions endothermiques ou bien exothermiques. L'erreur de lecture sur un thermocouple de type K est d'environ $\pm 3^{\circ}\text{C}$ dans l'intervalle de température où nous travaillons. L'erreur principale sera attribuable à la surfusion. Si les courbes sont bien

faites et que peu de surfusion est présente, nous estimons que l'erreur sera entre 5 et 15°C.

La courbe qui suit représente le comportement d'un échantillon ternaire en refroidissement.

Courbe de refroidissement CuO_{1/2} (90%) NaO_{1/2}(5%) CaO(5%)

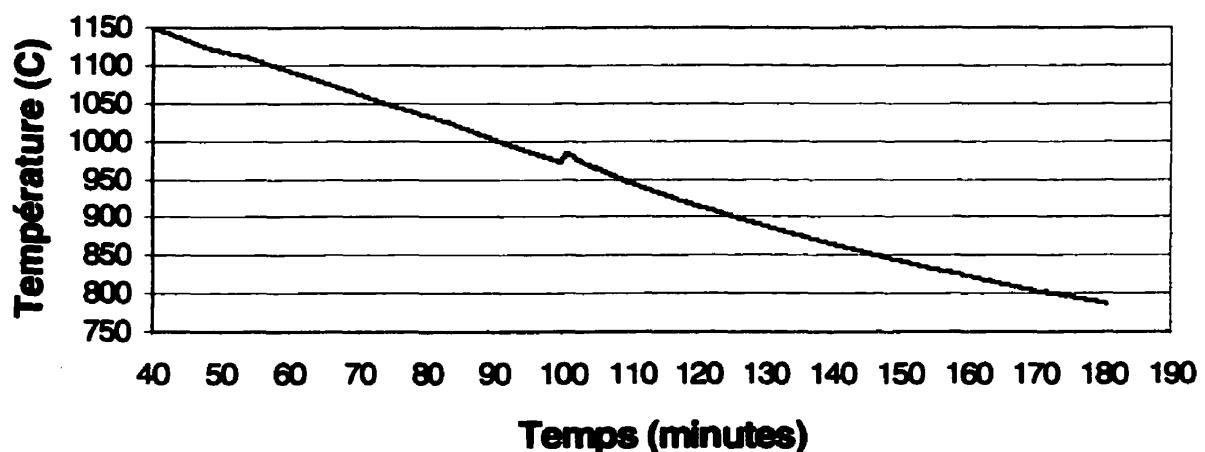


Figure 4.8 : courbe de refroidissement typique

Dans cette courbe, le taux de refroidissement a chuté au-dessous de 900°C, ce qui rend les changements de pentes plus difficiles à voir dans cette région. Il faut faire des agrandissements des régions d'intérêts pour pouvoir discerner les transitions. Par exemple, sur la page suivante, nous avons fait un agrandissement de la zone de température du liquidus (1105°C) et sur la zone de l'eutectique ternaire (805°C) pour identifier les températures de transition.

La discontinuité à environ 980°C est causé par la cristallisation du cuivre métallique qui se trouve dans le creuset. Comme nous avons expliqué plutôt, la surfusion sur le cuivre métallique a été impossible à éviter.

Courbe de refroidissement CuO_{1/2} (90%) NaO_{1/2}(5%) CaO(5%)

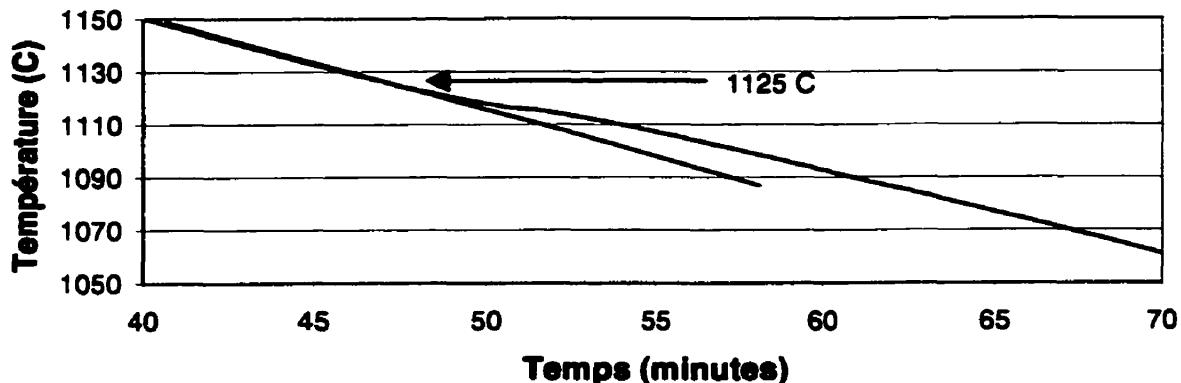


Figure 4.9 Identification du liquidus en refroidissement

Courbe de refroidissement CuO_{1/2} (90%) NaO_{1/2}(5%) CaO(5%)

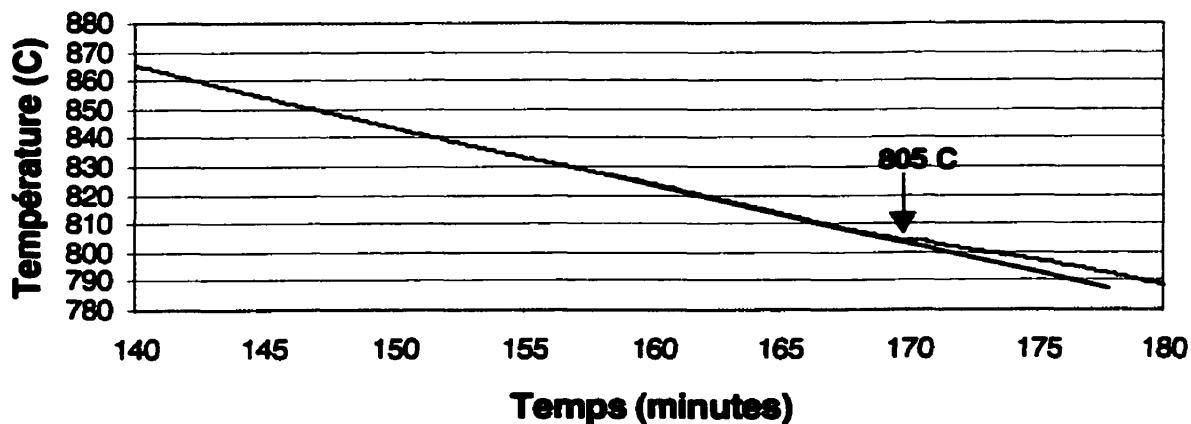


Figure 4.10 Identification de l'eutectique en refroidissement

On repère quand même les transitions sur ces courbes malgré le fait que le taux de refroidissement n'était pas constant.

4-2-2 Analyse thermique différentielle ATD

Le montage que nous avons utilisé est le même que pour l'analyse thermique (voir figure 4.6). La seule différence c'est que nous devons avoir un échantillon de référence dans l'enceinte pour comparer la température de notre échantillon à analyser. De cette façon, la mesure est plus sensible pour les petites variations de température. L'échantillon et la référence sont presque à la même température, sauf si une transition de phase se produit dans l'échantillon à analyser. Au lieu de regarder la température en fonction du temps, on regarde la différence de température en fonction de la température. Une très faible différence de température entre les deux creusets sera notable sur le graphique.

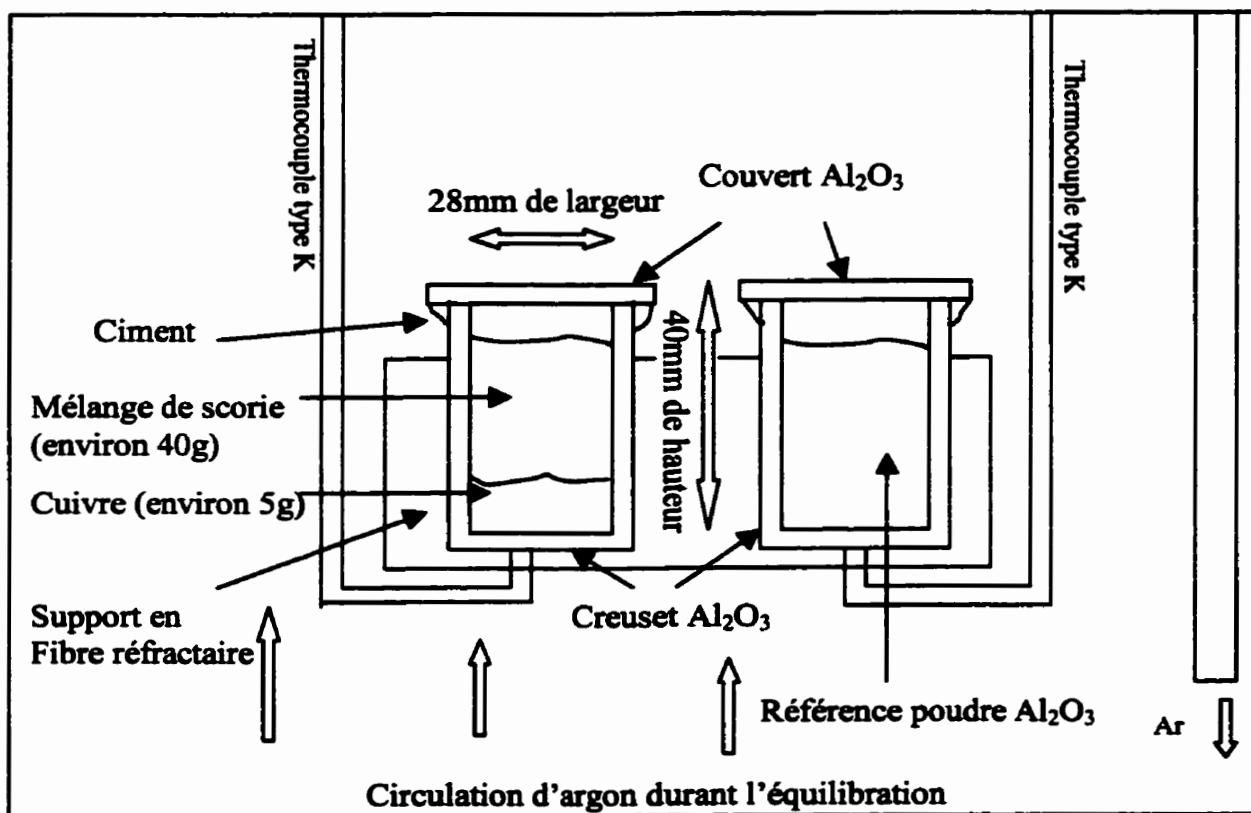


Figure 4.11 : Positionnement des échantillons durant l'analyse thermique différentielle

$$\Delta T(C) = (T_{\text{échantillon}} - T_{\text{référence}})$$

De cette façon, un pic vers le haut indique une transition exothermique alors qu'un pic vers le bas indique une transition endothermique. La référence doit être un matériau pour lequel il n'y a aucune transition de phase dans la région de température que nous balayons. Comme dans l'analyse thermique, des vibrations sont transmises aux creusets par les thermocouples. Il est à noter que nous montrons ici une coupe de notre système, mais en réalité, il y a trois échantillons à analyser et une référence placée aux quatre coins d'un support carré en fibre réfractaire. De cette façon, nous avons été capables de faire trois échantillons par jour avec ce montage. Nous avons mis des mois à préparer le montage et à obtenir des bons résultats alors que toutes les mesures ont pu être prises en deux semaines.

La marche à suivre pour la préparation des échantillons est décrite dans les étapes 1-4 de la page 28.

Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(90\%) \text{ NaO}_{1/2}(5\%) \text{ CaO}(5\%)$

Température (C)

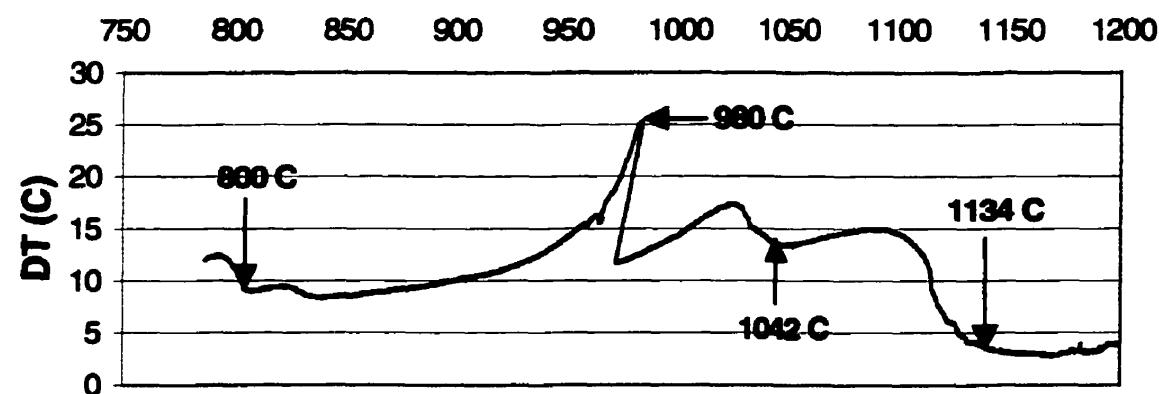


Figure 4.12 Courbe de refroidissement différentielle typique

Le taux de refroidissement à un effet sur la forme de la courbe, mais s'il varie un peu, ce ne sera pas dramatique. La forte sensibilité de cette technique la rend vulnérable à la moindre perturbation. Par exemple juste un petit déplacement des réfractaires autour de la fournaise produira un signal perceptible sur la courbe. Comme dans le cas de l'analyse thermique, nous évaluons à environ 10^0C l'erreur sur les mesures s'il n'y a pas de surfusion perceptible sur la courbe. Dans le cas de l'analyse différentielle, la surfusion se manifeste comme un retour en arrière sur la courbe. (voir pic 980^0C figure 4.12)

4.3 Activité de l'oxygène par voie électrochimique

Nous avons utilisé les résultats de Oishi, Kondo et Ono [Ois86] sur le binaire CaO-Cu₂O. Ils ont fait des équilibres entre la scorie et le cuivre en faisant varier la composition de la scorie pour mesurer la pression partielle d'oxygène dans le cuivre liquide en équilibre avec la scorie. Leurs mesures ont été faites à l'aide d'une cellule électrochimique constituée comme suit :



La cathode est trempée dans le cuivre liquide, elle est recouverte d'un électrolyte solide composé de zircone et de chaux qui est un très bon conducteur d'oxygène. Le potentiel d'oxygène est fixé par l'équilibre Ni-NiO. À partir de la loi de Nerst on obtient une différence de potentiel électrique qui dépend uniquement du potentiel standard d'oxydation du nickel et du potentiel d'oxygène dans le cuivre.



L'anode est également trempée dans le cuivre, mais sa fonction est uniquement de mesurer le potentiel de référence dans le cuivre. Elle est recouverte d'oxyde de chrome pour éviter la dissolution du platine dans le cuivre.

Le creuset utilisé dans ces expériences était en oxyde de magnésium. C'est un excellent choix compte tenu que le MgO n'est que faiblement dissous dans la scorie d'oxyde de cuivre. Les mesures sont donc faites à saturation de MgO solide.

La pression partielle en oxygène peut donc être trouvée avec le potentiel électrique mesuré entre la cathode et l'anode par la relation :

$$\log(P(O_2)) = \frac{1}{19.145} (-4EF + 2\Delta G_{MgO}^0)$$

P(O₂) en Bar

F= Constante de Faraday

ΔG⁰=-235.1+ 0.08586T (Kj /Mole)

T en Kelvin

E= différence de potentiel (Volt)

5 Outils disponibles pour les analyses chimiques

Le but de ce travail n'étant pas de développer des connaissances très élaborées en caractérisation des matériaux, nous avons tenté d'utiliser les bonnes ressources pour chaque type d'analyse. Dans les prochaines pages nous détaillons brièvement chacune des techniques utilisées et nous donnons des références. Pour les analyses chimiques par ICPMS, nous avons fait appel au CTN (Centre de Technologie Noranda) alors que les analyses par LECO ont été faites par la compagnie LUVAK. Les analyses microscopiques quantitatives ont été faites par l'université McGill et le CM² de l'École Polytechnique de Montréal. Enfin, nous avons développé une technique pour faire les analyses d'oxygène dans le cuivre métallique qui sera utilisée dans l'avenir au CTN.

5.1 Analyse chimique de la scorie par ICPMS

Le Centre de Technologie Noranda est équipé d'un appareil ICPMS « Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy » de marque « Thermo Jarrell Ash » de modèle « Polyscan » pour faire les analyses chimiques. La procédure d'utilisation de ces appareils est bien connue, car ils sont commercialisés depuis longtemps.

La première étape consiste à dissoudre la scorie dans une solution qui sera analysée par ICPMS, les technologues de Noranda ont développée une grande expertise pour la dissolution de scorie contenant de l'oxyde de cuivre, quels que soient les éléments présents dans la solution (Na_2O , CaO , SiO_2 , As_2O_x , Sb_2O_x , ...). Dans notre cas, les scories sont mises dans une solution d'acide nitrique et chlorhydrique pour pouvoir dissoudre le cuivre, le sodium, le calcium et l'aluminium. La cinétique est lente et ils accélèrent la dissolution en mettant l'échantillon dans un four micro-onde haute pression.

Une fois les solutions bien uniformes, elles sont envoyées dans l'appareil ICPMS. La solution est atomisée à l'intérieur d'un plasma haute température (≈ 10000 Kelvin) où les éléments contenus dans la solution sont ionisés. Tous les éléments ont leur spectre caractéristique, le contenu spectral du plasma est donc analysé et on détermine la

concentration de la solution de base en fonction de l'intensité des raies provenant du plasma. L'appareil est calibré au préalable avec des standards de concentration connue. Lorsqu'un échantillon est envoyé au laboratoire, il faut donner la concentration approximative de l'élément que nous voulons analyser. Avec cette information, ils font une dissolution pour obtenir une solution qui sera dans l'intervalle où l'appareil a été calibré.

Les éléments qui nous intéressent sont l'aluminium, calcium, le sodium et le cuivre, nous avons des limites de détection qui sont relativement basses sur ces éléments (respectivement 25, 5, 25 et 3 ppm).

Dans le cadre de ce projet, nous avons vérifié l'exactitude des résultats provenant de cet appareil, car les échantillons que nous envoyons sont synthétiques. Les analyses chimiques sont souvent là uniquement pour déterminer s'il y a contamination par le creuset (Al_2O_3) ou bien pour savoir s'il y a eu une variation de composition durant le test (volatilisation du sodium). Notre expérience permet de dire que l'erreur relative sur la concentration est de $\pm 5\%$ au-dessus de la limite de détection, ce qui est très raisonnable.

5.2 Analyse d'oxygène dans le cuivre par LECO

Depuis 1936 la compagnie LECO fabrique des équipements de laboratoire pour l'industrie métallurgique ainsi que pour d'autres domaines. Dans le cadre de ce projet, nous sommes principalement intéressés par la détermination de la concentration en oxygène dans le cuivre métallique. La compagnie LUVAK a fait nos analyses chimiques à l'aide d'un appareil LECO TC-436, ils font référence à la procédure ASTM-1019 pour la calibration et l'utilisation de leur appareil.

L'échantillon est introduit dans une enceinte fermée où le vide est initialement fait pour enlever tout l'oxygène qui ne proviendrait pas de l'échantillon. Cet échantillon est contenu dans un creuset de graphite qui réagira avec l'oxygène quand l'échantillon sera fondu à haute température. Dans une section subséquente de l'appareil, le CO est

convertit en CO₂ par un catalyseur d'oxyde de cuivre. En fait, il ne s'agit pas seulement d'une catalyse, car le ratio CO/CO₂ est très bas à la surface du CuO, l'oxygène est moins stable dans le CuO que dans le CO₂. La réaction d'échange suivante arrive donc dans la cellule d'oxyde de cuivre :



$$*\Delta G(1200^\circ\text{C}) = -162154 \text{ Joules par mole}$$

*(Données tirées de FACTWIN 3.05)

Cette équation chimique fixe le ratio de sortie CO₂/CO :

$$P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}) = 561000$$

Cela correspond à une conversion complète du CO en CO₂, qui est essentiel à la qualité de l'analyse puisque le détecteur contenu dans l'analyseur LECO que nous utilisons est un détecteur de CO₂ seulement. Le détecteur en question est un détecteur infrarouge qui doit être calibré autour des concentrations que nous utilisons. La concentration dans le gaz de sortie doit toujours être du même ordre de grandeur que la calibration, il faut donc faire varier la masse de l'échantillon que l'on analyse en fonction de son contenu en oxygène.

5.3 Analyse de la concentration en oxygène dans le cuivre par perte de poids

Il y a différentes méthodes utilisées pour analyser la concentration en oxygène dans le cuivre, la plus commune se trouve être le LECO. Dans une analyse LECO, l'échantillon est pesé initialement et par la suite, il est fondu dans un creuset de graphite où l'oxygène est consommé selon les réactions :



L'oxygène en solution dans le cuivre réagit avec le carbone du creuset pour former du CO et du CO₂. L'analyseur LECO est équipé d'un analyseur qui détermine la

composition du gaz porteur à la sortie de l'appareil. Le calcul de la concentration en oxygène implique la précision du détecteur, la masse initiale, le débit de gaz de purge et probablement d'autres facteurs. Cet appareil est reconnu pour être très efficace pour des concentrations autour desquelles il a été calibré.

Dans le cadre de ce projet, nous fonctionnons à des concentrations en oxygène dans le cuivre allant jusqu'à 2,5% en masse. Il se trouve que l'analyse LECO démontre des fluctuations qui introduisent des erreurs considérables dans les calculs thermodynamiques de ce projet. Par exemple, l'activité chimique de l'oxyde de cuivre est fortement dépendante de la concentration en oxygène dans le cuivre. Dans ce projet, nous avons utilisé une technique qui est peu coûteuse et très efficace basée sur les mêmes principes que l'analyseur LECO. Cette technique est nouvelle et elle a été développée dans ce projet pour nous permettre d'avoir une bonne précision sur nos échantillons à haute teneur en oxygène.

Si l'on fait fondre du cuivre oxydé dans un creuset de graphite, la pression partielle en oxygène devient très faible et la réaction 5-1 devient limitante sur la concentration finale en oxygène dans le cuivre. Nous pouvons utiliser le système FACT-Win pour calculer la concentration finale en oxygène en fonction de la pression partielle de CO à la surface du cuivre fondu.

Fraction massique d'oxygène dans le cuivre en fonction de la pression partielle de CO (en présence de carbone solide)

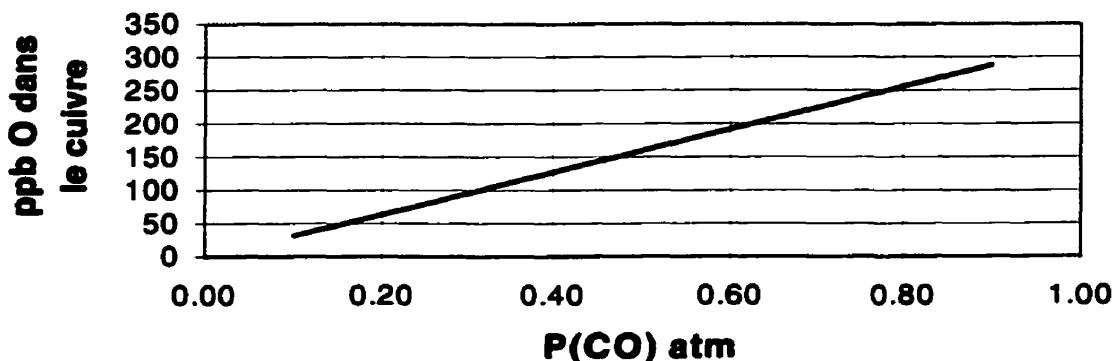


Figure 5.1 : %O dans le cuivre en fonction du P(CO) à saturation de carbone

Comme nous pouvons le remarquer sur le graphique précédent, il existe une relation linéaire entre la concentration en oxygène et la pression partielle de CO. Il devient assez évident que peu importe la pression partielle de CO, nous finirons à de très basses concentrations en oxygène. La concentration initiale dans le cuivre sera de l'ordre de 6000 à 25000 ppm en oxygène alors que la concentration finale sera inférieure à 1 ppm théoriquement. Cette analyse sera donc une analyse par combustion et supposant que l'oxygène soit la seule espèce à réagir et à s'évaporer, la concentration en oxygène sera donnée par :

$$\%O = (\text{Masse initiale} - \text{Masses finale}) / \text{Masse initiale}$$

Il va de soi que si une purge excessive est appliquée au-dessus de l'échantillon, le cuivre risque de s'évaporer également et le résultat sera faussé. Il faut donc maintenir une température minimale et une purge minimale au-dessus du cuivre lors de cette analyse.

Bien entendu, l'équilibre thermodynamique sera difficile à atteindre dans ce cas pour des raisons qui sont assez évidentes. Lorsque la concentration devient très petite, la cinétique de réduction est limitée par le transfert d'oxygène à l'interface cuivre carbone et par la diffusion de l'oxygène dans le cuivre métallique. Par expérience, nous nous attendons à une concentration d'oxygène dans le cuivre d'environ 50 à 200 ppm, ce qui ajoute une erreur systématique sur cette technique.

La marche à suivre pour faire les analyses est la suivante :

- 1- On pèse un échantillon d'environ 1 g à l'aide d'une balance précise à .0001g,
- 2- On place l'échantillon dans un creuset de graphite avec un couvert de graphite pour 1 heure dans une fournaise sous atmosphère d'argon ou bien d'azote à 1200°C,
- 3- On laisse refroidir l'échantillon,
- 4- On pèse l'échantillon de nouveau avec une balance de haute précision,
- 5- On calcule la fraction d'oxygène initiale par la perte de poids.

Lors de la réalisation de ce projet, nous avons fait toutes les analyses d'oxygène dans le cuivre avec cette technique. Naturellement, la technique avait été validée au préalable en comparant plusieurs analyses par combustion à des analyses LECO.

5.4 Analyses EDS et WDS

Ce sont deux techniques qui permettent de faire des analyses sur des phases aussi petites que quelques microns lorsque l'observation est faite dans de bonnes conditions. Un microscope électronique à balayage est utilisé pour faire l'analyse dans les deux cas. EDS est l'abréviation pour «Energy Dispersive Spectroscopy» alors que WDS est l'abréviation de «Wavelength Dispersive Spectroscopy». En principe, les deux techniques sont similaires sauf pour leurs systèmes de détections et leurs précisions respectives.

Dans un microscope à balayage, la source électronique bombarde la surface de l'échantillon avec des électrons de plusieurs kilovolts. En frappant la surface de l'échantillon, des électrons de haute énergie entrent en collision avec des électrons des couches supérieures des atomes en présence pour les éjecter. Cette éjection provoque des transitions électroniques dans les atomes, car les électrons des couches supérieures retombent sur les niveaux qui ont été dépeuplés par les collisions. Lors d'une transition électronique, des rayons X caractéristiques des éléments sont émis et une partie d'entre eux seront captés par le détecteur du microscope. La concentration d'un certain élément dans la phase à analyser est donc fonction du nombre de rayon X caractéristique de cet élément qui touche le détecteur. Bien entendu, une foule de facteurs entre en considération pour obtenir une bonne analyse, nous conseillons aux lecteurs curieux de consulter la référence [Gol81].

Dans une analyse EDS, les rayons X émis par la matière sont reçus par le détecteur et chacun d'entre eux est comptabilisé selon son énergie. Malheureusement, les détecteurs n'étant pas parfaits, nous avons une erreur considérable sur l'énergie de chaque rayon X. Il est préférable d'utiliser la technique WDS qui comporte des prismes pour séparer les rayons X selon leur longueur d'onde avant de les comptabiliser. Les prismes étant bien ajustés, seuls les rayons X de longueur d'onde précise vont se rendre au détecteur. Cette technique augmente grandement la précision et améliore les analyses.

Pour nos échantillons, nous avons utilisé la technique EDS au CM² de l'École Polytechnique de Montréal au début dans le système Cu₂O-CaO pour ensuite faire du WDS au département de géologie de l'université McGill pour le système Cu₂O-Na₂O. Les géologues sont plus familiers avec les analyses quantitatives sur les oxydes et le WDS est généralement plus performant.

Dans notre étude, il est important de connaître la composition des phases solides qui se forment lors de la précipitation d'un liquide, car la stabilité du liquide dépend de la

stabilité du solide qui se forme. Nous voulons donc vérifier dans les phases formées durant le refroidissement quelle est la solubilité des oxydes les uns dans les autres. Pour le calcul du diagramme de phase, il est indispensable de modéliser les phases solides qui ont une solubilité non négligeable pour d'autres oxydes. Cette technique sera donc utile dans certains cas pour dire que la solubilité est négligeable alors que dans d'autres cas, il faudra quantifier la solubilité et modéliser cette phase.

Si la micro-analyse est faite de façon convenable, c'est à dire :

- 1- Le volume d'interaction n'est pas plus gros que la phase que l'on analyse,
- 2- Il n'y a pas de vide à l'intérieur de la particule,
- 3- La préparation n'a pas changé la nature chimique de l'échantillon,
- 4- L'appareil a été calibré avec des standards ayant la même nature chimique que l'échantillon à analyser et dans les mêmes conditions,
- 5- La surface de l'échantillon ne charge pas.

L'analyse devrait être quantitative, c'est à dire que l'erreur relative sera d'environ 10%.

Dans notre cas, il arrive qu'elle soit supérieure à 10%, en particulier pour l'oxyde de sodium. Lors du polissage, les oxydes très réactifs changent parfois leurs natures chimiques. Par exemple, l'oxyde de sodium peut très bien être converti en hydroxyde de sodium et il en résultera une sous estimation de la concentration en oxyde de sodium. Nous discuterons de ces détails analytiques dans la section sur le sous-système Na₂O-Cu₂O.

Les premiers échantillons ont été faits au CM² de l'École Polytechnique de Montréal. Nous avons utilisé un microscope JEOL JSM-840 couplé à un détecteur de rayon x à dispersion en énergie (EDS). Les mesures ont été utilisées pour déterminer s'il y avait ou non une solubilité non négligeable entre les oxydes dans le système Cu₂O-

CaO. Nous avons observé ces particules avec une tension d'accélération de 20Kv pour laquelle nous avions une résolution d'environ 6 micromètres.

Lors des mesures dans le sous-système CuO_{1/2}-NaO_{1/2}-CaO, nous avons décidé d'aller faire les analyses à l'université McGill, car les standards nécessaires étaient disponibles là bas pour l'oxyde de sodium. Les mesures ont été prises à l'aide d'un microscope JEOL 8900 équipé d'un détecteur à dispersion en longueur d'onde (WDS). Avec une tension d'accélération de 10Kv, les plus petites phases que nous pouvions analyser étaient de l'ordre de 2 micromètres.

5.4.1 Quantification à l'aide de la correction ZAF

Lors d'une microanalyse, la façon de déterminer la concentration massique des éléments est plutôt simple, quoique découlant d'une analyse complexe qui est décrite dans le Goldstein [Gol81]. La relation entre la concentration et le nombre de compte au détecteur est basée sur la comparaison entre l'échantillon que nous voulons analyser et un échantillon standard de composition connue. Pour chacun des éléments que nous voulons analyser, il faut faire l'acquisition d'un spectre avec un standard dans les mêmes conditions que nous allons utiliser pour analyser l'échantillon. La relation existante entre la concentration dans le standard C_s et la concentration dans l'échantillon C_e est une fonction du nombre de compte arrivant au détecteur pour le standard I_s, pour l'échantillon I_e et de trois facteurs de correction Z, A et F.

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{I_e}{I_s} ZAF$$

Les concentrations étant données en fraction massique, les intensités en nombre de compte alors que les nombres Z, A et F sont sans dimension.

Lors de la pénétration des électrons dans la matière, ils se comportent de façon différente dépendant du numéro atomique des éléments qu'ils rencontrent. Les collisions peuvent être élastiques ou bien inélastiques et la trajectoire des électrons sera différente

selon le cas. La correction Z est une correction pour compenser la différence entre le numéro atomique moyen dans le standard et dans l'échantillon à analyser.

Une fois qu'un électron a produit l'émission d'un rayon X caractéristique, il y a des possibilités pour que ce rayon X soit absorbé à son tour par un autre atome. La probabilité de l'absorption dépend fortement de la composition de l'échantillon et de la profondeur à laquelle le rayon X a été généré. La correction A est donc liée à la composition de l'échantillon et elle compense pour la probabilité différente d'un rayon X d'être absorbé entre le standard et l'échantillon à analyser.

La troisième correction est causée par le fait que les rayons X qui sont absorbés dans la matière peuvent causer une fluorescence (F) en générant un rayon X caractéristique d'une autre transition.

Il faut comprendre que les trois facteurs dépendent de la composition de l'échantillon, par conséquent, l'ordinateur doit procéder à un calcul itératif pour l'obtention des facteurs de corrections ZA et F pour chacun des éléments présents. Admettons que pour la première itération on pose tous les Z, A et F égaux à un, nous allons obtenir une composition dans une deuxième itération les ZA et F sont ajustés à partir de la composition trouvée dans la première itération. Ce processus itératif se continu jusqu'à la convergence des paramètres.

Pour plus d'information sur les facteurs de corrections, veuillez consulter la référence [Gol81].

