



HAL
open science

Contribution à l'étude cinétique et structurale de la réduction de l'hématite Fe_2O_3 [alpha] en magnétite Fe_3O_4 par l'oxyde de carbone

Jean-Julien Heizmann

► **To cite this version:**

Jean-Julien Heizmann. Contribution à l'étude cinétique et structurale de la réduction de l'hématite Fe_2O_3 [alpha] en magnétite Fe_3O_4 par l'oxyde de carbone. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1973. Français. NNT : 1973METZ004S . tel-01775552

HAL Id: tel-01775552

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775552>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

S/M₃ - 73/4
2^e ex.

présentée
A L'U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"
DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par
Jean-Julien HEIZMANN
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv.	19730125
Cote	S/M ₃ 73/4
Loc	Magasin

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE ET STRUCTURALE DE LA RÉDUCTION DE L'HÉMATITE $Fe_2O_3 \alpha$ EN MAGNÉTITE Fe_3O_4 PAR L'OXYDE DE CARBONE

Soutenue le 20 mars 1973 devant la commission d'examen

Monsieur le Doyen J. AUBRY Président
Monsieur B. DELMON Professeur
Monsieur A. RIST "
Monsieur R. FAIVRE "
Monsieur R. BARO "
Monsieur B. BAUDELET Maître de Conférences

U N I V E R S I T E D E M E T Z

Président : M. LONCHAMP J.P.

U.E.R. "Sciences Exactes et Naturelles"

Directeur : M. BLOCH J.M.

PROFESSEURS :

- | | |
|-------------------|----------------------|
| - M. LONCHAMP | T.T.P. Physique |
| - M. BARO R. | T. Physique |
| - Mme CAGNIANT D. | P.S.C. Chimie |
| - M. LERAY J. | P.S.C. Physique |
| - M. BLOCH J.M. | T. Chimie |
| - M. PELT J.M. | T. Biologie Végétale |

MAITRES DE CONFERENCES :

- | | |
|-------------------|--------------|
| - M. KLEIM R. | Physique |
| - M. CERTIER M. | Physique |
| - M. CHARLIER A. | Physique |
| - M. TAVARD C. | Physique |
| - M. WEBER J.D. | Mécanique |
| - M. WEIL M. | Mathématique |
| - M. WENDLING E. | Chimie |
| - M. BAUDELET B. | Physique |
| - M. CARABATOS C. | Physique |
| - M. FALLER P. | Chimie |
| - M. JOUANY J.M. | Toxicologie |
| - M. RHIN G. | Mathématique |
| - Mme SEC A. | Mathématique |

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE :

- | | |
|--------------|--------------|
| - M. YUEN P. | Mathématique |
|--------------|--------------|

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

- | | |
|---------------|--------------|
| - M. MORIN B. | Mathématique |
|---------------|--------------|

A ma femme

A mes enfants

A Monsieur le Professeur R. BARO
Hommage respectueux et reconnaissant

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie Structurale sous la direction de Monsieur le Professeur R. BARO. Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance pour ses encouragements, la confiance qu'il nous a toujours témoignée et pour l'aide qu'il nous a toujours apportée dans l'accomplissement de ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Doyen J. AUBRY qui a bien voulu nous faire l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur A. RIST, Professeur à l'Ecole Centrale, pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il nous a prodigués.

Nous tenons à remercier vivement Monsieur B. DELMON, Professeur à l'Université de LOUVAIN, dont l'ouvrage sur la cinétique hétérogène, nous a servi de guide tout au long de cette étude. Nous sommes très touchés de l'honneur qu'il nous fait en participant au jury.

Nous remercions particulièrement Monsieur le Professeur FAIVRE pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur B. BAUDELET, Maître de Conférences, pour les discussions fructueuses que nous avons eues lors de la rédaction de ce travail.

.../...

Nous tenons à remercier chaleureusement
Monsieur P. BECKER, Maître Assistant à l'I.U.T., pour sa
collaboration constante et efficace dans une partie de ce
travail.

Nous remercions de même tous les camarades de
laboratoire qui ont facilité la réalisation de ce travail, en
particulier, Monsieur D. RUER dont le traceur de figures de
pôles et les canevas stéréographiques nous ont été d'un grand
secours.

Nous remercions tout spécialement Monsieur A. THIL,
pour la qualité des figures et photographies de ce texte,
Madame M.F. BECKER pour son aide expérimentale en microscopie
électronique.

Nous exprimons notre entière satisfaction à
Mademoiselle N. MORITZ pour le soin apporté à la présentation
de ce texte ainsi qu'à toutes les personnes ayant participé
à son impression.

oooOooo

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE 1 : ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE</u>	4
1. GENERALITES	4
2. CONDITIONS EXPERIMENTALES	5
2.1 Préparation et caractérisation des poudres	
2.2 Mode opératoire	
2.2.1 Préparation du réacteur	
2.2.2 Choix du débit en gaz réducteur	
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	12
3.1 Méthode d'analyse des courbes thermogravimétriques	
3.2 Analyse des courbes expérimentales obtenues	
3.3 Influence de la concentration des gaz réducteurs	
3.4 Influence de la surface spécifique	
3.5 Détermination de la constante de vitesse et de l'énergie d'activation de la réaction chimique	
3.6 Valeur des constantes B et k en fonction de la température. Energie d'activation de la réaction chimique.	
4. CONCLUSION	23

CHAPITRE 2 : ETUDE DU REGIME MIXTE 28

1. GENERALITES	28
2. CONDITIONS EXPERIMENTALES	30
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	30
3.1 Influence de la concentration des gaz réducteurs	
3.2 Etude de l'interaction entre la diffusion et la réaction chimique	
3.2.1 <i>Vitesse de réaction en régime mixte</i>	
3.2.2 <i>Energie d'activation de la réaction en régime mixte</i>	
3.2.3 <i>Détermination du coefficient de diffusion moyen et de l'énergie d'activation à partir de la loi cinétique du régime mixte</i>	
3.2.4 <i>Droite du régime mixte</i>	
3.2.5 <i>Régime chimique en fin de réaction</i>	
3.2.6 <i>Détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction</i>	
4. CONCLUSION	51

CHAPITRE 3 : ETUDE D'UN NOUVEAU MODELE REACTIONNEL DE REDUCTION 55

1. HYPOTHESES	55
2. DESCRIPTION DU MODELE	57
3. LOIS CINETIQUES RELATIVES A CE MODELE	58
3.1 Vitesse de réaction	
3.2 Loi cinétique	
3.3 Energie d'activation apparente de la réaction	

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX	62
4.1 Evaluation de l'épaisseur ϵR_0 de la magnétite perturbée	
4.2 Détermination du coefficient de diffusion dans la couche de magnétite réorganisée	
4.3 Energie d'activation de la diffusion	
4.4 Energie d'activation apparente de la réaction	
4.5 Vitesse de réaction	
5. CONCLUSION	72

<u>CHAPITRE 4</u> : RAPPEL DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES Fe_2O_3 α ET Fe_3O_4	74
1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE Fe_2O_3 α	74
2. STRUCTURE DE LA MAGNETITE Fe_3O_4	76

<u>CHAPITRE 5</u> : RELATIONS TOPOGRAPHIQUES ENTRE L'HEMATITE ET LA MAGNETITE QUI EN EST ISSUE PAR REDUCTION	81
1. GENERALITES	81
2. DETERMINATION DES RELATIONS DE STRUCTURE ENTRE LES OXYDES	83
2.1 Généralités	
2.2 Détermination de l'orientation de l'hématite	
2.2.1 Méthodes utilisées	
a) Cliché de Laue	
b) Goniométrie R. X, $\theta - 2\theta$.	
2.2.2 Résultats obtenus	
2.3 Conditions de réduction	

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

87

3.1 Face (01.2)

3.1.1 *Détermination des orientations préférentielles de la magnétite à l'aide des clichés de Laue en retour et Debye-Scherrer*

3.1.2 *Détermination de l'orientation préférentielle par goniométrie de texture*

3.2 Face (10.4)

3.3 Face (113)

3.4 Face (00.1)

4. CONCLUSION

97

CHAPITRE 6 : ETUDE DES RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE LES DEUX OXYDES APRES REDUCTION DES OXYDATIONS SUCCESSIVES

102

1. GENERALITES

102

2. RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE LA MAGNETITE ET L'HEMATITE

103

2.1 Conditions expérimentales

2.2 Résultats expérimentaux

2.2.1 *Face (111)*

2.2.2 *Face (110)*

3. ETUDE DE LA REVERSIBILITE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA TRANSFORMATION HEMAITE-MAGNETITE

106

3.1 Conditions expérimentales

3.2 Résultats obtenus

4. REPRESENTATION DES PLANS EN CONTACT

110

5. CONCLUSION

113

CHAPITRE 7 : ETUDE DES RELATIONS TOPOTAXIQUES EN
FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES
DE REDUCTION

	115
1. GENERALITES	115
2. DETERMINATION DE L'IMPORTANCE RELATIVE DES ORIENTATIONS	115
2.1 Conditions expérimentales	
2.1.1 Nature des échantillons	
2.1.2 Conditions de réduction	
2.1.3 Examen radiocristallographique	
2.2 Résultats expérimentaux	
3. ETUDE DE LA DESORIENTATION DES CRISTALLITES DE MAGNETITE	122
3.1 Généralités	
3.2 Désorientation d'inclinaison des cristallites	
3.3 Désorientation azimutale des cristallites	
3.4 Désorientation des cristallites en fonction du temps	
4. CONCLUSION	128
CONCLUSIONS GENERALES	130
ANNEXE I : RAPPEL DES LOIS CINETIQUES DANS LE CAS DE SPHERE D'OXYDES DENSES ET COMMENTAIRES RELATIFS A CES LOIS	133
ANNEXE II : VARIATION DE L'INCREMENT THERMIQUE AU COURS DE LA REDUCTION DE PARTICULES SPHERIQUES	141
ANNEXE III : METHODE DIRECTE CONVERGENTE POUR LA DETERMINATION DE L'ORIENTATION D'UN CRISTAL DE STRUCTURE CONNUE A L'AIDE D'UN CLICHE DE LAUE	144

ANNEXE IV : UTILISATION D'UN GONIOMETRE DE TEXTURE POUR LA DETERMINATION DE RELATIONS TOPOTAXIQUES	151
--	-----

BIBLIOGRAPHIE	156
---------------	-----

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La réduction des oxydes ou minerais de fer est une réaction de grande importance industrielle et de ce fait un grand nombre de travaux ont été consacrés à cette réaction. La majeure partie d'entre eux traitent de la réduction totale de minerais où d'agglomérés dans le but pratique d'en déterminer les conditions optimales de réductibilité et d'améliorer ainsi les performances de procédés industriels de production du fer. Malgré toutes ces recherches, les interprétations données aux phénomènes régissant cette réaction sont très différentes. Ces différences d'interprétation résultent non seulement de la diversité des conditions expérimentales utilisées mais aussi de la variété des caractéristiques physiques que peuvent présenter les oxydes. C'est ainsi par exemple que les valeurs de l'énergie d'activation proposées pour cette réaction varient dans un très large domaine qui s'échelonne entre 2 300 cal/mole et 30 000 cal/mole (1).

Il ressort cependant de ces différents travaux que cette réaction hétérogène peut être contrôlée par différents processus réactionnels qui sont la transformation chimique proprement dite et les divers transports de matière nécessaires à l'approvisionnement et à l'évacuation des différentes espèces chimiques réagissantes.

Cette réaction hétérogène est déjà par elle même complexe puisqu'au cours de la réduction de l'hématite en fer on

observe les différents oxydes intermédiaires (2, 3). Pour comprendre entièrement le mécanisme de cette réaction globale il faut étudier chaque étape intermédiaire de la réaction et déterminer pour chacune d'entre elles les différents paramètres influençant sa cinétique. Les résultats de chacune de ces étapes venant étayer les suivantes (4).

Dans cette perspective nous avons entrepris l'étude de la réduction de l'hématite Fe_2O_3 α en magnétite Fe_3O_4 . Cette réaction est la première que l'on rencontre dans le processus de réduction et c'est lors de cette étape qu'apparaît un changement de structure cristallographique important. Cette étape doit par conséquent conditionner la suite du processus réactionnel. Le passage de l'état hématite à l'état magnétite semble être la cause du phénomène de dégradation des oxydes lors de leur cheminement dans la cuve du haut fourneau (6). Cependant, les constantes cinétiques relatives à cette réaction sont mal connues (5) malgré son importance industrielle.

La réduction de l'hématite en magnétite comme la plupart des réactions hétérogènes évolue en régime mixte. La vitesse de réaction est dans ce cas fonction des vitesses de chacun des processus réactionnels : les réactions chimiques et les diffusions.

Le problème consiste donc à déterminer les constantes cinétiques de chacun des processus réactionnels et de connaître à tout instant la part de chacun d'eux, pour pouvoir déterminer la cinétique globale du phénomène. L'idéal serait donc de pouvoir "isoler", aux moyens de conditions expérimentales

adéquates, chacun des processus réactionnels et d'étudier ainsi l'influence des différents paramètres expérimentaux sur chaque processus réactionnel pris séparément.

Dans la première partie de cette étude nous étudierons la réaction chimique proprement dite qui a pu être isolée. Ensuite nous aborderons la diffusion à partir du régime mixte de réaction en étudiant l'effet perturbateur de celle-ci sur la cinétique chimique de réduction.

Dans la deuxième partie de ce travail nous considérerons l'aspect structural de la réaction afin de comprendre par le mécanisme d'organisation de la magnétite formée, l'évolution de la diffusion en cours de réaction.

CHAPITRE 1

ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE

1. ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE

1. GENERALITES

Différents travaux ont été effectués sur la cinétique de réduction de l'hématite en magnétite. Ces travaux montrent que les principaux processus qui contrôlent cette cinétique sont la réaction chimique à l'interface gaz-solide et la diffusion des gaz ou éventuellement des ions dans la couche de magnétite formée. Pour certains auteurs (7, 8), la réaction évolue entièrement en régime chimique pur ; pour d'autres (9, 10), elle évolue en régime de diffusion pur ou (11) en régime mixte. Ces interprétations différentes et souvent contradictoires sont certainement la conséquence de la nature des matériaux étudiés, des conditions opératoires utilisées ou de la méthode d'analyse des résultats expérimentaux employée.

Dans une discussion sur les lois théoriques relatives à l'avancement de la réduction, WEI-KAO-LU (12) et RIST (5) font remarquer que la vitesse virtuelle de transport par diffusion à travers la couche réduite devient infinie lorsque l'épaisseur de cette couche est nulle. De ce fait la vitesse virtuelle maximale de la réaction chimique est beaucoup plus faible que celle de la diffusion et le régime chimique devrait alors toujours contrôler pendant un temps très court, le début de la réaction.

Elle évoluerait ensuite soit vers un régime mixte, soit vers un régime de diffusion pur au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche de magnétite augmente.

Dans certaines expériences, la taille des particules est telle que la durée du régime chimique est faible par rapport à la durée totale de la réduction. Il est alors difficile de mettre en évidence le régime chimique et de le distinguer du régime mixte ; dans ce cas le régime mixte observé pourrait être pris pour le régime chimique.

Par ailleurs, les lois théoriques de l'avancement de la réduction (voir annexe I) montrent qu'il est important de connaître la constante de vitesse de la réaction chimique, en particulier quand la réduction évolue en régime mixte.

C'est pourquoi la présente étude a été effectuée dans des conditions expérimentales favorables à l'observation du régime chimique et à la détermination de la constante de vitesse de la réaction chimique. Des poudres d'hématite de synthèse, constituées de microcristaux suffisamment fins, ont été utilisées afin que la couche de magnétite nécessaire à l'établissement éventuel du régime mixte puisse représenter une fraction importante de ces microcristaux. Ces poudres ont été caractérisées par la mesure de leur surface spécifique, par diffractométrie X et microscopie électronique.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1 Préparation et caractérisation des poudres

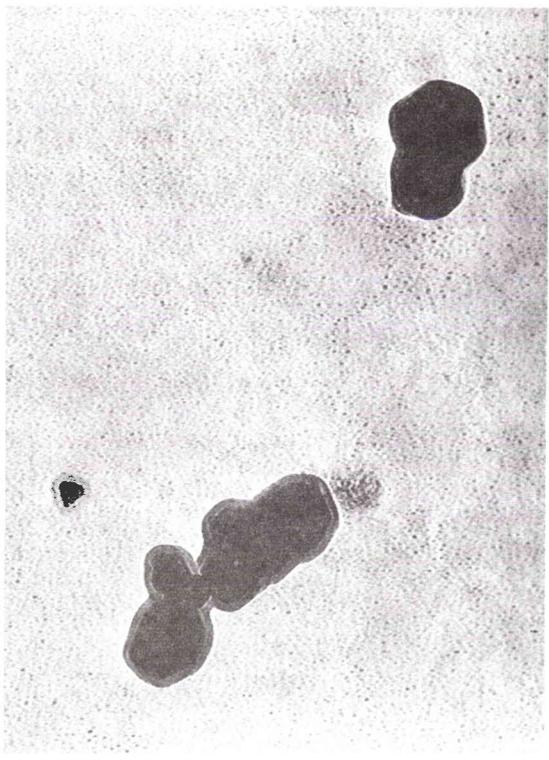
Un gel d'hydroxyde ferrique a été précipité à partir d'une solution de nitrate ferrique par l'ammoniaque. Il a ensuite été séché à 200°C (13) puis fractionné. Pour obtenir des poudres

de caractéristiques différentes, ces fractions ont subi un traitement thermique à des températures allant de 500 à 900°C pendant des temps très supérieurs à la durée d'une réaction de réduction afin de pouvoir négliger l'influence du frittage de l'hématite durant la réaction.

Chaque traitement thermique a permis d'obtenir une gamme de poudres de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ dont les surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'argon (méthode B.E.T.) s'échelonnent entre 0,1 m^2/g et 30 m^2/g , ce qui correspond à des diamètres respectifs de 120 000 Å à 400 Å pour des particules supposées sphériques et denses. Ces poudres ont été examinées au microscope électronique (figure 1.1), au microscope à balayage (S.E.M.) (figure 1.2) et par diffractométrie X. Ces examens révèlent que les poudres sont formées de microcristaux assimilables à des sphères dont les diamètres sont sensiblement égaux. Les valeurs moyennes des diamètres mesurées par diffractométrie X (14) et par microscopie électronique, sont toujours inférieures ou égales aux valeurs des diamètres calculées à partir des surfaces spécifiques correspondantes. Ceci exclut toute porosité notable de ces microcristaux (figure 1.3).