5.4.2 Effet de charge

Les oxydes que nous traitons dans ce projet sont isolants, cela cause un problème au niveau de la microanalyse, puisque les électrons qui sont envoyés à la surface ne peuvent pas la quitter facilement. Par conséquent, la surface de l'échantillon devient

chargée et les électrons qui arrivent à la surface par la suite se heurtent à un potentiel électrostatique important. Une des manifestations apparentes de cet effet est la déviation de l'image en fonction du temps. Le faisceau électronique est placé initialement à un endroit et en regardant sur l'écran du microscope, l'image se déplace petit à petit à mesure que la surface se charge.

La solution à ce problème qui est utilisée par la plupart des géologues est de poser une couche mince de carbone sur l'échantillon pour évacuer les charges. Cette couche conductrice élimine dans bien des cas les problèmes de charge. Quoi qu'elle ait des effets positifs, cette couche peut ne pas être idéale pour faire l'analyse de certains types d'échantillons.

Un des problèmes importants vient du fait que l'oxygène qui est un élément léger est fortement absorbé par la couche de carbone, il devient alors très difficile d'avoir une bonne précision sur l'oxygène. Les personnes qui travaillent dans de telles conditions ne font pas d'analyse sur l'oxygène, ils déterminent la concentration par stoechiométrie avec les autres éléments dans la plupart des cas. Cela demande d'avoir des éléments qui ont un seul état d'oxydation, nous utiliserons donc cette technique car nous connaissons l'état d'oxydation du Cu, Ca, Na et Al dans la scorie en équilibre avec du cuivre métallique.

Il peut arriver que l'échantillon charge en dessous de la couche de graphite. Pour éviter ce phénomène, il faut travailler à une faible énergie des électrons incidents pour éviter une grande profondeur de pénétration. Il faut aussi considérer que si la couche de graphite est trop épaisse, les électrons qui entrent dans l'échantillon auront perdu une quantité non négligeable d'énergie en traversant la couche de graphite et cela faussera les résultats.

5.4.3 Choix des standards

Comme nous avons discuté précédemment, pour pouvoir faire une analyse quantitative valable, il nous faut avoir des standards adéquats, car plus l'échantillon est semblable au standard moins les corrections ZAF seront importantes. Il est préférable d'utiliser un standard sous forme d'oxyde, car un standard métallique serait chimiquement plus différent de notre échantillon. Nos échantillons comprendront du Cu^+ , du Na^+ , du Ca^{++} ainsi que du Al^{3+} sous forme d'oxydes, par conséquent, les standards devront comprendre du Cu_2O , du Na_2O , du CaO et du Al_2O_3 .

Lors de nos essais EDS, à l'École Polytechnique de Montréal nous avons utilisé comme standard du Cu_2O , du CaO et du Al_2O_3 purs comme standard, ce qui nous semblait être le meilleur choix.

Pour le reste du projet, nous avons utilisé la technique WDS à l'université McGill et les standards disponibles étaient Al_2O_3 , Cu_2O , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ pour l'oxyde de sodium et $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ pour l'oxyde de calcium.

Bien entendu, la calibration des microscopes a été faite avec les standards juste avant de faire les échantillons et ce dans les mêmes conditions (tension d'accélération, courant de sonde, distance de travail).

5.4.4 Préparation des échantillons

La technique a été la même pour la préparation des tous les échantillons. L'oxyde de calcium et l'oxyde de sodium sont très réactifs avec l'eau, c'est pourquoi nous avons utilisé un polissage à sec. Les étapes que nous avons suivies sont les suivantes :

- 1- Meulage sur papier sec (80, 220, 800, 1200 et 2400 grit FEPA de la compagnie Stuers) Le nettoyage requis entre chaque étape de meulage fut effectué à l'aide de coton et d'air comprimé.
- 2- Polissage au diamant 3 um sur tapis de polissage très sec et propre (Texmet de Stuers). Le diamant 3 um (soluble à l'eau) doit avoir préalablement séché sur le tapis afin d'éviter tout contact avec tout type de produit liquide. Nettoyage à l'air et au coton.
- 3- Polissage au diamant 1 um sur tapis de polissage très sec et propre (DP-MOL de Stuers). Le diamant 1 um (soluble à l'eau) doit avoir préalablement séché sur le tapis afin d'éviter tout contact avec tout type de produit liquide. Nettoyage à l'air et au coton.

Une fois ces étapes passées, les échantillons étaient suffisamment beaux et lisses pour être regardés au MEB.

6 Revue de la littérature et étude expérimentale du système Cu₂O-CaO-Na₂O en équilibre avec du cuivre

Comme nous le savons, le cuivre est un élément qui peut avoir plusieurs états d'oxydation, (Cu^0 , Cu^+ et Cu^{++}), ce qui rend la modélisation plus difficile si nous voulons couvrir toutes les pressions partielles d'oxygène. Dans le domaine de la production du cuivre, les pressions partielles en oxygène sont entre 10^{-8} et 10^{-4} atm, ce qui contribue à diminuer le ratio Cu^{++}/Cu^+ . Par contre cela contribue à augmenter le ratio Cu^0/Cu^+ . Il devient assez difficile de faire la modélisation si un de ces ratios est trop élevé.

Dans la première partie de ce chapitre, nous expliquons pourquoi il nous semble plausible que les ratios Cu^0/Cu^+ et Cu^{++}/Cu^+ soient assez bas pour pouvoir utiliser le modèle quasi-chimique sans tenir compte du Cu^0 et du Cu^{++} dans la scorie. Par la suite nous discuterons les données expérimentales et faire l'optimisation dans les deux sous-systèmes CuO_{1/2}-CaO et CuO_{1/2}-NaO_{1/2}. La dernière section de ce chapitre est consacrée aux propriétés dans le sous système CuO_{1/2}-NaO_{1/2}-CaO qui sont intéressantes pour l'industrie.

6.1.1 Solubilité du Cu⁰ dans le Cu₂O

Tout d'abord, observons sur la figure 6.1 le diagramme de phase Cu-O tel que publié dans le livre « Phase Diagram of Binary Copper Alloys » [Neu94]. Dans cette figure, nous constatons que la solubilité du Cu⁰ peut atteindre 0.1 à 0.2 dans la plage de température de 1100 à 1300°C. En terme de modélisation, nous ne pouvons pas dire que cela puisse être négligeable. Pour faire une bonne estimation des propriétés thermodynamiques du Cu₂O(liquide) en équilibre avec du cuivre, il faudrait tenir compte du cuivre métallique dans la scorie. La présence du cuivre métallique (Cu⁰) semble fortement diminuée par les autres éléments dans la scorie (Ca⁺⁺ et Na⁺), quand la scorie est en équilibre avec du cuivre métallique.(voir section 6.2.4)

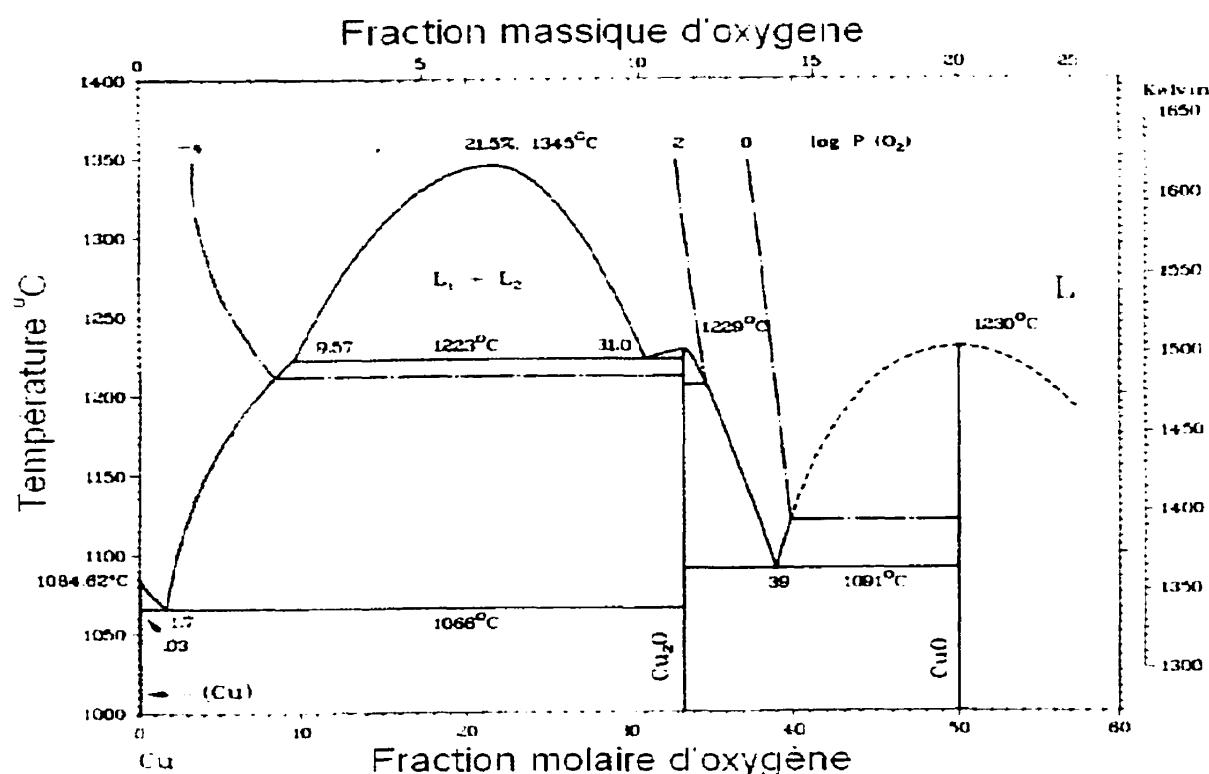
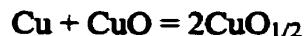


Figure 6.1 Diagramme de phase Cu-O [Neu94]

Une des explications possibles serait que lorsque l'activité du cuivre métallique devient trop élevée, les liens Cu-Cu premier voisin deviennent possibles, ce qui augmente la concentration de cuivre non jumelé à l'oxygène (Cu^0). Lorsqu'un atome de cuivre cationique est remplacé par un atome étranger (Ca^{++} Na^+), cela réduit énormément la probabilité de remplacer un atome d'oxygène par un atome de cuivre. Cette explication est plausible puisque les liaisons Cu-Ca ou bien Cu-Na, premiers voisins sont très défavorisées du point de vue énergétique, les oxydes étant très stables. De son côté, le cuivre métallique étant présent, il n'y a pas de raison pour qu'on ne puisse admettre une liaison Cu-Cu premier voisin lorsqu'il n'y a presque pas de Ca et Na en solution. Dans certains cas, les modèles de sous réseaux sont valides, mais dans le cas du système Cu-O, il faudrait utiliser un modèle avec des interactions premier et deuxième voisin sans sous réseaux pour être capable de modéliser ce système correctement. Nous croyons donc que la concentration Cu^0 dans la scorie est suffisamment faible quand les oxydes de sodium ou de calcium sont en assez grande concentration. (voir section 6.2.4)

6.1.2 Solubilité du Cu⁺⁺ dans le Cu₂O en présence de Cu⁰

Une façon assez simple qui peut nous permettre de faire une approximation du ratio Cu⁺⁺/Cu⁺ est de regarder le ratio suivant a(CuO)/a(CuO_{1/2}). Les systèmes ne devraient pas être très fortement non idéaux, cela nous donnera donc un ordre de grandeur pour la présence du Cu⁺⁺ dans la scorie.



En évaluant la constante d'équilibre à 1200°C et sachant que nous sommes en présence de cuivre métallique, nous obtenons :

$$a(\text{CuO}_{1/2})^2/a(\text{CuO}) = 15.39$$

(Selon FACT-Win 3.05)

Posant que $a(\text{CuO}_{1/2})^2=1$ nous trouvons que a(CuO)=0.065 pour de l'oxyde de cuivre presque pure. Si l'oxyde de cuivre est moins pur, ce ratio va diminuer de façon substantielle.

$$.065 \approx \text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$$

La présence de Cu⁺⁺ n'est donc pas négligeable dans la scorie si nous nous fions à cette estimation. La majeure partie du cuivre dans la scorie est donc du Cu⁺ qui sera considéré de façon adéquate dans la modélisation, le Cu⁺⁺ quant à lui n'est pas considéré de façon explicite. Lorsque nous avons trouvé l'énergie libre de fusion pour le Cu₂O (voir section 2.2.1), il nous a semblé que l'entropie de fusion était élevée, cette valeur élevée peut être causée par la présence de Cu⁰ et de Cu⁺⁺ dans le Cu₂O liquide stœchiométrique. Si c'est le cas, nous tenons compte de la présence de Cu⁰ et Cu⁺⁺ implicitement en utilisant l'énergie libre du Cu₂O_{liquide}.

6.2.0 Stabilité de l'alumine en présence d'une scorie Cu₂O-CaO

Pour faire de l'analyse thermique dans le système Cu₂O-CaO nous devons trouver un creuset qui ne réagira pas trop avec l'oxyde de cuivre ou la chaux de sorte que la composition initiale sera la même que la concentration finale. À première vue, l'alumine semble un mauvais choix puisque les réactions suivantes pourraient consommer une partie de la chaux ajoutée dans les creusets. L'état de référence pour tous les composés a été pris comme étant la forme cristalline la plus stable à 1200⁰C.



$$*\Delta G(1200^0 \text{ C}) = -47172 \text{ J/mol}$$



$$*\Delta G (1200^0 \text{ C}) = -63699 \text{ J/mol}$$



$$*\Delta G (1200^0 \text{ C}) = -70073 \text{ J/mol}$$



$$*\Delta G (1200^0 \text{ C}) = -59797 \text{ J/mol}$$



$$*\Delta G (1200^0 \text{ C}) = -360866 \text{ J/mol}$$

*(Données tirées de FACTWin 3.05)

**(Données tirées de Barin [Bar89])

Bien entendu, les creusets que nous utilisons sont en alumine recristallisée et présentent une porosité de surface minimum. Une façon simple de déterminer quelle fraction des réactifs a été perdue par réaction avec le creuset est de faire une observation microscopique de la couche du creuset qui a réagit puis d'évaluer la perte en chaux.

En réalité, le fait qu'il y ait un composé formé procure un effet bénéfique puisque l'oxyde de cuivre ne peut pas pénétrer dans les porosités du creuset qui se trouvent bouchées par le composé. Une observation visuelle nous a permis de remarquer que la pénétration de l'oxyde de cuivre pure dans un creuset d'alumine est stoppée par la

présence de d'oxyde de calcium. Pour déterminer l'épaisseur de la couche produite et évaluer les pertes en chaux dans cette réaction lors des différentes expériences que nous avons faites, il faut faire une mesure d'épaisseur à l'aide d'une sonde EDS.

La figure 6.2 révèle l'épaisseur de la couche d'alumine qui a réagit. En partant de la gauche sur cette image, nous sommes dans le creuset d'alumine (gris foncé) en se déplaçant vers le droite, nous traversons la couche de réaction qui ne contient pratiquement pas de cuivre et qui est un composé $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (gris pale). Cette couche a été séparée durant le refroidissement et la fente a été remplie par de la résine lors de la préparation de l'échantillon (couche noire). Pour finir, la matrice blanche est un eutectique $\text{Cu}_2\text{O-CaO}$ qui a une teneur d'environ 90% poids de Cu_2O .

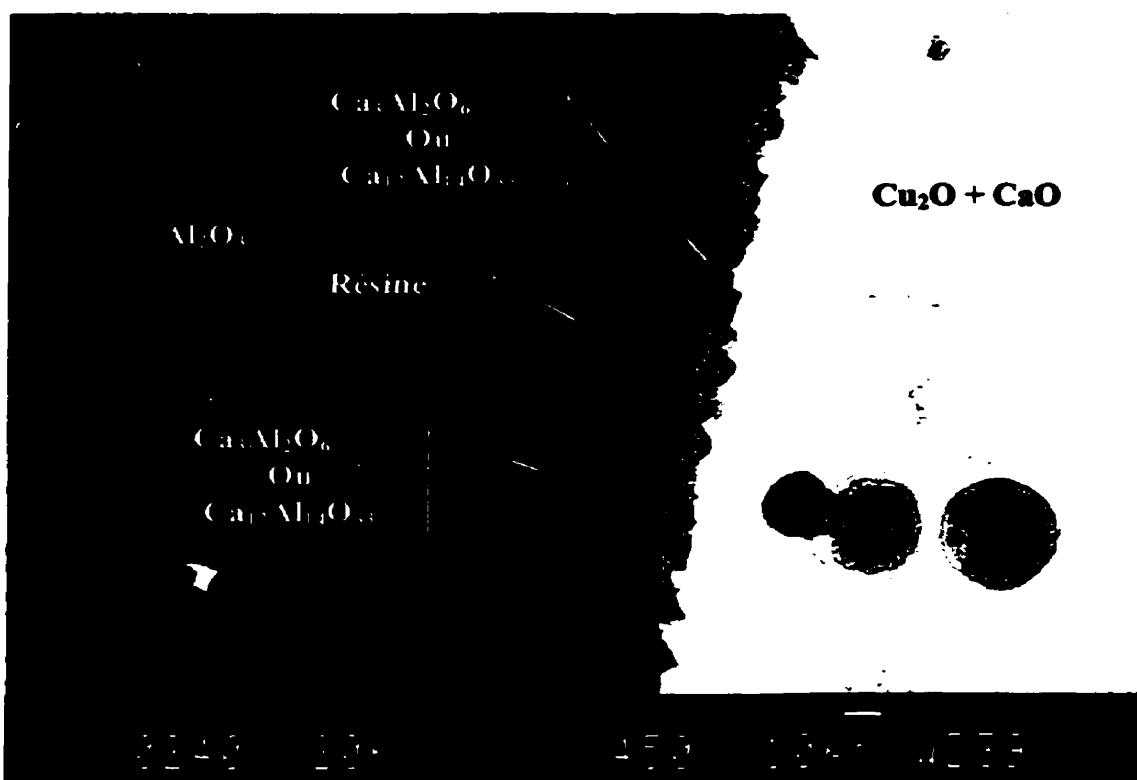


Figure. 6.2 Réaction entre un creuset d'alumine et un eutectique $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$

Nous avons quantifié la couche à deux endroits pour déterminer la stœchiométrie du composé formé à la surface de l'alumine. Nous avons utilisé la sonde EDS avec des standards de CaO et Al₂O₃ purs. Nous comparons ici les résultats d'analyse avec les différents composés de ce système.

	X(O)	X(Al)	X(Ca)
CaAl ₂ O ₄	0.571	0.286	0.143
CaAl ₄ O ₇	0.583	0.333	0.083
CaAl ₁₂ O ₁₉	0.594	0.375	0.031
Ca ₃ Al ₂ O ₆	0.545	0.182	0.273
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	0.559	0.237	0.203
Première analyse*	0.482	0.258	0.257
Deuxième analyse*	0.489	0.261	0.248

*Oxygène par déduction avec les autres éléments

Tableau 6.1 : Analyses de la couche de passivation sur le creuset d'alumine

Nous concluons que le composé protecteur formé à la surface du creuset est le Ca₃Al₂O₆ ou bien le Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Les deux composés sont assez semblables, mais la perte en chaux sera plus grande dans le premier cas, nous allons donc assumer que nous sommes en présence de Ca₃Al₂O₆.

Nous recherchons finalement à déterminer les pertes possibles en chaux pour les expériences dans ce système. Nous avons mesuré la surface du creuset qui peut réagir avec le CaO contenu dans l'oxyde de cuivre et elle est d'au maximum 17 cm³. Pour un temps d'équilibration de trois heures à saturation de chaux nous faisons une couche de réaction d'environ 30 µm, ce qui produit un volume d'environ .05 cm³. La densité du Ca₃Al₂O₆ étant de 3.038 g/cm³ nous avons une masse maximale de 0.16 gramme formée. Ceci correspond à .1 gramme de chaux, nous aurons donc cette erreur absolue sur la quantité de chaux utilisée dans chacune des expériences.

Dans les expériences de cette section, une masse totale de 50g de scorie avec entre 1 et 7.5g de chaux sera utilisée, nous avons déterminé notre perte en chaux à .1g, ce qui veut dire que l'erreur sur la concentration de chaux sera de 1% à 10% relativement à la quantité de chaux mélangée.

Dans le pire des cas : $\text{Cu}_2\text{O}=49\text{g}$ $\text{CaO}=1\text{g} \pm .1\text{g} \Rightarrow \% \text{CaO} = (2 \pm 0.25)\%$

Dans le meilleur des cas : $\text{Cu}_2\text{O}=42.5\text{g}$ $\text{CaO}=7.5\text{g} \pm .1\text{g} \Rightarrow \% \text{CaO} = (15 \pm 0.2)\%$

Nous considérons que cette erreur est acceptable pour toutes les mesures que nous voulons faire dans cette section. D'autre part, la solubilité de l'alumine est très limitée dans l'oxyde de cuivre. Ces deux raisons font de l'alumine un bon choix comme creuset pour les mesures dans ce système.

6.2.1 Analyse thermique dans le système CuO_{1/2}-CaO

Dans la section 4.2.1, nous avons expliqué les différentes caractéristiques expérimentales qui mènent à une bonne précision sur la position du liquidus.

L'oxyde de cuivre que nous avons utilisé pour faire nos mélanges était à 99% pur et provenait de la compagnie Alfa AESAR. Cet oxyde de cuivre est formé à partir de cuivre métallique et le 1% restant est essentiellement composé de Cu ou bien de CuO. Ceci ne nous influence pas puisque nous serons en équilibre avec du cuivre métallique de toute façon. La chaux provient également de Alfa AESAR et la pureté est de 99.95%.

Lors du mélange initial, nous ne savons pas combien de Cu⁰ s'en va en solution dans la scorie CuO_{1/2}-CaO. Nous ne savons pas non plus combien de CuO_{1/2} est dissous dans le cuivre métallique présent dans le test. La stratégie que nous avons adoptée, c'est de mettre une petite quantité de cuivre métallique dans le test pour éviter une dissolution de trop d'oxyde de cuivre. Autrement ceci aurait provoqué une variation significative de la composition de la scorie. Dans chacun des tests, nous avons placé 4 grammes de cuivre métallique. Aux températures et compositions que nous avons, le cuivre peut contenir entre 1 et 2% d'oxygène (section 6.2.6). Nous avons ajouté 0,6g d'oxyde de cuivre dans chacun des tests pour tenter de compenser cette oxydation. L'ajout de 0,6g de CuO_{1/2} dans 4 g de cuivre donne 1.5% d'oxygène dans 4,6 g de cuivre. Par la suite, étant donnée que la solubilité du Cu⁰ dans un mélange de CuO_{1/2}-CaO devient rapidement négligeable (voir section 6-2-4) nous avons calculé les fractions molaires des composantes pour faire notre mélange d'oxyde.

Nous avons utilisé 30g de mélange d'oxyde dans chacun des tests. Nous avons passé d'une fraction molaire de X_{CuO1/2}=0.88 à une fraction molaire de X_{CuO1/2}=1. La masse de CuO_{1/2} est donc de 27 à 30g, alors que la masse de CaO est de 0 à 3 grammes. La dissolution du Cu⁰ dans la scorie change légèrement la fraction molaire des composantes, mais nous estimons que l'effet sera assez faible pour que nous puissions

négliger la variation de composition. Nous estimons notre erreur sur la concentration en chaux des mélanges à $\pm 10\%$ (ex $10 \pm 1\%$ CaO).

La marche à suivre pour la préparation de l'échantillon est la suivante :

- 1- On pèse environ 4g de cuivre (Noranda 99.99%),
- 2- On pèse 0,6 g d'oxyde de cuivre (99%Pur Alfa-Aesar) pour compenser l'oxydation du cuivre métallique,
- 3- On fait un mélange de 30 grammes de $\text{CuO}_{1/2}(X)\text{-CaO}(Y)$ où X est la fraction molaire $\text{CuO}_{1/2}$, (CaO 99.95%pur Alfa-Aesar)
- 4- On mélange les composantes dans une fiole en plastique,
- 5- On met le tout dans un creuset Al_2O_3 avec un couvert cimenté,
- 6- On fait l'analyse thermique dans le montage tel que décrit dans la section 4.2.1,
- 7- Chauffage à 1260°C pour 1heure,
- 8- Courbe de refroidissement environ 4°C par minute.

Pour que notre interprétation soit claire, nous allons présenter et commenter toutes les discontinuités rencontrées sur les courbes de refroidissement et de chauffage. La nomenclature sera simple, et dans les sections suivantes elle restera la même, les courbes seront identifiées $\text{CuO}_{1/2}(X)\text{-CaO}(Y)$ où X est la fraction molaire $\text{CuO}_{1/2}$ alors que Y est la fraction molaire de CaO.

CuO_{1/2}(1)-CaO(0)

Dans l'oxyde de cuivre pur, nous avons observé que les courbes de refroidissement sans vibration peuvent démontrer une surfusion jusqu'à 50°C ce qui n'est pas acceptable pour obtenir une analyse raisonnable, c'est pourquoi nous avons utilisé des vibrations lors du refroidissement. Dans la figure 6.3, nous avons fait une courbe de chauffage pour déterminer le point de fusion de l'oxyde de cuivre en équilibre avec du cuivre métallique. Comme il peut être remarqué sur le diagramme de phase binaire Cu-O (section 6.1), il y a un monotectique entre le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre à 1223°C . L'abaissement du point de fusion est causé par la présence de cuivre ayant la valence 0 dans de l'oxyde de cuivre où le cuivre a une valence de 1. Nous avons mesuré un point de fusion de 1217°C en chauffage alors que la courbe de refroidissement démontre un plateau à 1219°C . La valeur de 1219°C a été retenue comme point de fusion.

Sachant que lors de la fusion dans un creuset en alumine, nous contaminons jusqu'à 1% en alumine, nous pensons que la valeur de 1223^0C est meilleure (voir section 6.1.1), mais notre technique démontre une précision raisonnable.

Courbe de chauffage $\text{CuO}_{1/2}$

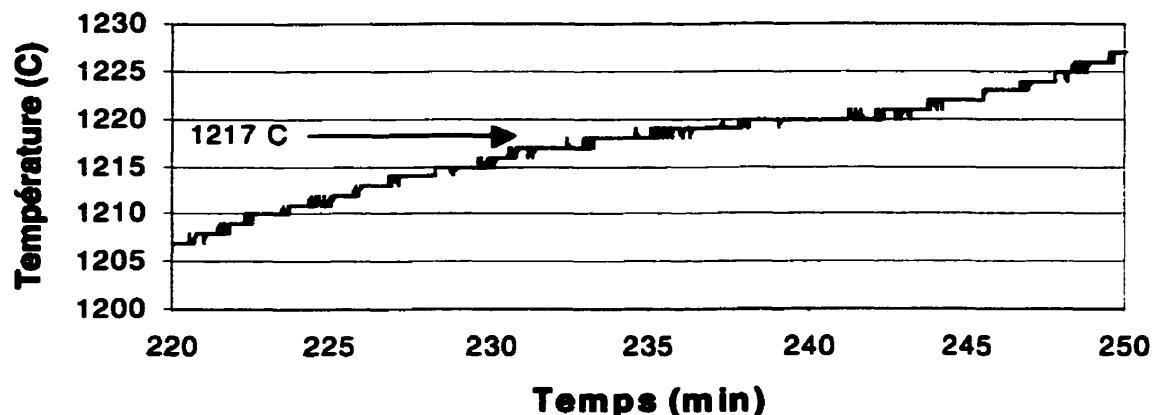


Figure 6.3 Courbe de chauffage $\text{CuO}_{1/2}$

Courbe de refroidissement $\text{CuO}_{1/2}$

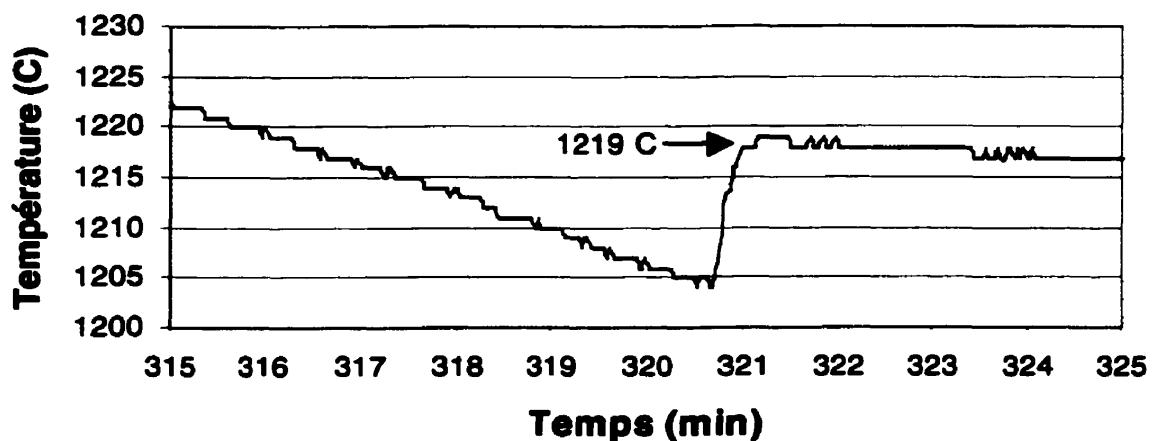


Figure 6.4 Courbe de refroidissement $\text{CuO}_{1/2}$

Il est très difficile de supprimer la surfusion complètement sur l'oxyde de cuivre pur, mais nous évaluons la température du monotectique à 1219^0C en analysant les deux courbes simultanément.

CuO_{1/2}(.98)-CaO(.02)

Pour cet échantillon, nous avons identifié le liquidus facilement, mais la température de l'eutectique n'a pas été observée dans le refroidissement. Ceci est explicable par deux raisons, premièrement la fraction de la phase eutectique est faible par rapport à la fraction d'oxyde de cuivre formée, et deuxièmement, la chaleur dégagée par la cristallisation du Cu₂O camoufle le signal thermique de l'eutectique en refroidissement.

Quand nous avons réalisé ces deux effets, nous avons décidé de procéder d'une autre façon dans les échantillons à venir. Premièrement, nous allons fondre l'échantillon, ensuite nous allons faire le refroidissement pour trouver le liquidus. Pour trouver la température de l'eutectique, nous allons faire une courbe de chauffage. En procédant de la sorte, nous allons augmenter notre sensibilité sur la détermination de la température eutectique. Cette procédure sera utilisée à partir de l'échantillon CuO_{1/2}(.94)-CaO(.06).

Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(.98)CaO(.02)

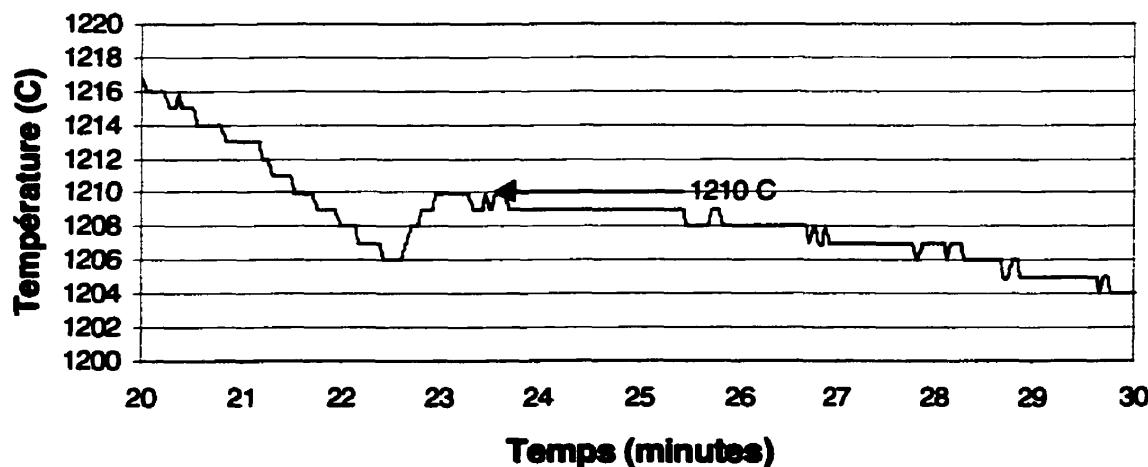


Figure 6.5 Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.98)-CaO(0.02)

CuO_{1/2}(.96)-CaO(.04)

Sur les deux courbes suivantes, nous avons identifié respectivement le liquidus et l'eutectique de la phase d'oxyde en équilibre avec du cuivre métallique. Remarquons que la surfusion est nulle, le liquidus peut donc être déterminé de façon très précise.

Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(.96)CaO(.04)

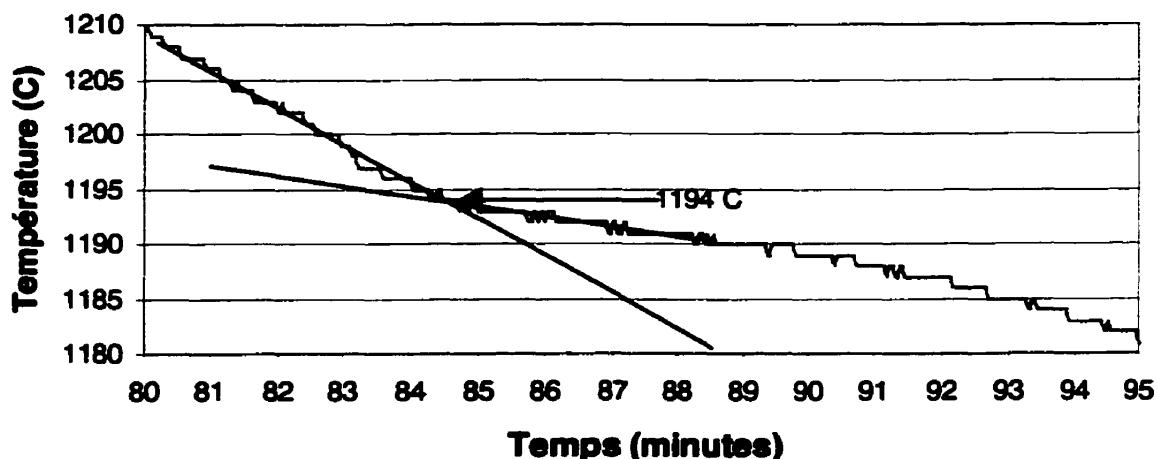


Figure 6.6 Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.96)-CaO(0.04) pour le liquidus

Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(.96)CaO(.04)

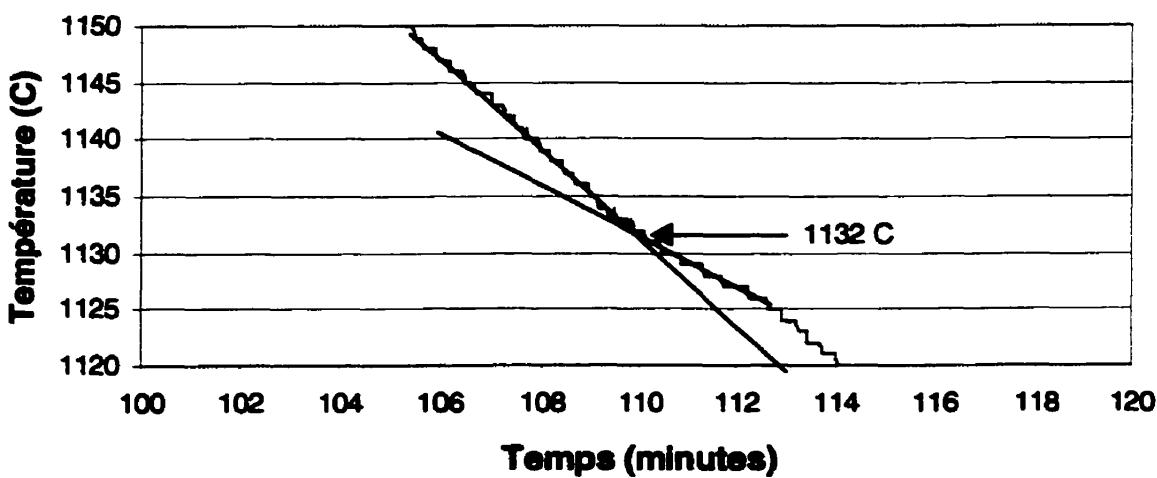


Figure 6-7 Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.96)-CaO(0.04) pour le solidus

CuO_{1/2}(.94)-CaO(.06)

A partir de cet échantillon, nous avons fait un préchauffage, une courbe de refroidissement pour déterminer le liquidus, puis une courbe de chauffage pour déterminer la température eutectique.

Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(.94)CaO(.06)

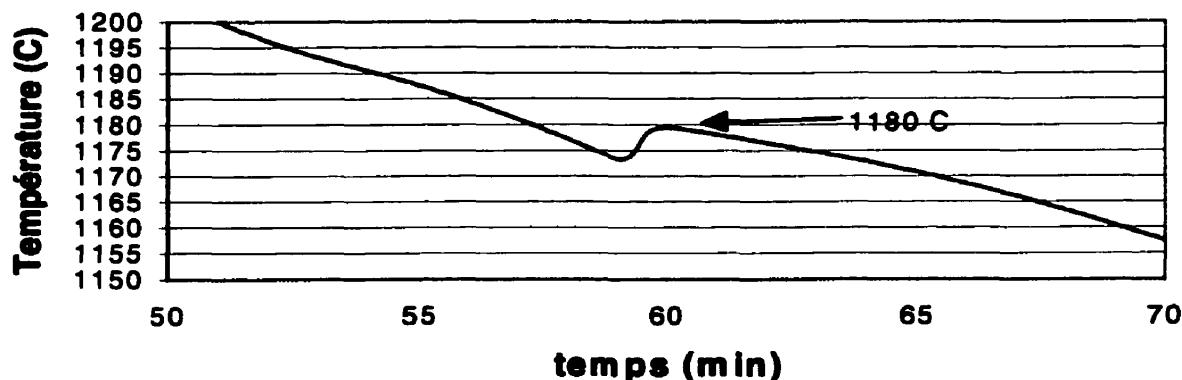


Figure 6.8 : Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.94)-CaO(0.06)

Courbe de chauffage CuO_{1/2}(.94)CaO(.06)

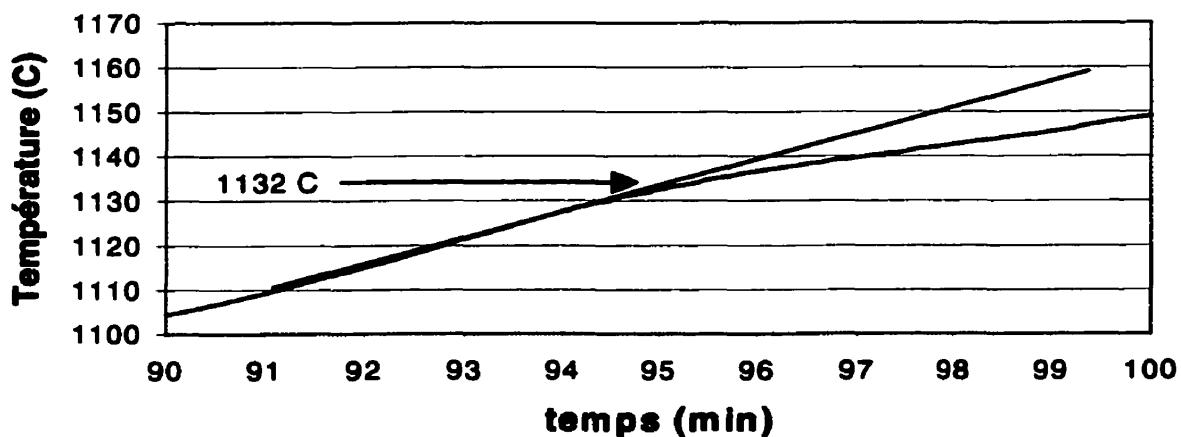


Figure 6.9 : Courbe de chauffage CuO_{1/2}(0.94)-CaO(0.06)

CuO_{1/2}(.92)-CaO(.08)

Comme il a été observé dans les autres courbes, la surfusion n'est pas un problème et nous avons facilement déterminé la température du liquidus et la température eutectique dans le cas de cet échantillon.

Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(.92)CaO(.08)

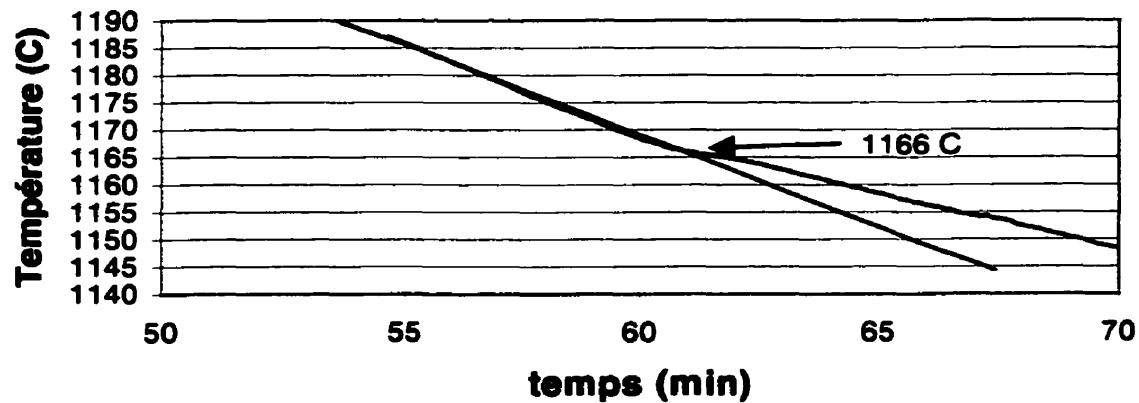


Figure 6.10 : Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.92)-CaO(0.08)

Courbe de chauffage CuO_{1/2}(.92)CaO(.08)

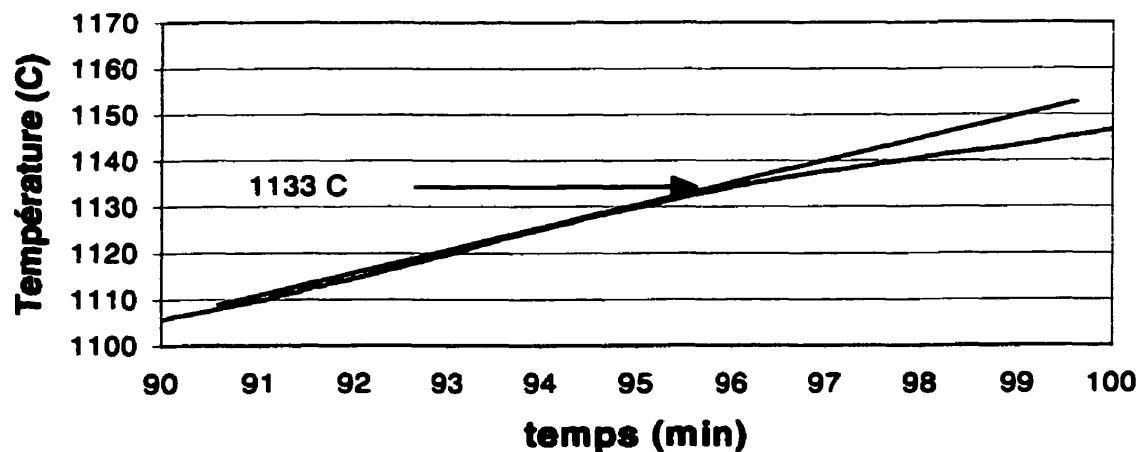


Figure 6.11 : Courbe de chauffage CuO_{1/2}(0.92)-CaO(0.08)

CuO_{1/2}(.9)-CaO(.1)

La température du liquidus continue de descendre, ce qui nous indique que nous sommes toujours dans la zone de précipitation de l'oxyde de cuivre, nous n'avons donc pas dépassé la composition de l'eutectique.

Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(.9)CaO(.1)

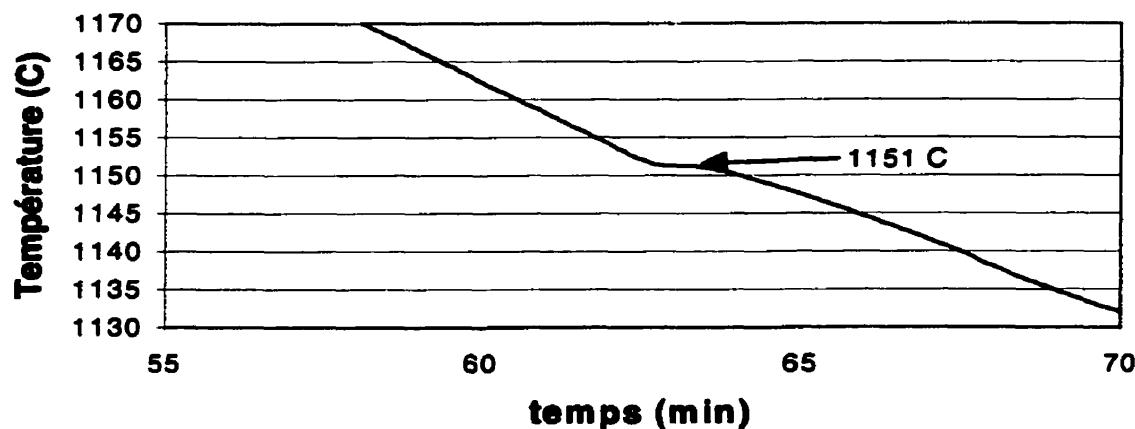


Figure 6.12 : Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.90)-CaO(0.10)

Courbe de chauffage CuO_{1/2}(.9)CaO(.1)

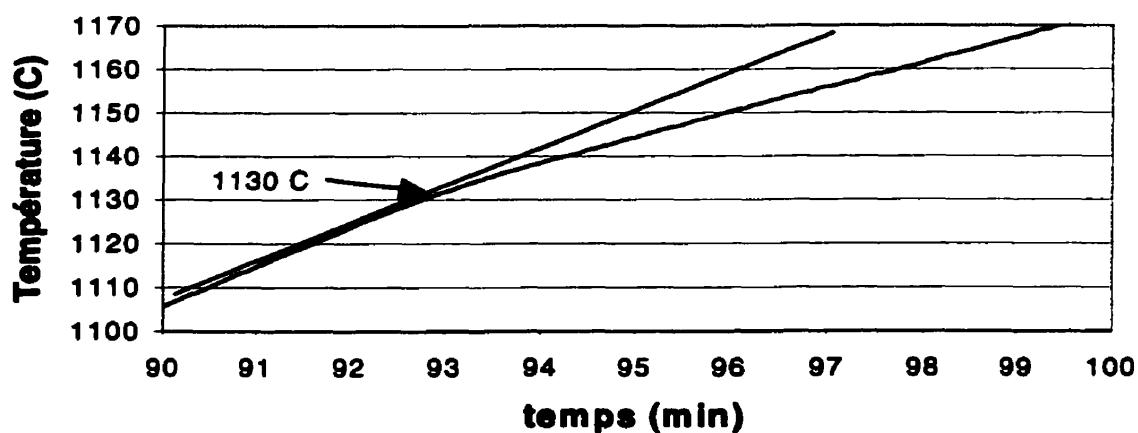


Figure 6.13 : Courbe de chauffage CuO_{1/2}(0.98)-CaO(0.02)

CuO_{1/2}(.88)-CaO(.12)

C'est la première composition où nous obtenons un point de fusion plus haut que pour la composition précédente, ce qui laisse croire que nous entrons dans le domaine de précipitation de la chaux. De ce coté de l'eutectique, il est préférable d'utiliser des mesures de solubilité plutôt que de l'analyse thermique, car le liquidus est très abrupte.

**Courbe de refroidissement
CuO_{1/2}(.88)CaO(.12)**

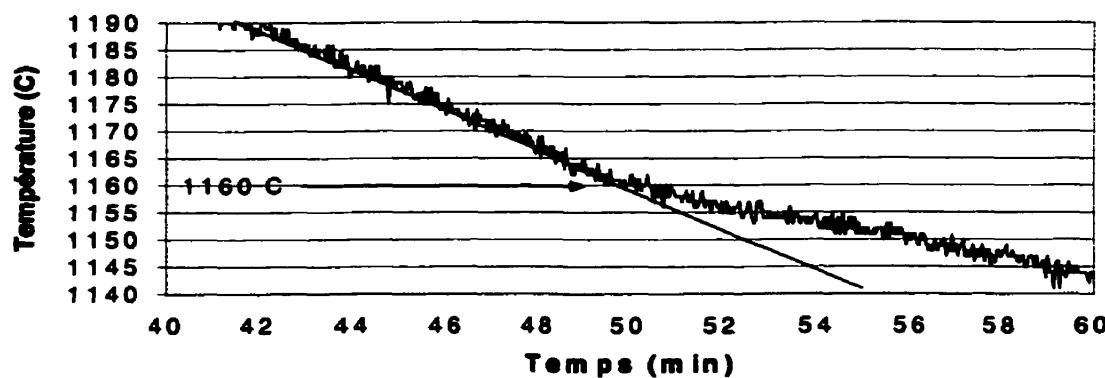


Figure 6.14 : Courbe de refroidissement CuO_{1/2}(0.88)-CaO(0.12)

Courbe de chauffage CuO_{1/2}(.88)CaO(.12)

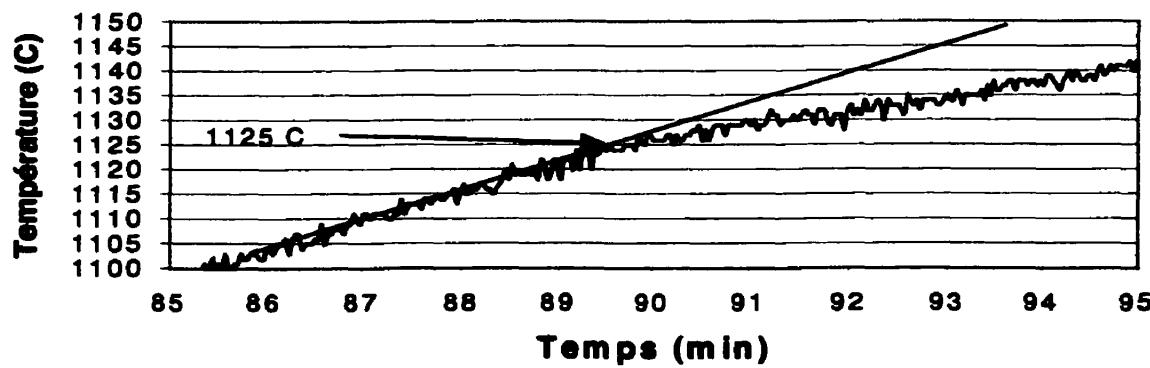


Figure 6.15 : Courbe de chauffage CuO_{1/2}(0.88)-CaO(0.12)

Les mesures que nous avons prises dans ce système semblent très stables et vont être utilisées pour fin d'optimisation des paramètres qui représenteront les propriétés thermodynamiques de la solution $\text{CuO}_{1/2} - \text{CaO}$ (section 6.2.5).

Les résultats sont les suivants :

	Liquidus ($^{\circ}\text{C}$)	Eutectique ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{CuO}_{1/2-x}(1)$	1219	-
$\text{CuO}_{1/2-x}(.98 \pm .001)\text{CaO}(.02 \pm .001)$	1210	-
$\text{CuO}_{1/2-x}(.96 \pm .002)\text{CaO}(.04 \pm .002)$	1194	1132
$\text{CuO}_{1/2-x}(.94 \pm .003)\text{CaO}(.06 \pm .003)$	1180	1132
$\text{CuO}_{1/2-x}(.92 \pm .004)\text{CaO}(.08 \pm .004)$	1168	1133
$\text{CuO}_{1/2-x}(.9 \pm .005)\text{CaO}(.1 \pm .005)$	1151	1130
$\text{CuO}_{1/2-x}(.88 \pm .006)\text{CaO}(.12 \pm .006)$	1160	1125

Table 6.2 : Arrêts thermiques dans le sous système $\text{CuO}_{1/2}-\text{CaO}$ (en équilibre avec du cuivre métallique)

Analyse thermique dans le sous-système $\text{CuO}_{0.5}-\text{CaO}$ (en équilibre avec du cuivre métallique)

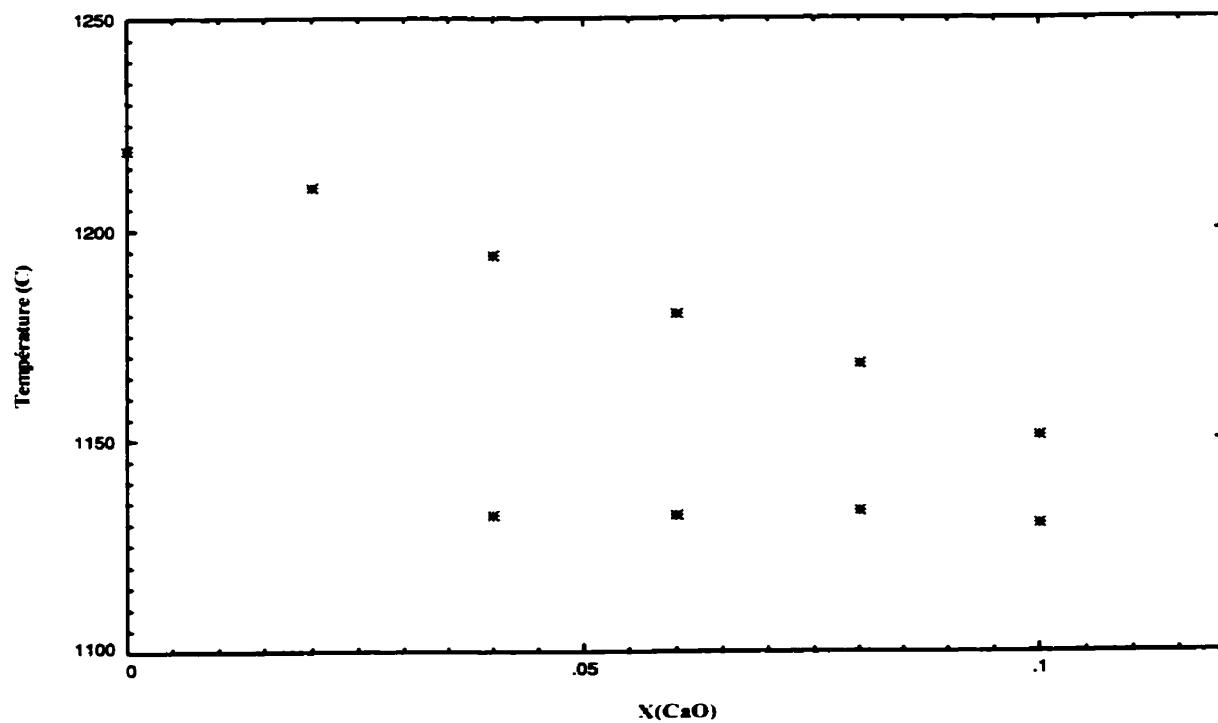


Figure 6.16 : Arrêts thermiques dans le sous-système $\text{CuO}_{1/2}-\text{CaO}$

6.2.2 Évaluation des solutions solides

Lors de l'élaboration du diagramme de phase, la solubilité à l'état solide doit être indiquée sur le diagramme de phase, ce qui nous a poussés à étudier la solubilité. Pour l'analyse des mesures de liquidus et la détermination des paramètres du modèle quasichimique, nous devons savoir si le liquide était en équilibre avec un solide pur ou bien une solution solide. Bien entendu, si la solubilité à l'état solide est inférieure à une fraction molaire de 0.01, cela aura bien peu d'effet sur le liquidus et dans ce cas, nous pouvons négliger cette solubilité.

Nous nous attendons à une faible solubilité à l'état solide dans le système CaO-CuO_{1/2} car la valence des deux cations est différente ainsi que la structure cristalline des deux oxydes.

Nous devons évaluer la solubilité du CuO_{0.5} dans le CaO et également évaluer la solubilité du CaO dans le CuO_{1/2}.

Il existe une problématique dans ce système où le cuivre peut avoir trois états d'oxydation en même temps (voir section 6.1). Il est difficile, voir même impossible de déterminer si le cuivre en solution solide dans le CaO est sous la forme CuO ou bien CuO_{1/2}. La solution solide formée pourrait bien être dans le sous-système CaO-CuO alors que le liquide, comme nous le savons (voir section 6.2.3), est plus près du sous-système CaO-CuO_{1/2}. La solution solide CaO-CuO serait probablement plus prévisible à cause de la même valence et de structure cristalline semblable. Nous savons à partir de l'équation



que l'activité du CuO est relativement haute en présence de Cu₂O aux pressions partielles d'oxygène où le cuivre métallique est présent (voir section 6.1.2).

Solubilité du CuO_x dans le CaO

Nous avons équilibré pendant trois heures une mixture 0.5 CaO 0.5CuO_{0.5} avec un peu de cuivre métallique à 1235°C. La préparation a été faite comme suit :

- 1- Mélange dans une fiole en plastique de (pas compressé)
30 grammes de CaO (99.99 %Alfa-Aesar)
30 grammes de Cu₂O (99.9% Alfa-Aesar)
10 grammes de cuivre métallique (99.99% Noranda)
- 2-Chauffage de l'échantillon à 1235°C dans un creuset d'alumine 99.99% sous argon (air liquide 99.999% 10ppm O₂) pour trois heures
- 3- Trempe de l'échantillon semi-solide dans un récipient d'eau.

Par la suite, nous avons coupé le creuset en deux pour pouvoir en faire une analyse microscopique. Les phases qui ont été remarquées sont des grains de chaux d'environ 10 micromètres de diamètres qui n'ont jamais fondu (saturation de chaux), un eutectique CaO-CuO_{0.5} et du cuivre métallique.

Dans ce cas, nous avons procédé avec EDS (voir section 5.4) pour déterminer de façon semi-quantitative la solubilité du cuivre dans le CaO. L'eutectique ayant été formé très rapidement, la structure est trop fine pour analyser les deux phases contenues dans l'eutectique. Nous avons donc fait deux analyses en mode fenêtre (environ 100µm par 100µm) pour déterminer la composition approximative de l'eutectique et quatre analyses en mode point sur des grains de chaux non fondus pour déterminer la solubilité du cuivre dans le CaO solide. Nous supposons ici que l'équilibre thermodynamique entre l'oxyde de cuivre liquide et les particules de chaux solide a été atteint après 3 heures à 1235°C, compte tenu que les particules n'ont que 10µm de diamètre.

	X(O)	X(Ca)	X(Cu)
Eutectique 1	0.409	0.085	0.505
Eutectique 2	0.405	0.091	0.497
CaO 1	0.485	0.509	0.006
CaO 2	0.600	0.395	0.006
CaO 3	0.462	0.533	0.005
CaO 4	0.461	0.532	0.007

*Oxygène par déduction avec les autres éléments supposant du Cu₂O et du CaO

Table 6.3 Solubilité du Cu₂O dans le CaO solide à 1235°C (analyse EDS)

En convertissant l'analyse pour l'eutectique en fraction massique de chaux, nous obtenons respectivement 11.9% et 13.3% en chaux, ce qui est relativement près de la valeur réelle de 11% de solubilité à 1235°C (voir section 6.2.3) nous sommes donc assez confiant d'obtenir une analyse presque quantitative dans le cas présent. La fraction molaire de CuO_x est égale à X(Cu)/(X(Cu)+X(Ca)), si on oublie l'analyse de CaO 2 qui semble inconsistante avec les autres, on obtient X(CuO_x)≈0.0113. Cette solubilité est très limitée et nous ne pouvons pas dire si elle est causée par du CuO ou bien du CuO_{1/2}, nous allons donc la négliger dans la modélisation thermodynamique.

Nous avons validé ces résultats avec la technique WDS en analysant des régions de chaux dans l'eutectique ternaire Na₂O-Cu₂O-CaO (formation à 790°C). Cet échantillon était composé de 80%Cu₂O, 5% CaO et 15% Na₂O. Nous avons chauffé à 1260°C pour une heure, ensuite nous avons refroidi à 4°C par minute jusqu'à 780°C. L'échantillon a été maintenu à cette température pour trois heures pour ensuite être trempé dans un bassin d'eau. Les phases résultantes sont du Cu₂O pré-eutectique et un eutectique NaO_{1/2}-CaO-CuO_{1/2}. Les sections de l'eutectique étaient plus larges à cause d'un temps de croissance de 3h 10°C au-dessous de la température eutectique. Les résultats pour la phase de CaO sont les suivants :

	Na ₂ O%	Cu ₂ O%	CaO%
CaO1	2.25	0.417	93.44
CaO2	2.12	0.989	91.61
CaO3	3.95	0.601	89.74
CaO4	1.2	0.705	94.88
CaO5	1.23	0.266	96.07
CaO6	1.44	0.695	94.94
CaO7	1.49	0.380	96.31
CaO8	3.08	0.570	92.43
Moyenne	2.22	0.578	93.68

Table 6.4 Solubilité du Cu₂O dans le CaO solide à 780°C (analyses WDS)

Ceci nous confirme une valeur encore plus basse de la solubilité du Cu₂O dans le CaO (normal puisque la température est de 790°C au lieu de 1235°C). Il faut considérer que le Cu₂O n'est probablement pas soluble dans le CaO, mais l'activité du CuO étant typiquement assez élevée dans le Cu₂O aux pressions partielles d'oxygène imposées par ce système, nous retrouverons probablement le CuO en solution dans le CaO. Quoi qu'il en soit, une solution solide où X_{CuOx} ne dépasse pas 0.01 n'affectera pas le liquidus dans le système, nous allons donc ignorer cette solubilité dont la nature n'est même pas claire à nos yeux.

Solubilité du CaO dans le Cu₂O

Nous avons également fait l'analyse du Cu₂O dans l'eutectique ternaire Na₂O-Cu₂O-CaO et nous avons obtenu les résultats suivants pour la phase de Cu₂O.

	Na ₂ O%	Cu ₂ O%	CaO%
Cu ₂ O 1	3.63	91.64	0.061
Cu ₂ O 2	3.50	95.03	0.012
Cu ₂ O 3	5.27	92.20	0.072
Cu ₂ O 4	7.33	91.91	0.049
Cu ₂ O 5	7.02	91.64	0.087
Cu ₂ O 6	3.52	95.45	0.039
Cu ₂ O 7	4.02	95.47	0.102
Cu ₂ O 8	4.06	94.98	0.070
Cu ₂ O 9	5.46	93.13	0.130
Cu ₂ O 10	5.42	94.34	0.124
Moyenne	4.92	93.65	0.075

6.5 : Solubilité du CaO et du Na₂O dans le Cu₂O à 790°C (analyses WDS)

6.2.3 Mesure de solubilité du CaO dans le Cu₂O liquide

Quand le cuivre métallique est en équilibre avec de l'oxyde de cuivre liquide à 1235°C, la concentration en oxygène dans le cuivre atteint 2.6% en masse. Si l'oxyde de cuivre est dilué avec de la chaux, la concentration en oxygène dans le cuivre diminue de façon considérable. Nous avons décidé de déterminer la solubilité de la chaux dans l'oxyde de cuivre par ce phénomène. Lorsque l'oxyde de cuivre devient à saturation de chaux, la concentration en oxygène dans le cuivre métallique devient constante car les degrés de liberté sont tous fixés. Dans l'expérience qui suit, nous avons fait varier la concentration de chaux entre 5% et 15% dans la scorie pour déterminer à quelle concentration la fraction massique en oxygène dans le cuivre métallique deviendra constante. Cette expérience a été effectuée à une température de 1235°C dans des creusets d'alumine avec un temps d'équilibration de deux heures. La masse des échantillons était de 30g de scorie et 4g de cuivre et les trempes ont été effectuées dans l'eau (voir section 4.1.2). Par la suite, nous avons pris quatre échantillons de la phase métallique pour faire des analyses d'oxygène par perte de poids (voir section 5.3).

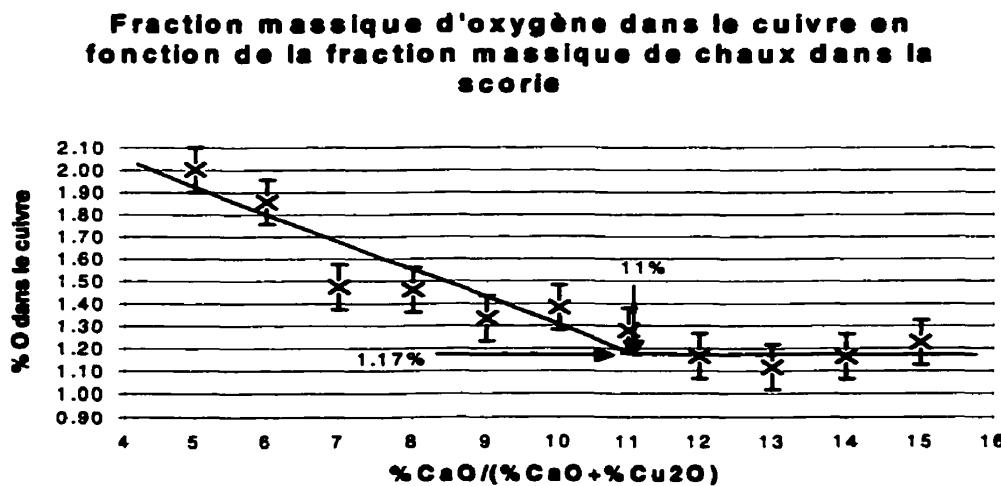


Figure 6.17: Limite de solubilité du CaO dans le Cu₂O à 1235°C (%poids)

Avec ces résultats nous déterminons que la solubilité de la chaux dans l'oxyde de cuivre en équilibre avec du cuivre est de (11±1)% massique à 1235°C.

L'échelle de composition de la figure 6.17 ne tient pas compte du Cu⁰ dissous dans la scorie qui devrait être en petite quantité (voir section 6.2.4). Bien entendu, le 4 g de cuivre métallique était toujours présent à la fin du test, ce qui laisse entendre que la solubilité n'est pas si grande autrement une bonne partie du cuivre aurait été dissous. Nous avons rapporté la composition de la scorie en % massique pour ensuite comparer les résultats avec ceux de Kuxmann et Kurre [Kux68].

Kuxmann et Kurre [Kux13] ont mesuré la solubilité du CaO solide dans une scorie de Cu₂O sur une gamme de température allant de 1148°C jusqu'à 1473°C (voir section 4.1.1). Cette expérience a été faite en présence de cuivre métallique ce qui limite la présence de Cu⁺⁺ dans la scorie. Les résultats qu'ils ont obtenus et notre résultat se résument sur la figure 6.18.