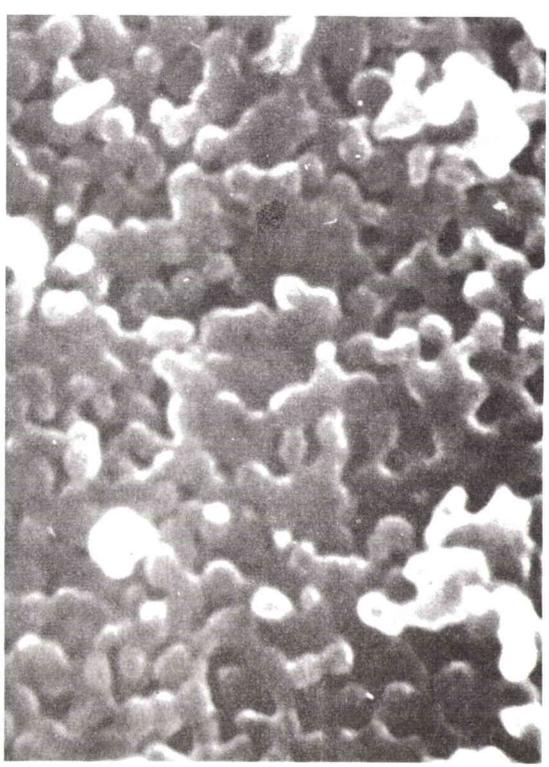
2.2 Mode opératoire

La finesse des particules employées et, par là-même, la grande surface de réaction, imposent des conditions expérimentales très sévères. La forme géométrique du lit, imposée par le réacteur, peut jouer un rôle considérable sur la vitesse globale du phénomène (15). Les principales précautions ont donc été de



1000 Å

Figure 1.1 : Poudre de $10,5 \text{ m}^2/\text{g}$ observée au microscope électronique.



0,2 μ

Figure 1.2a : Poudre de $4,90 \text{ m}^2/\text{g}$ observée au microscope à balayage.

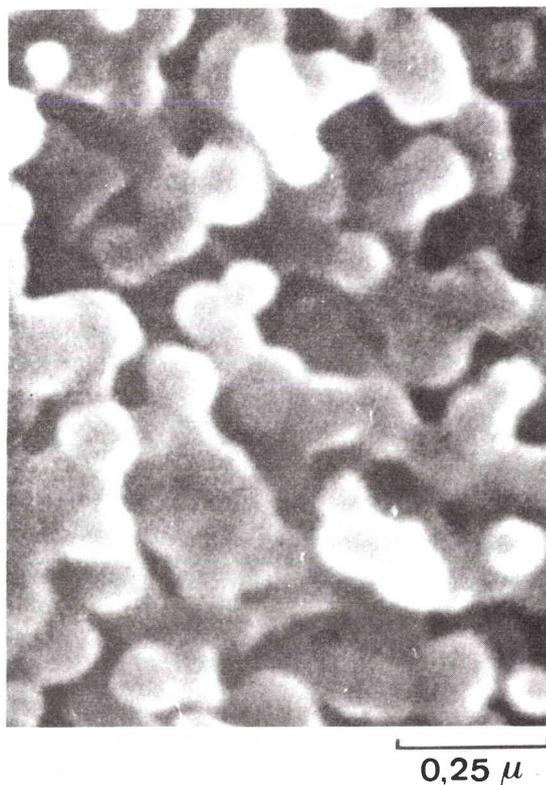


Figure 1.2b : Poudre de 3,8 m²/g observée au microscope électronique à balayage.

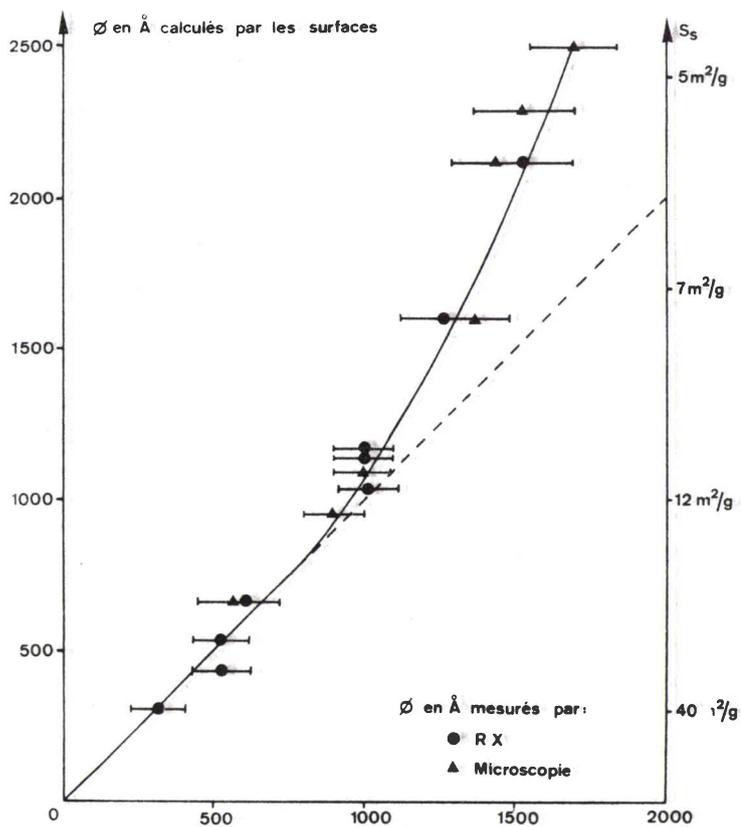


Figure 1.3 : Diamètres moyens des particules.

s'assurer que :

- les particules étaient indépendantes les unes des autres pour pouvoir appliquer les lois cinétiques relatives à la réduction de sphères denses ;
- le renouvellement des gaz était suffisant pour éviter tout appauvrissement en gaz réducteur au sein de l'échantillon. Ainsi, la concentration gazeuse au niveau des cristallites peut être considérée égale à la concentration du mélange réducteur initial ;
- la température mesurée au niveau de l'échantillon reste constante au cours de la réduction.

2.2.1 Préparation du réacteur

Une quantité faible, généralement comprise entre 50 mg et 100 mg de poudre de $Fe_2O_3\alpha$, est dispersée dans de la laine de quartz pour éviter autant que possible l'interaction des particules. Le tout est placé dans une nacelle d'environ $1,5\text{ cm}^3$ en fil de quartz ou fil de platine (figure 1.4) pour permettre au gaz réducteur d'accéder en tout point du solide à réduire. La nacelle est suspendue dans le tube laboratoire d'une thermobalance (figure 1.5). L'échantillon est réduit totalement en magnétite par un mélange CO-CO₂ à 5 % de CO, à des températures variant entre 350°C et la température de traitement thermique qu'a subi cet échantillon. Cette température, autre paramètre du frittage, n'a pas été dépassée pour éviter que la réduction ne soit pertur-

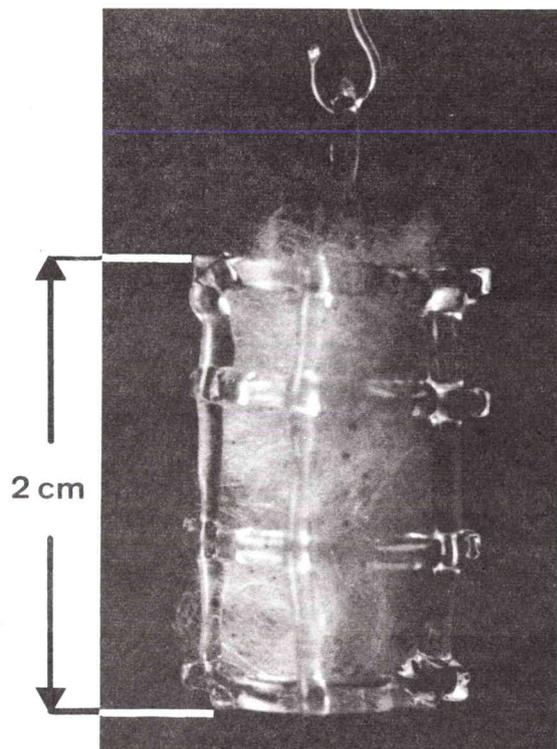


Figure 1.4 : Réacteur : poudre dispersée dans de la laine de quartz et placée dans une nacelle.

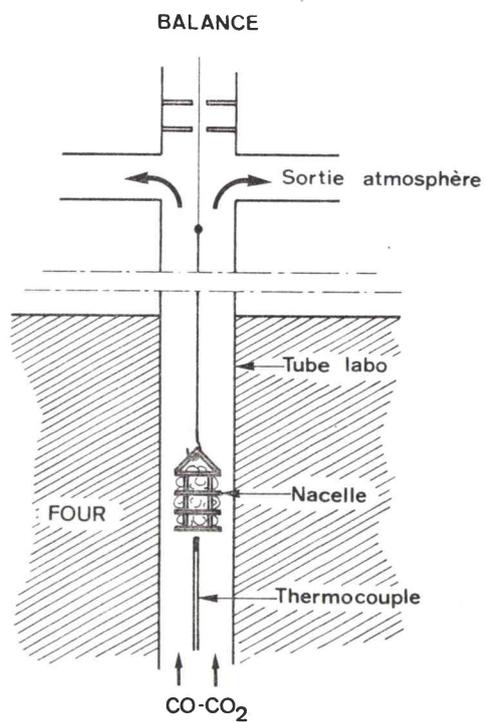


Figure 1.5 : Réacteur dans le tube laboratoire

bée par ce phénomène. L'échantillon est mis à la température de réduction dans le tube laboratoire sous un débit d'azote et oxygène. Ce débit est tel que la température mesurée au niveau de l'échantillon ne varie pas au moment de l'envoi des gaz réducteurs.

2.2.2 Choix du débit en gaz réducteur

Les débits gazeux employés, sont compris entre 50 l/h et 150 l/h suivant la valeur des surfaces spécifiques des échantillons. Ces débits correspondent à une vitesse linéaire du gaz dans le tube laboratoire comprise entre 5 cm/s et 15 cm/s.

Pour des substances de même surface spécifique, des quantités différentes comprises entre 50 et 120 mg sont réduites dans les mêmes conditions de température, pression, concentration et de débit. Le débit est jugé suffisant si l'on observe le même temps pour réduire à 80 % de la totalité par exemple, quelle que soit la quantité de substance à réduire. On constate par exemple sur le tableau I que le temps nécessaire pour atteindre 80 % de la réduction totale, pour des échantillons de 9,8 m²/g réduit sous un débit de 100 l/h est le même aux erreurs de mesure près.

TABLEAU I

Conditions expérimentales	m	t ₈₀ %	\bar{t}_{80} %	$\frac{\bar{t} - t}{\bar{t}}$
Débit : 100 l/h	50,1 mg	79 s	79 s	0 %
Concentration :				
5 % CO - 95 % CO ₂	68,0 mg	78 s		1,2 %
Température : 380°C	79,2 mg	83 s		5,0 %
Surface : 9,8 m ² /g	96,1 mg	77 s		2,4 %
	111,3 mg	81 s		2,4 %

La valeur limite de 150 l/h admissible dans la thermobalance n'a pas permis d'étudier la cinétique de réduction de poudres dont la surface spécifique est supérieure à 16 m²/g. En effet, au-delà de cette valeur, les expériences ont montré que le débit de 150 l/h n'est plus suffisant pour pouvoir considérer comme constante la concentration au niveau de l'échantillon.

Ceci confirme que, dans ces conditions expérimentales :

- la concentration au voisinage de l'échantillon peut être effectivement considérée comme constante ;
- la poudre ainsi dispersée se réduit en fait comme N particules indépendantes de même rayon moyen.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Compte tenu des remarques et des conclusions précédentes les lois cinétiques relatives à la réduction de sphères denses peuvent être utilisées sans ambiguïté.

3.1 Méthode d'analyse des courbes thermogravimétriques

La vitesse de la réaction chimique V_c (voir annexe I) peut s'écrire si l'on suppose que cette réaction est du premier ordre :

$$V_c = - \frac{dx}{dt} \Delta P_{tot} = B (C_o - C^*) 4 \pi X^{2/3} R_o^2 \quad 1.1$$

ou

$$V_c = \frac{3 X^{2/3}}{t_{fc}} \cdot \Delta P_{tot} \quad 1.2$$

avec C_o : concentration extérieure du gaz réducteur

C^* : concentration correspondant à l'équilibre du gaz avec l'hématite et la magnétite

B : constante dépendant de la température

R_o : rayon initial de la particule

t_{fc} : durée nécessaire pour obtenir la réduction totale en régime chimique pur

$X = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{tot}}$: rapport du poids d'oxygène restant à enlever au temps t , au poids total d'oxygène à enlever.

La loi cinétique en régime chimique pur peut s'écrire (voir annexe I) :

$$F = 1 - X^{1/3} = \frac{B (C_o - C^*)}{R_o m q} \cdot t = \frac{t}{t_{fc}} \quad 1.3$$

où F est la transformée en fonction de X de la courbe thermogravimétrique.

avec m : masse de l'atome d'oxygène

q : nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume

La fonction F , calculée à partir des valeurs expérimentales de X , tracée en fonction du temps doit être représentée par une droite tant que la réaction chimique règle à elle seule la réduction. La valeur t_{fc} obtenue par extrapolation de

cette droite représente la durée théorique de la réduction évoluant entièrement en régime chimique pur.

Connaissant t_{f_c} , nous pouvons calculer à tout moment (relation 1.2) la valeur théorique de la vitesse de la réaction chimique et comparer cette vitesse calculée à la vitesse réelle de la réaction obtenue par dérivation des courbes thermogravimétriques.

3.2 Analyse des courbes expérimentales obtenues

Deux cas ont été mis en évidence suivant les caractéristiques des échantillons.

1°) La figure 1.6 représente une courbe thermogravimétrique de réduction et sa transformée F tracées en fonction du temps. Ces courbes sont caractéristiques des échantillons dont les surfaces spécifiques sont supérieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

La fonction F est linéaire durant toute la réduction et la droite représentative de cette fonction passe par l'origine des temps. La réduction est donc contrôlée, dès le début et jusqu'à la fin, par la réaction chimique.

La figure 1.7 représente en fonction de l'avancement de la réduction la vitesse calculée et la vitesse mesurée par dérivation de la courbe thermogravimétrique. On constate qu'il y a un bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées de la vitesse.

2°) Les figures 1.8 et 1.9, caractéristiques des échantillons de surfaces spécifiques inférieures ou de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$,

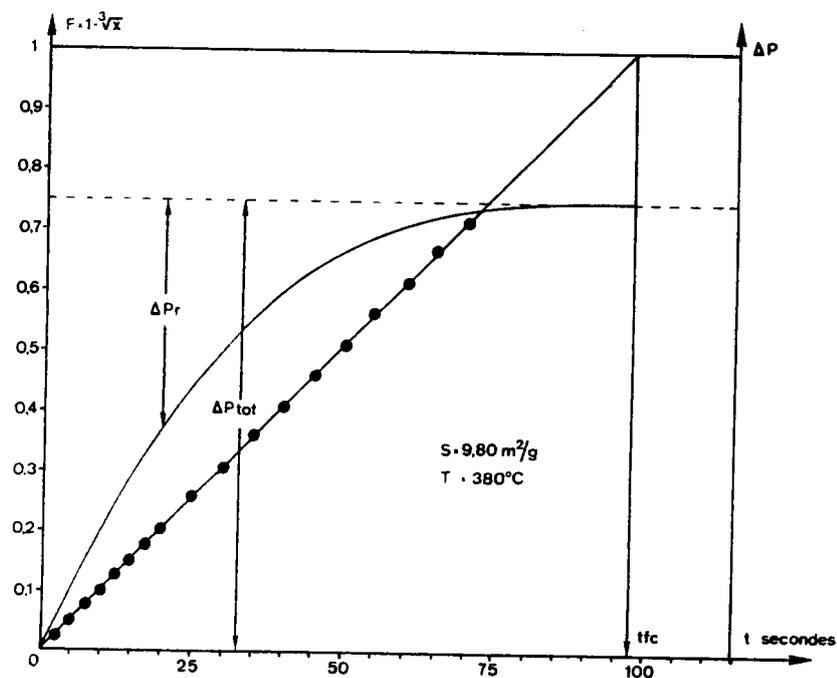


Figure 1.6 : Courbe thermogravimétrique et sa transformée F en fonction du temps pour un échantillon de surface spécifique supérieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

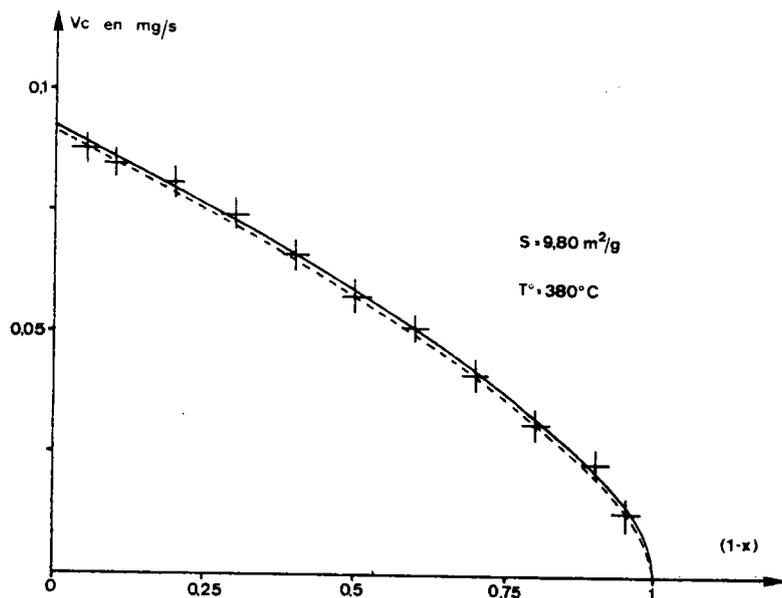


Figure 1.7 : Vitesse expérimentale et vitesse calculée, en fonction de l'avancement de la réduction.