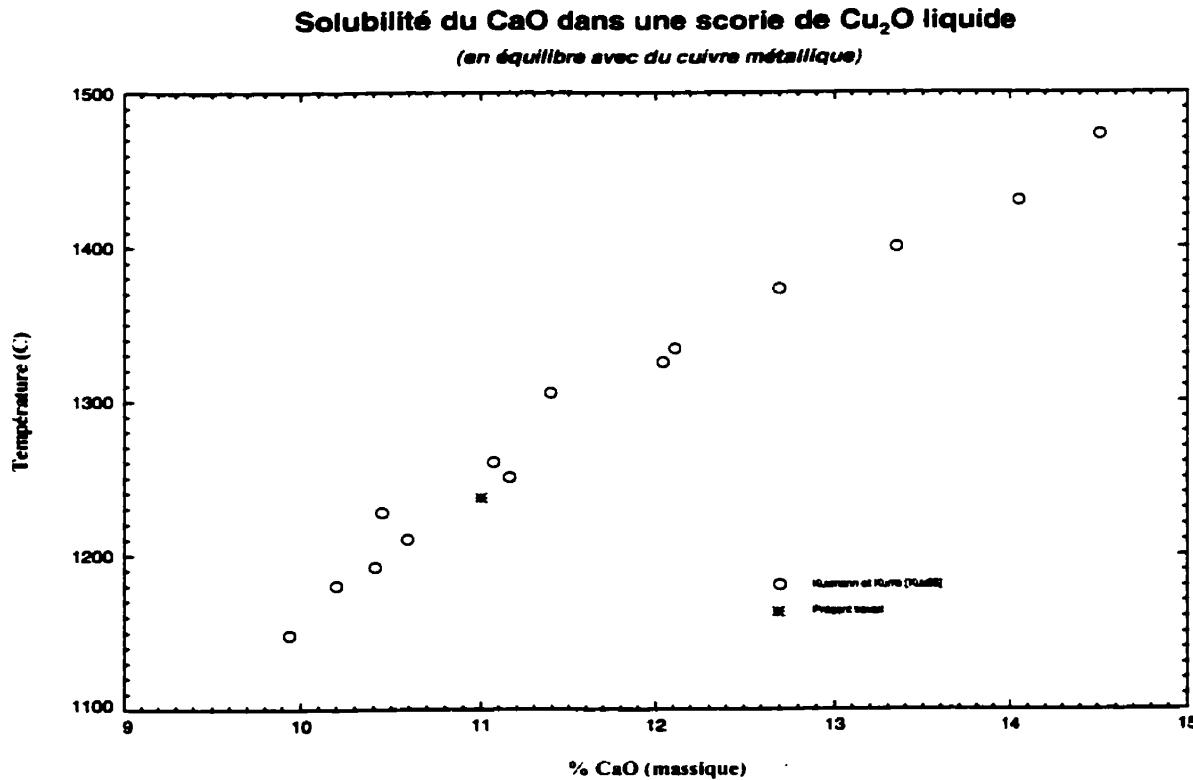


Figure 6.18: Solubilité du CaO dans une scorie de Cu₂O

Lors de cette expérience nous avons voulu confirmer la validité des résultats obtenus par Kuxmann et Kurre [Kux68] pour la solubilité. Nous ne jugeons pas essentiel de reproduire toutes leurs mesures avec notre technique, car cela prendrait un temps considérable. Leurs mesures ont été effectuées dans des creusets en CaO et ils ont simplement fait l'analyse de la concentration en CaO dans le Cu₂O après la trempe. Les données contenues dans cette section seront utilisées dans la section 6.2.5 pour fin d'optimisation des paramètres du modèle quasi-chimique.

6.2.4 Solubilité du Cu⁰ dans une scorie CuO_{1/2}-CaO

Comme nous avons vu dans la section 6.1.1, la solubilité du Cu⁰ dans le CuO_{1/2} est assez grande pour affecter les propriétés thermodynamiques, mais dans l'industrie, nous ne sommes jamais en présence de CuO_{1/2} pure. Dans cette section, nous voulons montrer que lorsqu'il y a quelque % de CaO dans la scorie, la solubilité du Cu⁰ devient assez faible pour être négligée selon un point de vue thermodynamique. Pour faire cette démonstration, nous allons utiliser les résultats expérimentaux de Oishi, Kondo et Ono [Ois86]. Ils ont montré que la solubilité du Cu⁰ chute rapidement d'environ 10% à 2% lorsqu'on ajoute plus de 3% de CaO dans le CuO_{1/2}. L'écart à la stoechiométrie a été déterminé à partir des analyses chimiques des échantillons de scorie Cu, Ca, O. L'expérience consistait à équilibrer et tremper des mélanges CuO_{0.5-x}-CaO avec Cu liquide.

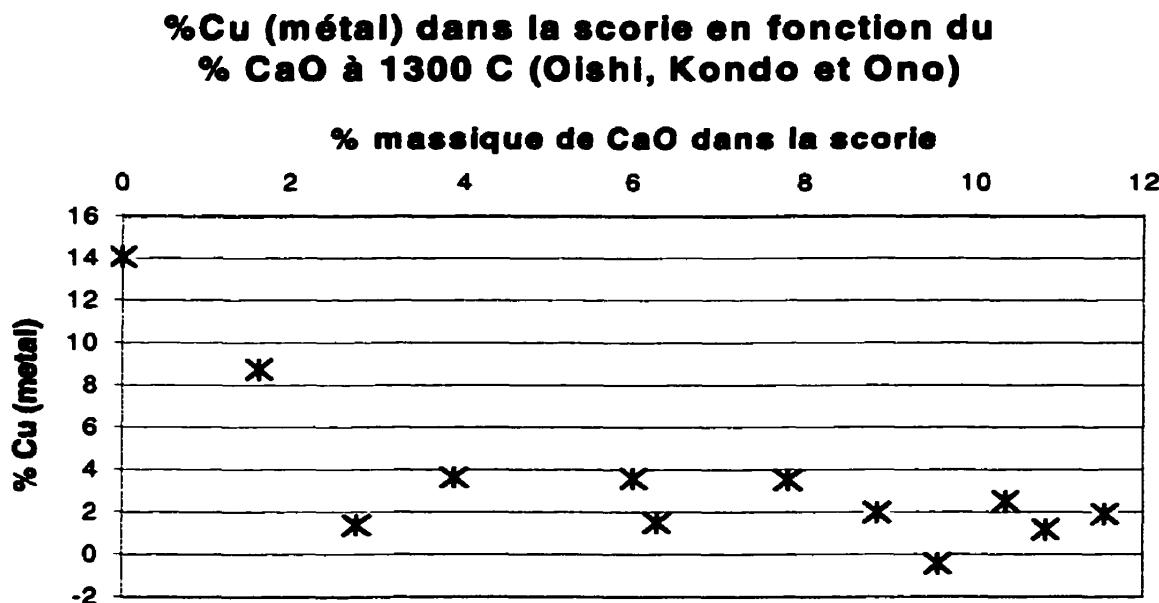


Figure 6.19 : Solubilité du cuivre métallique dans une scorie CuO_{1/2}-CaO à 1300°C

La solubilité du Cu⁰ dans cette scorie augmente avec la température, nous croyons que pour des températures inférieures à 1300°C et une fraction massique de chaux supérieure à 3% le niveau de cuivre métallique dans la scorie sera assez bas pour être négligé dans la modélisation thermodynamique de cette scorie.

6.2.5 Optimisation des propriétés thermodynamiques et traçage du diagramme de phase quasi-binaire CuO_{1/2}-CaO

Comme nous avons expliqué dans la section 2, nous modélisons la solution liquide CuO_{1/2}-CaO avec le formalisme quasichimique. Le paramètre que nous recherchons à optimiser est le suivant :



Le paramètre ω est généralement une expansion polynomiale des fractions équivalentes qui peut dépendre de la température.

Le cuivre est un ion polarisable, ce qui implique que l'enthalpie de mélange n'aura pas nécessairement son minimum à X_{CaO}=0.5. Dans une telle situation, au moins deux paramètres sont nécessaires pour pouvoir reproduire les données expérimentales.

Premièrement, nous avons tenté d'utiliser un seul terme pour modéliser l'interaction CaO-CuO_{1/2}, mais la reproduction du liquidus de la chaux et des activités chimiques étaient très mauvaise.

$$\omega = Y_{\text{CuO}_{1/2}} Y_{\text{CaO}}(A)$$

Par la suite, nous avons tenté d'ajouter une dépendance en température pour voir si la reproduction serait meilleure. Nous avions une bonne reproduction du liquidus de la chaux, mais l'activité chimique du Cu₂O n'était pas très bien reproduite. La dépendance en température était trop élevée en comparaison avec d'autres systèmes similaires.

$$\omega = Y_{\text{CuO}_{1/2}} Y_{\text{CaO}}((A+BT))$$

En tentant d'enlever la dépendance en température et en ajoutant un paramètre supplémentaire pour une polarisation éventuelle, nous n'avons pas obtenu une bonne reproduction du liquidus et des activités chimiques.

$$\omega = Y_{CuO_{1/2}} Y_{CaO} ((A) + (B)(Y_{CaO} - Y_{CuO_{1/2}}))$$

À partir de ce moment, nous avons décidé de conserver une dépendance en température sur le premier terme en ajoutant un deuxième terme pour la polarisation. Le résultat était assez bon pour la reproduction de toutes les propriétés et la dépendance en température avait diminué beaucoup.

$$\omega = Y_{CuO_{1/2}} Y_{CaO} ((A + BT) + (C)(Y_{CaO} - Y_{CuO_{1/2}}))$$

Nous avons finalement ajouté un terme de plus pour diminuer la dépendance en température encore et améliorer un peu la reproduction des données expérimentales.

$$\omega = Y_{CuO_{1/2}} Y_{CaO} ((A + BT) + C(Y_{CaO} - Y_{CuO_{1/2}}) + D(Y_{CaO} - Y_{CuO_{1/2}})^2)$$

Les mesures de solubilité du CaO dans le CuO_{1/2} liquide [Kux68], les mesures d'analyse thermique (section 6.2.1), les valeurs d'activité chimique calculées à partir des résultats des sections 6.2.6 et 6.2.7 ont été optimisées ensemble à l'aide de SAD (voir section 3.1) pour obtenir les paramètres suivants :

$$\omega (CuO_{1/2}-CaO) =$$

$$Y_{CuO_{1/2}} Y_{CaO} ((-44296 + 19T) + 34984(Y_{CaO} - Y_{CuO_{1/2}}) + 26236(Y_{CaO} - Y_{CuO_{1/2}})^2)$$

(joules par équivalent)

Les valeurs de ces paramètres aux températures où nous faisons les mesures sont réalistes compte tenu du faible nombre de charge utilisé dans cette banque de données ($Q = 0,3444$ pour le Cu_2O et $Q = 0,6888$ pour le CaO). (ω étant en joules par équivalent, plus les nombres de charges sont petits, plus les paramètres seront gros)

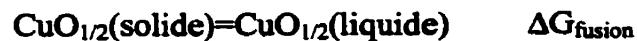
Lors de l'optimisation des propriétés du liquide, il est important de tenir compte de la composition du solide en présence, dans le cas présent, nous avons démontré dans la section 6.2.2 que cette solubilité est trop petite pour influencer l'optimisation. Nous ne signalerons donc pas la solubilité dans les phases solides sur le diagramme, car elles sont à l'intérieur des erreurs expérimentales.

L'optimisation a été faite en tenant compte des trois types de données suivantes :

- 1- Mesure de liquidus du Cu_2O (section 6.2.1)
- 2- Mesure fraction d'oxygène dans le cuivre à 1235°C (section 6.2.6)
- 3- Mesure de la pression partielle d'oxygène en équilibre avec la scorie (section 6.2.7)
- 4- Mesure de la solubilité du CaO dans le Cu_2O liquide (section 6.2.3)

Pour faire l'optimisation des paramètres, il faut convertir toutes ces données en activité chimiques des composantes CaO ou bien $\text{CuO}_{1/2}$. Pour chacun des cas, nous allons expliquer comment les résultats sont convertis en activité chimique.

1-En mesurant le liquidus, nous mesurons la température à laquelle l'activité chimique du Cu_2O solide est égale à l'unité pour une composition donnée. Avec la relation :

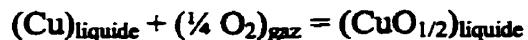


Nous pouvons calculer facilement l'activité du $\text{CuO}_{1/2}$ (liquide) comme suit :

$$\exp(-\Delta G_{\text{fusion}}/RT) = a(\text{CuO}_{1/2})_{\text{liquide}} - a(\text{CuO}_{1/2})_{\text{solide}}$$

2-Il y a une relation entre le niveau d'oxygène dans le cuivre et la pression partielle en oxygène (section 2.4). Nous pouvons également calculer l'activité du cuivre dans un

alliage Cu-O (section 2.4). Avec ces deux informations, nous calculons l'activité chimique de l'oxyde de cuivre avec l'équation suivante.



C'est une façon facile de calculer l'activité de l'oxyde de cuivre dans une scorie par la composition du cuivre métallique qui est en équilibre avec.

3-Sachant la pression partielle en oxygène dans le cuivre, ceci équivaut à calculer l'activité chimique du $CuO_{1/2}$ comme dans (2).

4-Avec les mesures du liquidus de la chaux, nous procédons de la même façon que dans (1).

$$\exp(-\Delta G_{\text{fusion}}/RT) = a(CaO)_{\text{liquide}}/a(CaO)_{\text{solide}}$$

Avec les paramètres que nous avons optimisés dans cette section, nous pouvons calculer l'enthalpie de mélange d'une solution $CuO_{1/2}$ -CaO. Nos paramètres ont été optimisés dans la région riche en oxyde de cuivre, ce qui rend l'optimisation et les diagrammes de phases produits valides pour une fraction molaire inférieure à 0.2 pour le CaO. En dehors de cette région, l'optimisation pourrait être valide, mais c'est une extrapolation.

Dans les systèmes de sels et d'oxyde fondu, la contribution au ΔG de mélange est généralement fortement enthalpique, $T^*(\Delta S^{\text{excès}})$ étant petit devant le ΔH de mélange. L'atome de cuivre est un atome ayant une orbitale non symétrique et il est fortement polarisable, ceci peut donner lieu à un déplacement du minimum de l'enthalpie de mélange qui est généralement centré dans un système où on mélange un cation avec un cation (comme dans le système $CuO_{1/2}$ -CaO). La seule observation d'une enthalpie de mélange non centrée dans ce système n'est pas suffisante pour affirmer que les atomes de cuivre sont polarisés par les atomes de calcium, car nous avons pris uniquement des mesures pour l'optimisation dans la région riche en oxyde de cuivre.

Enthalpie de mélange d'une mole de $\text{CuO}_{1/2}(X)$ - $\text{CaO}(1-X)$ à 1200 °C

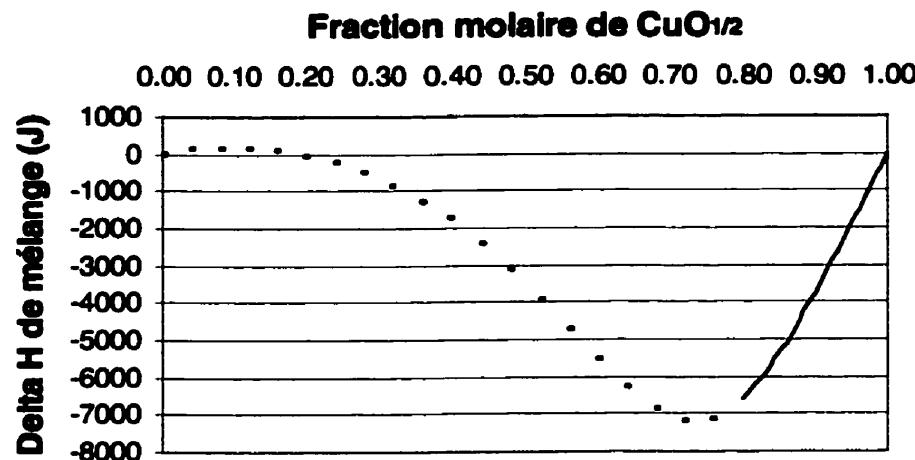


Figure 6.20 : Enthalpie de mélange d'une mole de $\text{CuO}_{1/2}(X)$ - $\text{CaO}(1-X)$ à 1200°C

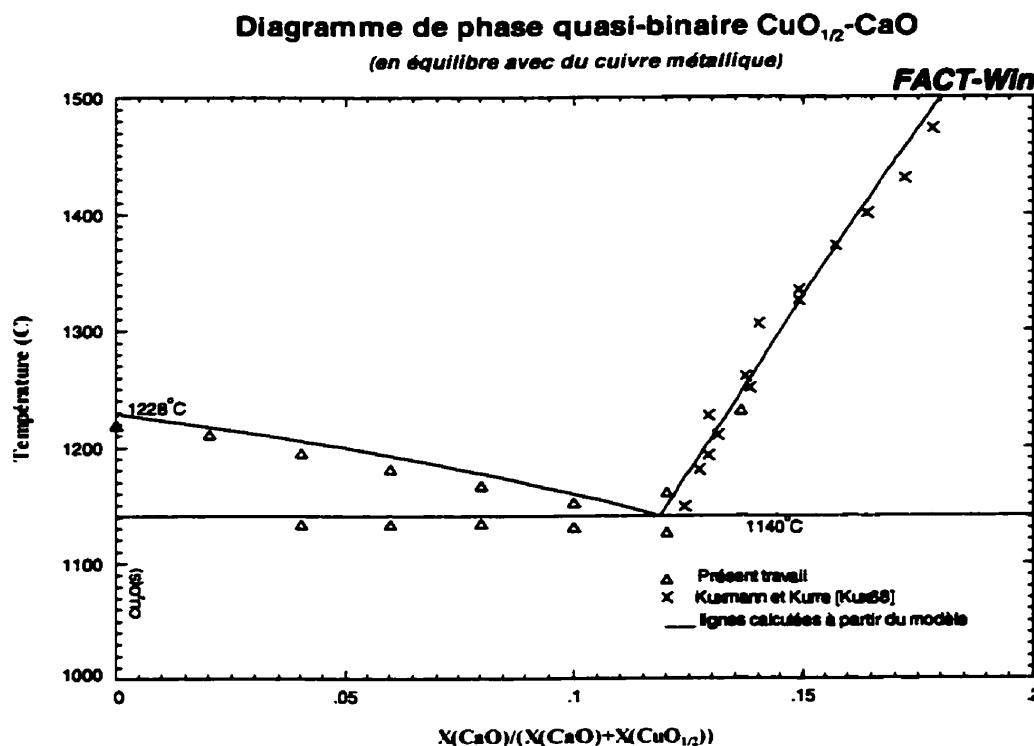


Figure 6.21 : Coupe du diagramme de phase $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO calculée (en équilibre avec du cuivre)

Lors de l'optimisation il a été difficile d'obtenir la bonne température pour l'eutectique, en réalité nous avons un écart à la stoechiométrie du Cu_2O dans la première partie du diagramme qui se retrouve sous forme Cu^0 dans la scorie. Il y a également une faible contamination en alumine qui diminue le liquidus et le solidus quelque peu. Avant qu'une transition soit visible en analyse thermique, il faut avoir dépassé le liquidus, il est normal que le signal soit perceptible quelques degrés après la transition seulement. Ces trois facteurs tendent à baisser notre mesure sur le liquidus.

Nous avons tracé les diagrammes de phases en fraction molaire et en fraction massique pour le système $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$. Nous avons pris soin de laisser en pointillé les régions qui sont des extrapolations du modèle.

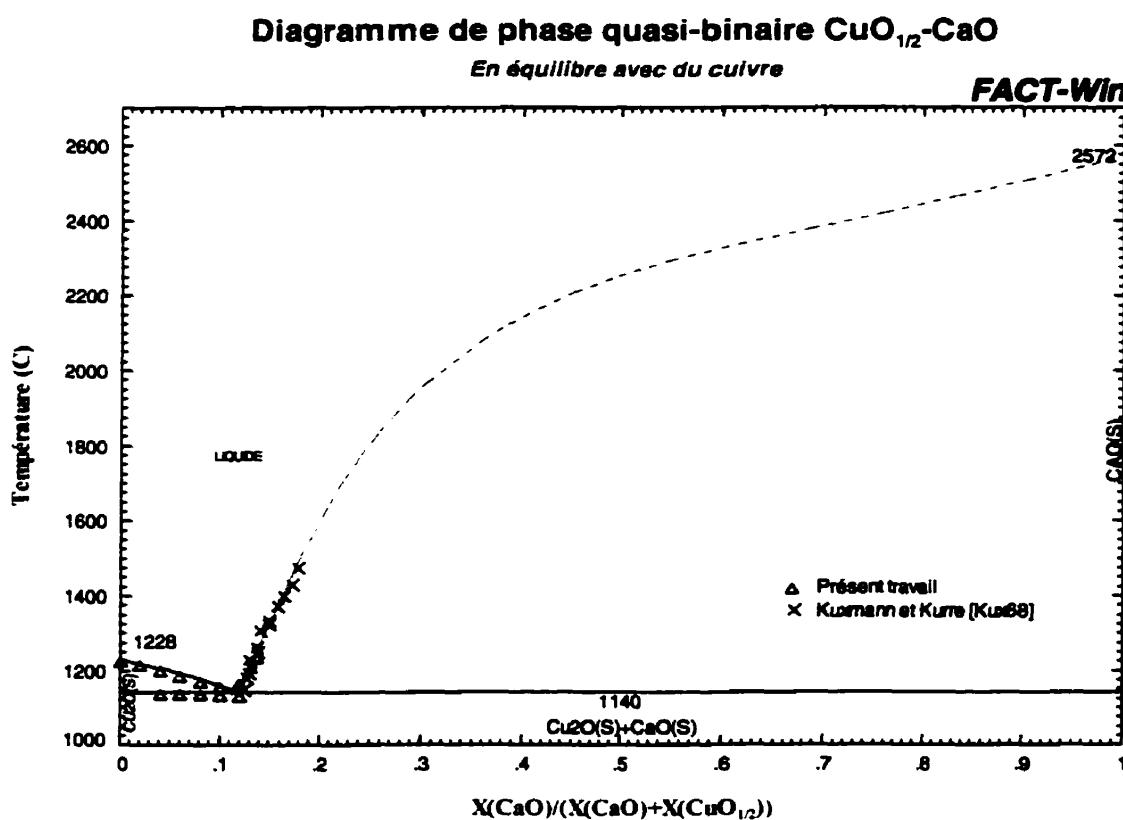


Figure 6.22 Diagramme de phase $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$ calculé en fraction molaire

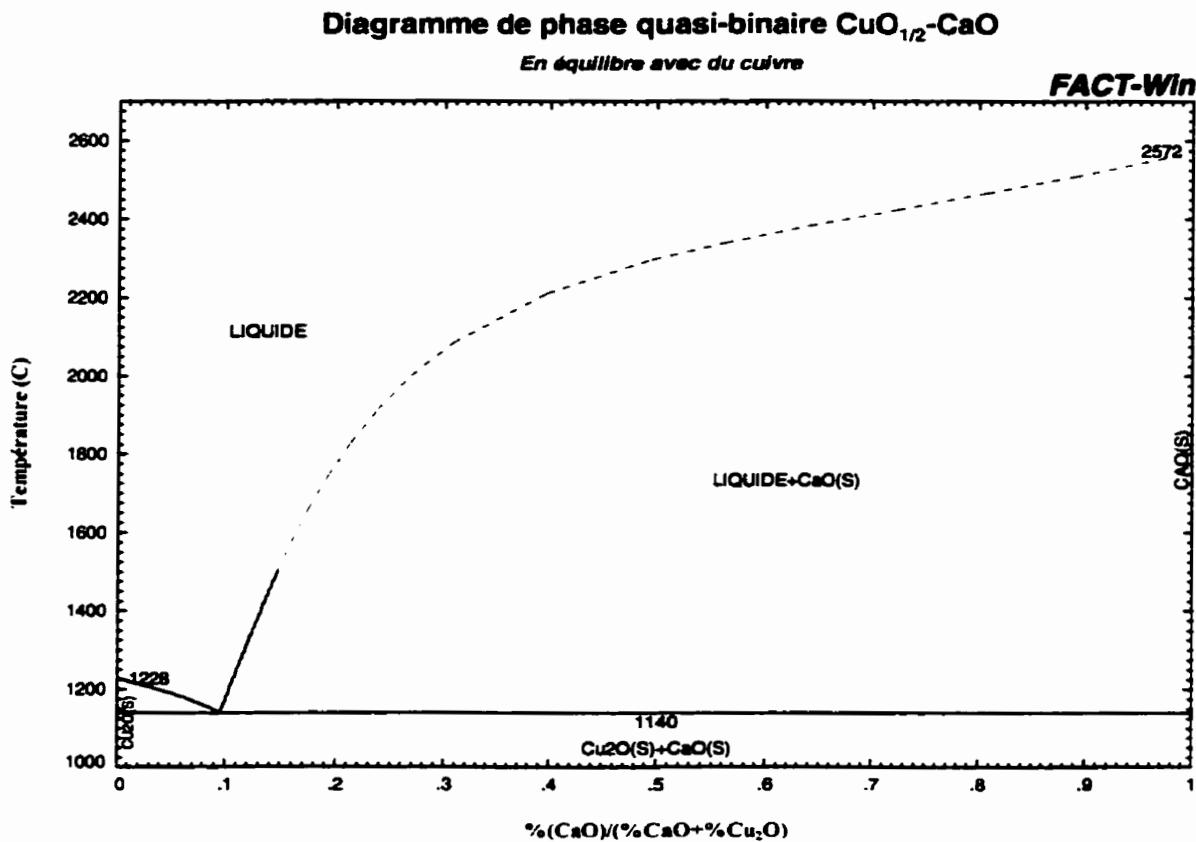


Figure 6.23 : Diagramme de phase CuO_{1/2}-CaO calculé en fraction massique

Il semble donc que le système CuO_{1/2}-CaO soit un système eutectique simple. La composition de l'eutectique est X(CaO)=0.135 et la température est de 1140°C. La partie du diagramme en pointillé pourrait bien être différentes, il pourrait même y avoir une lacune de miscibilité. Les mesures sont difficilement praticables dans cette partie du diagramme car le cuivre métallique serait même volatilisé durant l'expérience.

6.2.6 P(O₂) et %(O) dans le cuivre en équilibre avec la scorie CuO_{1/2}-CaO

À la fin du pyro-affinage du cuivre, l'oxygène restant dans le cuivre doit être abaissé à une concentration acceptable pour l'affinage électrolytique, c'est pourquoi il est préférable de ne pas laisser le niveau d'oxygène prendre des valeurs trop grandes. La composition de la scorie fixe le niveau d'oxygène dans le cuivre, il devient alors possible de savoir le niveau d'oxygène dans le cuivre en fonction de la température et de la composition de la scorie. Le logiciel FACT-Win utilise les modèles appropriés pour la phase métallique et la scorie (voir section 2.1.2 et 2.1.3) pour prédire le niveau d'oxygène en fonction des différents paramètres. Nous avons mesuré ce niveau d'oxygène dans le cuivre pour différentes compositions à 1235°C dans la section 6.2.3. Nous confrontons ici les résultats des expériences au calcul fait avec FACT-Win utilisant le paramètre de la section 6.2.5 pour la solution CaO-CuO_{1/2} et les paramètres de la section 2-4 pour l'alliage Cu-O.

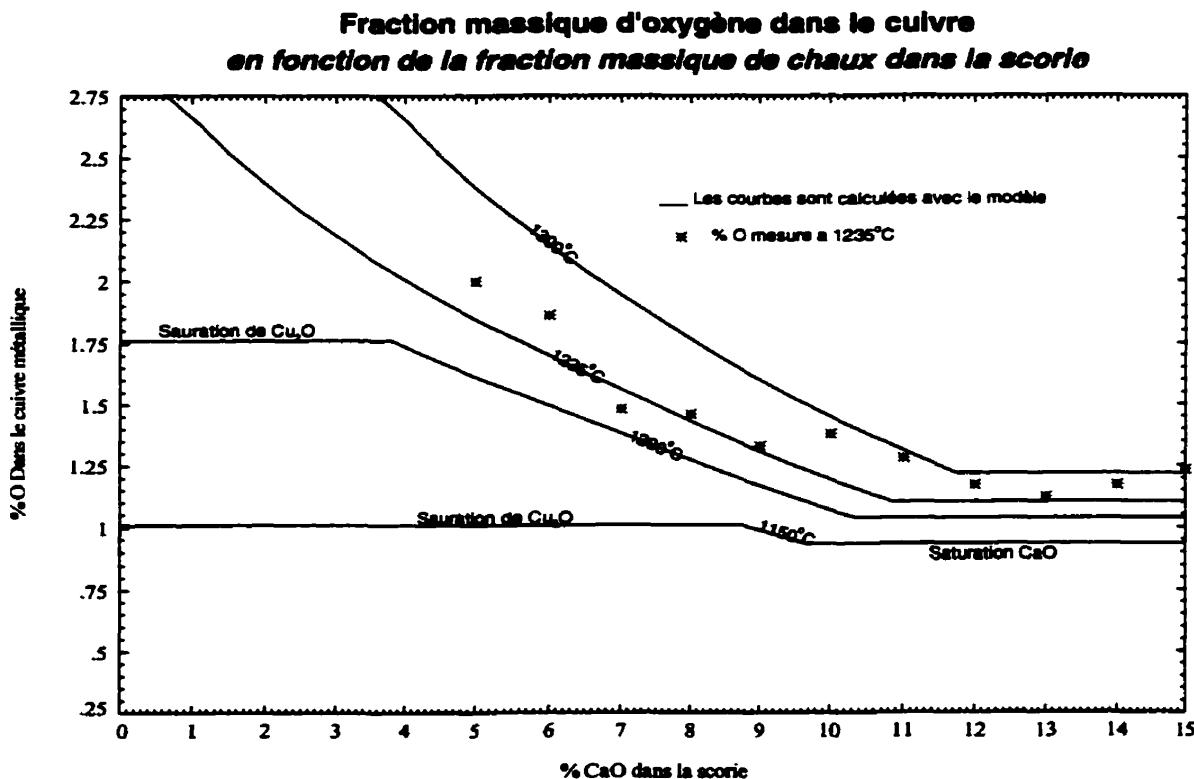


Figure 6.24 %(O) dans le cuivre en équilibre avec une scorie CuO_{1/2}-CaO

Nous reproduisons les mesures à l'intérieur des erreurs expérimentales compte tenu que nous avons une erreur sur la composition, une erreur sur l'analyse d'oxygène, une erreur sur la température et une erreur systématique sur l'expérience.

D'un point de vue plus pratique, il peut-être important de connaître la pression partielle d'oxygène à l'équilibre avec cette scorie pour différentes températures, c'est pourquoi nous avons calculé la figure 6.26 qui suit.

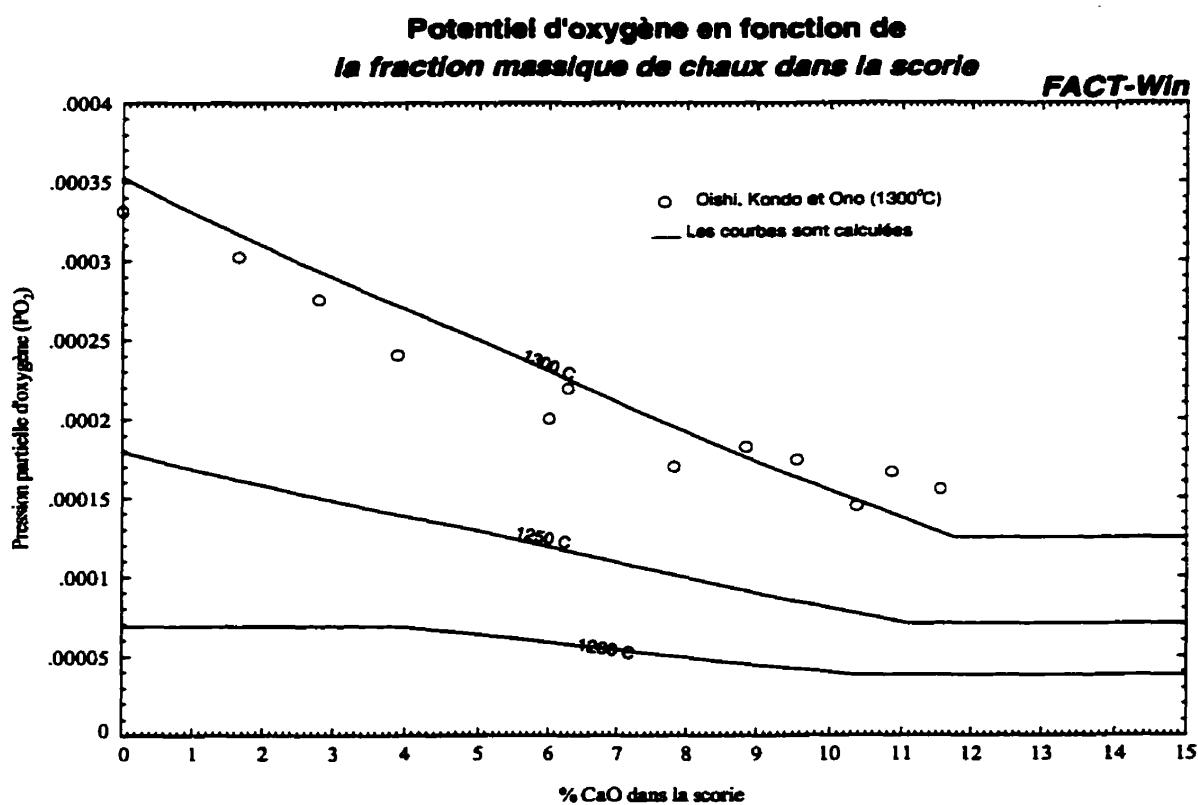


Figure 6.25 : Pression partielle d'oxygène en équilibre avec une scorie $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$

Les mesures électrochimiques de Oishi [Ois86] (voir section 4.3) sont en accord avec les calculs que nous avons faits pour 1300°C. La connaissance de la pression partielle d'oxygène dans cette scorie permet d'évaluer la stabilité d'autres composés ou oxydes dans les conditions d'affinage.