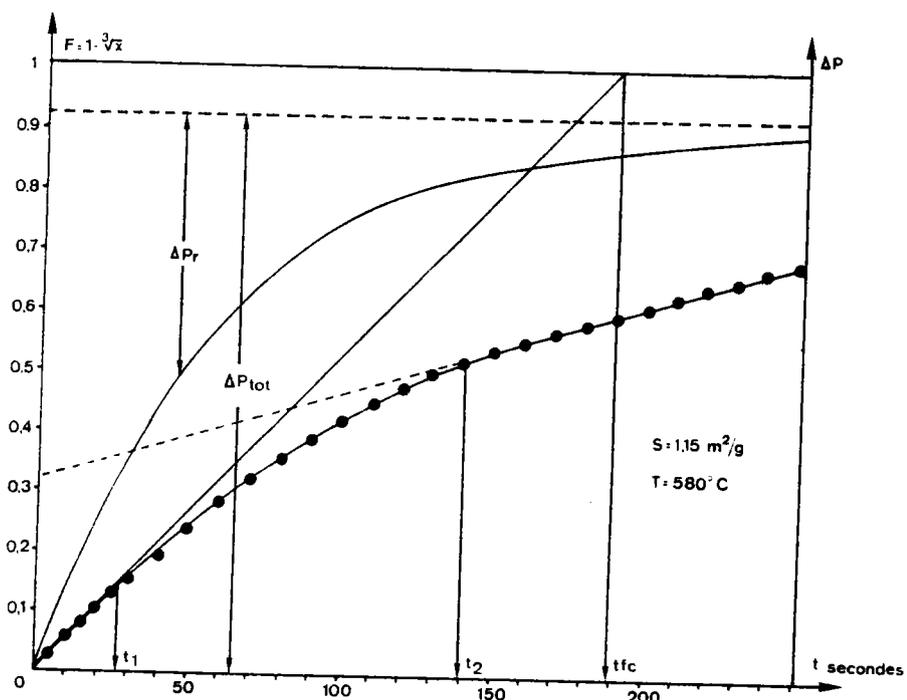


Figure 1.8 : Courbe thermogravimétrique et sa transformée F en fonction du temps.

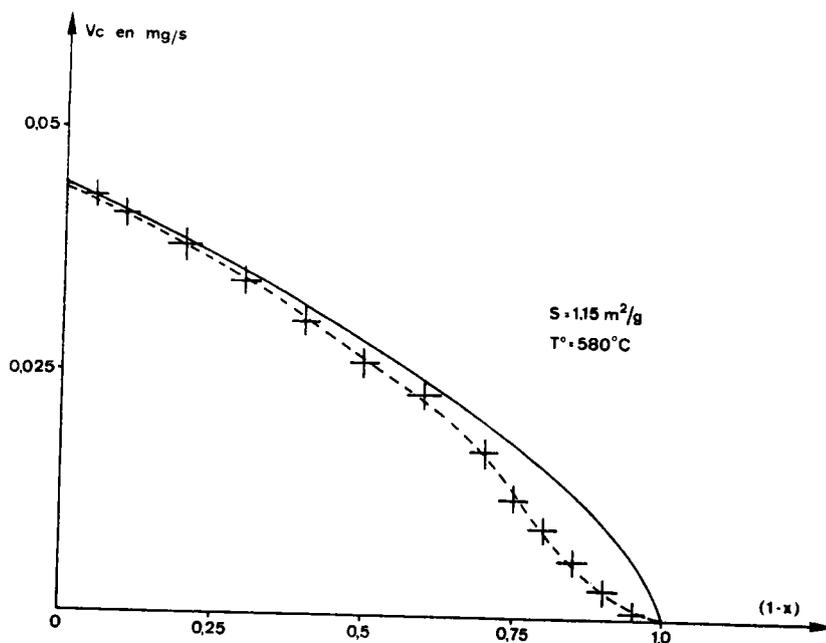


Figure 1.9 : Vitesse expérimentale et vitesse calculée en fonction de l'avancement de la réduction.

montrent que la cinétique n'est contrôlée par le régime chimique qu'en début de réduction. La vitesse chimique calculée est identique à la vitesse expérimentale tant que le régime chimique pur règle la cinétique. Les points expérimentaux représentatifs de la fonction F, s'écartent de la droite du régime chimique initial au temps t_1 . A partir du temps t_2 , cette fonction peut à nouveau être représentée approximativement par une droite, de pente toujours inférieure à la pente de la droite du régime chimique pur.

Plus la taille des échantillons devient importante, plus l'ordonnée à l'origine de cette droite se rapproche de l'origine des coordonnées car la durée du régime chimique pur diminue en valeur relative. Dans ce cas, cette deuxième droite qui semblerait mettre en évidence un régime chimique n'est pas représentative du régime chimique pur.

3.3, Influence de la concentration des gaz réducteurs

Nous avons étudié l'influence de la concentration des gaz pour des séries d'échantillons de même surface spécifique à température donnée. La vitesse spécifique initiale $\frac{V_{oc}}{\Delta P_{tot}}$, définie comme étant la vitesse initiale V_{oc} en régime chimique pur, rapportée à l'unité de perte de poids, a pour expression :

$$\frac{V_{oc}}{\Delta P_{tot}} = \frac{3}{t_{fc}}$$

La figure 1.10 indique que cette vitesse est proportionnelle à la concentration du gaz réducteur. La réaction chimique est donc bien du premier ordre.

3.4 Influence de la surface spécifique

L'étude de la vitesse spécifique initiale de la réaction chimique, en fonction de la surface spécifique des échantillons, montre que cette vitesse spécifique est proportionnelle à la surface spécifique (figure 1.11): la vitesse de la réaction chimique est directement proportionnelle à la surface réactionnelle.

Remarque : La cinétique de réduction pourrait être influencée par la diffusion des gaz dans la couche limite au voisinage des particules. Ce phénomène doit être d'autant plus important que les particules sont plus petites. Or le fait que la vitesse de réduction des particules (figure 1.7), suive la loi des vitesses du régime chimique pur d'autant plus parfaitement que les particules à réduire sont plus petites, prouve que l'influence de la diffusion dans la couche limite est négligeable.

3.5 Détermination de la constante de vitesse et de l'énergie d'activation de la réaction chimique

Les conditions expérimentales dans lesquelles nous sommes placés sont telles que l'on observe effectivement la réaction chimique. La vitesse de cette réaction, proportionnelle à la surface de l'interface et à la concentration, confirme bien

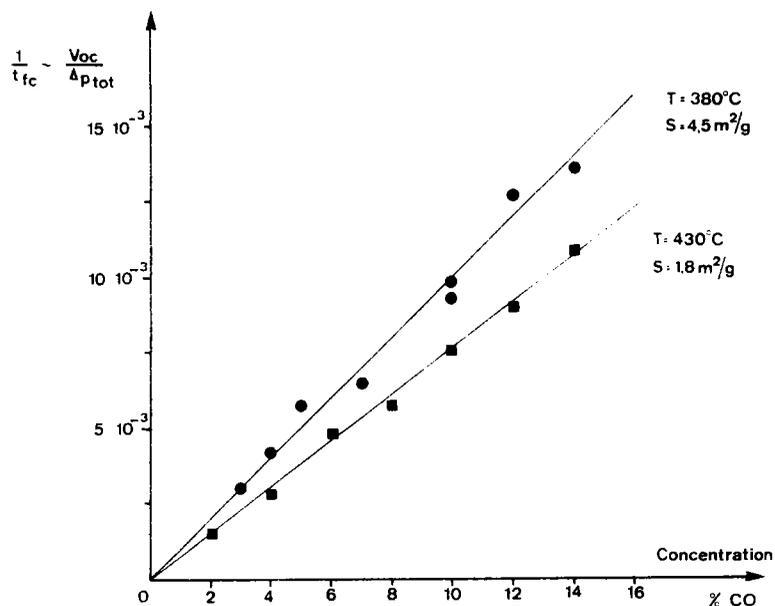


Figure 1.10 : Vitesse spécifique en fonction de la concentration du mélange réducteur.

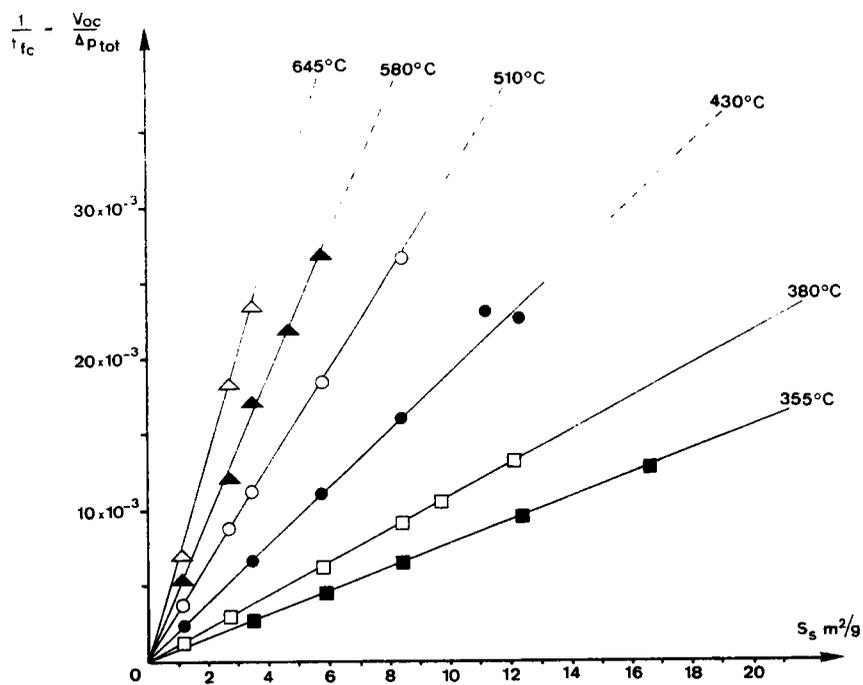


Figure 1.11 : Vitesse spécifique en fonction de la surface spécifique S_s .

la validité de l'expression suivante de la vitesse :

$$v_c = - \frac{d\Delta P}{dt} = - \frac{dX}{dt} \cdot \Delta P_{tot} = B (C_o - C^*) 4 \pi X^{2/3} R_o^2$$

En introduisant le paramètre surface spécifique dans cette relation on peut facilement déterminer la constante de vitesse aux diverses températures de réduction. La vitesse spécifique a pour valeur :

$$\frac{v_c}{\Delta P_{tot}} = B (C_o - C^*) S_s \frac{d}{mq} X^{2/3}$$

ou S_s est la surface spécifique de l'échantillon
 d , la masse spécifique de $Fe_2O_3\alpha$.

La vitesse spécifique initiale correspond a :

$$\frac{v_{o_c}}{\Delta P_{tot}} = B (C_o - C^*) S_s \frac{d}{mq} \quad 2.4$$

Elle est proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon. A partir des données expérimentales de la figure 1.11 qui traduisent cette relation, il est possible de calculer la constante de vitesse de la réaction chimique. Les réductions ayant été effectuées à pression constante dans l'enceinte de la thermobalance la relation précédente s'écrit :

$$\frac{v_{o_c}}{\Delta P_{tot}} = k RT (C_o - C^*) S_s \frac{d}{mq}$$

où le terme $RT (C_o - C^*)$ représentant la pression partielle du gaz réducteur est constant quelle que soit la température de réaction pour un mélange donné de gaz réducteurs.

3.6 Valeur des constantes B et k en fonction de la température : énergie d'activation de la réaction chimique

Nous pouvons facilement déduire des courbes expérimentales (figure 1.11) la valeur des constantes k et B aux diverses températures (Tableaux I.I et II).

Les dimensions de ces constantes sont :

$$B = [\text{cm}] [\text{s}]^{-1}$$

$$k = [\text{mole}] [\text{s}]^{-1} [\text{atm}]^{-1} [\text{cm}]^{-2}$$

La vitesse d'avancement du front de réduction à température et concentration données est caractérisée par la constante B' définie par la relation :

$$B' = \frac{B (C_o - C^*)}{mq}$$

TABLEAU II

Conditions expérimentales	T°C	t_{fc}	$S_s \text{ cm}^2/\text{g}$	k	B cm/s	\bar{k}	\bar{B}
P = 1 atm CO = 5 % CO ₂ = 95 %	355	357	$3,45 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$5,22 \cdot 10^{-4}$	$0,99 \cdot 10^{-8}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$
		222	$5,8 \cdot 10^4$	$0,97 \cdot 10^{-8}$	$4,97 \cdot 10^{-4}$		
		147	$8,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$5,12 \cdot 10^{-4}$		
		103	$12,3 \cdot 10^4$	$0,99 \cdot 10^{-8}$	$5,10 \cdot 10^{-4}$		
		79	$16,6 \cdot 10^4$	$0,95 \cdot 10^{-8}$	$4,88 \cdot 10^{-4}$		

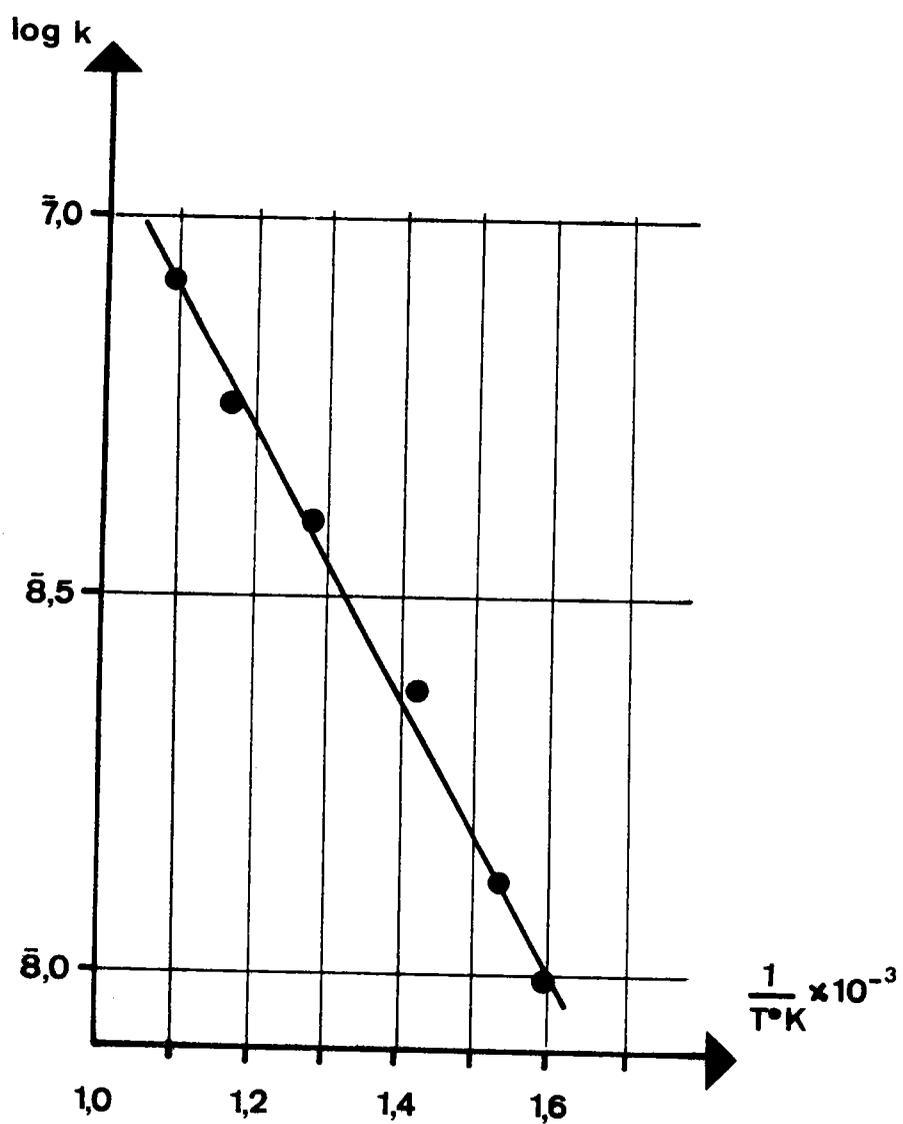


Figure 1.12 : Variation en fonction de la température de la constante de vitesse k.

TABLEAU III

Conditions expérimentales	T°C	\bar{k}	\bar{B}	$B' = B \frac{C_o - C^*}{mq}$
P = 1 atm CO = 5 % CO ₂ = 95 %	355	0,99.10 ⁻⁸	5,05.10 ⁻⁴	4,5.10 ⁻⁸
	380	1,35.10 ⁻⁸	7,2.10 ⁻⁴	6,15.10 ⁻⁸
	430	2,37.10 ⁻⁸	13,6.10 ⁻⁴	10,8.10 ⁻⁸
	510	4,0.10 ⁻⁸	25,5.10 ⁻⁴	18,3.10 ⁻⁸
	580	5,85.10 ⁻⁸	41.10 ⁻⁴	27,0.10 ⁻⁸
	645	8,4.10 ⁻⁸	63,2.10 ⁻⁴	38,5.10 ⁻⁸

La constante de vitesse k suit la loi d'Arrhénius (figure 1.12) $k = k_o \exp - \frac{\Delta E_c}{RT}$ avec $k_o = 7,75.10^{-6} \text{ mole.s}^{-1}.\text{atm}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. et l'énergie d'activation de la réaction chimique est $\Delta E_c = 8\ 200 \text{ cal/mole} \pm 500$.

Les variations de ces diverses constantes en fonction de la température sont représentées sur les figures 1.13 et 1.14.

4. CONCLUSIONS

- Cette étude consacrée à la réduction en régime chimique de l'hématite en magnétite a montré qu'il était possible, à condition de se placer dans des conditions favorables, "d'isoler" le processus chimique.