6.2.7 Diagramme d'activité chimique à 1200°C dans le système CuO_{1/2}-CaO

Le calcul d'activité pour le CuO_{1/2} dans cette solution est près de l'idéalité puisque nous sommes dans la région Raoultienne du diagramme CaO-CuO_{1/2}.

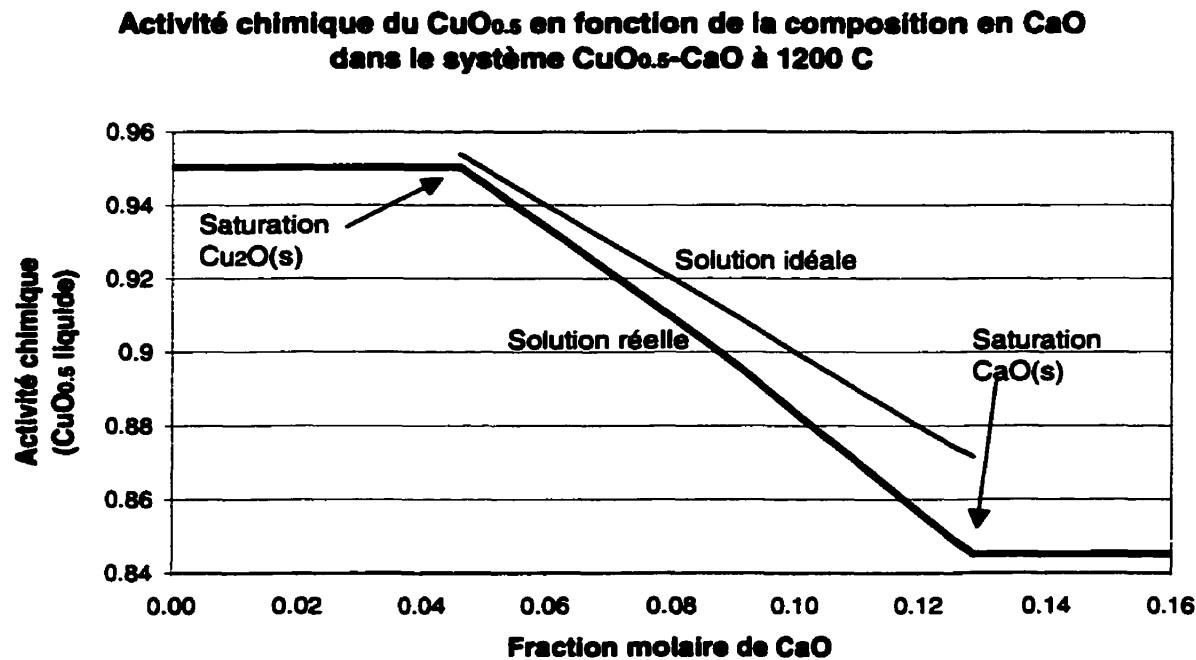


Figure 6.26 : Activité chimique du CuO_{1/2} dans une solution CuO_{1/2}-CaO à 1200°C

Le calcul ayant été fait à 1200°C le domaine de stabilité de cette solution est limité à environ .04 à .13 pour X_{CaO}. Nous sommes limités de part et d'autre par la saturation de l'oxyde de cuivre et la saturation de chaux.

À partir du modèle, nous pouvons aussi déterminer l'activité du CaO liquide dans cette solution qui est moins idéale compte tenu que la chaux est dans la région Henrienne du diagramme. Le coefficient d'activité Henrien dans cette région est autour de 0,3 ce qui est une assez grande déviation par rapport à l'idéalité pour un système d'oxyde ionique.

Activité chimique du CaO en fonction de la composition dans le système CuO_{0.5}-CaO à 1200 °C

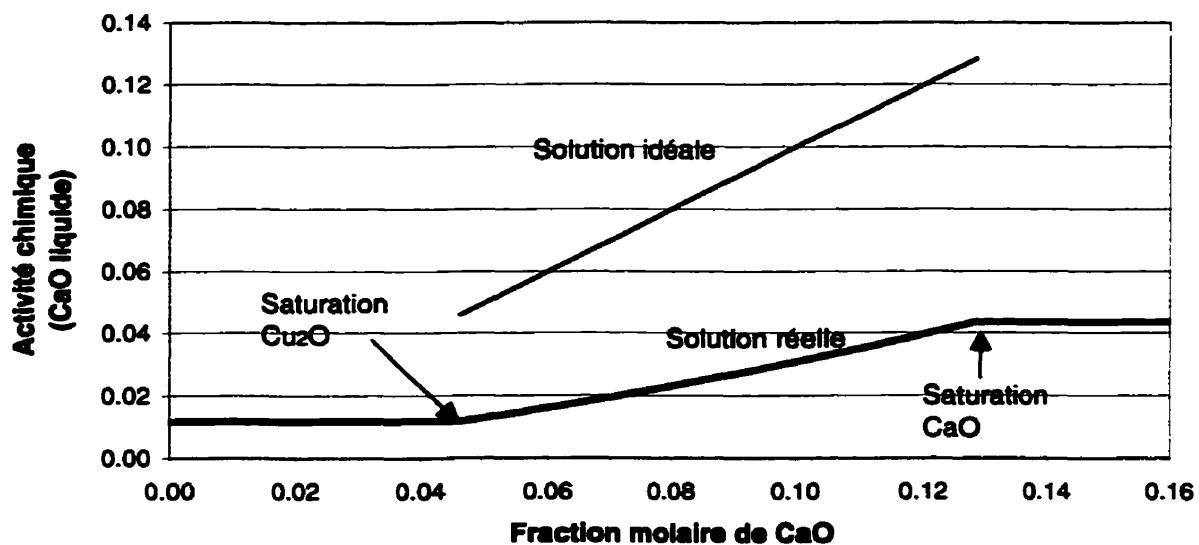


Figure 6.27 : Activité chimique du CaO dans une solution CuO_{0.5}-CaO à 1200°C

L'activité chimique de la chaux peut être utilisée pour calculer la stabilité de certains composés inter-oxydes qui peuvent être formés lors de l'affinage.

Section 6-3-0 Approvisionnement en oxyde de sodium et son état d'oxydation

Pour produire des expériences de bonne qualité dans ce système, il faut s'assurer d'avoir des composantes Cu_2O et Na_2O de bonne pureté. Pour l'oxyde de cuivre, cela ne constitue pas un gros problème, Alfa-Aesar fournit du Cu_2O à 99%. Au niveau de l'oxyde de sodium, il y a un écart considérable à la stoechiométrie sur le produit de base. En effet, le produit que nous utilisons est fourni par la compagnie Alfa Aesar et la composition approximative est la suivante 87% Na_2O , 12% Na_2O_2 , 1% Na_2CO_3 .

La présence de 1% de Na_2CO_3 n'est pas trop inquiétante puisque la fraction massique en Na_2O est toujours inférieure à 33% dans les expériences que nous allons faire, nous diluerons ainsi le CO_2 . La concentration finale en Na_2CO_3 sera donc dans le pire des cas de 0,33% dans nos expériences. Le matériel est plutôt difficile à fabriquer à cause de sa réactivité, rien de plus pur n'est disponible sur le marché. La contamination de 0,33% en Na_2CO_3 ne devrait pas affecter trop le liquidus dans le système quasi-binaire. Il peut sembler fort inquiétant de trouver 12 % de Na_2O_2 dans cette mixture qui nous sert de matériel de base, le lecteur pourrait penser que nous allons mesurer dans le diagramme $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}_2$ au lieu du diagramme $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$, mais il ne faut pas oublier que nous sommes en équilibre avec du cuivre métallique, ce qui fixe la pression partielle d'oxygène. Ceci étant fait, nous empêchons toute précipitation de Na_2O_2 solide qui est fortement déstabilisée par rapport au Na_2O .

D'autre part, la solution liquide sera composée d'ions O^{2-} et d'ions Na^+ il est impossible qu'une fraction du sodium soit sous un état Na^{++} à cause de la forte énergie d'ionisation du deuxième électron. Les ions O_2^{2-} ne sont également pas stables à haute température. Le sodium ne pouvant pas avoir deux états d'oxydation et les ions O_2^{2-} n'étant pas stables, nous allons effectivement prendre nos mesures dans le système $\text{CuO}_{1/2}-\text{NaO}_{1/2}$ peu importe la concentration de Na_2O_2 dans le matériel de base, car celui-ci sera décomposé en Na_2O .

Regardons la réaction suivante :



En utilisant le sous programme « equil » de FACT-Win, nous pouvons calculer le ratio :

$$R = \frac{a(\text{Na}_2\text{O}_2)}{a(\text{Na}_2\text{O})}$$

En prenant en considération que du cuivre métallique sera présent pour fixer la pression partielle d'oxygène. L'état standard dans ce calcul pour le Na_2O est la phase la plus stable entre liquide, S1, S2 ou bien S3.

T(C)	R
700	6.184e-5
800	1.577e-4
900	3.377e-4
1000	6.196e-4
1100	1.033e-3
1200	1.887e-3

Tableau 6.6 $R = a(\text{Na}_2\text{O}_2)/a(\text{Na}_2\text{O})$ en fonction de la température (à saturation de cuivre)

Comme nous pouvons le voir, le Na_2O est toujours plus stable que le Na_2O_2 dans les conditions où nous prenons nos mesures. Il semble alors improbable que le Na_2O_2 ne soit pas décomposé durant l'essai ou bien que du Na_2O_2 solide puisse précipiter de la solution $\text{NaO}_{1/2}\text{-CuO}_{1/2}$.

Par conséquent, nous calculerons la fraction efficace de Na_2O dans notre matériel de base comme étant :

$$\text{Na}_2\text{O}(\text{efficace}) = \left[\frac{62}{106} 1\% + \frac{62}{78} 12\% + \frac{1}{1} 87\% \right] * \text{Na}_2\text{O}(\text{commercial})$$

$$\text{Na}_2\text{O}(\text{efficace}) = 0,971 * [\text{Na}_2\text{O}(\text{commercial})]$$

Il y a donc 97.1% effectif dans le Na_2O commercial de Alfa AESAR.

6.3.1 Stabilité de l'alumine en présence d'une scorie CuO_{1/2}-NaO_{1/2}

Comme dans le cas du système Cu₂O-CaO, nous avons observé de faibles contaminations en alumine dans la scorie et nous présumons qu'une couche de passivation d'un composé Al₂O₃-Na₂O est formée à la surface du creuset. Selon FACT-WIN, le composé le plus stable devrait être NaAlO₂.



$$\Delta G(1200^\circ\text{C}) = -137320 \text{ Joules}$$

La couche de passivation est effectivement là, mais il est très difficile de faire une analyse quantitative dessus. Les analyses que nous avons faites par WDS sont les suivantes :

	% Na ₂ O	%Cu ₂ O	%Al ₂ O ₃	Somme
Passivation1	32	4	45	81
Passivation2	28	22	5	55
Passivation3	40	5	13	58
Passivation4	39	5	12	56
Passivation5	50	2	4	56
Passivation6	47	4	3	54
Passivation7	47	8	5	60
Passivation8	48	2	3	53
Passivation9	46	3	9	58

Tableau 6.7 Analyse WDS de la couche de passivation entre l'alumine et l'oxyde de sodium

La somme ne donne jamais 100% et il y a une instabilité dans les analyses de cuivre et de l'alumine. Nous ne pouvons pas conclure sur la stoechiométrie du composé qui protège la paroi du creuset à cause des analyses non reproductibles.

L'oxyde de sodium est un matériau très réactif qui réagit facilement avec l'humidité pour former de l'hydroxyde de sodium.



Il est très difficile d'empêcher cette réaction entre l'oxyde de sodium et l'humidité de l'air, car la réaction est très rapide. On peut voir un changement de couleur de l'oxyde de sodium immédiatement au contact de l'air. L'échantillon a été préparé à sec comme décrit dans la section 5.4.4.

Nous savons que l'alumine est difficile à analyser avec le sodium, car les raies de l'alumine sont fortement absorbées par le sodium. Mais ces phénomènes sont tenus en compte par la correction ZAF (voir section 5.4.1). La présence d'eau cristalline n'est pas prise en compte par l'algorithme de correction qui force la stoechiométrie du sodium comme étant Na_2O et qui ne mesure pas l'eau dans la matrice.

Nous observons mais nous n'avons pas identifié le mécanisme de protection pour l'alumine par le sodium. Nous verrons dans la section 6.3.2 que les échantillons riches en Cu_2O ne sont pas trop contaminés par l'alumine et conservent bien la composition du mélange initiale. Il faut dire que les creusets que nous utilisons sont en alumine recristallisé, cela ralenti la dissolution dans la scorie.

6.3.2 Analyse thermique dans le sous système $\text{NaO}_{1/2}$ - $\text{CuO}_{1/2}$

Après avoir fait quelques mesures préliminaires dans ce système, nous nous sommes aperçus que la subtilité des transitions était plus grande que dans le sous système précédent. La fournaise que nous avons utilisée pour faire ce système ne peut pas atteindre un taux de refroidissement de 4°C par minute dans le domaine de température où nous avons fait les mesures, nous avons donc dû diminuer le taux de refroidissement, ce qui a rendu les changements de pentes plus subtiles. Nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle (ATD voir section 4.2.2) pour augmenter notre sensibilité. Nous avons bien réussi pour toutes les compositions qui sont dans le champ de précipitation du $\text{CuO}_{1/2}$ (Voir figures 6.28 à 6.35). Nous avons uniquement deux points dans le champ de précipitation du $\text{NaO}_{1/2}$, (figures 6.36 et 6.37) mais il semble qu'il y ait une plus grande tendance à la surfusion de ce côté de l'eutectique. Nous ne pouvons pas faire des mesures sur toute la longueur du diagramme à cause de la contamination en alumine par les creusets. Dans la section 4.2, nous avons proposé d'identifier l'eutectique en chauffage pour réussir à avoir une meilleure précision. Cette technique n'est pas adéquate ici, parce qu'il y a une transition solide-solide dans le Na_2O à 750°C et l'eutectique est à environ 800°C , la première transition donne l'impression que l'eutectique arrive à 750°C .

Comme nous avons discuté dans la section 4.2, nous observons toujours des sévères surfusions pour le cuivre métallique et la forme typique des pics sur les courbes de refroidissement rendent sa précipitation facile à identifier.

L'oxyde de cuivre que nous avons utilisé pour faire nos mélanges était à 99% pur et provenait de la compagnie Alfa AESAR. Cet oxyde de cuivre est formé à partir de cuivre métallique et le 1% restant est essentiellement composé de Cu ou bien de CuO. Ceci ne nous influence pas puisque nous serons en équilibre avec du cuivre métallique de toute façon. L'oxyde de sodium provient également de Alfa AESAR et nous avons décrit sa constitution dans la section 6.3.0 (87% Na_2O , 12% Na_2O_2 , 1% Na_2CO_3).

Lors du mélange initial, nous ne savons pas combien de Cu^0 s'en va en solution dans la scorie $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$. Nous ne savons pas non plus combien de $\text{CuO}_{1/2}$ est dissous dans le cuivre métallique présent dans le test. La stratégie que nous avons adopter, c'est de mettre une petite quantité de cuivre métallique dans le test pour éviter une dissolution de trop d'oxyde de cuivre. Autrement ceci aurait provoqué une variation significative de la composition de la scorie. Dans chacun des tests, nous avons placé 4 grammes de cuivre métallique. Dans le cas de ce système, le niveau en oxygène dans le cuivre chute rapidement, nous n'avons pas ajouté d'oxyde de cuivre dans chacun des tests pour tenter de compenser l'oxydation de la bille de cuivre. Nous avons ensuite calculé les fractions molaires des composantes pour faire notre mélange d'oxyde.

Nous avons utilisé environ 30g de mélange d'oxyde dans chacun des tests. Nous avons passé d'une fraction molaire de $X_{\text{CuO}_{1/2}}=0.46$ à une fraction molaire de $X_{\text{CuO}_{1/2}}=1$. La dissolution du Cu^0 dans la scorie change légèrement la fraction molaire des composantes, mais nous estimons que l'effet sera assez faible pour que nous puissions négliger la variation de composition.

La marche à suivre pour la préparation de l'échantillon est la suivante :

- 1- On pèse environ 4g de cuivre,
- 2- On fait un mélange de 30 grammes de $\text{CuO}_{1/2}(X)\text{-NaO}_{1/2}(Y)$ où X est la fraction molaire $\text{CuO}_{1/2}$, (en tenant compte du concept de sodium effectif de la section 6.3.0)
- 3- On mélange les composantes dans une fiole en plastique,
- 4- On met le tout dans un creuset Al_2O_3 avec un couvert cimenté,
- 5- On fait l'analyse thermique dans le montage tel que décrit dans la section 4.2.1,
- 6- Chauffage à 1260°C pour 1heure,
- 7- Courbe de refroidissement environ 4°C par minute.

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(0.893)\text{-NaO}_{1/2}(0.107)$**

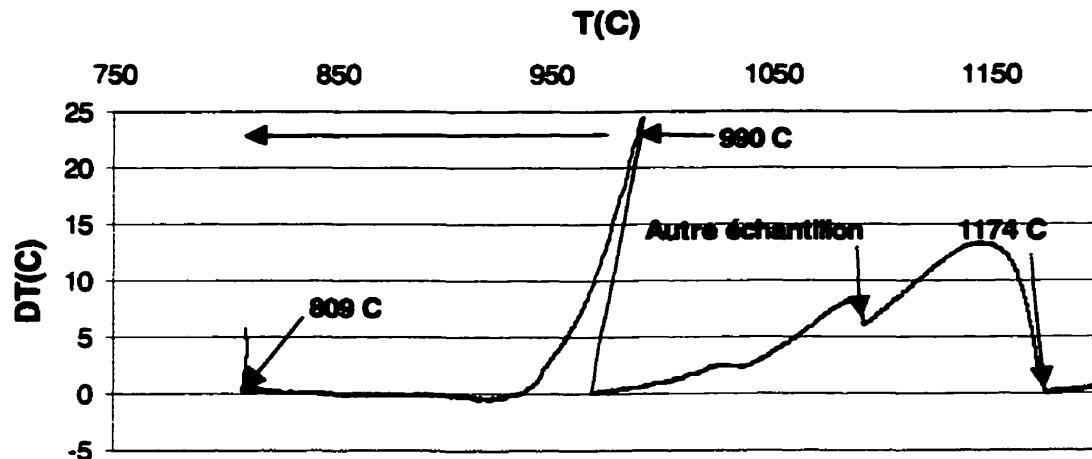


Figure 6.28 Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.893)\text{-NaO}_{1/2}(0.107)$

Dans l'échantillon de la figure 6.29, nous voyons clairement le liquidus à 1174°C qui ne comporte aucune surfusion comme l'eutectique binaire à 809°C . Cet échantillon était placé trop près d'un autre échantillon dans la fournaise et nous avons identifié le second pic comme appartenant à une transition dans l'autre creuset. Le cuivre métallique dans cet échantillon comme dans les autres à suivre produit un pic en dos de requin typique d'une surfusion sévère.

Quand nous avons fait l'échantillon suivant, nous avons pris soin de ne pas mettre les échantillons trop près les uns des autres et nous avons obtenu une courbe plus réaliste (sans pic inexplicable) avec un liquidus à 1156°C et un eutectique binaire à 812°C . Nous voudrions attirer l'attention sur la hausse de 25°C causée par la précipitation instantanée de quatre grammes de cuivre métallique contenus dans le creuset. En faisant un bilan thermique sur la chaleur absorbée par le creuset et par la scorie, on retrouve l'enthalpie de fusion du cuivre, ce qui nous indique que ce pic est effectivement le pic de cristallisation du cuivre métallique.

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(0.852)\text{-NaO}_{1/2}(0.148)$**

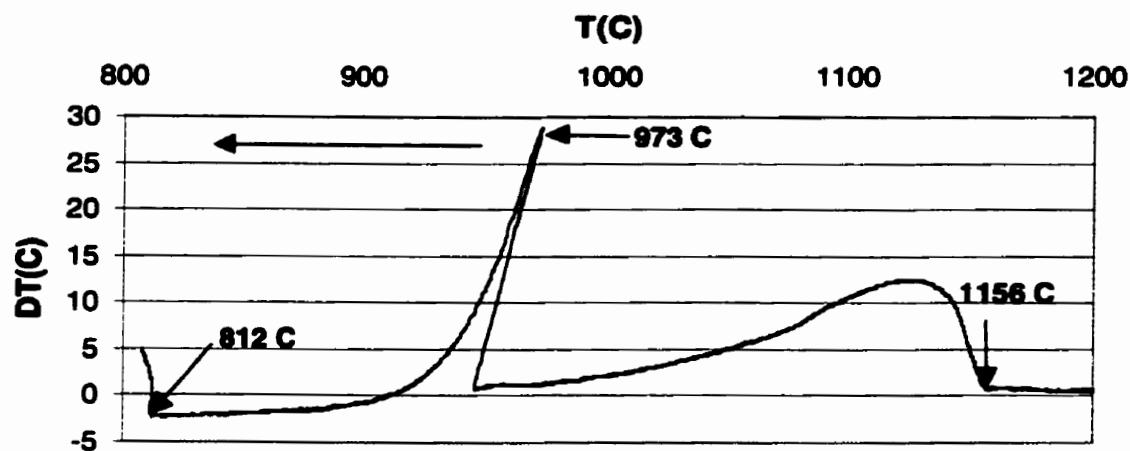


Figure 6.29 Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.852)\text{-NaO}_{1/2}(0.148)$

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(0.814)\text{-NaO}_{1/2}(0.186)$**

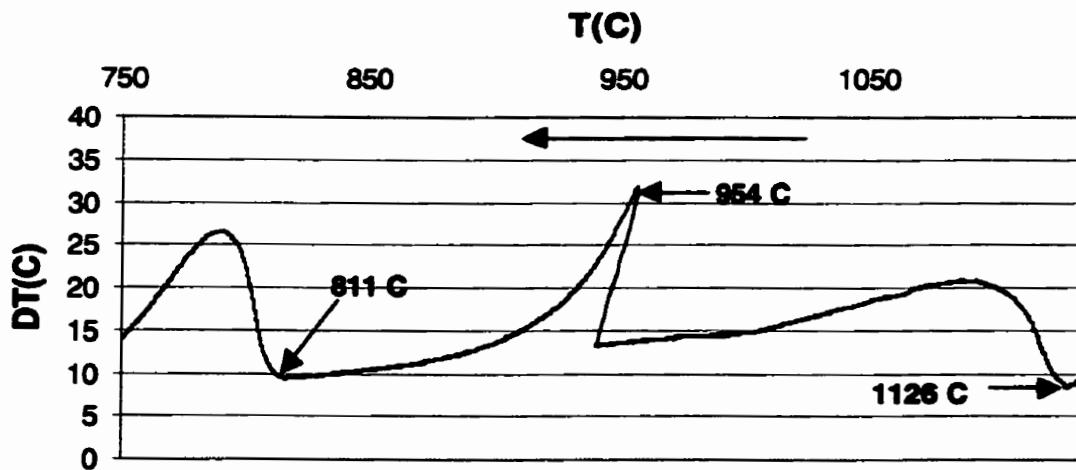


Figure 6.30 Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.814)\text{-NaO}_{1/2}(0.186)$

Les échantillons des figures 6.31 et 6.32 se sont comportés très bien, la température du liquidus continue de baisser, ce qui nous indique que nous n'avons pas encore traversé la composition de l'eutectique binaire.

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(0.744)\text{-NaO}_{1/2}(0.256)$**

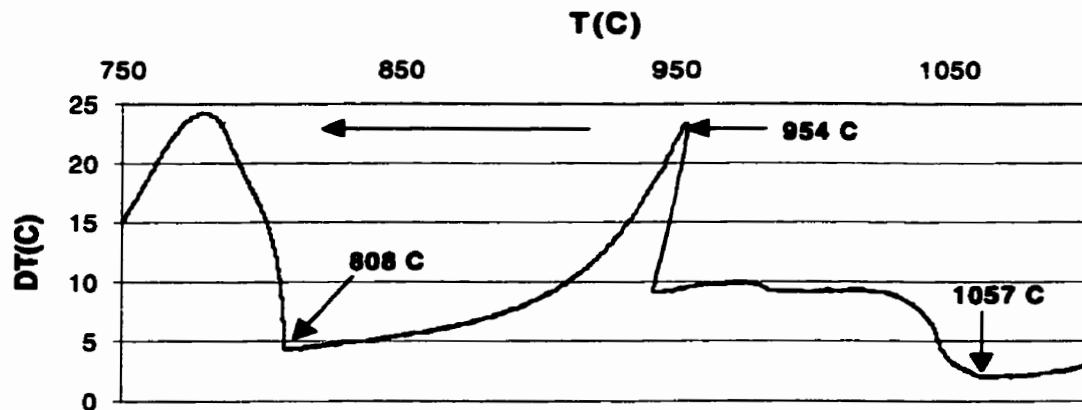


Figure 6.31 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.744)\text{-NaO}_{1/2}(0.256)$

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(0.679)\text{-NaO}_{1/2}(0.321)$**

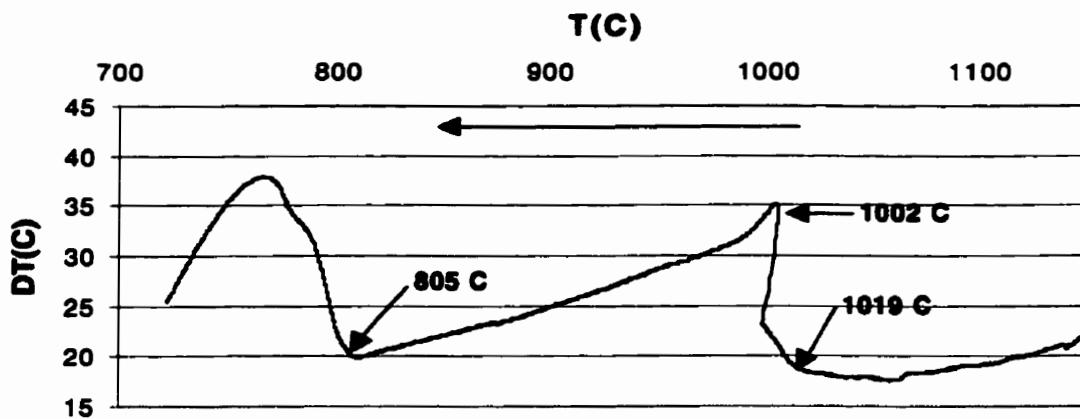


Figure 6.32 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.679)\text{-NaO}_{1/2}(0.321)$

Sur la figure 6.33, nous remarquons que le pic du liquidus et le pic du cuivre se chevauchent, mais le liquidus est encore visible à 1019°C et le solidus à 805°C. Dans la figure 6.34, le pic du cuivre arrive avant le pic du liquidus, ce qui rend l'analyse plus facile.

Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.613)\text{-NaO}_{1/2}(0.387)$

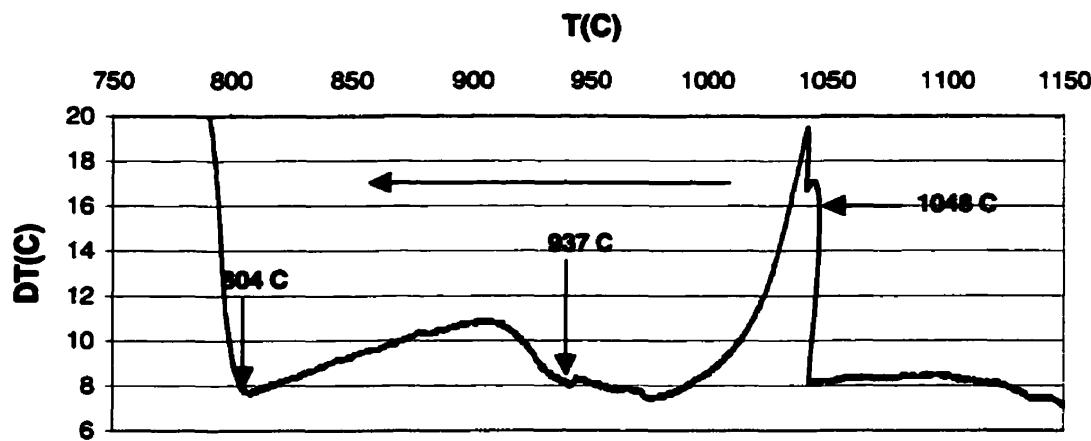


Figure 6.33 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.613)\text{-NaO}_{1/2}(0.387)$

Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.565)\text{-NaO}_{1/2}(0.435)$

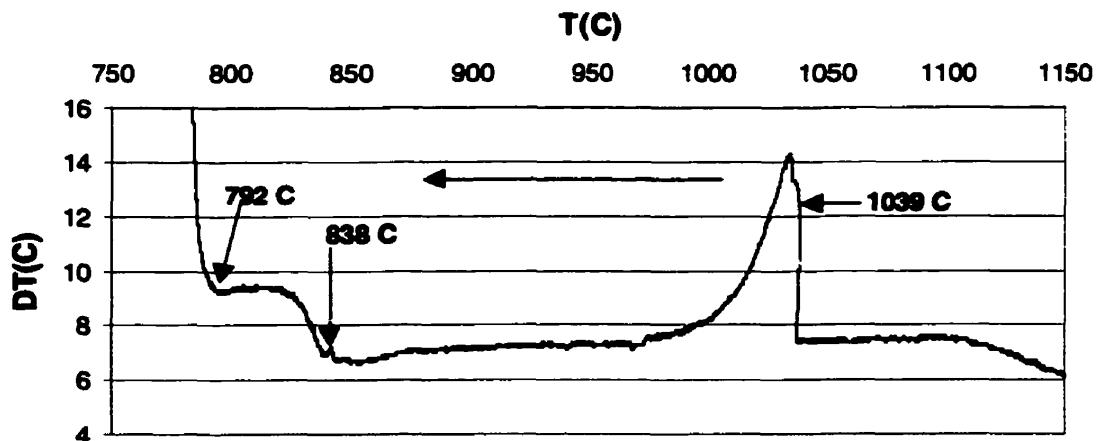


Figure 6.34 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.565)\text{-NaO}_{1/2}(0.435)$

Comme nous avons pu voir sur la figure 6.35, notre liquidus se rapproche rapidement de la température eutectique. Dans la figure 6.36 le liquidus est confondu avec l'eutectique, ce qui veut dire que la composition de l'eutectique est très près de $\text{CuO}_{1/2}(0.527)\text{-NaO}_{1/2}(0.473)$.

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(0.527)\text{-NaO}_{1/2}(0.473)$**

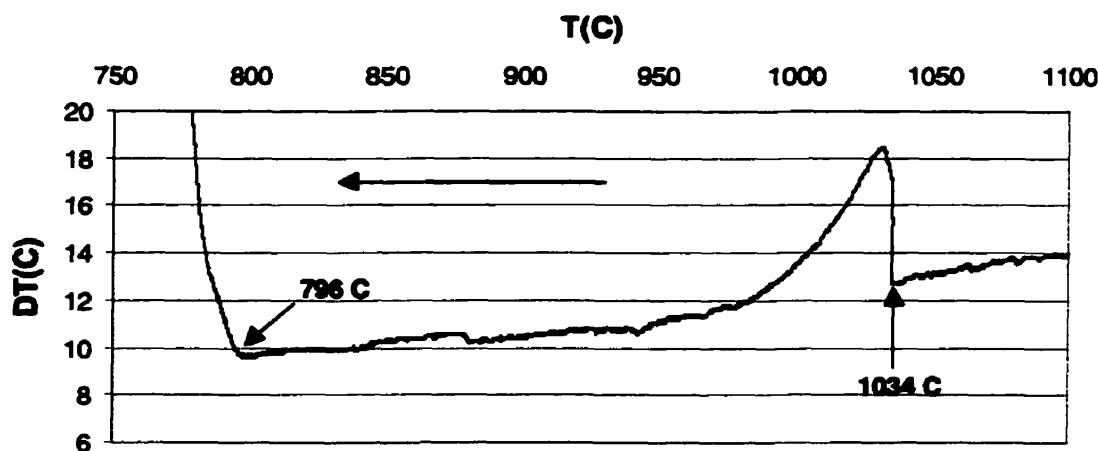


Figure 6.35 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.527)\text{-NaO}_{1/2}(0.473)$

Dans les deux dernières courbes de la page suivante, le point de fusion a commencé à augmenter, cela nous laisse entendre que nous sommes maintenant dans le champ de précipitation de l'oxyde de sodium. Nous remarquons une particularité sur ces deux dernières courbes, il y a de la surfusion sur l'oxyde de sodium. Même les vibrations que nous utilisons n'ont pas été suffisantes pour supprimer la surfusion. Nous sommes dans une situation où il faudrait probablement appliquer une plus grande amplitude ou bien une plus grande fréquence de vibration, mais notre temps limité ne nous permet pas de faire un tel développement pour quelques points. Nous allons conserver ces points dans notre analyse en sachant que le liquidus pourrait bien être 20 ou 30 degrés au-dessus de la valeur mesurée sur ces deux derniers points.