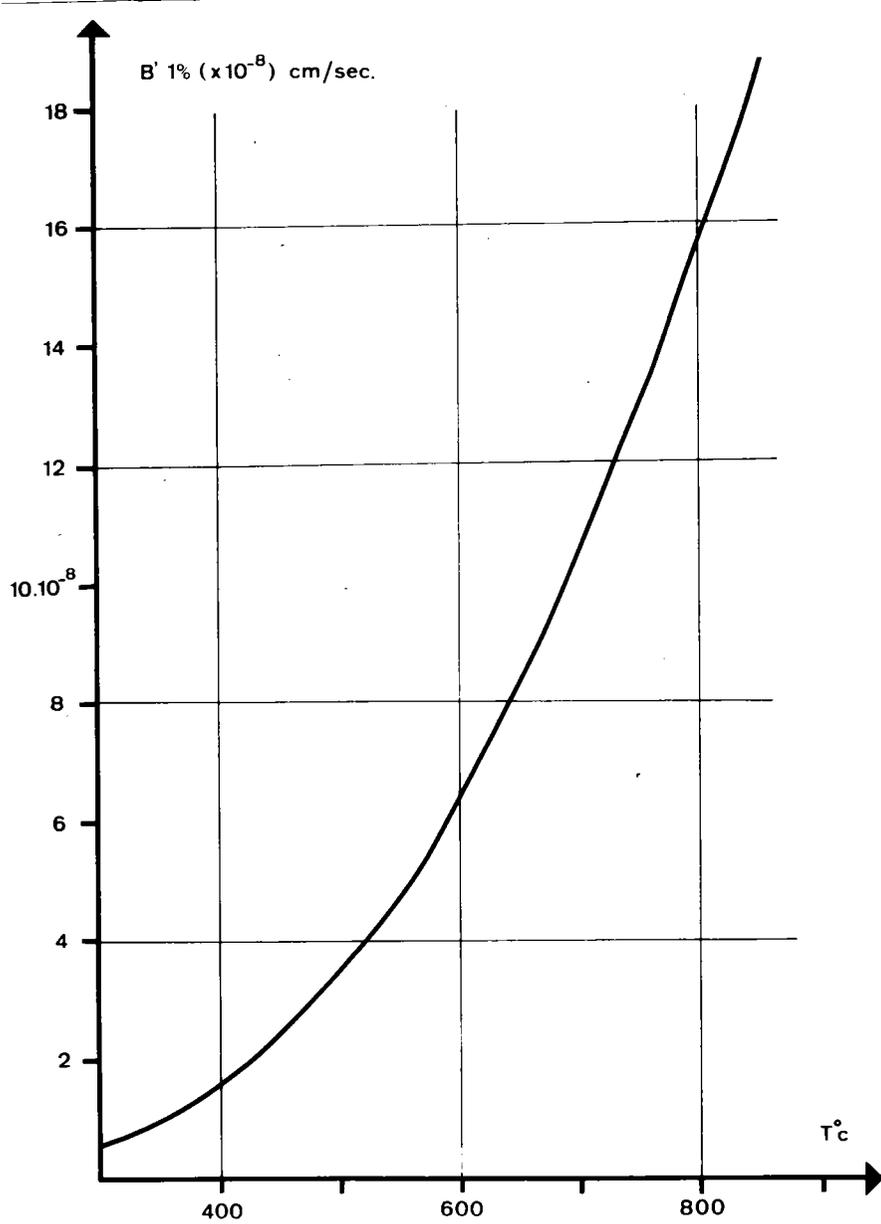


Figure 1.13 : Constante d'avancement du front en fonction de la température.

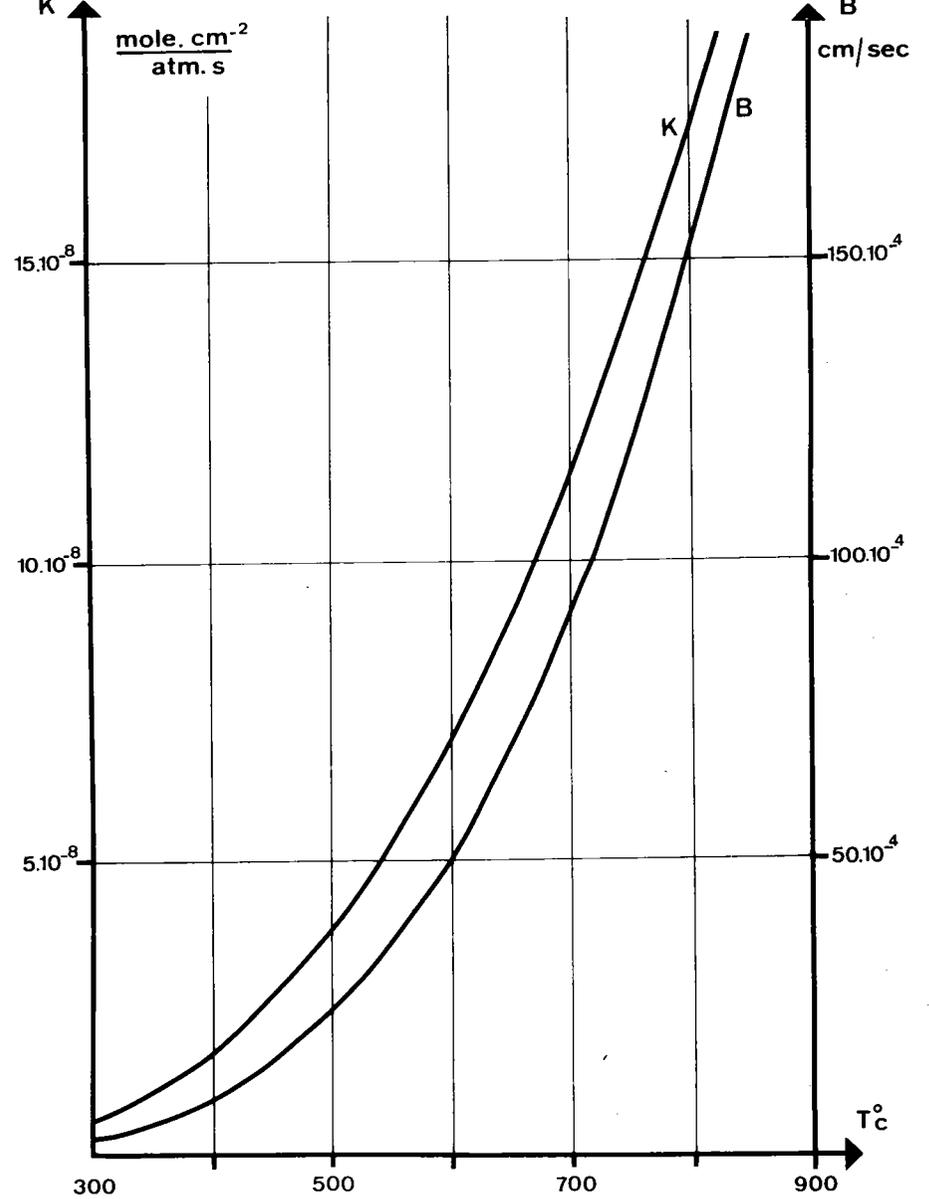


Figure 1.14 : Constantes B et k de la réaction chimique en fonction de la température.

Il ressort de ce travail que les hypothèses formulées par RIST (5) et WEI-KAO-LU (12) sont confirmées : la réaction chimique contrôle toujours le début de la réduction. Son importance relative dépend de la grosseur des particules. Si le rayon est inférieur à 4000 Å environ, les particules se réduisent entièrement en régime chimique. Si le rayon est plus important, elles ne se réduisent qu'initialement en régime chimique.

La surface spécifique est un paramètre important pour toute étude cinétique où la réaction chimique est prédominante, car ce paramètre caractérise la surface réactionnelle de l'échantillon. Mais il faut bien remarquer que la surface n'est plus le paramètre déterminant (16) pour des échantillons de taille importante. Dans ce cas la cinétique est en effet limitée soit par la diffusion des gaz réducteurs dans le solide si ce dernier est constitué de particules poreuses et agglomérées, soit par la diffusion des gaz réducteurs dans la couche solide formée au fur et à mesure de l'avancement du front de réduction.

Un régime de diffusion des gaz réducteurs à travers le solide entre progressivement en compétition avec le régime chimique initial. Dans le prochain chapitre, l'influence progressive de la diffusion des gaz réducteurs sera prise en considération, en particulier lorsque la réduction évolue en régime mixte. Dans ce cas la vitesse de diffusion est sensiblement égale à la vitesse de la réaction chimique. Il sera alors essentiel d'utiliser les valeurs expérimentales obtenues dans la présente étude.

La constante de vitesse de la réaction chimique pour la réduction de l'hématite en magnétite suit la loi d'Arrhénius $k = k_0 \exp - \frac{\Delta E_c}{RT}$ où $k_0 = 7,75 \cdot 10^{-6} \text{ mole.atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. et l'énergie d'activation est $\Delta E_c = 8,2 \quad 0,5 \text{ kcal/mole}$. Pour toute température et toute concentration nous pouvons calculer les constantes B et B' où B' représente la vitesse d'avancement du front de réduction. Pour différentes températures (Tableau IV), les valeurs de B' données par la présente étude sont comparées avec celles données par HANSEN, BITSIANES et JOSEPH (7).

TABLEAU IV

T°C	T°C Réf. (1)	B'	B' Réf. (1) 15 % CO	B' Réf. (1) 5 % CO	$R = \frac{B'(1)}{B'}$
380	377	$6,15 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	170
430	427	$10,8 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	206
510	527	$18,3 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$	174
580	577	$27 \cdot 10^{-8}$	$10,9 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-5}$	135

Comme le signale également BOGDANDY (17) pour les travaux de MacKEWAN, les valeurs données par les auteurs cités ci-dessus, semblent trop élevées pour le régime chimique pur. La surface réactionnelle initiale prise en considération par ces auteurs n'est autre que la surface extérieure de la boulette. Or cette surface n'est pas nécessairement représentative de la surface réactionnelle, en particulier si les boulettes présentent une

porosité notoire. Pour ramener les valeurs des auteurs cités à des valeurs comparables à celles de la présente étude, il faudrait admettre une surface réactionnelle des boulettes égale à environ 100 fois la surface extérieure. Ceci conduirait à une surface spécifique de l'ordre de $0,05 \text{ m}^2/\text{g}$, valeur fréquemment rencontrée pour des boulettes de Fe_2O_3 frittées.

D'autre part, la taille des boulettes étant importante, il se pourrait que le régime chimique ait été en fait confondu avec le régime mixte. Dans le prochain chapitre, nous étudierons le régime mixte en utilisant les valeurs de B calculées à partir des données de la présente étude. Nous pourrions alors discuter les valeurs des énergies d'activation données par HANSEN, BITSIANES et JOSEPH (7) en les comparant avec l'énergie d'activation $\Delta E_c = 8,2 \text{ kcal/mole}^{-1}$ du régime chimique pur et celle que nous pourrions calculer pour le régime mixte et le régime de diffusion.

CHAPITRE 2

ETUDE DU REGIME MIXTE

2. ETUDE DU REGIME MIXTE

1. GENERALITES

Les résultats du premier chapitre ont montré que la réaction chimique contrôle entièrement la réduction de particules sphériques de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ de rayon inférieur à 4 000 Å. Durant toute la réduction de ces particules, la concentration C_i à l'interface réactionnel peut être considérée comme égale à la concentration initiale C_0 du mélange de gaz réducteur. Nous en avons déduit qu'il y a transport des gaz dans la couche de magnétite formée et que ce transport s'effectue à vitesse suffisamment élevée pour que la diffusion ne perturbe pas sensiblement le régime chimique de réduction.

Si des particules de rayon supérieur à 4 000 Å sont réduites dans les mêmes conditions, on constate des écarts notables par rapport à la loi relative au régime chimique étudié précédemment. Ces écarts se justifient par le fait que la diffusion apparaît alors comme un phénomène perturbateur, voire limitatif de la cinétique chimique de réduction. Nous sommes en présence de deux processus simultanés qui contrôlent la vitesse de de réduction (5) :

- d'une part, la réaction chimique à l'interface réactionnel caractérisée par la vitesse chimique V'_c ;

- d'autre part, le transport de matière dans la couche de magnétite formée, caractérisé par la vitesse de transport V'_D .

Un régime mixte s'établit au cours de la réduction. Ce régime a été mis en évidence expérimentalement par SETH et ROSS (18) au cours de la réduction de boulettes d'hématite en fer, sans que ces auteurs aient déterminé toutes les constantes cinétiques relatives aux différents processus réactionnels.

Nous nous proposons dans cette partie d'étudier le régime mixte qui s'établit au cours de la réduction de l'hématite en magnétite par un mélange $CO - CO_2$. La réduction évoluant initialement en régime chimique le passage au régime mixte est la conséquence :

- soit d'une variation du gradient de concentration dans la couche de magnétite au cours de l'avancement du front de réduction, si l'on considère que le coefficient de diffusion est constant ;
- soit d'une variation simultanée du coefficient de diffusion et du gradient de concentration avec le degré d'avancement de la réduction.

Nous analyserons nos résultats expérimentaux en nous appuyant sur des relations théoriques relatives à un régime permanent et en considérant que le coefficient de diffusion est constant. Ces relations sont analogues à celles employées par SETH et ROSS. Si le coefficient de diffusion varie avec l'avancement, les relations relatives à un coefficient de diffusion

constant, restent encore applicables. Cependant la valeur du coefficient de diffusion que l'on peut ainsi déterminer, à un avancement donné, ne représente que le coefficient de diffusion moyen dans la couche de magnétite comprise entre l'interface réactionnel et la surface externe de la particule (19).

Il faut bien noter que cette détermination n'a de sens que dans la mesure où la précision expérimentale nous permet de déceler quantitativement les écarts entre la loi cinétique du régime chimique pur et la loi cinétique réelle.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites dans le premier chapitre ; nous les rappelons brièvement.

Les échantillons utilisés sont des poudres de Fe_2O_3 α ayant subi un traitement thermique prolongé. Ces poudres sont constituées de particules denses, sphériques, de même rayon moyen et sont caractérisées par microscopie électronique, microscopie à balayage, rayons X et par leurs surfaces spécifiques. Les valeurs des surfaces spécifiques s'échelonnent entre $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui correspond à des particules de diamètres respectifs compris entre $30\ 000 \text{ \AA}$ et $4\ 000 \text{ \AA}$.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les équations des lois cinétiques relatives à la réduction en régime de diffusion, que l'on soit en diffusion gazeuse ou en diffusion à l'état solide dans la couche de

magnétite formée, sont les mêmes (5, 2) puisque ces équations sont déduites de la loi de Fick. Cependant leurs paramètres (coefficient de diffusion et gradient de concentration) auront des valeurs très différentes selon l'un ou l'autre des deux mécanismes diffusionnels.

Nous pouvons en outre remarquer que le gradient de concentration dans le cas de la diffusion gazeuse est directement proportionnel à la concentration du mélange réducteur (Annexe I). Une étude expérimentale de la vitesse de réduction en fonction de la concentration doit permettre de déterminer la nature de l'élément diffusant.

3.1 Influence de la concentration des gaz réducteurs

L'étude de l'influence de la concentration des gaz réducteurs a été faite pour des séries d'échantillons de même surface spécifique à une température donnée. Ces surfaces sont telles que l'on observe l'influence de la diffusion.

Pour tous ces échantillons, la vitesse de réaction est mesurée par dérivation des courbes thermogravimétriques. Les vitesses, reportées en fonction de l'avancement (figure 2.1), sont comparées aux vitesses de la réaction chimique calculées à partir des valeurs du temps final de cette réaction t_{fc} .

On constate que les vitesses réelles V_e :

- concordent bien, en début de réduction, avec les vitesses V_c de la réaction chimique ;
- sont proportionnelles à la concentration pour un même avancement X de la réduction (tableau 2.I)

TABLEAU I

Conditions expérimentales	t_{fc} expérimental	t_{fc} calculé	CO en % de CO	$\frac{v_e}{v_c}$ _{x=0,8}	$\frac{v_e}{v_c}$ _{x=0,4}	$\frac{v_e}{v_c}$ _{x=0,3}	$\frac{v_e}{v_c}$ _{x=0,2}	$\frac{v_e}{v_c}$ _{x=0,1}
$S_s = 0,30 \text{ m}^2/\text{g}$ $T^\circ = 550^\circ\text{C}$ $P = 1 \text{ atm}$	950 sec	990 sec	4 %	1	0,93	0,77	0,48	0,31
	630 sec	660 sec	6 %	1	0,93	0,76	0,55	0,39
	420 sec	495 sec	8 %	1	0,89	0,69	0,55	0,42
	360 sec	395 sec	10 %	1	0,82	0,69	0,57	0,39
	320 sec	330 sec	12 %	1	0,87	0,72	0,55	0,34
	275 sec	280 sec	14 %	1	0,88	0,71	0,56	0,39
	240 sec	240 sec	16 %	1	0,94	0,70	0,51	0,36
	210 sec	220 sec	18 %	1	0,97	0,83	0,55	0,35
Valeurs moyennes				1	0,90	0,73	0,54	0,36

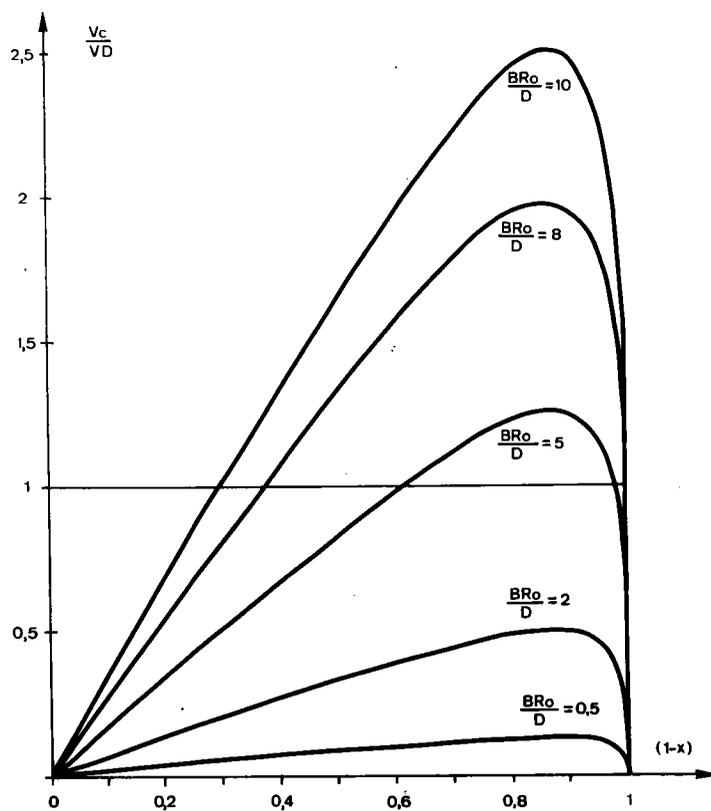
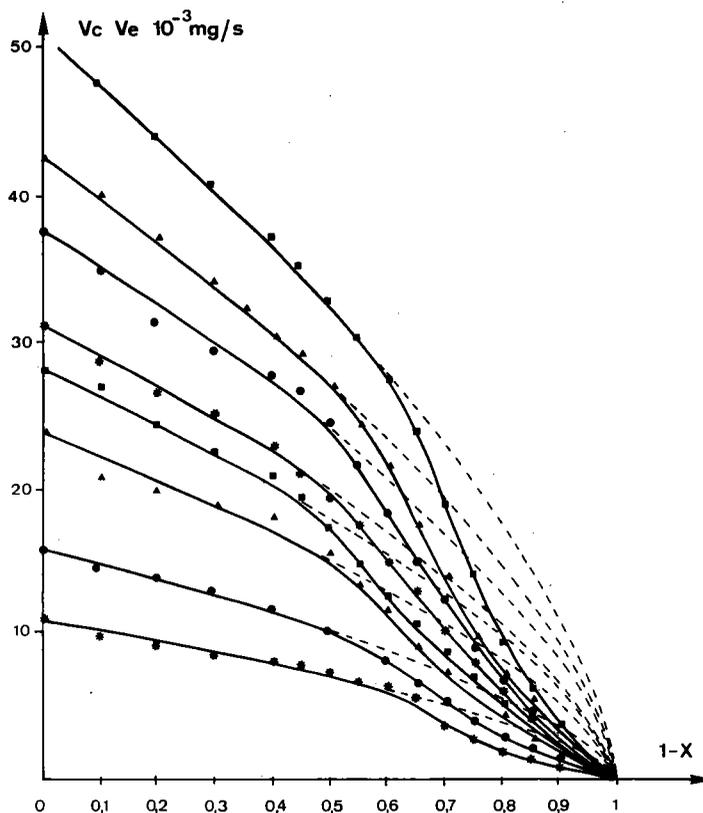
Puisque la vitesse v_c de la réaction chimique est proportionnelle à la concentration initiale des gaz réducteurs (Ch.1) la vitesse théorique de réaction en régime mixte (voir annexe I) sera elle aussi proportionnelle à la concentration dans le cas d'une diffusion gazeuse.

Par conséquent, cette série d'expériences nous permet de conclure que nous sommes en présence de diffusion gazeuse dans la couche de magnétite. Nous pouvons donc utiliser, si l'on considère que le coefficient de diffusion est constant, les relations théoriques que nous allons discuter à présent.

Figure 2.1 : Vitesses de réduction en fonction de l'avancement à diverses concentrations du mélange réducteur :

----- vitesses virtuelles de la réaction chimique
———— vitesses expérimentales

Figure 2.2 : Rapport $\frac{V_c}{V_D}$ des vitesses virtuelles de la réaction chimique et de la diffusion en fonction de l'avancement de la réduction pour diverses valeurs de la constante $\frac{BR}{D}$.



3.2 Etude de l'interaction entre la diffusion et la réaction chimique

3.2.1 Vitesse de réaction en régime mixte

En régime mixte la loi cinétique peut se mettre sous la forme suivante (voir annexe 1) :

$$\frac{BR_o}{6D} (2 X - 3 X^{2/3} + 1) - X^{1/3} + 1 = B \frac{(C_o - C^*)}{R_o m q} \cdot t \quad 2.1$$

La vitesse de la réaction a pour expression :

$$V_M = \frac{3 X^{2/3} D \cdot B (C_o - C^*) \Delta P_{tot}}{R_o m q D + BR_o (X^{1/3} - X^{2/3})} = \frac{V_c \times V_D}{V_c + V_D} \quad 2.2$$

avec :

B : constante de vitesse de la réaction chimique

D : coefficient de diffusion

$$X = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{TOT}} = \frac{R_i^3}{R_o^3}$$

C_o : concentration initiale du mélange réducteur

C^* : concentration à l'équilibre entre Fe_2O_3 et Fe_3O_4

R_o : rayon initial de la particule

R_i : rayon de l'interface réactionnel

m : masse de l'atome d'oxygène

q : nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume

L'expression de la vitesse V_M dépend de la vitesse V_C du régime chimique (c'est-à-dire de la vitesse qu'aurait la réduction si elle évoluait uniquement en régime chimique) et de la vitesse V_D de diffusion pure (vitesse qu'aurait la réduction si elle était uniquement contrôlée par la diffusion).

Les vitesses virtuelles V_C et V_D (5) dépendent, d'une part, du rayon de la particule et de l'avancement de la réaction, d'autre part, des constantes respectives B et D , fonction toutes deux de la température. La vitesse en régime mixte doit donc être fonction à la fois des conditions expérimentales (température, rayon de la particule) et de l'avancement de la réaction.

Si l'on effectue le rapport de ces deux vitesses virtuelles on obtient l'expression :

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{BR_O}{D} (X^{1/3} - X^{2/3}) = \frac{BR_O}{D} \cdot \beta \quad 2.3$$

où la constante $\frac{BR_O}{D}$ dépend uniquement des conditions expérimentales et le terme $\beta = (X^{1/3} - X^{2/3})$ de l'avancement de la réaction.

La variation de ce rapport en fonction de l'avancement X est représenté sur la figure 2.2.

Les axes de coordonnées représentent les deux régimes purs. En effet quand $\frac{V_C}{V_D}$ tend vers zéro, c'est-à-dire quand la vitesse de diffusion est très grande ou quand la vitesse chimique tend elle-même vers zéro, nous sommes en régime chimique pur. Quand $\frac{V_C}{V_D}$ tend vers l'infini nous sommes en régime de diffusion

pur. Le rapport $\frac{V_C}{V_D}$ s'annule toujours pour $X = 0$ et $X = 1$ et présente un maximum égal à $1/4 \frac{BR_0}{D}$ pour $X = 0,125$.

Pour toute autre valeur de X et pour un coefficient de diffusion donné, nous sommes toujours en régime mixte mais avec prédominance de l'un ou l'autre des deux processus. La droite horizontale d'ordonnée $\frac{V_C}{V_D} = 1$ délimite les zones de prédominance de l'un ou l'autre des deux processus réactionnels :

- 1°) pour $\frac{V_C}{V_D} < 1$ l'influence de la réaction chimique est prédominante ;
- 2°) pour $\frac{V_C}{V_D} > 1$ l'influence de la diffusion est prédominante.

Dans le cas où $\frac{BR_0}{D} = 5$ par exemple la courbe (figure 2.2) montre que la réaction chimique prédomine jusqu'à $X = 0,4$. La diffusion par contre, est prépondérante entre $X = 0,4$ et $X = 0,025$. Pour $X < 0,025$ nous avons à nouveau une zone à prédominance chimique jusqu'à la fin de la réduction.

Il en résulte que, pour un échantillon de forme sphérique, la réduction devrait toujours être contrôlée en début et en fin de réduction par la réaction chimique.

3.2.2 Energie d'activation de la réaction en régime mixte

Il ressort du paragraphe précédent que la vitesse de réduction dépend de la vitesse relative des deux processus réactionnels et que l'importance d'un des processus par rapport à l'autre est fonction de l'avancement de la réaction.

Si nous mesurons la vitesse de réduction à un avancement X donné et à différentes températures, l'énergie d'activation apparente qui pourra en être déduite dépendra de l'énergie d'activation de chacun des deux processus et de l'avancement X . En début de réaction, par exemple l'énergie d'activation apparente sera assez proche de l'énergie d'activation de la réaction chimique, car la réaction évoluera principalement en régime chimique du fait de la faible influence de la diffusion.

Si ΔE_C est l'énergie d'activation de la réaction chimique, ΔE_D l'énergie d'activation de la diffusion, l'énergie d'activation apparente de la réaction ΔE_a aura pour valeur, à un avancement X donné (voir annexe II) :

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_a \cdot D + (\Delta E_D - RT) \cdot BR_0 (X^{1/3} - X^{2/3})}{D + BR_0 (X^{1/3} - X^{2/3})} \quad 2.4$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Cette énergie d'activation apparente ΔE_a de la réaction est représentée en fonction de $\beta = (X^{1/3} - X^{2/3})$, avec $0 < \beta < 0,25$, par une portion d'hyperbole dont les deux asymptotes ont pour équation $\beta = -\frac{D}{BR_0}$ et $\Delta E_a = \Delta E_D - RT$. Deux cas peuvent alors être envisagés :

- 1°) $\Delta E_D - RT > \Delta E_C$: la fonction ΔE_a est croissante et ΔE_a est toujours supérieure à ΔE_C (figure 2.3a) ;
- 2°) $\Delta E_D - RT < \Delta E_C$: dans ce cas, ΔE_a est décroissante et inférieure à ΔE_C (figure 2.3b)

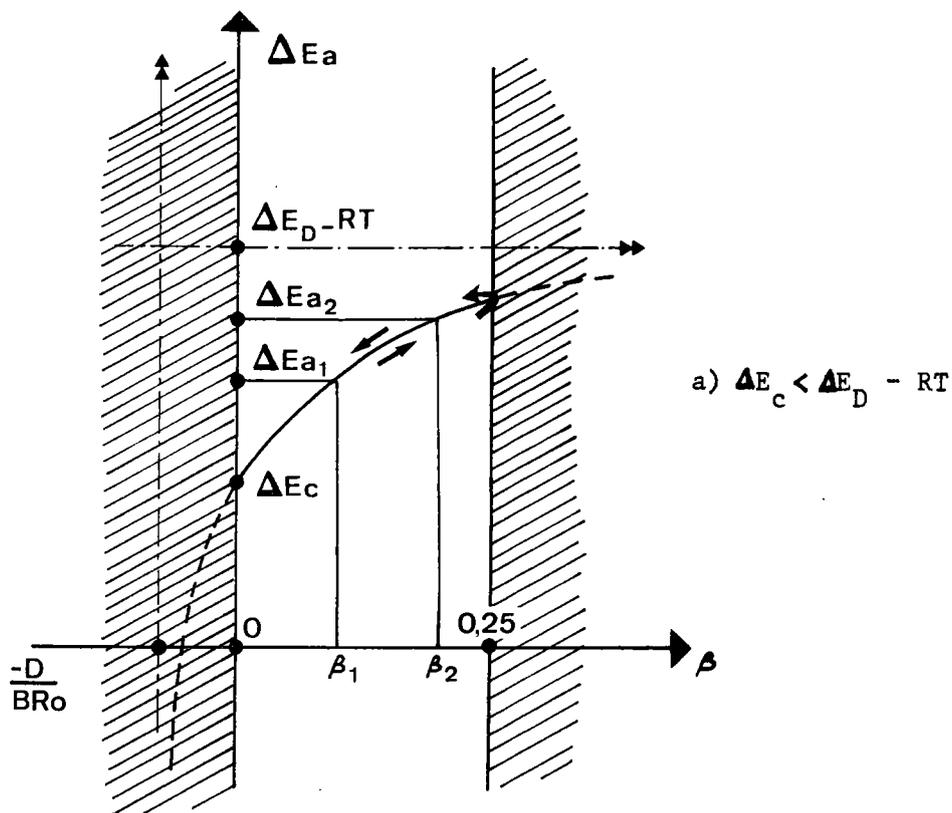
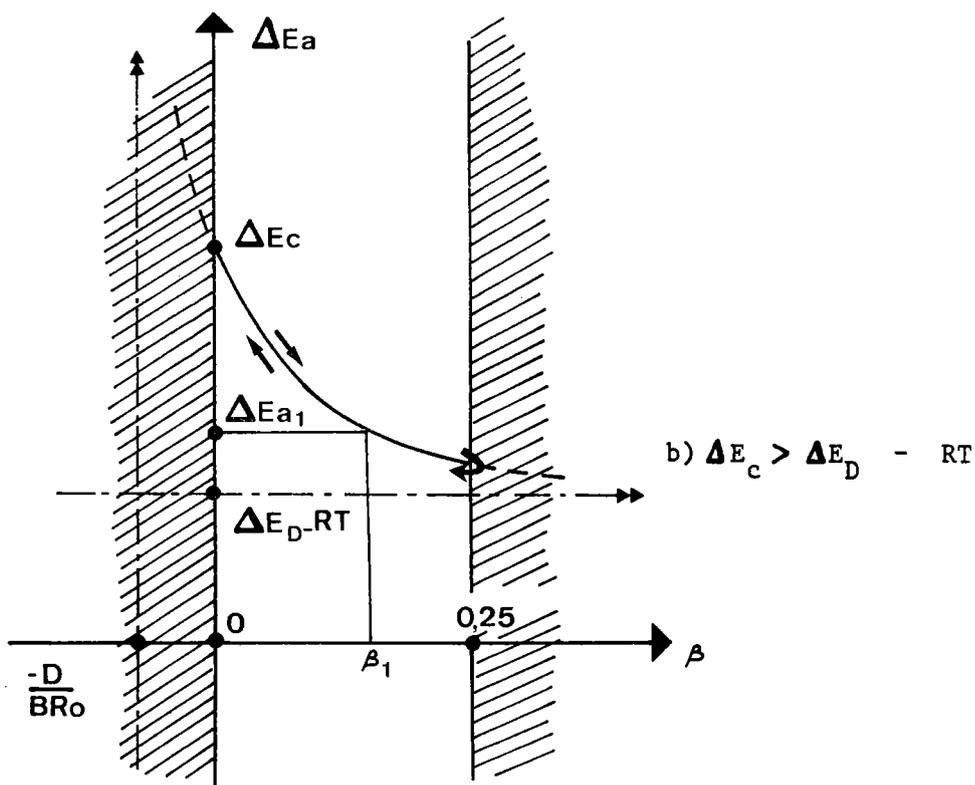


Figure 2.3 : Energie d'activation apparente ΔE_a en fonction du paramètre caractérisant l'avancement



Nous pouvons remarquer que quels que soient les coefficients BR_0 et D , ΔE_c et ΔE_D , nous aurons toujours $\Delta E_a = \Delta E_c$ pour $\beta = 0$, c'est-à-dire pour $X = 1$ ou 0 (figures 2.3a et b). L'énergie d'activation expérimentale ΔE_a est donc égale, au début et à la fin de la réaction, à l'énergie d'activation de la réaction chimique. Cette énergie d'activation ΔE_a passe, pour $X = 0,125$, par un maximum si $\Delta E_c < (\Delta E_D - RT)$, par un minimum si $\Delta E_c > (\Delta E_D - RT)$.

Il résulte, quel que soit l'avancement X , que :

- pour $D \gg BR_0$ on observe le régime chimique pur (relation 2.1) et l'énergie d'activation apparente de la réaction a pour valeur :

$$\Delta E_a = \Delta E_c$$

- pour $D \ll BR_0$ on atteint rapidement le régime de diffusion pur et l'énergie d'activation apparente tend vers la valeur :

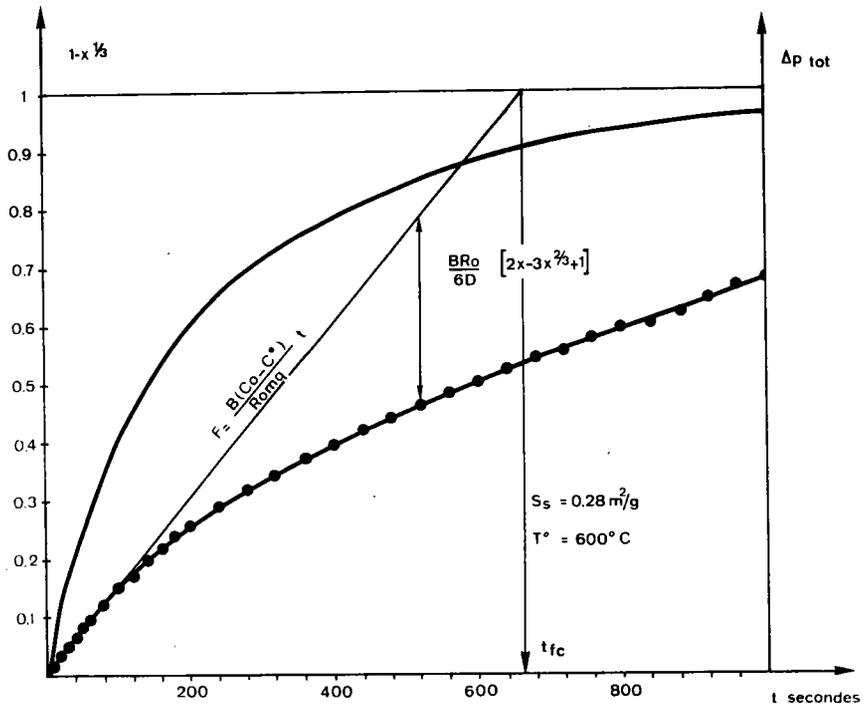
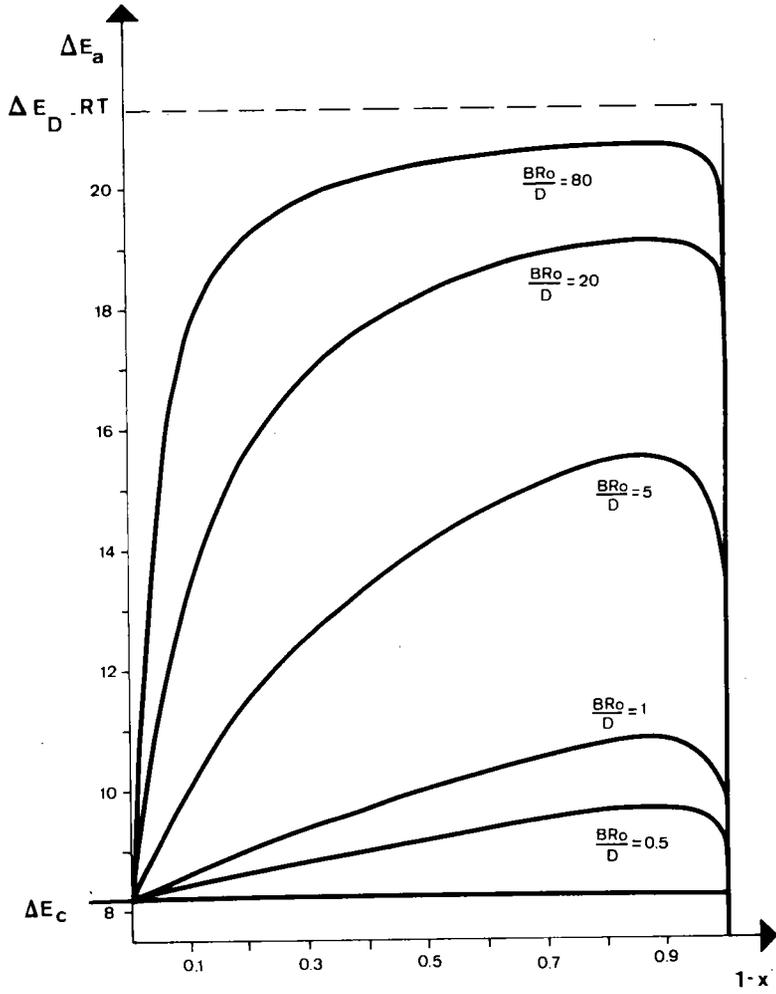
$$\Delta E_a = \Delta E_D - RT$$

Nous remarquons donc que l'énergie d'activation expérimentale ΔE_a de la réduction en régime mixte, régime qui est le plus fréquent, peut varier dans de larges proportions (figure 2.4). Cette énergie d'activation ne peut donc pas être considérée comme une constante de la réduction ou des processus réactionnels.