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(0.49) \text{ NaO}_{1/2} (0.51)$**

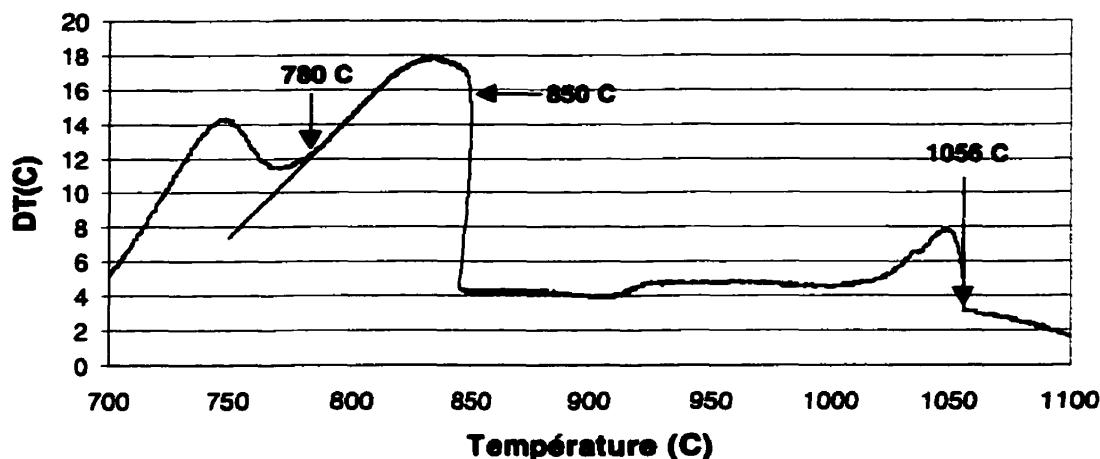


Figure 6.36 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.49)\text{-NaO}_{1/2}(0.51)$

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(0.46) \text{ NaO}_{1/2} (0.54)$**

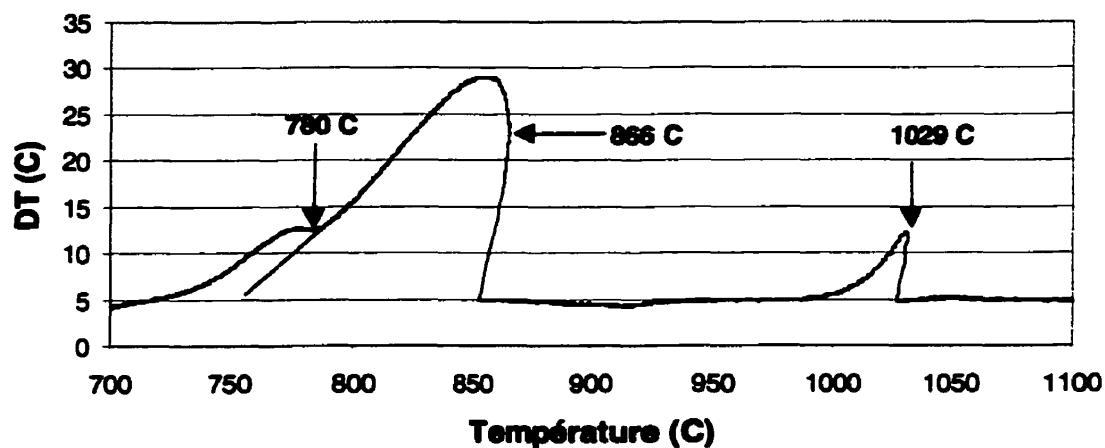


Figure 6.37 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(0.46)\text{-NaO}_{1/2}(0.54)$

Comme nous le voyons, la température de l'eutectique commence à baisser, ce qui nous signale probablement une contamination croissante en alumine, nous ne pouvons pas faire de mesure dans la région plus riche en oxyde de sodium.

Les mesures que nous avons prises dans ce système sont résumées dans le tableau 6.8 et la figure 6.39.

	Liquidus ($^{\circ}\text{C}$)	Eutectique ($^{\circ}\text{C}$)	Bille de cuivre
$\text{CuO}_{1/2}(1)\text{NaO}_{1/2}(0)$	1219	-	-
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.893 \pm 0.05)\text{NaO}_{1/2}(0.107 \pm 0.05)$	1174	809	990
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.852 \pm 0.01)\text{NaO}_{1/2}(0.148 \pm 0.01)$	1156	812	973
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.814 \pm 0.01)\text{NaO}_{1/2}(0.186 \pm 0.01)$	1126	811	954
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.744 \pm 0.015)\text{NaO}_{1/2}(0.256 \pm 0.015)$	1057	808	954
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.679 \pm 0.015)\text{NaO}_{1/2}(0.321 \pm 0.015)$	1019	805	1002
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.613 \pm 0.02)\text{NaO}_{1/2}(0.387 \pm 0.02)$	937	804	1048
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.565 \pm 0.02)\text{NaO}_{1/2}(0.435 \pm 0.02)$	838	792	1039
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.527 \pm 0.025)\text{NaO}_{1/2}(0.473 \pm 0.025)$	796	796	1034
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.49 \pm 0.025)\text{NaO}_{1/2}(0.51 \pm 0.025)$	850	780	1056
$\text{CuO}_{1/2-x}(0.46 \pm 0.025)\text{NaO}_{1/2}(0.54 \pm 0.025)$	866	780	1029

Tableau 6.8 : Arrêts thermiques dans le système $\text{CuO}_{1/2}-\text{NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre

Analyse thermique dans le sous-système $\text{NaO}_{0.5}-\text{CuO}_{0.5}$

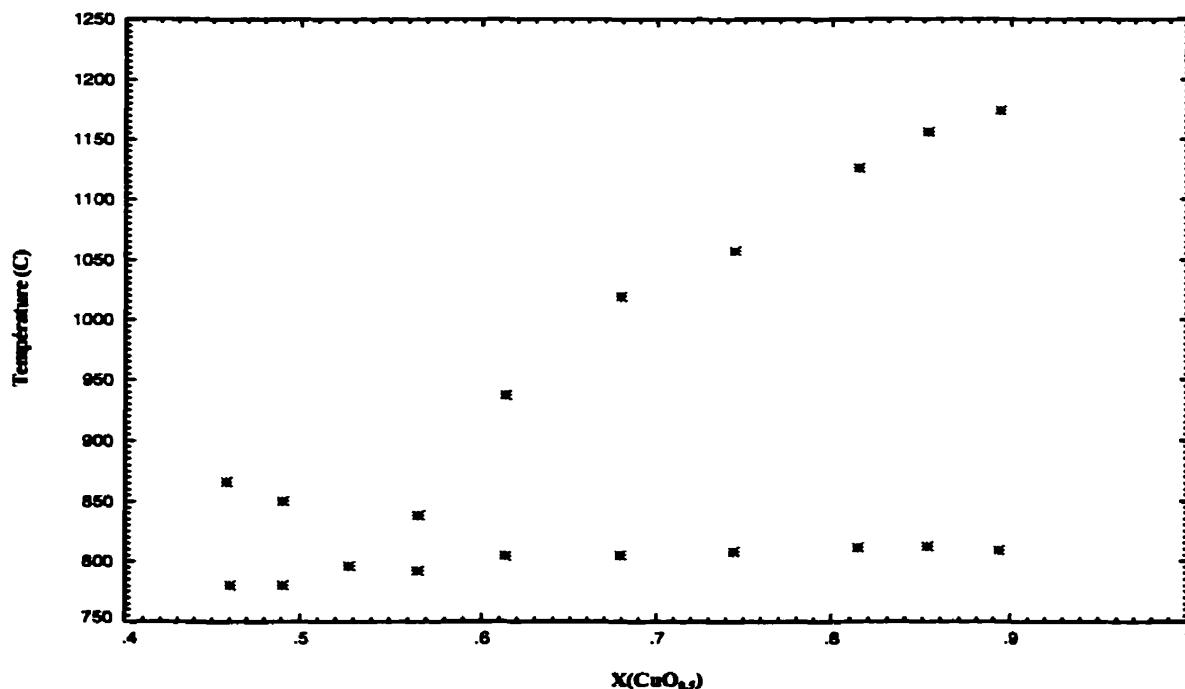


Figure 6.38 : Arrêts thermiques dans le sous-système $\text{CuO}_{1/2}-\text{NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre

Pour être sûr que nous n'avons pas trop de volatilisation du Na₂O, ou bien de contamination au Al₂O₃, nous avons fait analyser tous les échantillons après l'analyse thermique différentielle. Il faut bien réaliser que lors de la préparation des échantillons pour analyse chimique une partie de la scorie reste collée sur le creuset, sachant que le refroidissement était lent, la composition ne sera pas uniforme, il y aura donc une grande incertitude sur cette analyse de la scorie.

Nous voulions simplement vérifier qu'il n'y ait pas de contamination ou de volatilisation majeure durant les tests. La contamination en alumine est raisonnable compte tenu de la réactivité de l'oxyde de sodium. Il semble que le niveau de Na₂O est toujours plus bas que celui prévu par le mélange, mais il y a une erreur relative de 10% sur l'analyse.

Lors de la préparation des échantillons, l'oxyde de sodium restait collé partout et nous croyons en avoir perdu une partie sur les parois du creuset et sur le concasseur. Étant donné que les échantillons n'étaient pas uniformes et que l'erreur sur l'analyse est élevée, nous allons faire prévaloir la valeur mélangée plutôt que la valeur analysée dans ce système.

	Mélangé NaO(1/2)	Mesuré NaO(1/2)	Mélangé CuO(1/2)	mesuré CuO(1/2)	Contamination AlO(3/2)
1	0.000	-	1.000	-	-
2	0.107	0.117	0.893	0.878	0.004
3	0.148	0.151	0.852	0.844	0.005
4	0.186	0.191	0.814	0.802	0.007
5	0.256	0.261	0.744	0.727	0.012
6	0.321	0.317	0.679	0.673	0.009
7	0.387	0.352	0.613	0.638	0.010
8	0.435	0.399	0.565	0.583	0.019
9	0.473	0.450	0.527	0.532	0.018
10	0.510	0.469	0.490	0.521	0.011
11	0.540	0.505	0.460	0.485	0.010

Tableau 6.9 : Analyse chimique des échantillons dans le sous système NaO_{1/2}-CuO_{1/2}

6.3.3 Évaluation des solutions solides dans le sous système CuO_{1/2}-NaO_{1/2}

Étant donnée que le cuivre et le sodium ont un même état d'oxydation et un rayon cationique très près l'un de l'autre (0.95Å pour Na⁺ et 0.96Å pour Cu⁺) il est prévisible de trouver des solutions solides de part et d'autre du diagramme de phase. Nous avons fait des analyses WDS sur un échantillon qui était composé de 80%Cu₂O, 5% CaO et 15% Na₂O. Nous avons chauffé à 1260°C pour une heure, ensuite nous avons refroidi à 4°C par minute jusqu'à 780°C. L'échantillon a été maintenu à cette température pour trois heures, ensuite il a été trempé dans un bassin d'eau. Les phases résultantes sont du Cu₂O pré-eutectique et un eutectique NaO_{1/2}-CaO-CuO_{1/2}. Les sections de l'eutectique étaient larges de quelques microns à cause d'un temps de croissance de 3h juste au-dessous de la température eutectique. Les résultats pour la phase de NaO_{1/2} (dans l'eutectique) sont les suivants :

% Na ₂ O	% Cu ₂ O	% Cu ₂ O Normalisé	% molaire Cu ₂ O
54,29	0,01	0,0	0,0
74,75	0,549	0,7	0,3
64,02	2,35	3,5	1,6
50,34	4,92	8,9	4,1
43,25	3,32	7,1	3,2
48,02	2,21	4,4	2,0
54,7	2,1	3,7	1,6
53,91	0,828	1,5	0,7
53,7	1,11	2,0	0,9
37,81	2,57	6,4	2,9
52,47	1,78	3,3	1,4
46,89	4,88	9,4	4,3
47,52	5,27	10,0	4,6
43,71	2,7	5,8	2,6
48,16	5,37	10,0	4,6
52,67	4,12	7,3	3,3
51,25	3,99	7,2	3,3
54,03	3,76	6,5	2,9
45,75	2,47	5,1	2,3
54,26	1,52	2,7	1,2
54,29	0,787	1,4	0,6
53,2	1,22	2,2	1,0
54,81	3,7	6,3	2,8
52,28	1,89	3,5	1,5
Moyenne			2,2
Ecart type			1,4

Table 6.10 : Analyses WDS du Na₂O solide dans l'eutectique ternaire

En regardant les analyses précédantes, nous constatons les difficultés à avoir une analyse précise sur le Na_2O (comme dans la section 6.3.1, voir explications). La solubilité du cuivre dans cette phase est plutôt limitée. Considérant que certaines des particules pourraient avoir été traversées transversalement par le faisceau électronique à cause de leur petite dimension, nous croyons qu'il est préférable d'ignorer la solubilité de 0.02 de l'oxyde de cuivre dans l'oxyde de sodium. Une petite solubilité comme celle-là n'aurait eu que peu d'effet sur le liquidus de l'oxyde de sodium qui de toute façon est bien mal connu. La normalisation qui a été faite consiste à faire une mise à l'échelle des composantes pour obtenir un total de 100%.

Sur la table 6.11 nous pouvons constater que la solubilité de l'oxyde de sodium dans l'oxyde de cuivre est beaucoup moins négligeable et va certainement influencer le liquidus de l'oxyde de cuivre. L'oxyde de cuivre a été analysé entre les branches de l'eutectique décrit sur la page précédente.

% Na_2O	% Cu_2O	% Cu_2O Normalisé	%molaire Cu_2O	% molaire Na_2O
3,5	95,03	96,4	92,2	7,8
5,27	92,9	94,6	88,4	11,6
7,33	91,91	92,6	84,5	15,5
7,02	91,64	92,9	85,0	15,0
3,52	95,45	96,4	92,2	7,8
4,02	95,47	96,0	91,1	8,9
4,06	94,98	95,9	91,0	9,0
5,46	93,13	94,5	88,1	11,9
5,41	94,34	94,6	88,3	11,7
3,63	91,64	96,2	91,6	8,4
Moyenne				9,6
Ecart type				1,8

Table 6.11 : Analyses WDS de la solubilité du Na_2O dans Cu_2O solide à 780°C

Cette technique d'analyse comporte une erreur systématique, car il est facile de surévaluer la concentration en englobant d'autres phases dans l'analyse, c'est pourquoi nous avons rejeté les deux analyses à $X=0.155$ et $X=0.150$. Selon notre évaluation, la solubilité de l'oxyde de sodium dans l'oxyde de cuivre est $X=0.096 \pm 0.02$ et nous utiliserons cette valeur pour des fins d'optimisation thermodynamique.

En prenant comme état de référence le Na₂O(solide 2) (voir section 2.2.3) et en utilisant une solution Henrienne (voir section 2.5) nous avons trouvé la relation suivante pour exprimer le coefficient d'activité chimique du NaO_{1/2} dans le CuO_{1/2}.



$$RT\ln(\gamma_{\text{NaO}(1/2)}) = 21000 \text{ Joules par mole}^*$$

*Mesuré à 780°C

Bien entendu, une étude plus poussée aurait permis de déterminer une dépendance en température sur l'énergie libre de mise en solution, mais nous n'avons pas eu le temps de faire des mesures de solubilité à différentes températures.

6.3.4 Optimisation des propriétés thermodynamiques de la solution $\text{NaO}_{1/2}\text{-CuO}_{1/2}$ et traçage du diagramme de phase quasi-binaire

Comme nous avons expliqué dans la section 2, nous modélisons la solution liquide $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$ avec le formalisme quasi-chimique. Le paramètre que nous recherchons est le paramètre suivant :



Le paramètre ω est généralement une expansion polynomiale des fractions équivalentes qui peut dépendre de la température. Nous n'avons trouvé aucune données dans la littérature sur ce système, le travail d'optimisation sera basé uniquement sur le travail expérimental que nous avons fait. Les données les plus importantes à être prises en compte sont les mesures de liquidus de la section 6.3.2. Nous avons également pris des mesures de la concentration en oxygène dans le cuivre en présence d'une scorie ayant différentes concentrations en oxyde de sodium (section 6.3.7). Avec la concentration en oxygène dans le cuivre et le modèle de la section 2.2, nous avons calculé l'activité de l'oxyde de cuivre dans la scorie et ces résultats ont été pris en compte dans l'optimisation.

$$\begin{aligned} \omega(\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}) &= Y_{\text{CuO}_{1/2}} Y_{\text{NaO}_{1/2}} (-18551 - 25278(Y_{\text{NaO}_{1/2}} - Y_{\text{CuO}_{1/2}}) \\ &\quad 33992(Y_{\text{NaO}_{1/2}} - Y_{\text{CuO}_{1/2}})^2 - 3568(Y_{\text{NaO}_{1/2}} - Y_{\text{CuO}_{1/2}})^3) \\ &\quad (\text{joules par équivalent}) \end{aligned}$$

Les valeurs de ces paramètres nous semblent réalistes. Il n'est pas nécessaire d'utiliser une dépendance en température pour pouvoir reproduire les résultats expérimentaux convenablement.

Lors de l'optimisation des propriétés du liquide, il est important de tenir compte de la composition du solide en présence, dans le cas présent, nous avons démontré dans la

section 6.3.3 que la grande solubilité du Na_2O dans le Cu_2O allait influencer l'optimisation. Nous allons donc signaler la solution solide sur le côté riche en oxyde de cuivre alors que nous ne la signalerons pas sur le côté de l'oxyde de sodium, car nous avons déterminé que la solubilité sera trop faible pour influencer la modélisation.

La forme de l'enthalpie de mélange de la figure 6.39 n'est pas sans rappeler celle que nous avons trouvée dans la section 6.2.5.

Enthalpie de mélange d'une mole de $\text{CuO}_{(1/2)}(\text{X})\text{-NaO}_{(1/2)}(1-\text{X})$ à 1200 °C

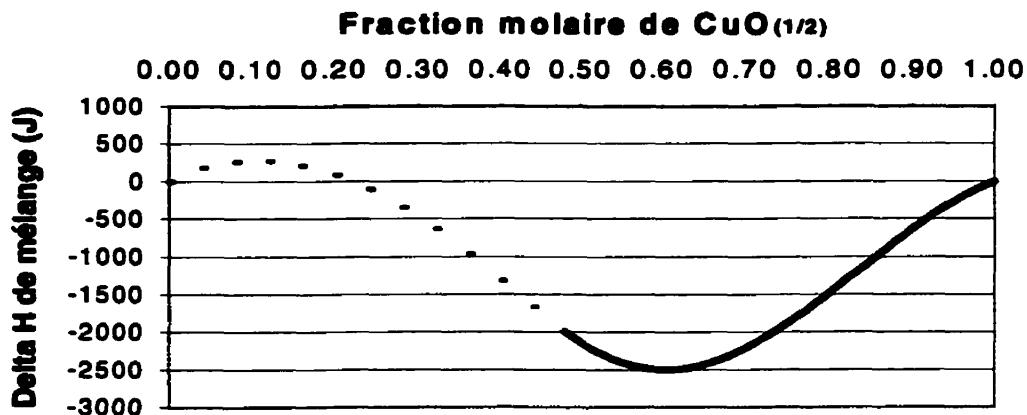


Figure 6-39 Enthalpie de mélange d'une mole de $\text{CuO}_{1/2}(\text{X})\text{-NaO}_{1/2}(1-\text{X})$ à 1200 °C

Les diagrammes de phase en fraction massique et en fraction molaire sont représentés sur les figures 6.40 et 6.41 de la page suivante.

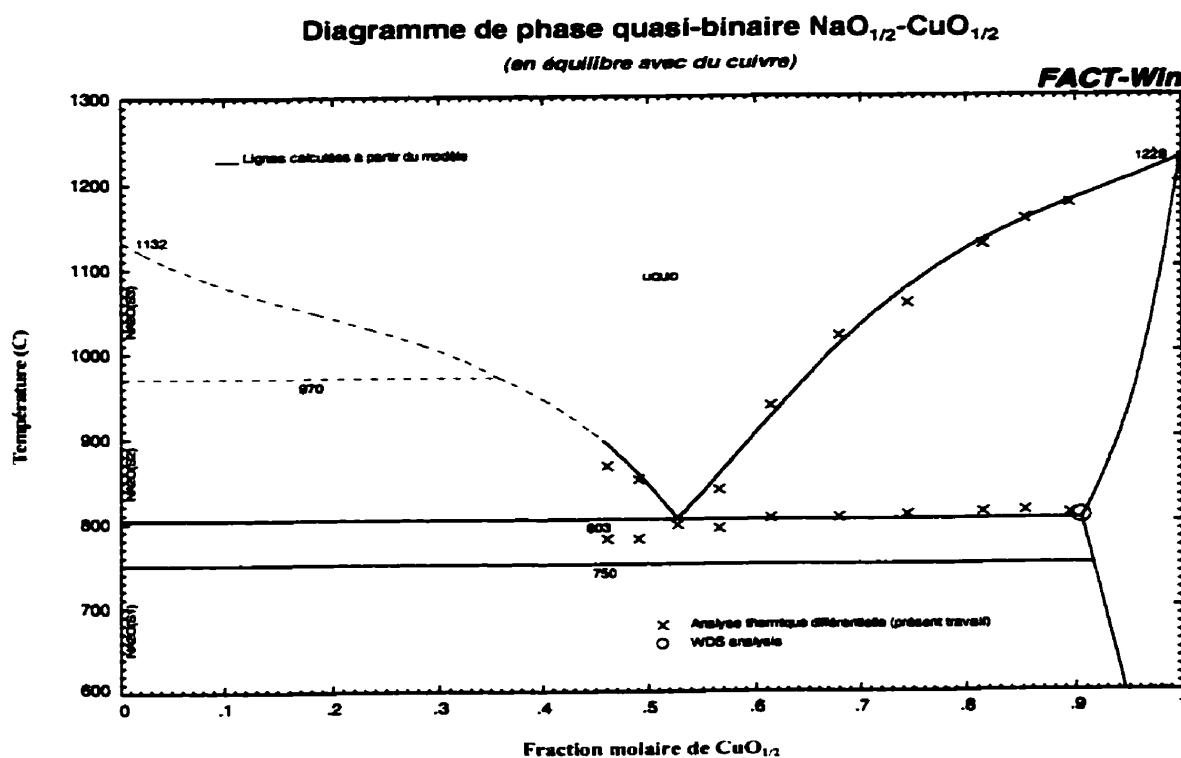


Figure 6.40 : Diagramme de phase $\text{NaO}_{1/2}\text{-CuO}_{1/2}$ calculé en fraction molaire

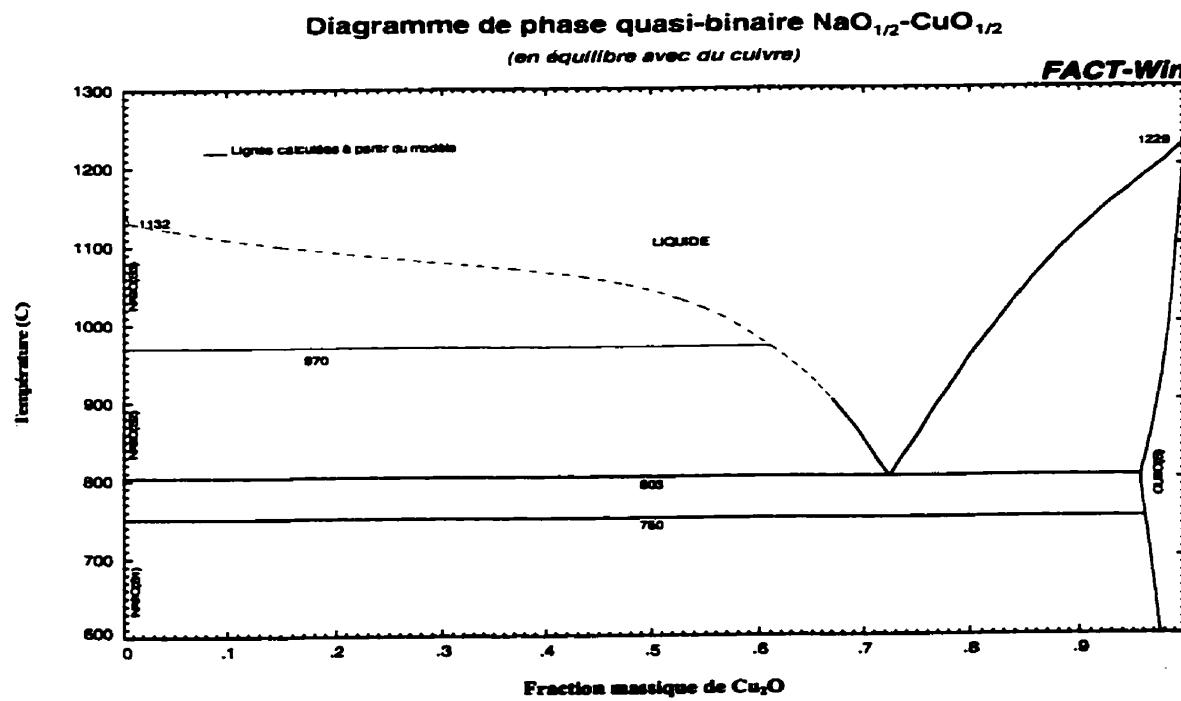


Figure 6.41 : Diagramme de phase $\text{NaO}_{1/2}\text{-CuO}_{1/2}$ calculé en fraction massique

6.3.5 P(O₂) et %(O) dans le cuivre en équilibre avec la scorie CuO_{1/2}-NaO_{1/2}

L'effet de la concentration en NaO_{1/2} sur la fraction massique d'oxygène dans le cuivre est assez marqué puisqu'il n'y a pas de limite de solubilité du NaO_{1/2} comme dans le système CuO_{1/2}-CaO. Il est évident que du cuivre métallique en équilibre avec de l'oxyde de sodium pur contiendrait une quantité négligeable d'oxygène, mais cette situation est bien hypothétique, nous allons donc nous concentrer sur des niveaux d'oxygène dans le cuivre qui sont praticables dans l'industrie. Nous sommes également limités par la contamination en alumine dans notre scorie, il sera donc impossible de faire des expériences sur le côté riche en NaO_{1/2}.

L'expérience qui suit est très simple, on prépare un creuset d'alumine contenant différentes mixtures NaO_{1/2}-CuO_{1/2} et du cuivre métallique, on équilibre pour trois heures à 1200°C puis on trempe les creusets dans l'eau (voir section 4.1).

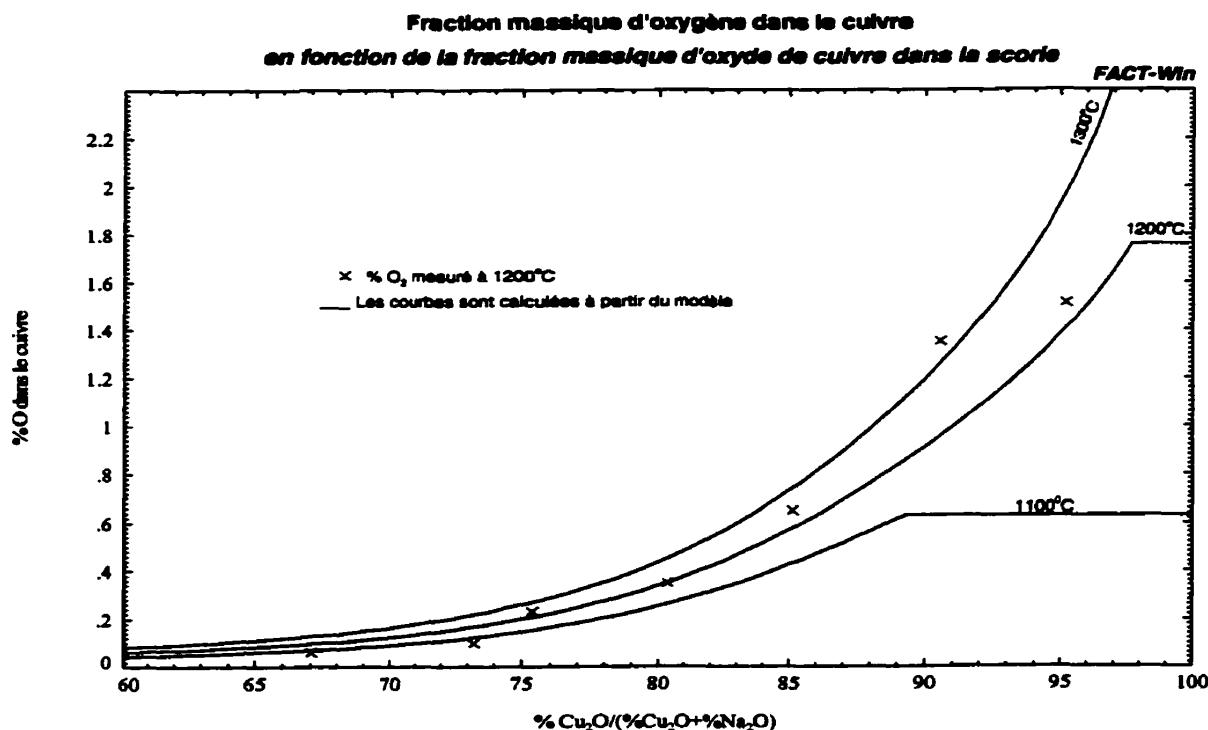


Figure 6.42 : %(O) dans le cuivre en équilibre avec une scorie CuO_{1/2}-NaO_{1/2}

Les résultats sont très utiles sur le plan industriel, nous obtenons les niveaux d'oxygène dans le cuivre en équilibre avec une scorie de composition donnée. Nous avons tracé les courbes à partir du système FACT-Win et des paramètres que nous avons optimisés dans la section précédante.

Sur la figure 6.43 nous avons simplement fait les mêmes calculs en fonction de la pression partielle d'oxygène au lieu de %O dans le cuivre.

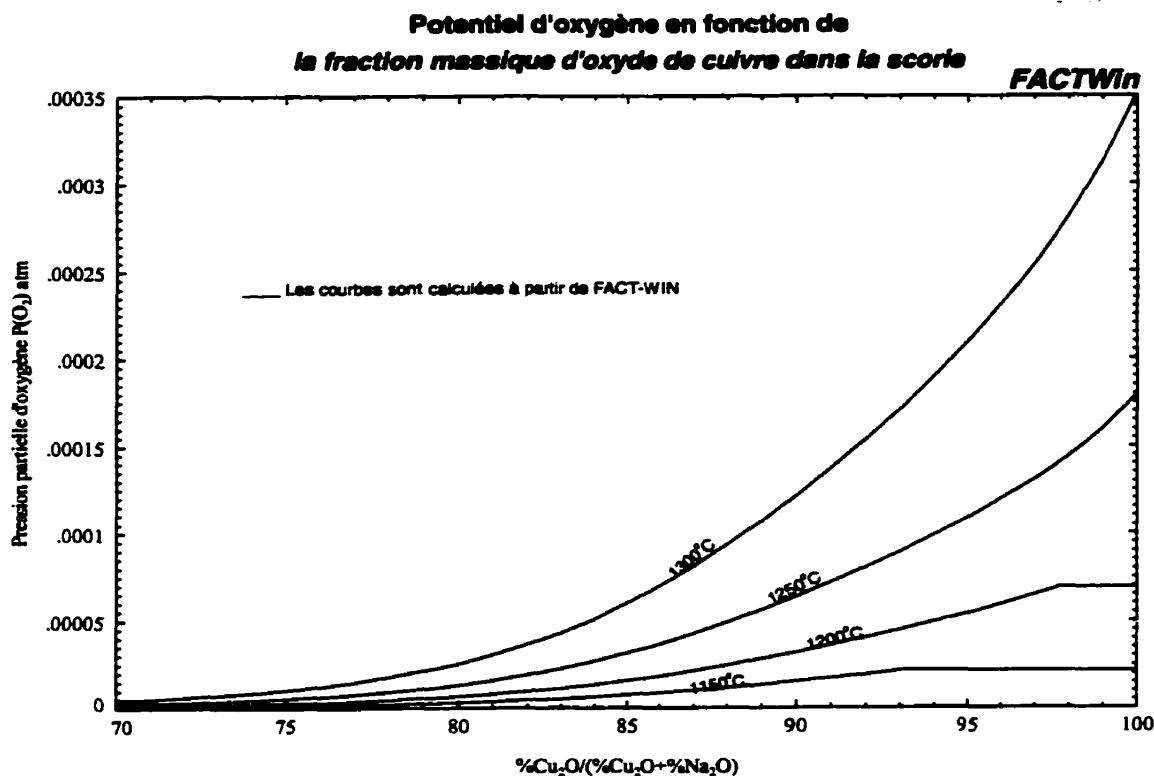


Figure 6.43 : Pression partielle d'oxygène en équilibre avec une scorie $CuO_{1/2}-NaO_{1/2}$

Cette dernière pression partielle d'oxygène peut être utilisée pour calculer la stabilité de certains oxydes en présence de cette scorie.