Figure 2.4 : Energie d'activation ΔE_a en fonction de l'avancement.

Figure 2.5 : Courbe thermogravimétrique et sa transformée en fonction du temps.

Droite du régime chimique de pente $\frac{B (C_o - C^*)}{R_o m q}$



3.2.3 Détermination du coefficient de diffusion moyen et de l'énergie d'activation à partir de la loi cinétique du régime mixte

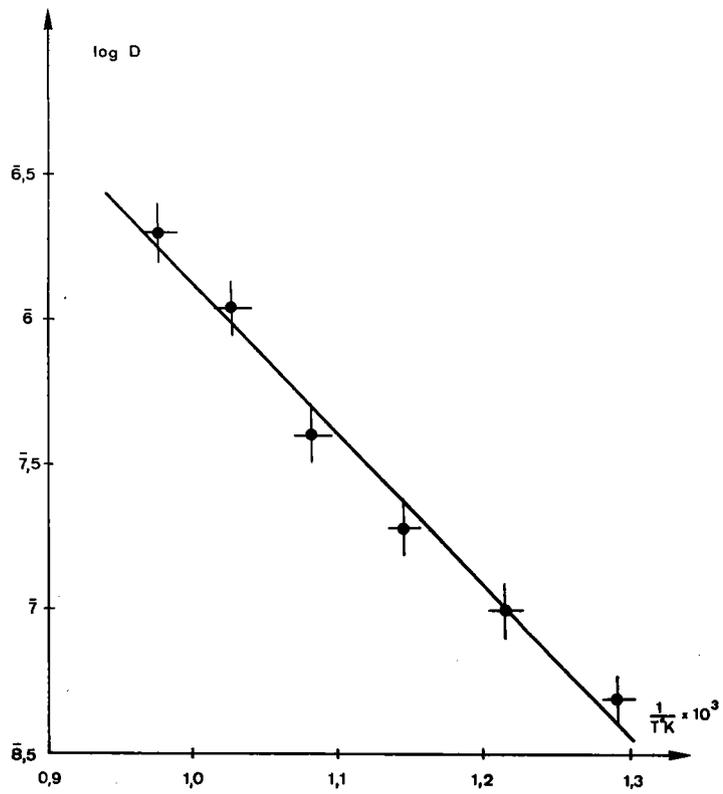
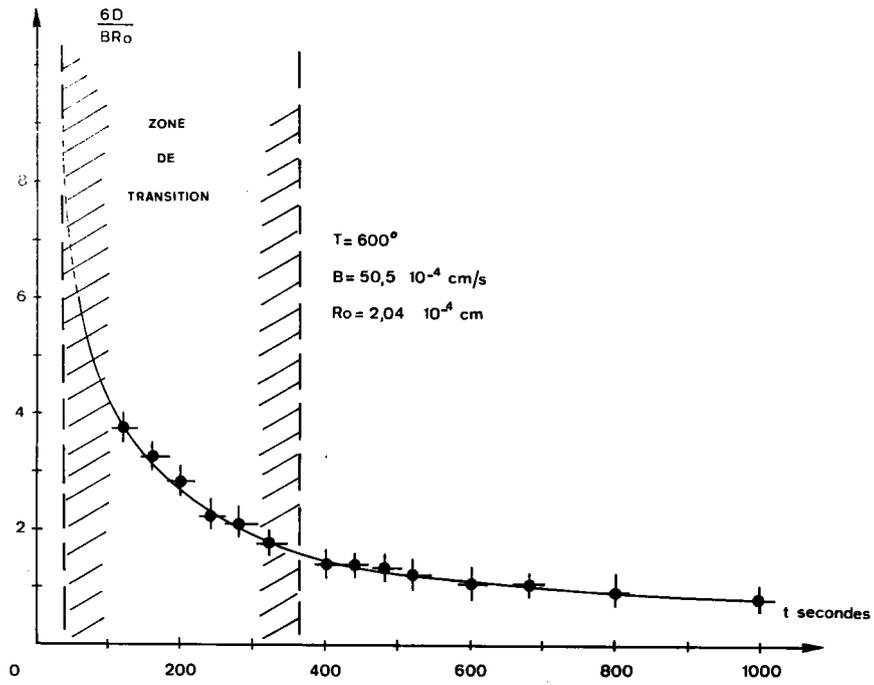
La fonction $F = 1 - X^{1/3}$ calculée à partir des valeurs expérimentales de X et exprimée en fonction du temps est représentée par une droite de pente connue $\frac{B (C_0 - C^*)}{R_0 m q}$ quand la réaction évolue entièrement en régime chimique. Cette fonction F s'écarte de la droite du régime chimique dès que l'influence de la diffusion n'est plus négligeable (figure 2.5). L'écart de cette fonction à la droite du régime chimique correspond au terme $\frac{BR_0}{6D} (2X - 3X^{2/3} + 1)$ de l'équation (2.1). Connaissant la constante B et le rayon R_0 de la particule, cet écart permet de calculer à tout moment le coefficient de diffusion.

Nous remarquons que le coefficient de diffusion ainsi déterminé n'est pas constant durant la réduction (figure 2.6). On peut admettre néanmoins que les lois établies précédemment restent applicables en première approximation (19). Le coefficient de diffusion ainsi déterminé ne représente qu'un coefficient de diffusion moyen de l'espace compris entre la surface externe de la particule et l'interface réactionnel.

La figure 2.6 montre également que le coefficient de diffusion passe rapidement d'une valeur très supérieure au produit BR_0 , à une valeur pratiquement constante \bar{D} , du même ordre de grandeur que BR_0 . Nous passons donc rapidement du régime chimique initial à un régime mixte caractérisé par un rapport $\frac{BR_0}{6\bar{D}}$ approximativement constant. Cette valeur du coefficient moyen \bar{D} est fonction de la température. Les valeurs de \bar{D}

Figure 2.6 : Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps.

Figure 2.7 : Variation du coefficient de diffusion moyen \bar{D} en fonction de la température.



déterminées en fin de réduction pour un avancement donné, ainsi que les valeurs de BR_0 relatives à une série de réduction pour une poudre de $0,28 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique, sont reportées dans le tableau 2.II.

TABLEAU II

Conditions expérimentales	$\frac{6D}{BR_0}$	T°C	B _{cm/s}	BR ₀ cm ² /s	\bar{D} cm ² /s en fin de réaction
$S_g = 0,28 \text{ m}^2/\text{g}$ $C_o = 5\% \text{ de Co}$ $95\% \text{ de CO}_2$ $P = 1 \text{ atm}$ $X^{1/3} = 0,3$	4,5	750	$119 \cdot 10^{-4}$	$242 \cdot 10^{-8}$	$181 \cdot 10^{-8}$
	3	700	$92,5 \cdot 10^{-4}$	$189 \cdot 10^{-8}$	$95 \cdot 10^{-8}$
	1,35	650	$69 \cdot 10^{-4}$	$141 \cdot 10^{-8}$	$32,0 \cdot 10^{-8}$
	0,95	600	$50,5 \cdot 10^{-4}$	$103 \cdot 10^{-8}$	$16,5 \cdot 10^{-8}$
	0,75	550	$36,6 \cdot 10^{-4}$	$74 \cdot 10^{-8}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
	0,50	500	$24,5 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-8}$	$4,15 \cdot 10^{-8}$

La courbe (figure 2.7) qui représente $\log \bar{D} = f(1/T)$ nous permet de calculer l'énergie d'activation de la diffusion dans l'intervalle de température 500°C à 750°C. Cette énergie d'activation a pour valeur :

$$\Delta E_D = 26\ 000 \pm 2\ 000 \text{ cal/mole.}$$

3.2.4 Droite du régime mixte

Si la réaction évolue entièrement en régime mixte avec un coefficient $\frac{BR_0}{6D}$ approximativement constant, la loi cinétique peut aussi se mettre sous la forme (voir annexe I) :

$$M = A (2 X - 3 X^{2/3} + 1) + C (1 - X^{1/3}) = K''t \quad 2.5$$

$$\text{avec } A = \frac{\frac{BR_0}{6D}}{\frac{BR_0}{6D} + 1} \quad \text{et} \quad C = \frac{1}{\frac{BR_0}{6D} + 1}$$

Cette relation est analogue à celle employée par SETH et ROSS (18) . En déterminant le terme $\frac{BR_0}{6D}$ par la méthode du paragraphe précédent et en le reportant dans l'équation (2.5), nous pouvons tracer la droite relative au régime mixte. Cette droite doit passer par l'origine si le terme $\frac{BR_0}{6D}$ est constant durant toute la réduction.

Pour nos échantillons, la courbe représentative de la fonction M en fonction du temps n'est pas linéaire (figure 2.8). Cependant, sur cette courbe nous pouvons définir trois domaines dont le premier et le dernier sont linéaires.

La première zone OA correspond au régime chimique. La pente de la première droite passant par l'origine est égale à celle de la droite du régime chimique.

La deuxième zone linéaire BC correspond au régime mixte avec un coefficient $\frac{BR_0}{6D}$ approximativement constant.

La zone intermédiaire AB définit un régime de transition correspondant au passage du régime chimique au régime mixte.

L'ordonnée à l'origine de la droite BC se rapproche de l'origine quand le rayon de la particule augmente, ce qui correspond au fait que la durée relative du régime chimique, par rapport à la durée de la réduction, décroît en fonction du rayon de la particule. Pour des particules de taille importante, l'ordonnée à l'origine de cette deuxième droite sera donc pratiquement confondue avec l'origine ; ce cas a été observé par SETH et ROSS lors de la réduction de boulettes d'un centimètre de diamètre environ (18) .

3.2.5 Régime chimique en fin de réaction

Conformément à l'étude théorique, nous avons pu observer, dans certains cas particuliers, une tendance au retour du régime chimique initial en fin de réaction (figure 2.9). Ce fait n'est observable que dans des conditions expérimentales particulières. En effet, d'après notre étude théorique, l'influence de la diffusion sur la cinétique commence à décroître à partir d'un taux de réduction égal à 87,5 %. Le régime chimique final ne sera observé qu'à un taux de réduction plus élevé dont la valeur dépend du rapport $\frac{BR_0}{D}$. Ces conditions expérimentales particulières dépendront surtout de la précision des mesures thermogravimétriques en fin de réaction et du choix judicieux du diamètre de la particule.

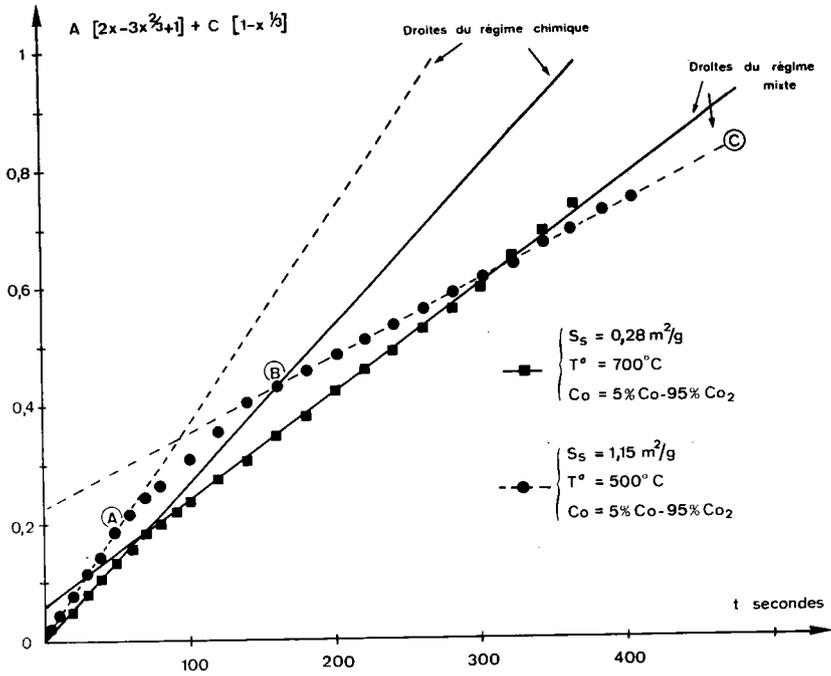


Figure 2.8 : Droites du régime mixte.

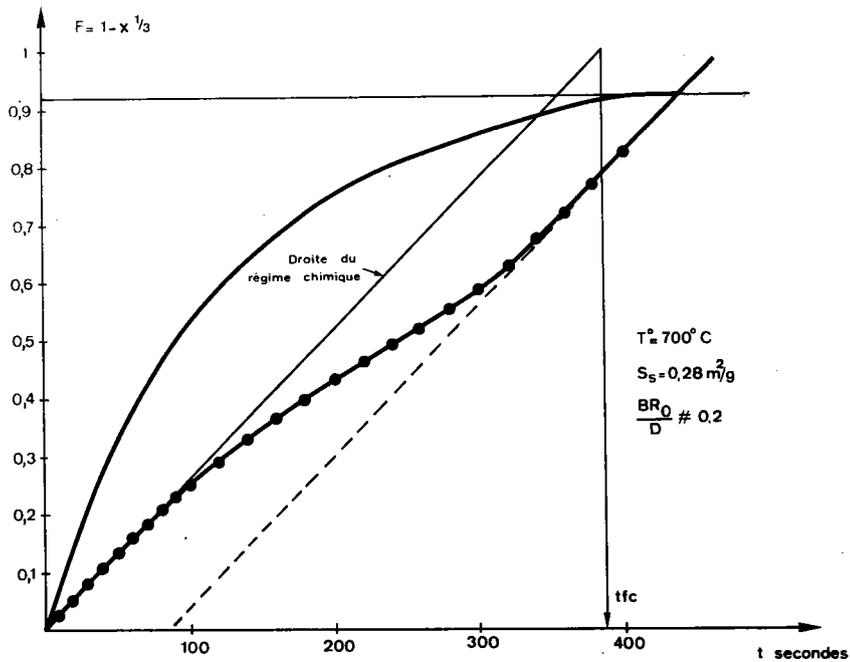


Figure 2.9 : Courbe thermogravimétrique et sa transformée en fonction du temps. Retour au régime chimique en fin de réduction.

3.2.6 Détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction

L'énergie d'activation expérimentale ΔE_a est fonction de l'avancement de la réduction et des constantes B et D. Ces constantes dépendent toutes deux de la température ; ΔE_a est donc également fonction de la température.

Par conséquent si l'on trace le logarithme de la vitesse expérimentale en fonction de l'inverse de la température pour un avancement donné, nous ne devons pas obtenir une droite (figure 2.10). L'énergie d'activation ΔE_a à une température T, pourra se déterminer à partir de la valeur de la pente de la tangente à cette courbe à la température considérée. Dans un domaine restreint de température, la pente moyenne de la droite permettra de calculer l'énergie d'activation correspondant à la température moyenne de ce domaine.

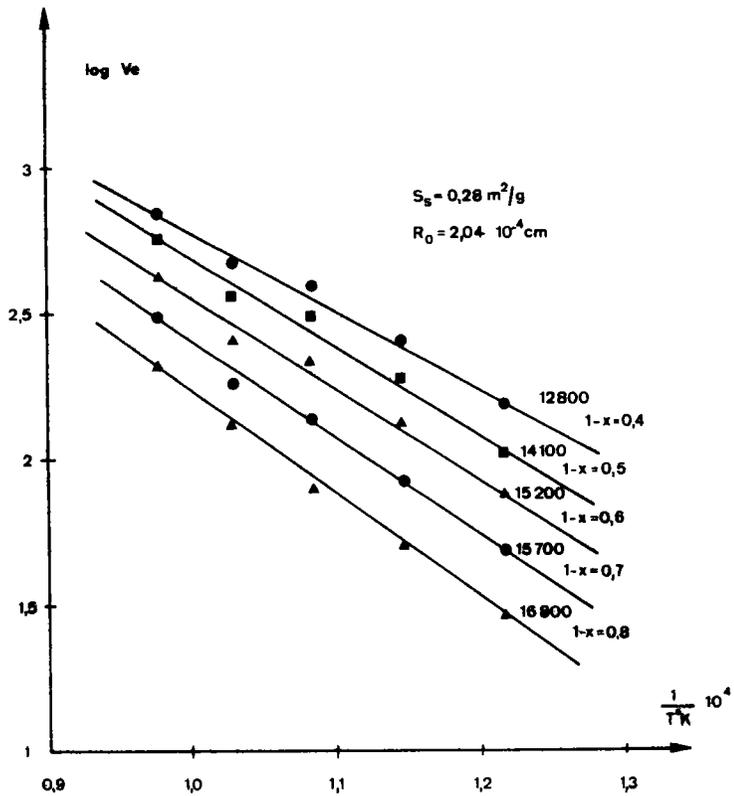
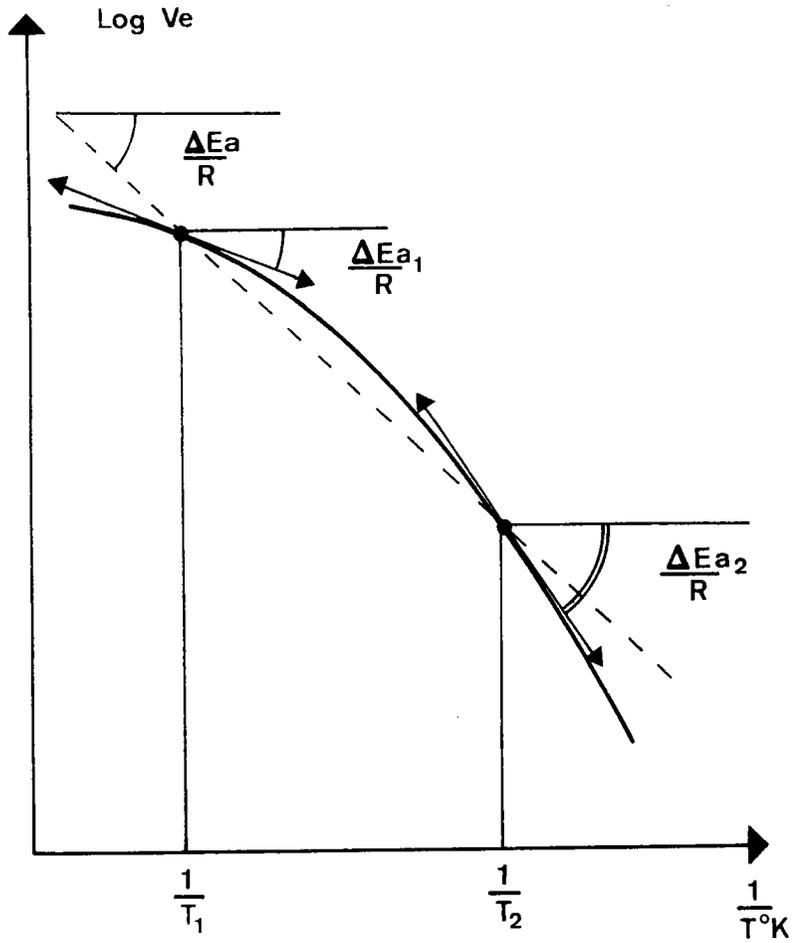
Nous avons effectué deux séries de manipulations avec des échantillons de surfaces spécifiques différentes pour évaluer les énergies d'activation apparentes de la réaction. La première série d'échantillons de $0,28 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique a été réduite dans un mélange CO-CO₂ à 5 % de CO pour des températures comprises entre 550° et 750°C.