6.3.6 Diagramme d'activité chimique à 1230°C

Pour visualiser la déviation à l'idéalité qu'il existe dans ce système, nous avons produit le diagramme d'activité suivant.

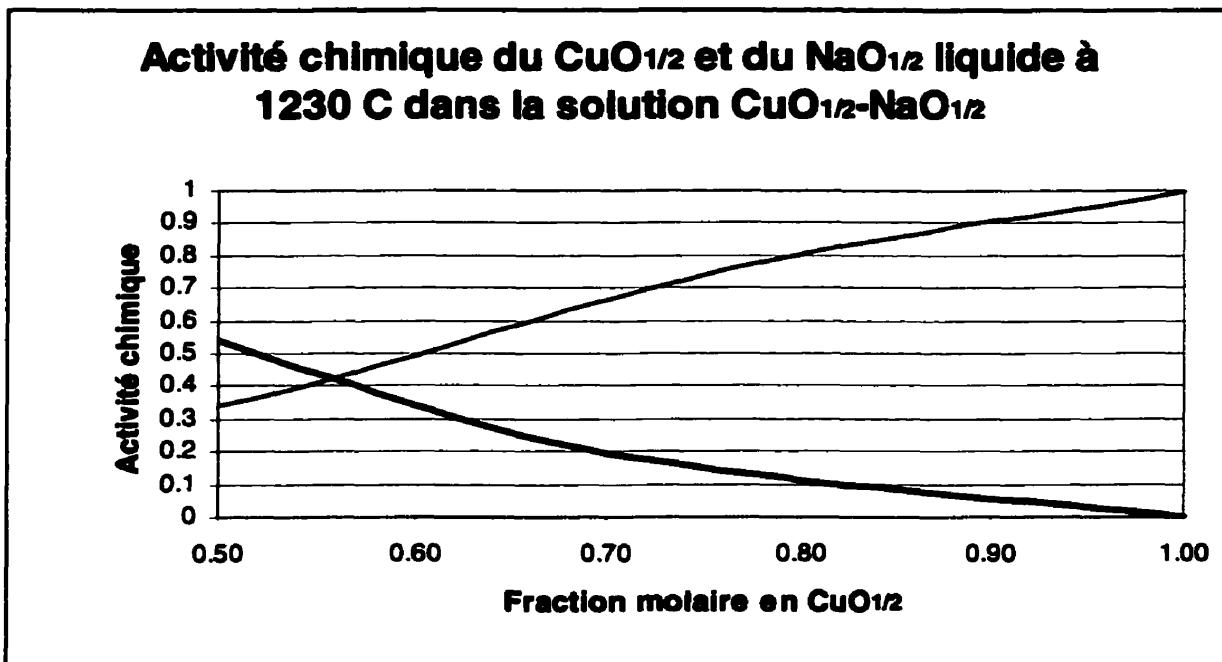


Figure 6.44 : Activité chimique du CuO_{1/2} et du NaO_{1/2} dans une solution CuO_{1/2}-NaO_{1/2} à 1230°C

Il est facile de constater que dans la région riche en oxyde de cuivre, $a(\text{CuO}_{1/2}) \approx X_{\text{CuO}_{1/2}}$ car l'activité est égale à la fraction molaire. D'autre part, le coefficient d'activité chimique de l'oxyde de sodium est égal à environ 0.5, ce qui est une faible déviation négative.

La solution est presque idéale, mais de simples déviations comme celles que nous remarquons ici sont assez fortes pour déplacer la température de l'eutectique de 100 °C et sa composition de 0.1. Il est donc important de comprendre et de modéliser correctement ces petites déviations.

6.4.1 Analyse thermique dans le système CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2}

Cette section a pour but de confirmer les extrapolations du modèle dans le diagramme pseudo-ternaire CuO_{1/2}-NaO_{1/2}-CaO qui seront faites dans la section suivante. En même temps, elle donne un aperçu rapide du point de fusion dans des coupes du système contenant respectivement 90% 80% et 70% en CuO_{1/2}.

Les mesures thermiques dans un diagramme ternaire doivent généralement présenter trois pics reliés aux oxydes et dans notre cas un pic relié au cuivre métallique. Il est important de noter que l'arrêt thermique final dans ce système ne sera pas toujours à la température de l'eutectique ternaire, car il faut considérer la solution solide CuO_{1/2}-NaO_{1/2} riche en CuO_{1/2}. Faisant une coupe dans le système à 800°C, nous observons une région de deux phases entre la solution solide et le CaO solide, par conséquent, le dernier arrêt thermique sera plus haut que l'eutectique ternaire dans cette région et sera attribuable au solidus plutôt qu'à l'eutectique.

Nous devons noter que la diffusion à l'état solide est limitée en bas de 1000°C, nous anticipons donc que les phases solides formées durant le refroidissement ne demeurent pas à l'équilibre thermodynamique durant le refroidissement. Il y aura probablement une croissance de composition variable pour la solution solide de Cu₂O pré-eutectique. Nous allons donc accorder beaucoup d'importance au liquidus (notre premier arrêt thermique) et un peu moins aux deux autres qui peuvent ne pas être à l'équilibre.

Dans les pages qui suivent, nous présentons les courbes de refroidissement pour 9 échantillons (3 dans chaque coupe) que nous confronterons aux prévisions de FACT-Win faites à l'aide des paramètres d'interaction binaires du modèle quasi-chimique dans la section 6.4.2.

**Courbe de refroidissement différentielle CuO_{1/2}(70%)
NaO_{1/2} (27%) CaO (3%)**

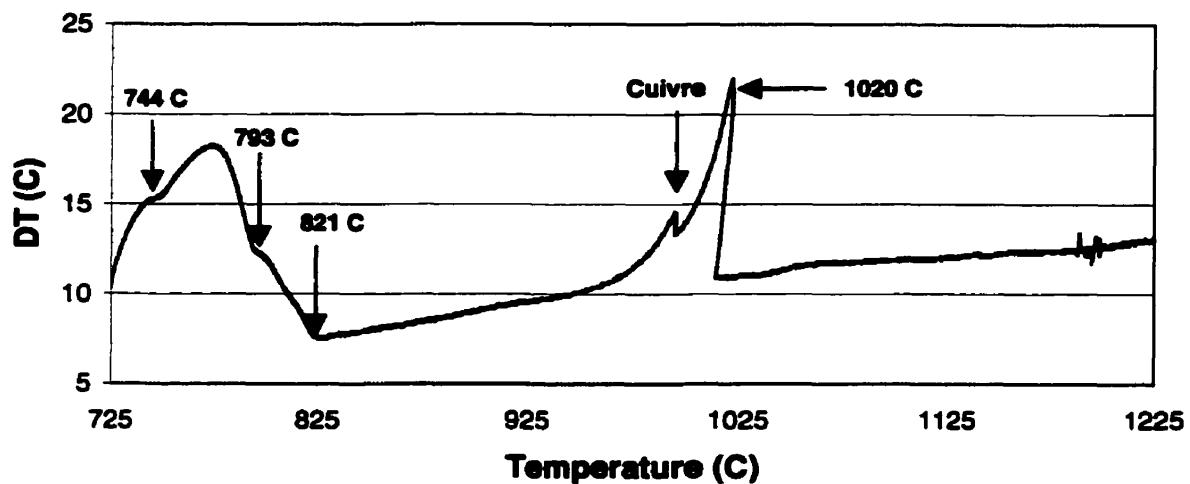


Figure 6.45 : Courbe de refroidissement différentielle CuO_{1/2}(70%)-NaO_{1/2}(27%)-CaO(3%)

**Courbe de refroidissement différentielle
CuO_{1/2} (70%) NaO_{1/2} (24%) CaO (6%)**

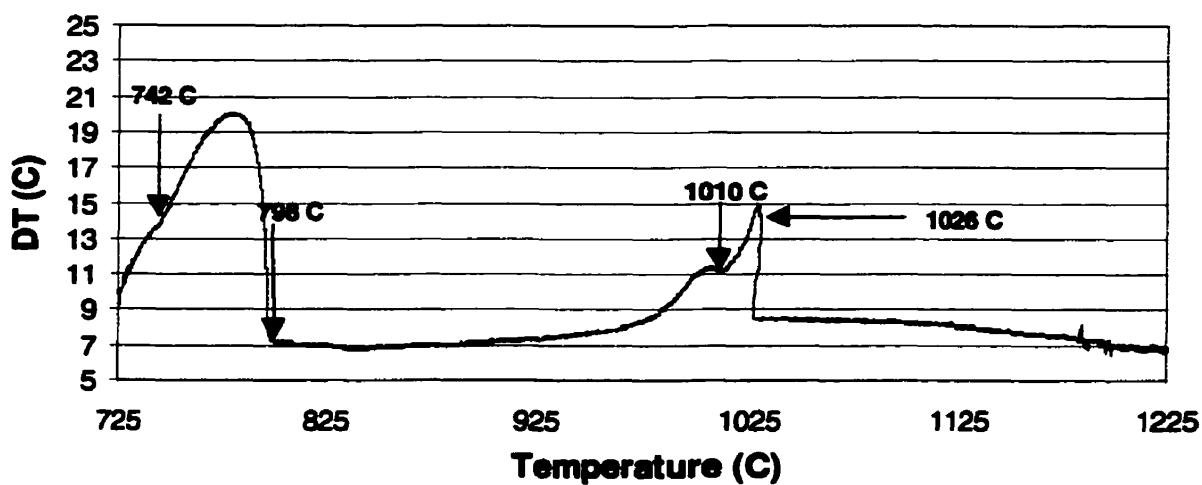


Figure 6.46 : Courbe de refroidissement différentielle CuO_{1/2}(70%)-NaO_{1/2}(24%)-CaO(6%)

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}$ (70%) $\text{NaO}_{1/2}$ (22%) CaO (8%)**

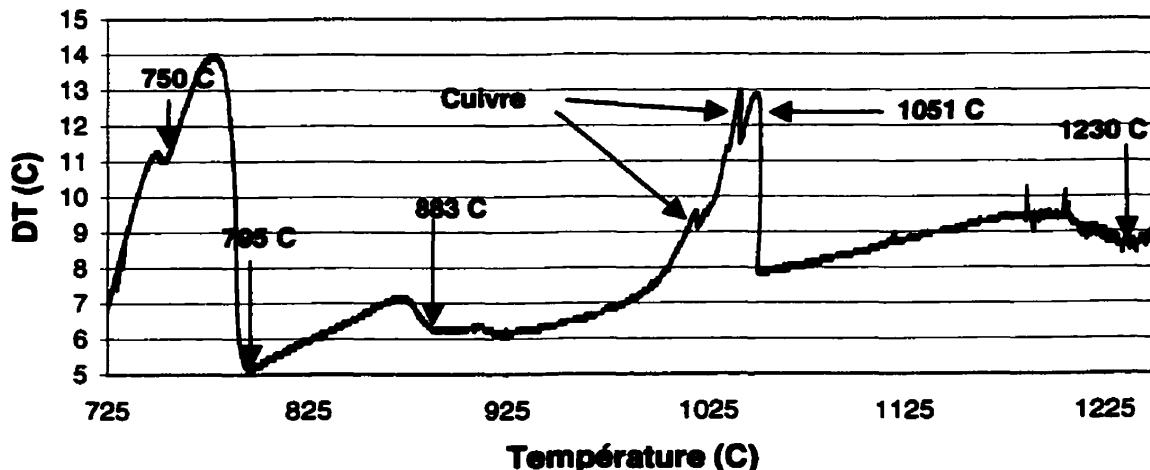


Figure 6.47 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}$ (70%)- $\text{NaO}_{1/2}$ (22%)- CaO (8%)

Dans les trois dernières courbes, nous remarquons un arrêt thermique à respectivement 744, 742 et 750°C qui est la température de transition solide-solide dans le Na_2O . Notons que ce signal sera de moins en moins perceptible à mesure que nous allons diminuer la concentration en oxyde de sodium dans l'échantillon.

Le deuxième arrêt qui se trouve respectivement à 793, 798 et 795°C est le signal de l'eutectique ternaire qui est très facile à percevoir, car notre composition dans ces échantillons est près de celle de l'eutectique. Les pics en dos de requin, sont attribuables au cuivre métallique qui est en surfusion lors de la cristallisation. Les autres pics à 821, 1010, et 1230°C sont attribuables à la cristallisation d'un oxyde solide Cu_2O , CaO ou bien Na_2O .

Il est bien important de réaliser que lorsque la quantité de matière qui précipite est trop petite (quelquefois le cas du CaO) le signal ne sera pas perceptible sur les courbes.

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(80\%) \text{ NaO}_{1/2}(17\%) \text{ CaO}(3\%)$**

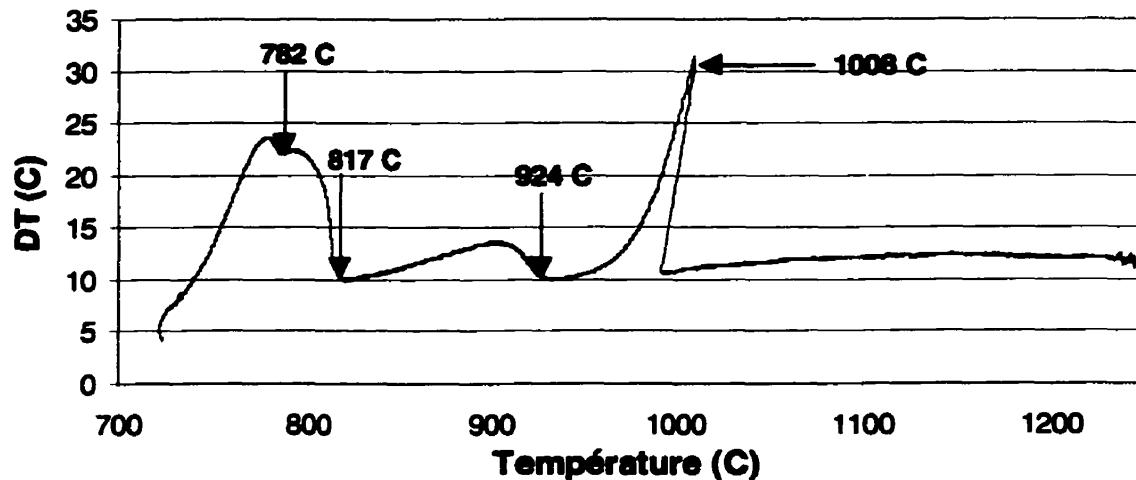


Figure 6.48 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(80\%) \text{-} \text{NaO}_{1/2}(17\%) \text{-} \text{CaO}(3\%)$

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}(80\%) \text{ NaO}_{1/2}(14\%) \text{ CaO}(6\%)$**

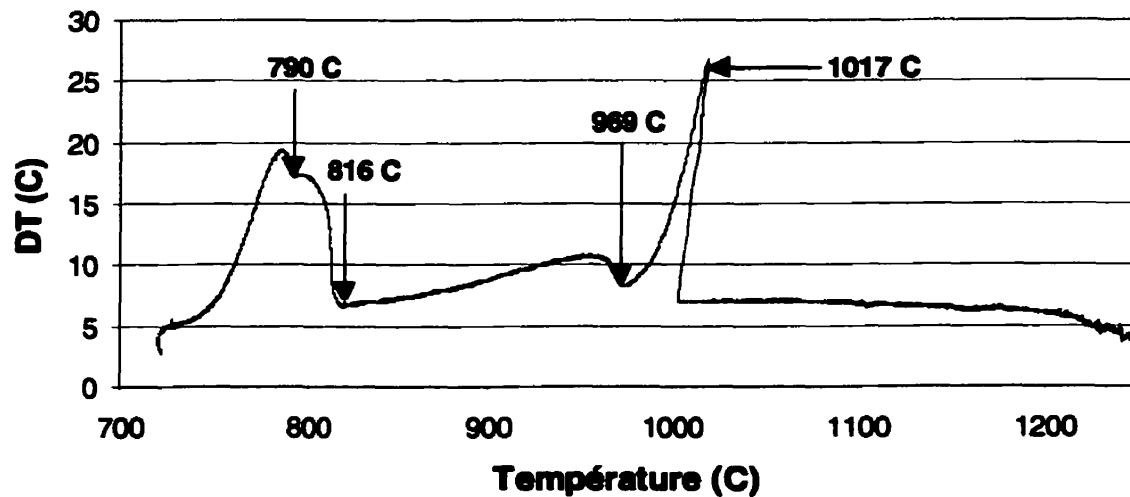


Figure 6.49 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}(80\%) \text{-} \text{NaO}_{1/2}(14\%) \text{-} \text{CaO}(6\%)$

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}$ (80%) $\text{NaO}_{1/2}$ (10.9%) CaO (9.1%)**

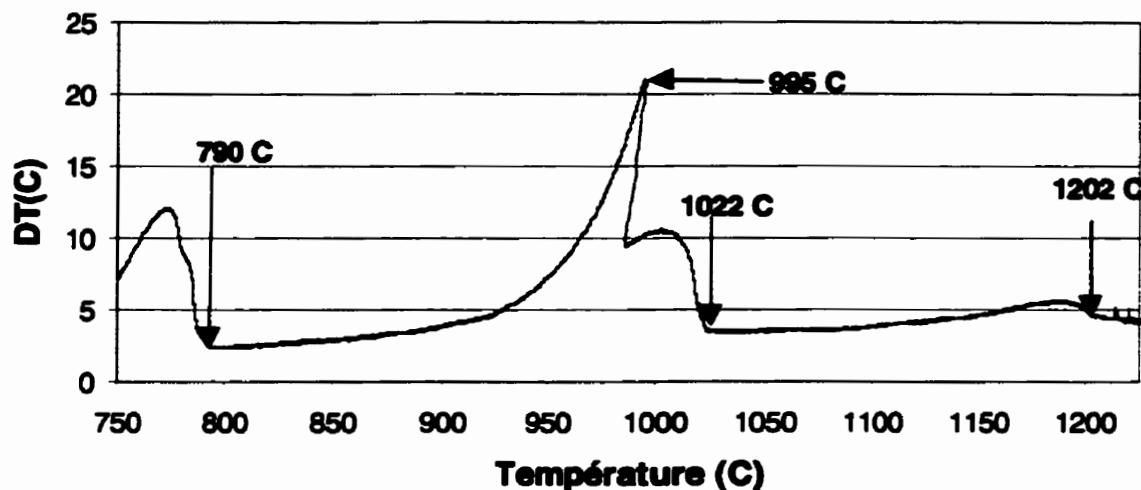


Figure 6.50 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}$ (80%)- $\text{NaO}_{1/2}$ (10.9%)- CaO (9.1%)

Dans la section à 80%, nous observons un double pic assez difficile à expliquer à l'eutectique (voir figure 6.48 et 6.49). Théoriquement, nous nous attendons à un seul pic dans cette région. Lors du refroidissement d'un échantillon, il y a un premier pic pour le liquidus, lorsque le solide précipite. Si sa densité est suffisamment élevée, il va au fond du creuset. La précipitation étant faite, le nouveau solide sert d'isolant thermique entre le thermocouple et le liquide. Cela peut perturber la position des pics de quelques degrés. Nous n'avons pas d'explication théorique précise pour ces pics, ils pourraient aussi bien être causés par une erreur expérimentale.

Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}$ (90%) $\text{NaO}_{1/2}$ (7.5%) CaO (2.5%)

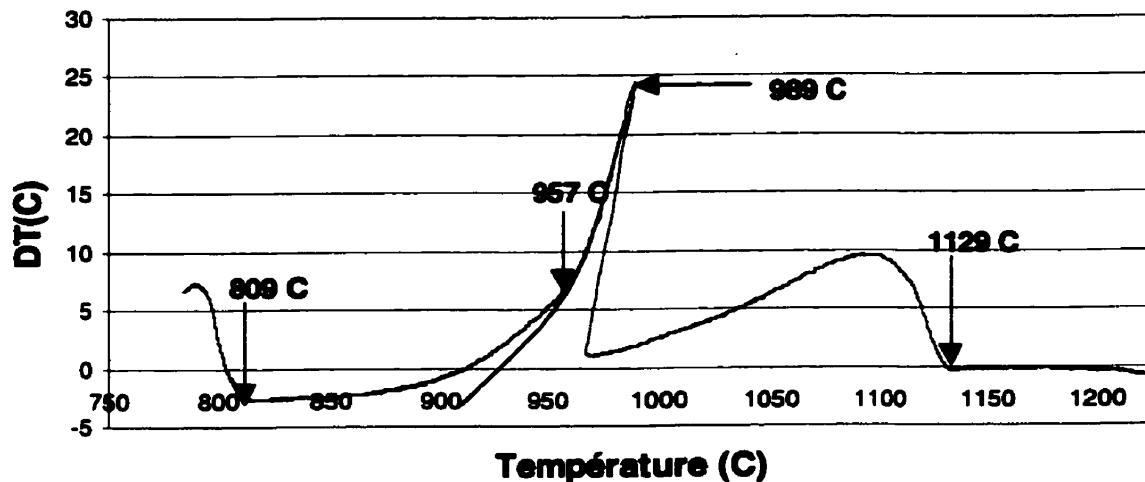


Figure 6.51 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}$ (90%)- $\text{NaO}_{1/2}$ (7.5%)- CaO (2.5%)

Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}$ (90%) $\text{NaO}_{1/2}$ (5%) CaO (5%)

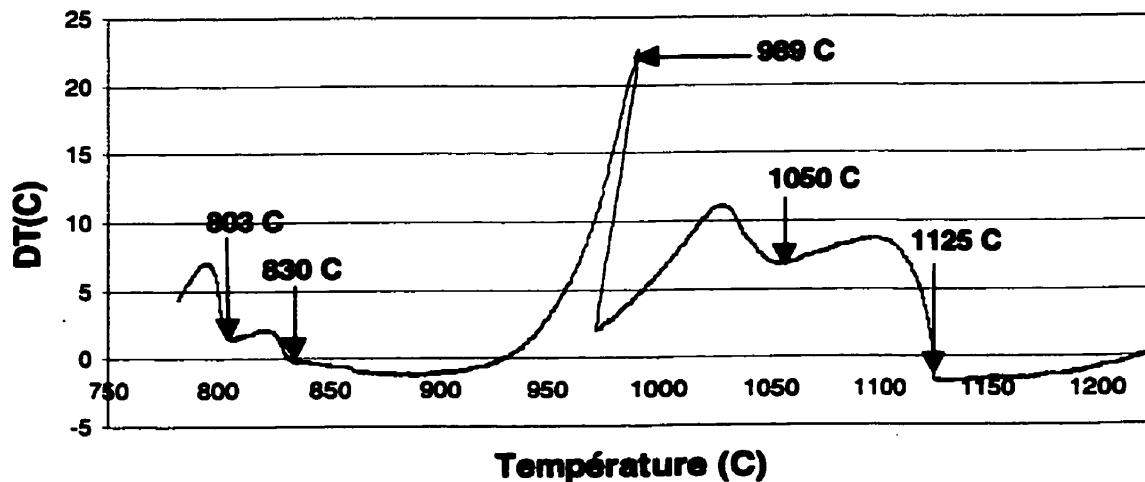


Figure 6.52 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}$ (90%)- $\text{NaO}_{1/2}$ (5%)- CaO (5%)

**Courbe de refroidissement différentielle
 $\text{CuO}_{1/2}$ (90%) $\text{NaO}_{1/2}$ (2.5%) CaO (7.5%)**

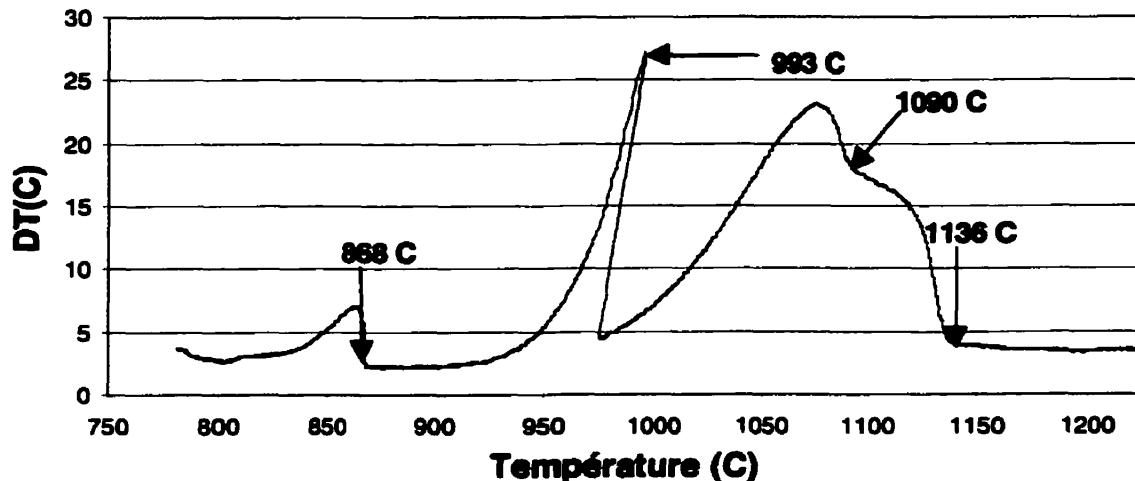


Figure 6.53 : Courbe de refroidissement différentielle $\text{CuO}_{1/2}$ (90%)- $\text{NaO}_{1/2}$ (2.5%)- CaO (7.5%)

Lors de l'interprétation des figures, 6.51, 6.52 et 6.53, nous avons remarqué que l'aire sous la courbe du pic du cuivre était bien différente sur la figure 6.52 et qu'il manquait le pic du CaO. Suite à cette remarque, nous avons fait une superposition des pics de cuivre des autres figures sur la figure 6.52 pour finalement s'apercevoir que le pic du cuivre de cette figure cache un autre pic. Comme nous le verrons dans la section 6.4.2, le pic caché est celui de la précipitation du CaO qui est très bien visible sur les deux autres figures.

Nous n'expliquons pas la présence du pic à 830°C de la figure 6.52 et du pic à 868°C de la figure 6.53. Ces pics ne peuvent pas être attribuables au solidus, car la transition est exothermique.

Composition $\text{CuO}_{1/2}$ $\text{NaO}_{1/2}$ $\text{CaO} (\%)$	Cu_2O	CaO	Eutectique	cuivre métallique	?	Na_2O Solide-solide
70-27-3	821	-	793	1020	-	744
70-24-6	-	1010	798	1026	-	742
70-22-8	883	1230	795	1051	-	750
80-17-3	924	-	782	1008	817	-
80-14-6	969	-	790	1017	816	-
80-10.9-9.1	1022	1202	790	995	-	-
90-7.5-2.5	1029	957	809	989	-	-
90-5-5	1125	1050	803	989	830	-
90-2.5-7.5	1136	1090	-	993	868	-

Tableau 6.12 Arrêts thermiques dans le système $\text{CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}\text{-CaO}$ en équilibre avec du cuivre

Nous réalisons que plusieurs facteurs peuvent affecter les courbes de refroidissement dans un système multi-composante. Il est très difficile d'avoir une bonne analyse thermique jusqu'à la solidification complète à cause de la croissance de solide qui demeurent hors équilibre après leur croissance. Nous trouvons que la plupart des signaux sur ces courbes ont été clairs et nous allons les comparer avec les résultats de la modélisation dans la prochaine section.

6.4.2 Traçage du diagramme de phase $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre

À partir du modèle quasi-chimique et des paramètres que nous avons optimisés dans les sections 6.1 et 6.2, nous avons calculé des sections du diagramme de phase ternaire et nous les avons confrontées aux mesures de la section 6.4.1. Les prédictions qui sont faites dans les diagrammes qui suivent sont faites sans aucun paramètre d'interaction ternaire et en supposant $\omega(\text{NaO}_{1/2}\text{-CaO})=0$. De toute façon, nous sommes très loin de ce diagramme binaire, ce terme aura donc peu d'influence sur le calcul.

Pour en faciliter l'utilisation, nous avons décidé de présenter tous les diagrammes en fraction massique. Les trois premiers diagrammes (figure 6.55, 6.56 et 6.57) sont des coupes du diagramme ternaires avec respectivement 90%, 80% et 70% d'oxyde de cuivre où nous faisons varier la fraction massique des autres oxydes ($\% \text{CaO}/(\% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{CaO})$).

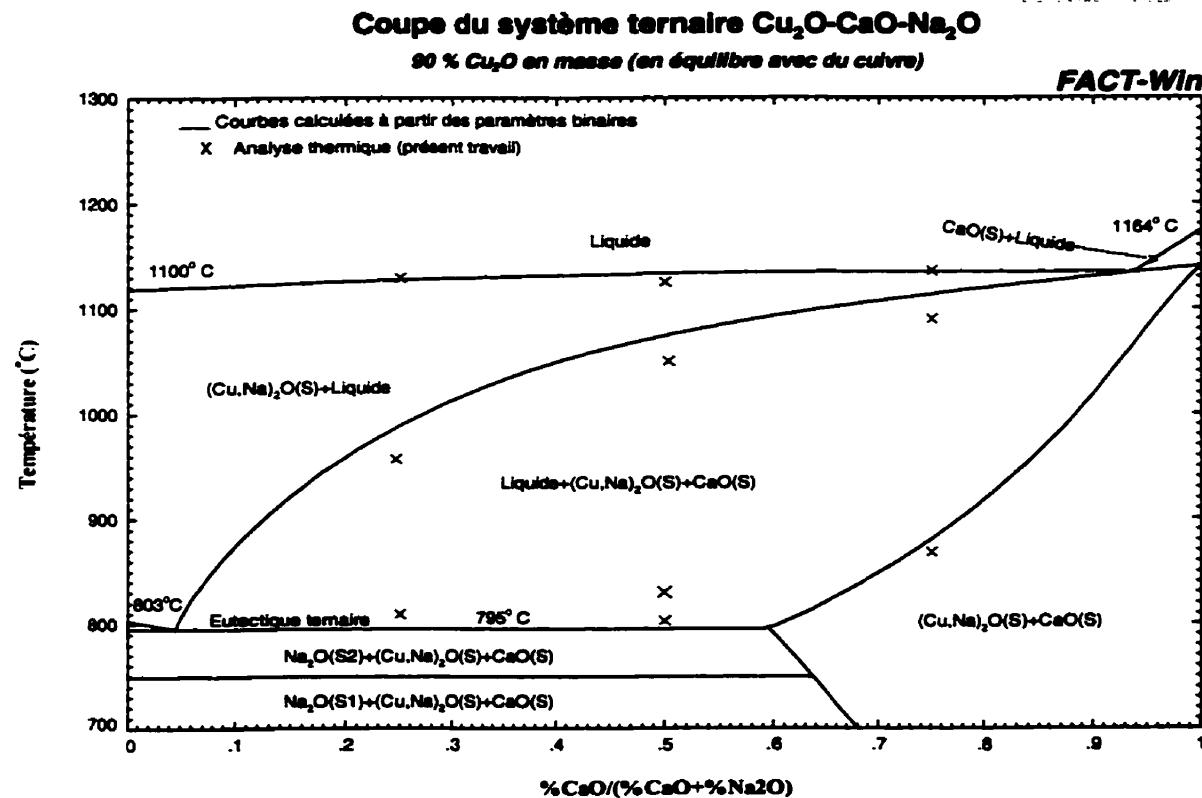


Figure 6.54 : Coupe du système $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ à 90% $\text{CuO}_{1/2}$

Nous observons une bonne corrélation entre les résultats de simulation et les mesures expérimentales pour la coupe à 90%. Il y a une différence dans la température de précipitation de la seconde phase (CaO solide). Il faut noter que dans la section 6.2.1 nous n'avons pas procédé par analyse thermique pour déterminer le liquidus de cette phase parce que la pente est trop élevée. Dans la coupe ternaire, le liquidus semble moins abrupt, mais ce n'est pas le cas puisque la phase qui précipite n'est pas dans le plan de la coupe. Le liquidus abrupt augmente grandement l'incertitude sur l'analyse thermique, car sur une grande plage de température une faible masse de CaO est précipitée.