La deuxième série de $0,85 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique a été réduite dans un mélange à 10 % de CO et pour des températures comprises entre 450° et 750°C.

Les vitesses de réaction à divers avancements de la réduction sont mesurées par dérivation des courbes thermogravimétriques. Les logarithmes de ces vitesses, à un avancement

Figure 2.10 : Détermination de l'énergie d'activation moyenne ΔE_a dans un intervalle restreint de température (T_1 , T_2).

Figure 2.11 : Vitesse de réduction en fonction de la température pour divers avancements de la réaction.



donné, sont reportés en fonction de l'inverse de la température (fig.2.11 et 2.12). Nous constatons sur ces figures que les points expérimentaux se répartissent approximativement sur des droites dont les pentes varient avec l'avancement. Nous en déduisons que :

- d'une part, l'énergie d'activation ΔE_a varie peu avec la température dans les domaines de températures considérés ;
- d'autre part, l'énergie d'activation de la diffusion a une valeur très différente de l'énergie d'activation de la réaction chimique.

A partir des valeurs de l'énergie d'activation ΔE_D et du coefficient de diffusion que nous avons déterminées dans le paragraphe précédent, nous pouvons calculer, pour tout avancement X , l'énergie d'activation apparente de la réaction à une température donnée (figure 2.13). Les valeurs expérimentales déterminées à divers avancements de la réduction dans un domaine restreint de température se répartissent, aux erreurs expérimentales près, sur la courbe théorique correspondant à la température moyenne de ce domaine. Cet accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées n'est satisfaisant que dans le domaine où la réaction évolue en régime mixte et où le coefficient de diffusion est pratiquement constant. En dehors de ce domaine, on constate des écarts notables. On observe en effet une zone de transition entre le régime chimique et le régime mixte correspondant au passage d'une valeur élevée du coefficient de diffusion à une valeur faible pratiquement constante (figure 2.13).

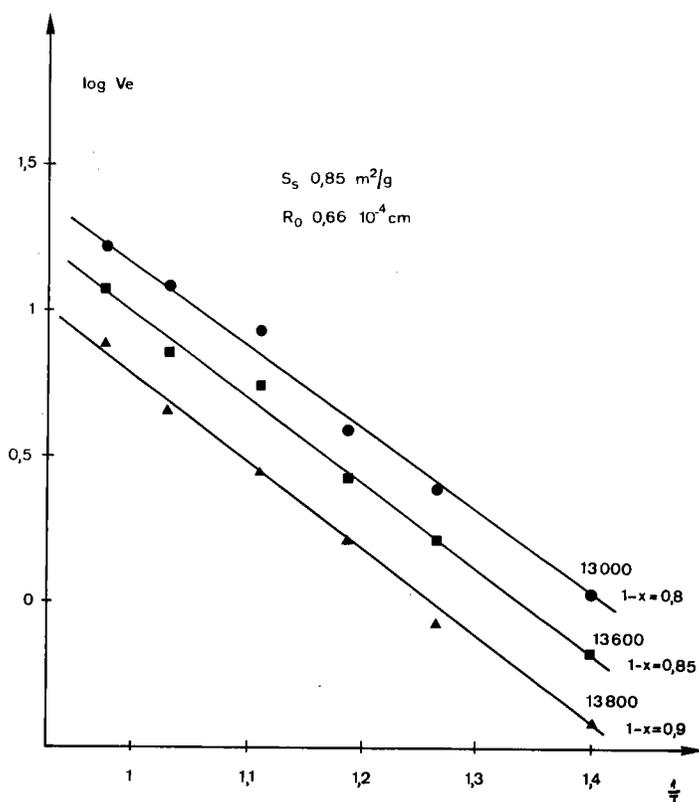


Figure 2.12 : Vitesse de réduction en fonction de la température pour divers avancements de la réaction.

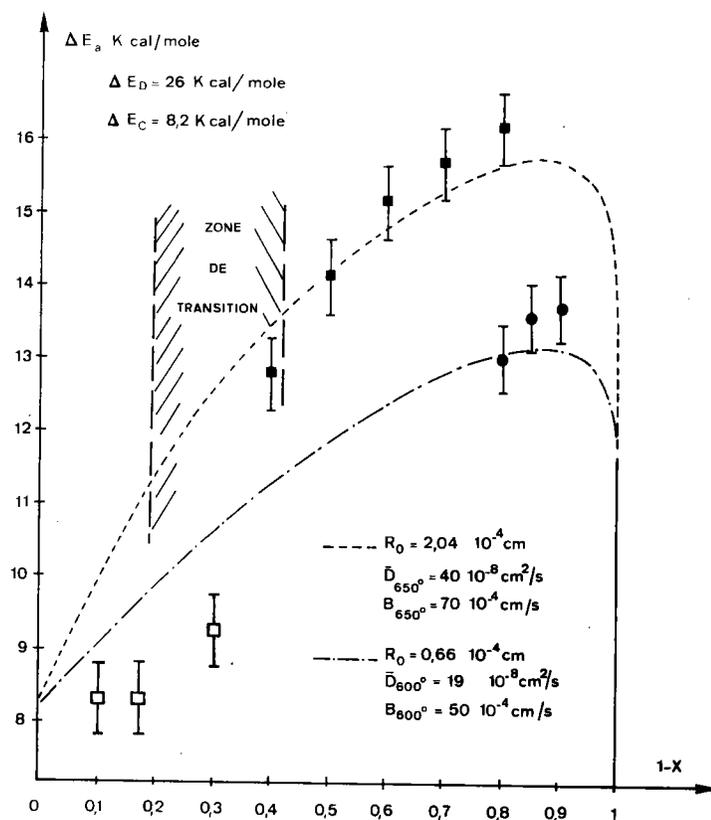


Figure 2.13 : Energie d'activation apparente de la réduction en régime mixte en fonction de l'avancement.

Le modèle théorique proposé pour cette réduction est donc imparfait et ne reflète pas la totale réalité des faits. Nous serons donc amenés ultérieurement à proposer un modèle plus précis tenant compte de la texture de la couche de magnétite qui se forme à l'interface réactionnel.

4. CONCLUSION

L'étude de la réduction d'hématite en magnétite a montré qu'un régime mixte s'établit pour des particules sphériques de diamètre supérieur à 4 000 Å. Ce régime mixte résulte de la superposition des deux processus réactionnels suivants : la réaction chimique proprement dite, étudiée dans la première partie, et la diffusion.

Nous avons pu montrer que :

- la vitesse du processus de diffusion est proportionnelle à la concentration du gaz réducteur utilisé ;
- le coefficient de diffusion moyen décroît très rapidement avec l'avancement de la réaction pour atteindre une valeur pratiquement constante pour chaque température de réduction considérée ;
- dans le domaine de température étudié 500 à 800°C, les valeurs limites de D sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-8} cm²/s ;
- l'énergie d'activation déterminée à partir des valeurs limites des coefficients de diffusion obtenues pour différentes températures de réduction est égale à :

$$\Delta E_D = 26\ 000 \pm 2\ 000 \text{ cal/mole}$$

- l'énergie d'activation apparente ΔE_a de la réaction dépend des valeurs des énergies d'activation propres à chacun des processus réactionnels et du degré d'avancement de la réaction. Nous avons pu montrer qu'elle est toujours comprise entre les deux valeurs extrêmes ΔE_C et $\Delta E_D - RT$

$$\Delta E_C < \Delta E_a < \Delta E_D - RT$$

L'examen de ces résultats et la confrontation de ceux-ci avec les résultats donnés par divers auteurs nous incitent à rejeter un certain nombre d'hypothèses possibles quant au mécanisme de diffusion lors de la réduction de petites particules sphériques denses.

Les valeurs des coefficients de diffusion sont trop faibles et l'énergie d'activation trop élevée pour que l'on puisse les attribuer à une diffusion gazeuse dans les pores de la magnétite formée au cours de la réduction (5) .

Par contre, le coefficient de diffusion est trop élevé pour que l'on puisse retenir l'hypothèse soit d'une diffusion des ions fer dans la magnétite vers les sites vacants de l'hématite, soit d'une diffusion des ions oxygène dans la couche de magnétite formée. Pour la diffusion des ions fer, les travaux d'EDSTROM (9) et ceux de HIMMEL, MEHL, BIRCKENALL (20) ont conduit à des valeurs du coefficient de diffusion beaucoup plus faibles que celles de la présente étude. Les énergies d'activa-

tion données par ces auteurs sont respectivement de 39 kcal/mole et 55 kcal/mole. Pour la diffusion des ions oxygène, CASTLE et SURMAN (21) donnent la valeur de $D \approx 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ avec une énergie d'activation de 17 kcal.

Les travaux de E.W. ROBERTS et J.P. ROBERTS (22) sur la perméabilité aux gaz des oxydes denses signalent des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur que ceux du présent travail. Les énergies d'activation dépendent de l'oxyde et de la nature du gaz utilisé. Elles sont environ deux fois plus élevées que celles que nous avons déterminées.

Nous pouvons donc supposer qu'il y a diffusion des gaz dans la couche de magnétite formée. Le coefficient de diffusion décroît par suite d'une réorganisation de la couche de magnétite formée au fur et à mesure que le front de réduction progresse. Le passage du réseau de l'hématite au réseau de la magnétite entraîne la formation de pseudo-dislocations et de joints de grains évoluant au fur et à mesure que la couche de magnétite croît (Ch.7). Dislocations et joints de grains peuvent favoriser la diffusion du mélange gazeux en jouant le rôle de court-circuit de diffusion (24,25). LACOMBE (23) montre, dans ce cas, que l'énergie d'activation pour la diffusion aux joints de grains est environ deux fois plus faible que pour la diffusion en volume $\Delta E_{D_J} \approx \frac{\Delta E_{D_V}}{2}$. Ceci peut justifier que notre énergie d'activation de diffusion soit relativement peu élevée

$$\Delta E_D = 26 \text{ kcal/mole.}$$

Cette étude a également mis en évidence que le régime mixte est caractérisé par une énergie d'activation apparente

variant non seulement avec le degré d'avancement de la réaction, mais surtout avec les caractéristiques propres des substances réduites. En effet, selon la valeur du rapport $\frac{BR^0}{D}$, on peut observer un régime mixte mais avec une influence prédominante du régime chimique. La réaction peut alors, en première approximation, sembler évoluer en régime chimique et l'énergie d'activation que l'on déterminera, aura une valeur proche de celle déterminée pour le régime chimique pur, mais avec la possibilité de varier dans un domaine relativement important suivant les valeurs de R_0 , de B et de D qui sont fonction des températures de réduction.

Ceci peut entre autre justifier la valeur de 14 kcal/mole environ, attribuée par HANSEN, BITSIANES et JOSEPH (7) à la réaction qu'ils avaient étudiée en la considérant comme soumise à la loi du régime chimique.

CHAPITRE 3

ETUDE D'UN NOUVEAU MODELE REACTIONNEL
DE REDUCTION

3. ETUDE D'UN NOUVEAU MODELE REACTIONNEL DE REDUCTION

Dans le chapitre précédent nous avons étudié le régime mixte en considérant les lois cinétiques relatives à un coefficient de diffusion constant. A l'aide de ces lois nous avons constaté que le coefficient de diffusion varie considérablement en cours de réduction. Bien que ces lois aient pu être appliquées dans le cas de la réduction de petites particules, elles ne représentent qu'une approximation du phénomène, et décrivent de manière imparfaite la cinétique de réduction. Dans ce chapitre nous considérons un nouveau modèle simple plus proche que le précédent de la cinétique réelle de réduction.

1. HYPOTHESES

Rappelons brièvement les résultats des chapitres précédents qui nous conduisent à considérer ce nouveau modèle :

..La réduction de particules de rayon inférieur à 4 000 Å environ évolue entièrement en régime chimique, nous pouvons dans ce cas supposer que la structure de la couche de magnétite qui s'est formée est fortement perturbée de sorte que le coefficient de diffusion dans cette magnétite a une valeur très élevée.

..Pour des particules de rayons plus important, l'influence de la diffusion n'est sensible qu'à partir d'un taux de réduction relativement important. La vitesse de réduction est identique à celle de la réaction chimique jusqu'à un

avancement X important de la réduction (figure 1.9). Nous supposons que la magnétite formée jusqu'à cet avancement X possède une texture analogue à celle qui s'est formée lors de la réduction des petites particules.

- Le coefficient de diffusion moyen passe rapidement de valeurs très élevées en début de réduction à une valeur faible et pratiquement constante en fin de réduction.

Ces diverses constatations nous suggèrent les hypothèses suivantes :

- la structure de la magnétite qui vient de se former est fortement perturbée, de sorte que le coefficient de diffusion dans celle-ci est très élevé ;

- cette structure évolue au cours du temps. La magnétite se réorganise progressivement, en fonction du temps et de la température ; elle sera d'autant moins perturbée qu'elle se trouvera plus éloignée du front de réduction. Cette évolution expliquerait la variation du coefficient de diffusion ;

- pour simplifier le problème nous considérons une couche de magnétite perturbée, adjacente au front de réduction, d'épaisseur "e" constante, qui progresse en même temps que le front de réduction et dans laquelle le coefficient de diffusion est très élevé. Le reste de la magnétite est réorganisé, le coefficient de diffusion y est pratiquement constant.

2. DESCRIPTION DU MODELE

Soit $e = \epsilon R_0$ l'épaisseur de la couche de magnétite fortement perturbée représentant une fraction du rayon initial de la particule. Dès que l'avancement X est tel que l'épaisseur de magnétite formée est supérieure à "e", cette couche de magnétite peut être considérée comme formée de deux zones concentriques (figure 3.1).

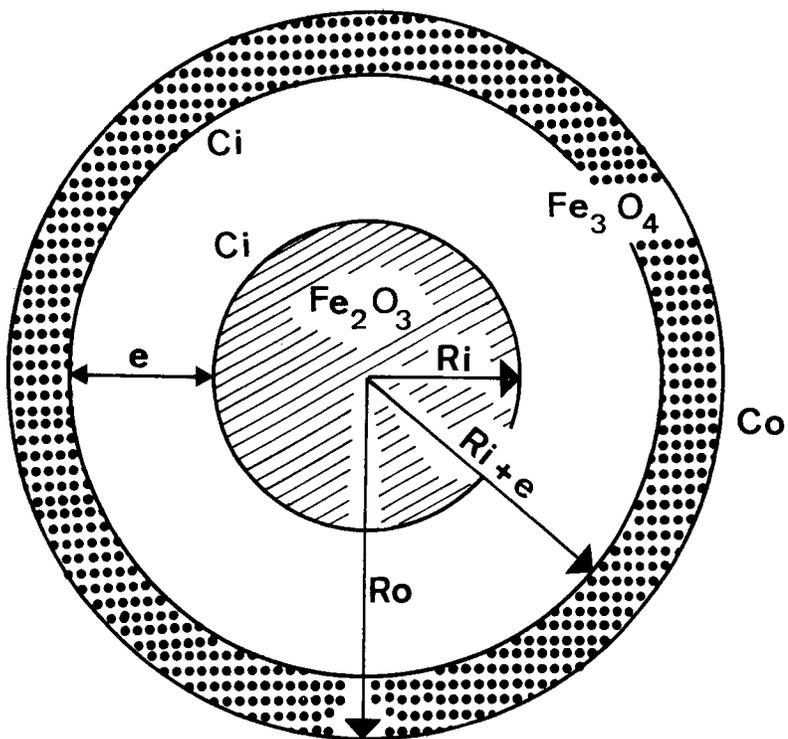


Figure 3.1

L'une d'épaisseur "e", constante quel que soit l'avancement adjacente au front de réduction, dans laquelle le coefficient de diffusion a une valeur très élevée.

L'autre, d'épaisseur $R_o - (R_i + e)$ adjacente à la surface externe de la particule de rayon R_o , dans laquelle le coefficient de diffusion est constant.

3. LOIS CINÉTIQUES RELATIVES À CE MODÈLE

3.1 Vitesse de réaction

Soit C_o la concentration des gaz à l'extérieur de la particule, C_i la concentration des gaz à l'interface réactionnel. Comme la valeur du coefficient de diffusion est très élevée dans la couche de magnétite perturbée, la concentration $C'i$ à l'interface de rayon $R_i + e$ séparant les deux zones de magnétite sera très voisine de la concentration à l'interface réactionnel : $C'i = C_i$.

En se plaçant dans le cas d'un régime permanent, la vitesse de diffusion a pour expression :

$$V'_D = - \frac{dx}{dt} \Delta P_{tot} = \frac{4\pi R_o (R_i + e)}{R_o - (R_i + e)} \cdot D (C_o - C_i)$$

En exprimant R_i en fonction de l'avancement X de la réduction, la vitesse de diffusion s'exprime par la relation suivante :

$$V'_D = \frac{4\pi (X^{1/3} + \epsilon) R_o D (C_o - C_i)}{1 - (X^{1/3} + \epsilon)} \quad 3.1$$

Pour un régime mixte permanent, la vitesse globale de la réaction aura pour expression, puisque $V'_C = V'_D = V'_M$

$$V'_M = \frac{3 B (C_i - C^*) X^{2/3}}{R_{Omq}} \Delta P_{tot} = \frac{3 D (C_O - C_i) (X^{1/3} + \epsilon)}{R_{Omq}^2 [1 - (X^{1/3} + \epsilon)]} \Delta P_{tot}$$

D'où l'on déduit la concentration C_i à l'interface, qui, reportée dans une de ces deux expressions de la vitesse V'_M , donne l'expression suivante de la vitesse en régime mixte :

$$V'_M = \frac{3 B (C_O - C^*) (X^{1/3} + \epsilon) X^{2/3}}{\frac{BR_O}{D} X^{2/3} [1 - (X^{1/3} + \epsilon)] + X^{1/3} + \epsilon} \Delta P_{tot} \quad 3.2$$

Nous remarquons que :

- cette expression est identique à l'expression (2.2) dans le cas où l'épaisseur de magnétite perturbée ϵR_O est nulle ;
- dans le cas où le coefficient de diffusion est très élevé c'est-à-dire quand l'épaisseur de la couche de magnétite est inférieure à ϵR_O , l'expression de la vitesse de réaction tend vers l'expression de la vitesse de réaction en régime chimique pur (1.1).