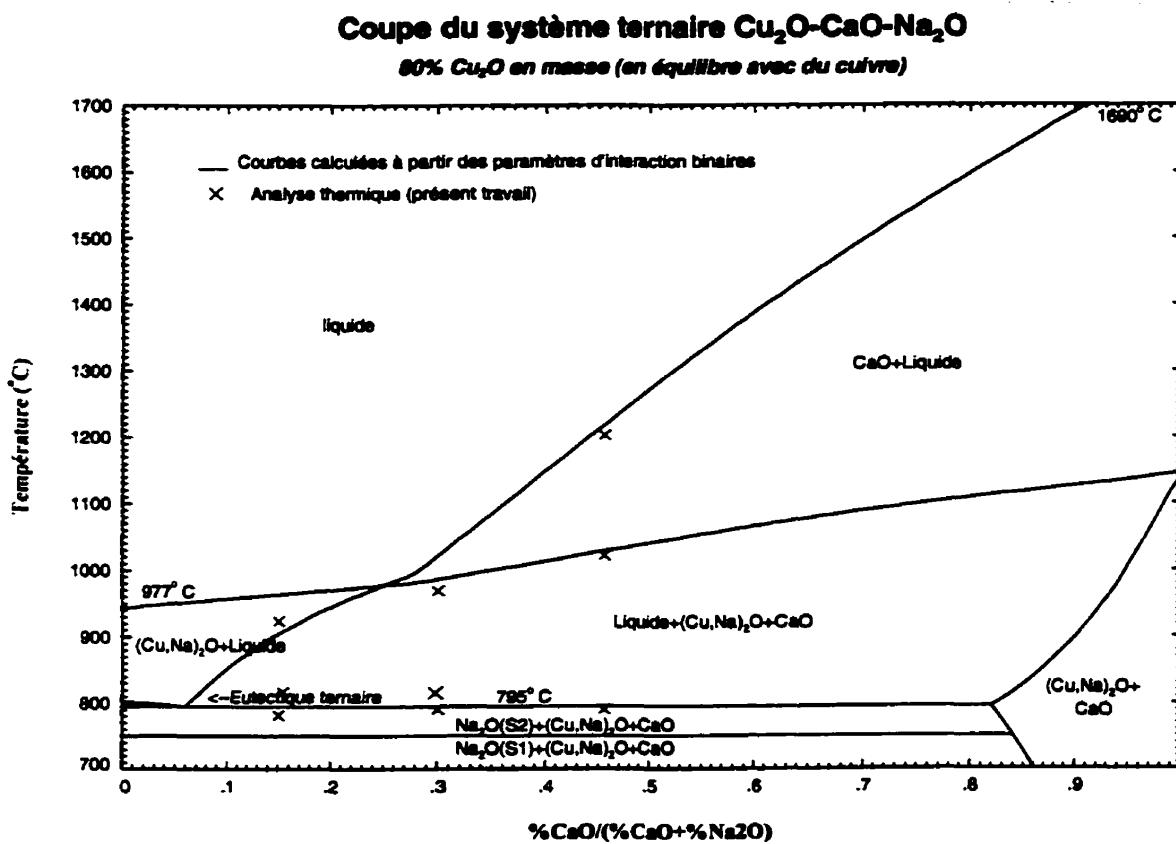


Figure 6.55 : Coupe du système $\text{CuO}_{1/2}-\text{CaO}-\text{NaO}_{1/2}$ à 80% $\text{CuO}_{1/2}$

La coupe à 80% est également très près des prédictions, seul l'arrêt thermique du Cu_2O sur le premier échantillon ne semble pas avoir été enregistré. En réalité le pic du cuivre métallique a caché le début de la transition du Cu_2O , ce qui nous a fait sous évaluer sa position. Quant au pic du CaO qui n'est pas présent, nous attribuons ce phénomène à la trop petite quantité de cette phase qui a précipité.

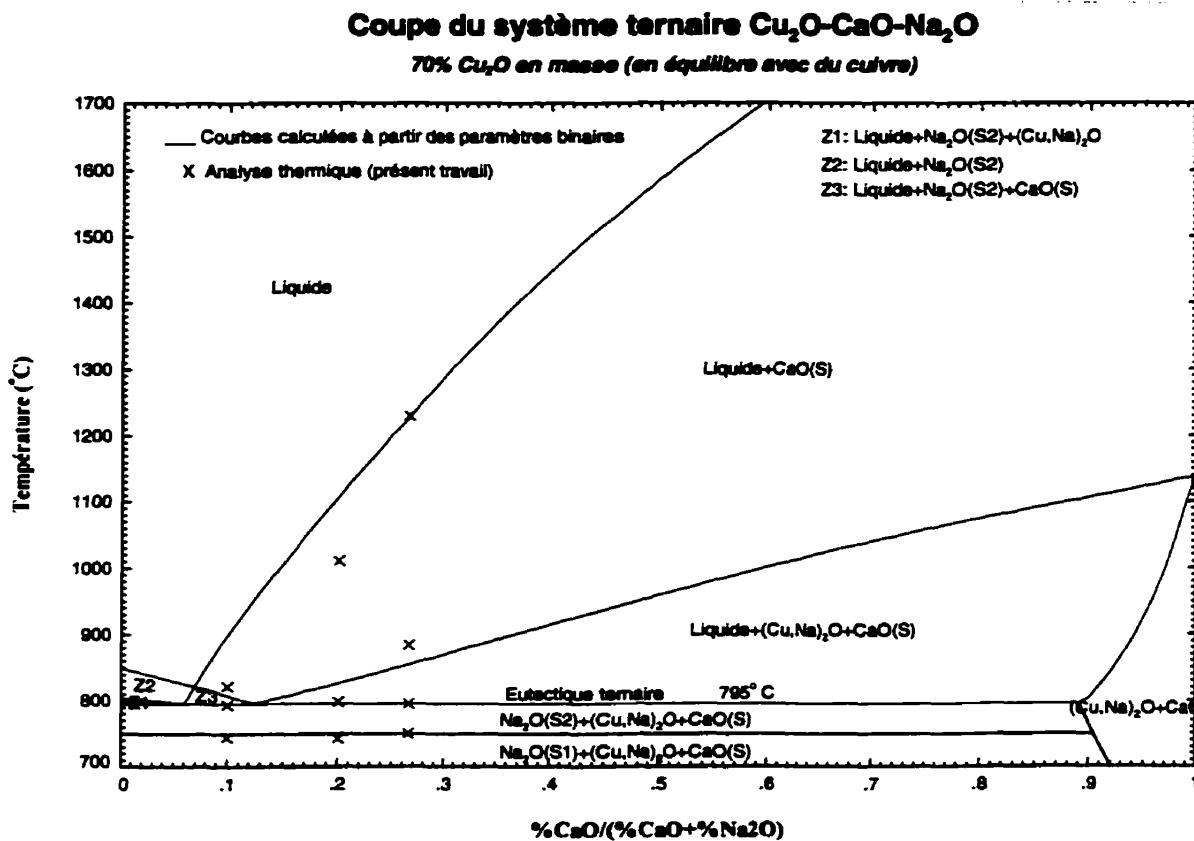


Figure 6.56 : Coupe du système $\text{CuO}_{1/2}-\text{CaO}-\text{NaO}_{1/2}$ à 70% $\text{CuO}_{1/2}$

Lors de l'analyse thermique dans le ternaire, il est très difficile de faire des mesures à haute température, car la contamination en alumine par le creuset augmente rapidement avec la température. Il est également inadéquat de faire ce type d'analyse quand le liquidus est trop abrupte. Nous jugeons pas nécessaire d'utiliser des paramètres ternaires qui pourraient améliorer un peu la reproduction du liquidus de la chaux dans les coupes du système ternaire, alors que nous savons qu'il n'est pas possible d'identifier ce

liquidus précisément avec l'analyse thermique (il est trop abrupt). Les interactions ternaires ne sont pas très importantes dans ce système, car les mesures sont prises près du diagramme binaire $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$. Nous avons utilisé les logiciels FACT-Win et WINTOOLS pour faire le traçage du diagramme de phase ternaire, nous nous abstiens de faire le traçage du diagramme dans les régions où nous n'avons pas pris de mesures. Les régions en pointillées représentent également des régions incertaines du diagramme de phase.

Projection du liquidus du diagramme de phase quasi-ternaire

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$ calculée (en équilibre avec du cuivre)

FACT-Win

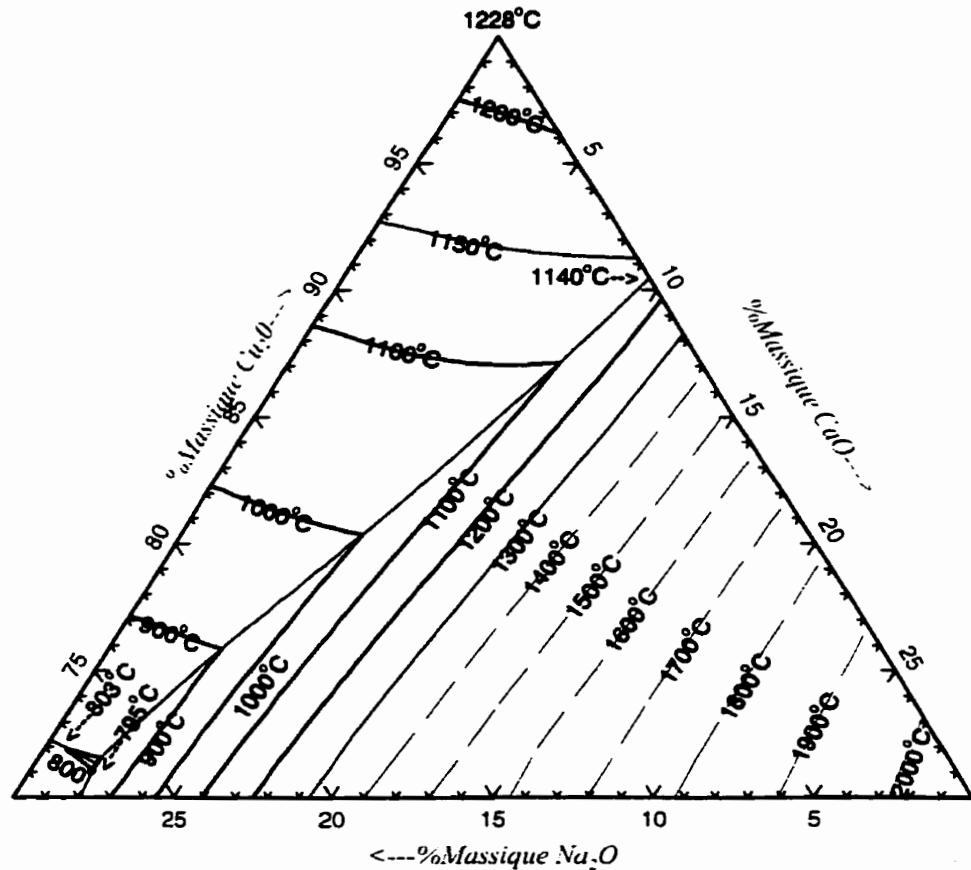


Figure 6.57 : Projection du liquidus du diagramme de phase quasi-ternaire $\text{CuO}_{1/2}-\text{CaO}-\text{NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre

6.4.3 %O dans le cuivre en équilibre avec une scorie $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ à 1200°C

À l'aide du système FACT-Win, nous avons calculé la figure suivante qui donne le niveau d'oxygène dans le cuivre en équilibre avec une scorie $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$.

%O dans le cuivre en équilibre avec une scorie $\text{Cu}_2\text{O-CaO-Na}_2\text{O à } 1200^{\circ}\text{C}$

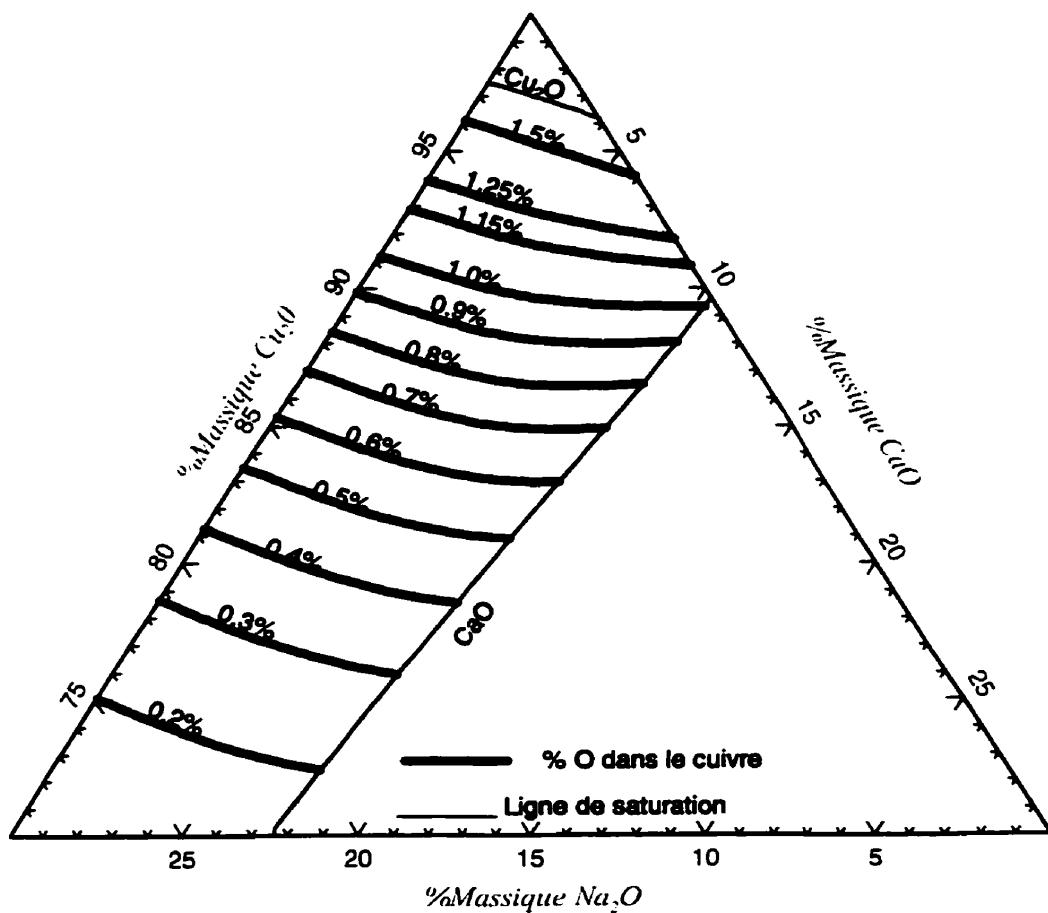


Figure 6.58 %O dans le cuivre en équilibre avec une scorie $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ à 1200°C

6.4.4 Activité du Na₂O et du CaO dans une scorie CuO_{1/2}-CaO-NaO_{1/2} en équilibre avec du cuivre à 1200°C

Il est connu que l'arsenic et l'antimoine contenus dans le cuivre réagissent avec les oxydes basiques dans la scorie (Na₂O et CaO) et l'oxygène dans le cuivre pour former des oxydes complexes. Les composés formés peuvent être dissous dans un autre liquide, par exemple du Na₂CO₃ ou bien ils peuvent apparaître à l'état pur solide ou également en solution solide.

L'étude de tout le procédé d'affinage dépasse le cadre de ce projet et nous allons nous en tenir au calcul d'activité chimique du Na₂O et du CaO qui représentent la disponibilité de ceux-ci pour réagir avec l'arsenic et l'antimoine contenus dans le cuivre. L'activité chimique des oxydes Na₂O et CaO aura donc un effet très important sur la concentration finale en arsenic et en antimoine dans le cuivre lors de l'affinage. Nous avons préparé la figure 6.59 qui nous permet de faire un lien entre l'activité des différentes composantes et leur fraction massique dans une scorie Cu₂O-CaO-Na₂O.

D'autre part, l'activité chimique de l'oxyde de sodium dans la scorie est considérée comme une mesure des propriétés corrosives de la scorie, puisque l'oxyde de sodium peut participer à la détérioration chimique des réfractaires. Comme nous avons pu le voir sur les diagrammes de phases, une petite quantité d'oxyde de sodium diminue de beaucoup le point de fusion de la scorie. Nous voyons donc qu'il y aura une corrosion physique causée par des infiltrations dans la brique à haute activité en Na₂O en même temps qu'une éventuelle corrosion chimique qui dépend du type de réfractaire utilisé.

Activité chimique du Na_2O et du CaO dans le système $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (en équilibre avec du cuivre, 1200°C)

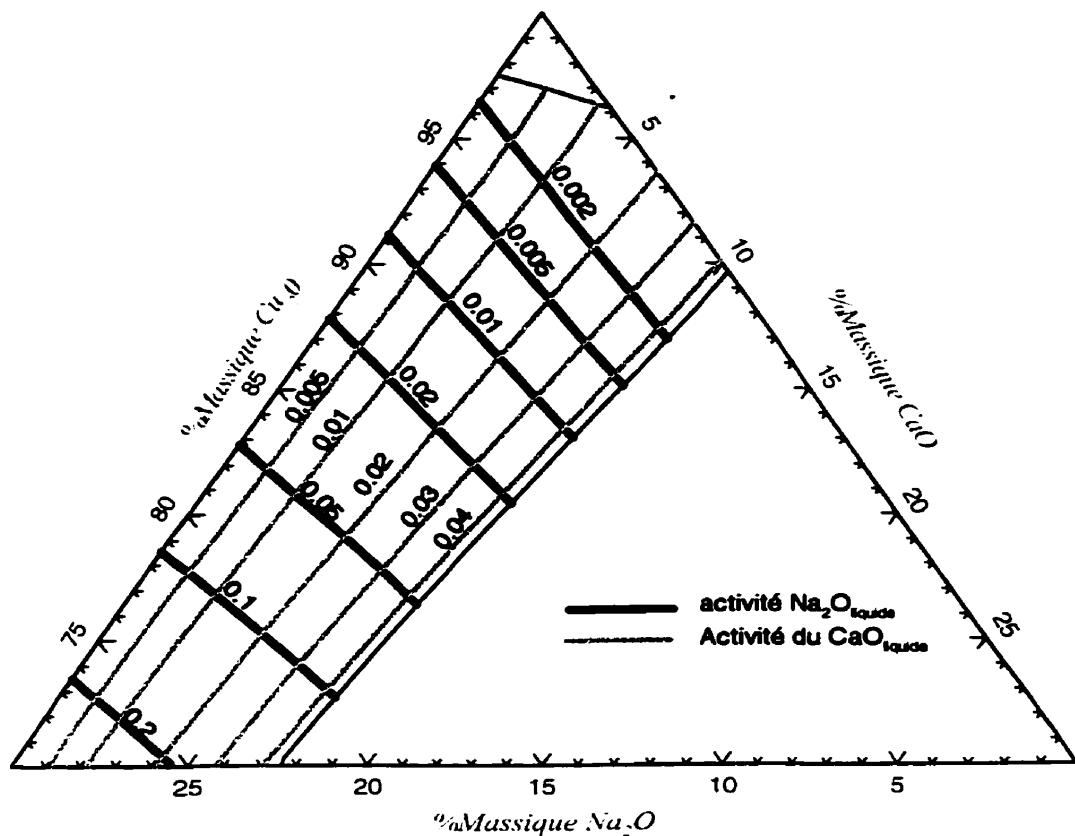
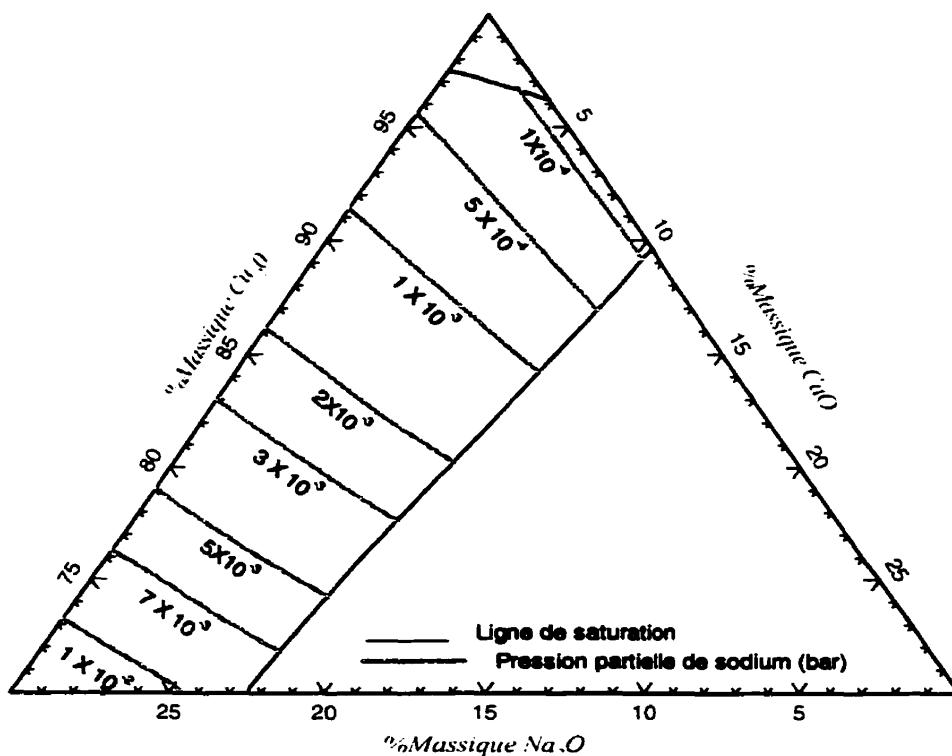


Figure 6.59 Diagramme d'activité du Na_2O et du CaO dans une solution $\text{CuO}_{1/2}-\text{CaO}-\text{NaO}_{1/2}$ à 1200°C

6.4.5 Pression partielle de sodium au-dessus de la scorie $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO-NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre à 1200°C .

Lorsque la pression partielle de sodium est élevée au-dessus de la scorie, les vapeurs de sodium sont oxydées dans l'air pour former une fumée blanche qui est corrosive. Il est donc important de maintenir la pression partielle de sodium assez basse pour éviter que les scories fument. Nous avons calculé la figure 6.60 qui nous permet de savoir quelle est la pression partielle de sodium en fonction de la composition de la scorie. Nous remarquons que de 1% oxyde de sodium dans la scorie à 25 % d'oxyde de sodium dans la scorie la tension de vapeur en sodium augmente de deux ordres de grandeurs.

**Pression partielle de Na_{gaz} (bar) au-dessus d'une scorie
 $\text{Cu}_2\text{O-CaO-Na}_2\text{O}$ (en équilibre avec du cuivre, 1200°C)**



7 Conclusion

Toutes les données thermodynamiques pour les substances pures ont été tirées de la banque de données de FACT-Win 3.05. Notre recherche bibliographique a permis de trouver des données expérimentales sur l'activité de l'oxygène en équilibre avec une scorie $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$ et sur la solubilité de la chaux solide dans l'oxyde de cuivre liquide en présence de cuivre métallique. Nous n'avions pas assez de données expérimentales pour pouvoir faire une optimisation des paramètres qui représente les propriétés thermodynamiques de la solution $\text{CaO-CuO}_{1/2}\text{-NaO}_{1/2}$. Nous ne savions pas non plus si la solubilité dans les phases solides était suffisamment faible pour être négligée. Il y a donc eu une phase expérimentale très importante à ce projet.

Pour pouvoir faire de l'analyse thermique avec ces oxydes, nous avons réalisé notre propre montage. Celui-ci était assez versatile pour permettre de soumettre les échantillons à des vibrations durant le refroidissement. Cette pratique nous a permis de minimiser la surfusion sur les phases que nous voulions caractériser. Contrairement à un équipement d'analyse thermique commercial, nous avons pu choisir la grosseur et la composition de nos creusets. Nos échantillons étaient suffisamment gros pour permettre une analyse chimique après l'analyse thermique pour déterminer si la composition globale avait changé. Ce montage permettait de faire l'analyse thermique entre 700°C et 1300°C sous une atmosphère d'argon. Les mesures ont été effectuées en équilibre avec du cuivre métallique pour fixer la pression partielle d'oxygène et éviter une forte concentration de Cu^{++} . L'erreur sur la détermination d'une transition peut être estimée à au maximum 20°C , tournant plus autour de 10°C dans des conditions idéales. Dans le cas d'une phase en surfusion, cette erreur peut passer à 100°C comme dans le cas du cuivre métallique. L'analyse thermique n'est pas une technique idéale pour déterminer le liquidus de la chaux, car celui-ci est trop abrupt. La sélection d'un gros creuset pour faire l'analyse thermique nous permet de faire des analyses chimiques après l'analyse thermique, mais augmente les gradients de température dans l'échantillon. Il est donc préférable de choisir des taux de refroidissement d'environ 2 à 4°C par minute.

Dans cette étude, nous avons développé notre propre technique pour faire l'analyse de la concentration en oxygène dans le cuivre métallique par perte de poids. Notre technique nous a permis de faire des analyses précises dans la gamme de composition de 0.2% à 2.5% en masse. Nous estimons que l'erreur sur notre technique est environ $\pm 5\%$ de la valeur mesurée au-dessus de 0.7% et environ $\pm 10\%$ de 0,2% à 0,7%. Cette technique ne devrait pas être utilisée au-dessous de 0.2%, le LECO étant plus performant dans cette gamme de composition.

Nous avons fait l'étude du sous-système CuO_{1/2}-CaO en équilibre avec du cuivre. Des mesures sur le liquidus de la chaux étaient disponibles dans la littérature. Nous avons fait les mesures sur le liquidus du CuO_{1/2} et sur l'eutectique par analyse thermique. La solubilité dans les phases solides a été étudiée par spectroscopie à dispersion en énergie (EDS) et par spectroscopie à dispersion en longueur d'onde (WDS) et semble être dans les limites de détections. Nous ne signalons donc pas la solubilité dans les phases solides sur le diagramme CuO_{1/2}-CaO. Des données sur l'activité chimique du Cu₂O en équilibre avec cette scorie étaient disponibles dans la littérature. Tous nos résultats et ceux trouvés dans la littérature ont été réalisés dans une gamme de composition allant de X_{CaO}=0 à X_{CaO}=0.17 pour des températures entre 1130°C à 1500°C. À partir des résultats que nous avons, le système semble être un eutectique simple. La composition de l'eutectique est X_{CaO}=0.135 et la température est de 1140°C. L'erreur sur la composition des échantillons est évaluée $\pm 5\%$ relatif à la composition mélangée.

Deuxièmement, nous avons étudié le système CuO_{1/2}-NaO_{1/2} en équilibre avec du cuivre. Nous avons identifié le liquidus par analyse thermique différentielle pour des compositions allant de X_{NaO1/2}=0 à X_{NaO1/2}=0,55. Nous avons également fait des mesures de concentration en oxygène dans le cuivre en équilibre avec la scorie CuO_{1/2}-NaO_{1/2} à 1200°C pour la même gamme de composition. La solubilité dans les phases solides a été étudiée par spectroscopie à dispersion en longueur d'onde (WDS). À partir des résultats que nous avons trouvés, le système semble être un eutectique simple avec une solution

solide $\text{CuO}_{1/2}$ - $\text{NaO}_{1/2}$. La composition de l'eutectique est évaluée à $X_{\text{CuO}_{1/2}}=0.53$ à une température de 803°C . La solubilité du $\text{NaO}_{1/2}$ (solide) dans le $\text{CuO}_{1/2}$ (solide) est évaluée à $X_{\text{NaO}_{1/2}}=0.095$ à 790°C . L'erreur sur la composition des échantillons est évaluée $\pm 5\%$ relatif à la composition mélangée.

Nous avons utilisé le formalisme des paramètres d'interactions unifiées pour modéliser l'alliage Cu-O. Une solution Henrienne a été utilisée pour modéliser la solution solide $\text{CuO}_{1/2}$ - $\text{NaO}_{1/2}$. Alors que le modèle quasi-chimique a été utilisé pour prédire le comportement de la phase d'oxyde fondu ($\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$). Toutes les données expérimentales ainsi que toutes les données provenant de la littérature ont été utilisées pour trouver les paramètres des différents modèles par optimisation. L'énergie de Gibbs de la solution tertiaire $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$ a été extrapolée dans les diagrammes binaires $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO , $\text{CuO}_{1/2}$ - $\text{NaO}_{1/2}$ et CaO - $\text{NaO}_{1/2}$ avec le formalisme de Kholer.

Pour valider les prédictions de notre modèle dans le diagramme quasi-ternaire, nous avons fait de l'analyse thermique dans le sous système $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre. Les mesures ont été prises avec des concentrations constantes en $\text{CuO}_{1/2}$ (70, 80 et 90% en masse) en faisant varier les compositions en CaO et $\text{NaO}_{1/2}$. Ces mesures sont en accord avec les prédictions faites par le modèle.

Les diagrammes de phases $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO - $\text{NaO}_{1/2}$, $\text{CuO}_{1/2}$ - CaO et $\text{CuO}_{1/2}$ - $\text{NaO}_{1/2}$ en équilibre avec du cuivre a pu être calculé à partir des paramètres que nous avons optimisés. Un diagramme d'activité chimique pour le Na_2O et le CaO dans le système quasi-ternaire a également été calculé. Finalement, nous avons calculer un diagramme permettant de prédire la composition en oxygène dans le cuivre en équilibre avec cette scorie.

Le domaine de validité de notre optimisation s'étend pour X_{CaO} entre 0,02 et 0,18 et pour $X_{\text{NaO}_{1/2}}$ entre 0,02 et 0,55. Lorsque l'oxyde de cuivre est trop pur, il admet une grande quantité de Cu^0 en solution dans la scorie, c'est pourquoi nous donnons une barre

supérieure de $X_{\text{CuO}_{1/2}} = 0.98$ pour la validité du modèle. À partir de ce travail, nous sommes capables de prédire toutes les propriétés thermodynamiques de cette scorie en équilibre avec du cuivre ($P(\text{Na})$, $\%O_{\text{cuivre}}$, $P(O_2)$, ...).

Suite aux recherches que nous avons faites, nous avons remarqué que les diagrammes de phase contenant l'oxyde de cuivre Cu_2O sont assez mal connus en général. Par exemple, les sous-systèmes $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O}$, $\text{MgO}\text{-Cu}_2\text{O}$, $\text{FeO}_x\text{-Cu}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O}$ ne sont pas bien développés. Le niveau d'oxygène dans le cuivre étant élevé à la fin de l'affinage, la concentration en oxyde de cuivre dans la scorie est également élevée. Il devient alors indispensable de bien comprendre les interactions entre l'oxyde de cuivre et les autres composantes pour pouvoir simuler un équilibre thermodynamique entre le cuivre et la scorie.

Le travail qui reste à faire est important, mais au fil des années, nous améliorons les banques de données FACT-Win, ce qui nous permet de comprendre de mieux en mieux les systèmes industriels complexes.

Références

- [Edd31] EDDY C. T.,(1931), "Arsenic Elimination in the Reveratory Refining of Native Copper" Trans., AIME, 96, 104.
- [Hil33] HILLENBRAND, W. J. POUILL, R. K. and KENNY, H. C. ,(1933), "Removal of Arsenic and Antimony from Copper by Furnace-refining Methods" Trans., AIME, 100, 483.
- [Mah67] MAH, A. D. PANKRATZ, L. B. WELLER, W. W. and KING, E. G. ,(1967), "Thermodynamic Data for Cuprous and Cupric Oxides" U.S. Bureau of Mines. Rep. Investigations 7026
- [Kux68] KUXMAN, J. et KURRE, K.,(1968), "Die Mischungslucke im System Kumpfer-Sauerstoff und ihre Beeinflussung durch die Oxide CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgAl₂O₄ und ZrO₂" Erzmetall, 21, 199-209
- [Sig74] SIGWORTH, G. K. and ELLIOTT, J. F.,(1974), "The thermodynamics of dilute liquid in copper alloys" Can. Met. Quat. Volume 13, Number 3
- [Pea80] PEACY, J. G. KUBANEK, G. R. and TARASSOFF, P.,(1980), "Arsenic and Antimony Removal from Copper by Blowing and Fluxing", Paper presented at the 109 Th AIME Annual Meeting, Las Vegas, Nevada,
- [Gol81] GOLDSTEIN, J.I. NEWBURY, D.E. ECHLIN, P.JOY, D.C. FIORI, C. LIFSHIN, E., (1981), "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Plenum Press, New York,
- [Pel84] PELTON, A.D. et BLANDER, M., (1984), "Second Int. Symp. Metall. Slags and Fluxes", Ed H.A. Fine and D.R. Gaskell, Trans. Metall. Soc. AIME, Lake Tahoe, Nevada, 281-294.
- [Ois86] OISHI, T. et ONO, K.,(1986), "Activity Coefficients and Interaction Parameters of Dilute Solute in Liquid Copper Alloy" Trans. Jpn. Inst. Metals, 25 (4).
- [Ois86] OISHI, T., KONDO, Y. et ONO, K., (1988), "A Thermodynamic Study of Cu₂O-CaO Melts in Equilibrium with Liquid Copper" Trans. Jpn. Inst. Metals, 27 (12), 976-980.
- [Pel88] PELTON, A.D., (1988), "A Database and Sublattice Model for Molten Salts", CALPHAD Vol. 12, No. 2, pp. 127-142.

- [Bar89] BARIN, I., (1989), "Thermodynamic Data of Pure Substances", Part 1 & 2, VCH publishers, Weinheim, Allemagne.
- [Jia91] JIAO, Q. CARISSIMI, E. and POGGI, D.,(1991), "Removal of antimony from copper by soda ash injection during anode refining" Paper presented at the Copper 91 conference.
- [Neu94] NEUMANN, J. P. ZHONG, T, and CHAN, Y., (1994), A. "Phase Diagram of Binary Copper Alloys", Ed P. R. Sybramanian, D. J. Chakrabarti, and D. E. Laughlin, ASM Int.
- [Mac95] MACKEY, P.J. HARRIS, C. LEVAC,C., (1995), "Continious converting of matte in the Noranda Converter: Part 1 Overview and metallurgical background", Paper presented at the copper 95 conference.
- [Pel97] PELTON, A. D., (1997), "The Polynomial Representation of Thermodynamic Properties in Dilute Solutions" Met. Mat. Trans. 28B.