3.2 Loi cinétique

En intégrant l'expression de la vitesse par rapport au temps, on obtient la loi cinétique globale suivante :

$$\frac{BR_O}{6D} \left\{ 2(X+\epsilon^3) - 3(X^{2/3} - \epsilon^2) - 6\epsilon \left[\epsilon \text{Log}(X^{1/3} + \epsilon) + 1 - X^{1/3} \right] + 1 \right\} + 1 - X^{1/3} =$$

$$= \frac{BCO - C^*}{R_o m q} t \quad 3.3$$

- pour $0 < t < t' = \epsilon t_{f_c}$, c'est-à-dire $R_o - Ri < \epsilon R_o$ le coefficient de diffusion est très élevé, et cette loi se ramène à la loi cinétique du régime chimique pur puisque $\frac{BR_O}{6D} \approx 0$;
- pour de grosses particules, ϵ peut être négligeable de sorte que cette loi cinétique se ramène à la loi cinétique (2.1) en régime mixte du chapitre II ;
- le terme :

$$\Delta = \frac{BR_O}{6D} \left\{ 2(X+\epsilon^3) - 3(X^{2/3} - \epsilon^2) - 6\epsilon \left[\epsilon \text{Log}(X^{1/3} + \epsilon) + 1 - X^{1/3} \right] + 1 \right\} \quad 3.4$$

représente l'écart de la fonction $F = 1 - X^{1/3}$ à la droite du régime chimique de pente $\frac{B(C_O - C^*)}{R_o m q} t$.
 La détermination expérimentale de ϵ et de cet écart permet de calculer pour toutes valeurs de X la valeur du rapport $\frac{BR_O}{6D}$ et d'en déduire le coefficient de diffusion D.

3.3 Energie d'activation apparente de la réaction

En dérivant l'expression logarithmique de la vitesse

V'_M de la réaction par rapport à la température, nous pouvons

atteindre l'énergie d'activation apparente théorique de la réaction en fonction de l'avancement :

$$\frac{\partial}{\partial T} \text{Log} - \frac{dX}{dt} = \frac{\Delta E_a}{RT^2} = \frac{\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T} D (X^{1/3 + \epsilon}) + \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} kRT\gamma - kR\gamma}{k RT \gamma + D (X^{1/3 + \epsilon})}$$

avec : k = constante cinétique de la réaction chimique

D = coefficient de diffusion

$$\gamma = X^{2/3} [1 - (X^{1/3} - \epsilon)]$$

L'énergie d'activation aura pour expression, en tenant compte des énergies d'activation de chacun des processus réactionnels :

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_c \cdot D (X^{1/3} + \epsilon) + BR_o \gamma (\Delta E_D - RT)}{BR_o \gamma + D (X^{1/3} + \epsilon)} \quad 3.5$$

avec : B = constante cinétique de la réaction chimique

R_o = rayon initial de la particule

Nous constatons d'après cette expression que :

- pour D >> BR_o , l'énergie d'activation est très proche de l'énergie d'activation de la réaction chimique, et ceci quelque soit l'avancement :

$$\Delta E_a \approx \Delta E_c \quad ;$$

- pour $X = 0$, c'est-à-dire en fin de réaction, l'énergie d'activation est toujours égale à celle de la réaction chimique ; $\Delta E_a = \Delta E_c$;
- pour $(1 - \epsilon)^3 < X < 1$, la valeur du coefficient de diffusion est très élevée, l'énergie d'activation sera très proche de l'énergie d'activation de la réaction chimique : $\Delta E_a \simeq \Delta E_c$;
- pour toute autre valeur de l'avancement X , ΔE_a sera fonction de l'avancement et sera toujours comprise entre ΔE_c et $(\Delta E_D - RT)$

$$\Delta E_c < \Delta E_a < (\Delta E_D - RT)$$

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 Evaluation de l'épaisseur ϵR_o de la magnétite perturbée

L'épaisseur de la couche de magnétite perturbée est déterminée à partir de la transformée : $F = 1 - X^{1/3}$ des courbes thermogravimétriques tracées en fonction du temps. La valeur $\epsilon = \frac{R_o - R_i}{R_o} = 1 - X^{1/3}$ correspond à la valeur de la fonction F pour laquelle cette fonction quitte la droite du régime chimique (figure 2.5). A cette valeur de ϵ correspond l'épaisseur de magnétite jusqu'à laquelle l'influence de la diffusion n'est pas décelable. Il faut noter cependant que l'incertitude sur l'épaisseur de cette couche de magnétite est importante, de l'ordre de 10 % à 20 %, en raison de la difficulté à situer quantitativement le début de l'influence sensible de la diffusion.

Cette épaisseur ϵR_0 a été déterminée sur un très grand nombre d'échantillons de caractéristiques différentes. On constate que cette couche de magnétite a une épaisseur approximativement constante (3000 à 5000 Å), quel que soit le rayon initial de la particule (figure 3.2). Cette valeur confirme le fait que les particules dont le rayon est inférieur à 4000 Å soient entièrement réduites en régime chimique.

La précision des mesures de cette épaisseur n'étant pas suffisante, nous n'avons pu mettre en évidence l'influence de la température et de la concentration du mélange réducteur (qui conditionnent la vitesse de réaction chimique et par là-même le temps de séjour de la magnétite perturbée dans le milieu réactionnel) sur l'épaisseur de cette couche.

4.2 Détermination du coefficient de diffusion dans la couche de magnétite réorganisée

On détermine ce coefficient de diffusion en mesurant l'écart entre la fonction $F = 1 - X^{1/3}$ et la droite du régime chimique de pente connue : $\frac{B (C_0 - C^*)}{R_0 m q}$ (figure 2.5). Cet écart du à l'influence perturbatrice de la diffusion sur la réaction chimique a pour valeur d'après la relation (3.4) :

$$\Delta = \frac{BR_0}{6D} \left\{ 2(X + \epsilon)^3 - 3(X^{2/3} - \epsilon^2) - 6\epsilon \left[\epsilon \text{Log} (X^{1/3} + \epsilon) + 1 - X^{1/3} \right] + 1 \right\}$$

où la constante de la réaction chimique B, l'épaisseur de la couche de magnétite ϵR_0 et le rayon initial de la particule sont connus. On peut à tout instant t, pour $t > \epsilon t_{f_c}$: temps à

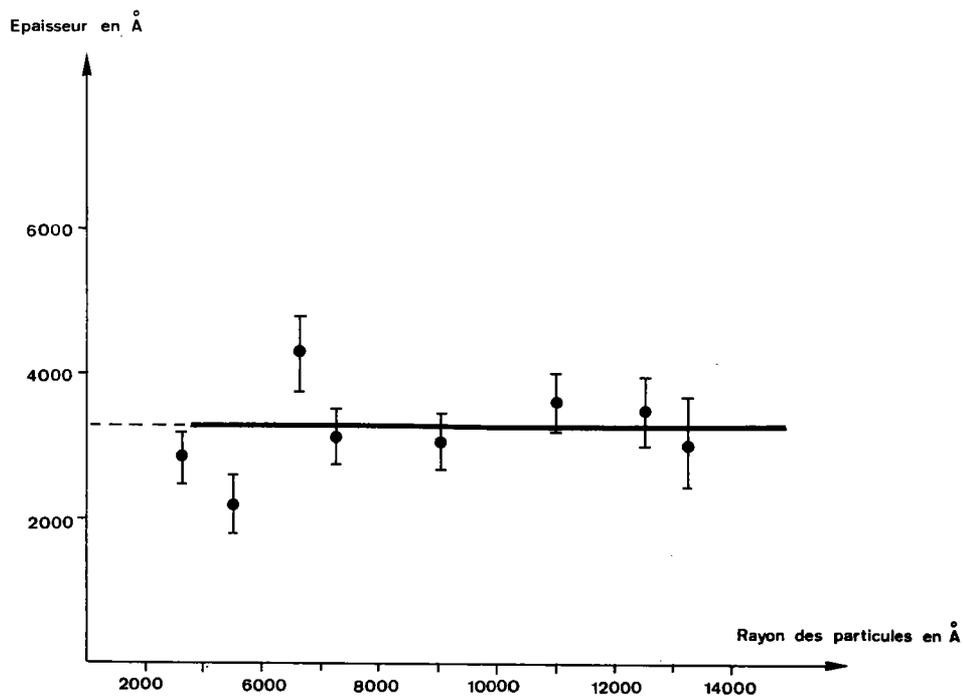


Figure 3.2 : Epaisseur de la couche de magnétite perturbée en fonction du rayon de la particule.

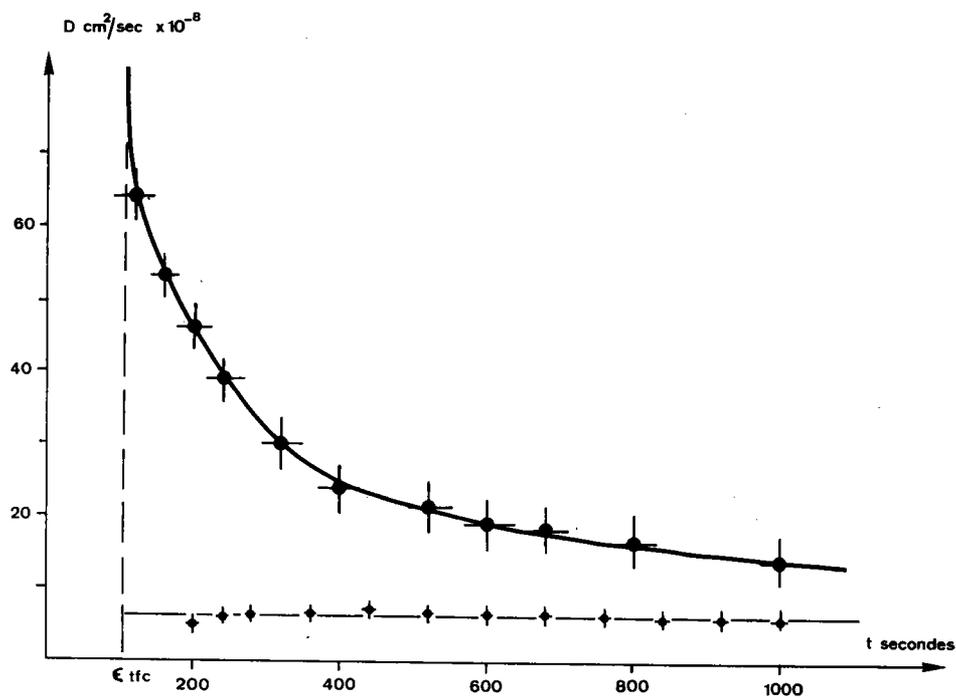


Figure 3.3 : Coefficient de diffusion dans la couche de magnétite réorganisée en fonction du temps.

TABLEAU I

Conditions expérimentales	$R_o = 2,04 \text{ cm}$ $C_o = 5 \% \text{ CO} - 95 \% \text{ CO}_2$ $B = 50,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ $P = 1 \text{ atm}$ $\varepsilon = 0,16$												
$t/10^2 \text{ sec}$	2	2,4	2,8	3,6	4,4	5,2	6	6,8	7,6	8,4	9,2	10	
$10^3 X$	410	359	314	250	191	154	122	96	76	62	44	33	
$10^3 \Delta$	58	86	122	197	269	357	443	528	619	716	804	896	
$10^{-8} D$	5,35	6,2	6,5	6,55	7,10	6,75	6,65	6,55	6,30	5,95	5,85	5,80	
D	$6,30 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$												
\bar{D} étude précé- dente	$16,5 \cdot 10^{-8}$												

TABLEAU II

Conditions expérimentales	T°C	$BR_o \text{ cm}^2/\text{s}$	ε	$\frac{6D}{BR_o}$	$D \text{ cm}^2/\text{s}$	$\bar{D} \text{ cm}^2/\text{s}$
$S_s = 0,28 \text{ m}^2/\text{g}$ $C_o = 5 \% \text{ de CO}$ $95 \% \text{ de CO}_2$ $P = 1 \text{ atm}$	750	$242 \cdot 10^{-8}$	0,22	1,14	$46,0 \cdot 10^{-8}$	$181 \cdot 10^{-8}$
	700	$189 \cdot 10^{-8}$	0,17	0,96	$30,2 \cdot 10^{-8}$	$95 \cdot 10^{-8}$
	650	$141 \cdot 10^{-8}$	0,20	0,45	$10,5 \cdot 10^{-8}$	$32 \cdot 10^{-8}$
	600	$103 \cdot 10^{-8}$	0,16	0,37	$6,30 \cdot 10^{-8}$	$16,5 \cdot 10^{-8}$
	550	$74 \cdot 10^{-8}$	0,16	0,27	$3,33 \cdot 10^{-8}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
	500	$50 \cdot 10^{-8}$	0,145	0,23	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$4,15 \cdot 10^{-8}$

Cette énergie d'activation a pour valeur :

$$\Delta E_D = 23\ 000 \pm 2\ 000 \text{ cal/mole}$$

Cette valeur recouvre la valeur trouvée précédemment (chapitre II) compte tenu de la précision des mesures.

4.4 Energie d'activation apparente de la réaction

L'énergie d'activation expérimentale de la réaction ΔE_a est fonction de l'avancement de la réduction, des constantes réactionnelles B et D, ainsi que de l'épaisseur ϵR_o de la couche de magnétite perturbée. Cette énergie d'activation a pour expression :

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_C D (X^{1/3} + \epsilon) + BR_o \gamma (\Delta E_D - RT)}{BR_o \gamma + D (X^{1/3} + \epsilon)}$$

avec $\gamma = X^{2/3} [1 - (X^{1/3} + \epsilon)]$

A partir des valeurs du coefficient de diffusion, de l'épaisseur de magnétite perturbée ϵR_o et de l'énergie d'activation de la diffusion déterminée précédemment, on peut calculer pour tout avancement X de la réduction l'énergie d'activation apparente ΔE_a de la réaction à une température donnée.

Nous avons calculé ces énergies d'activation ΔE_a , (figure 3.5), avec les paramètres relatifs aux deux séries de manipulations dont les échantillons ont respectivement $0,28 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique pour la première série, et $0,85 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique pour la seconde série.

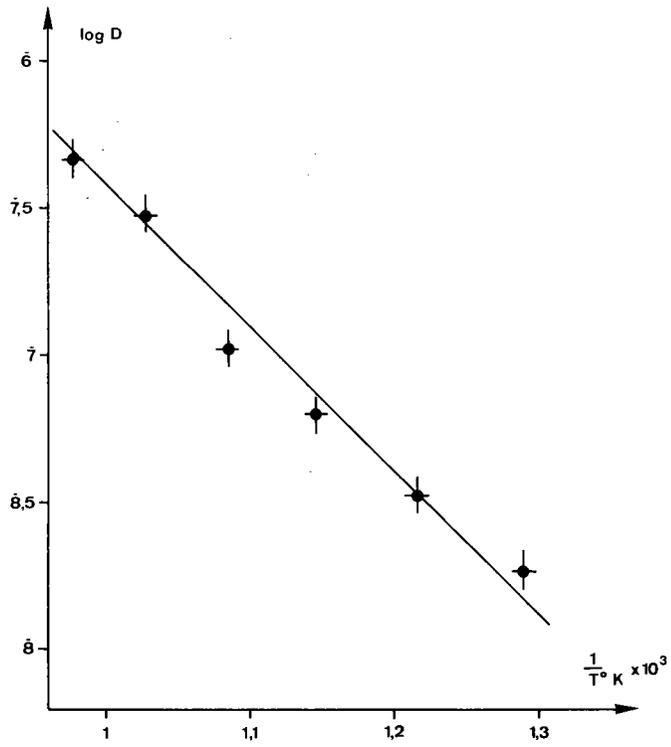


Figure 3.4 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température.

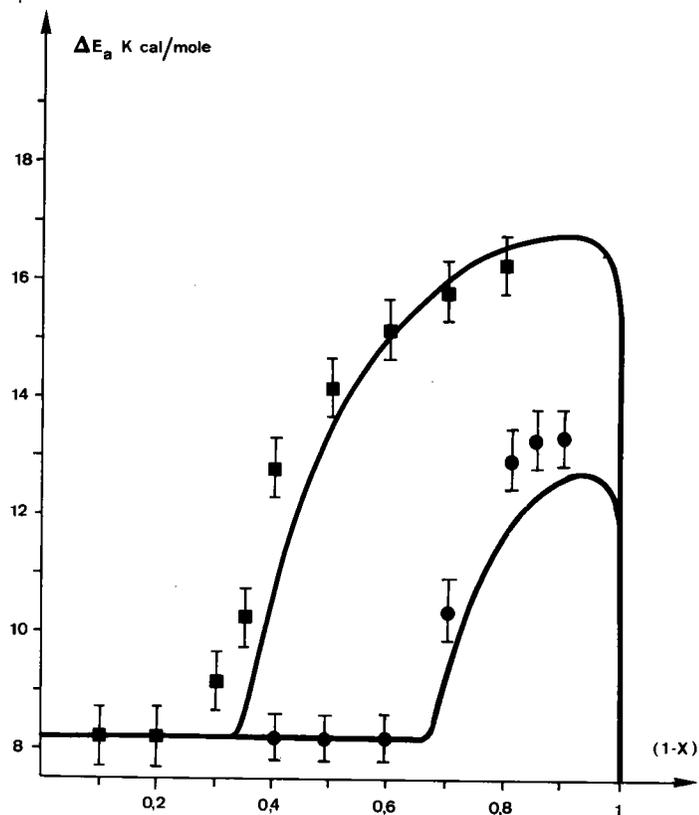


Figure 3.5 : Energie d'activation apparente de la réduction en régime mixte en fonction de l'avancement.

Du début de la réduction, et jusqu'à l'avancement $X = (1 - \epsilon)^3$, l'énergie d'activation ΔE_a est égale à l'énergie d'activation de la réaction chimique, car le coefficient de diffusion dans la magnétite est très élevé ; au-delà de cet avancement, l'énergie d'activation augmente et passe par un maximum dont la valeur et la position dépendent des paramètres expérimentaux. Ces courbes théoriques possèdent un point anguleux d'abscisse : $X = (1 - \epsilon)^3$.

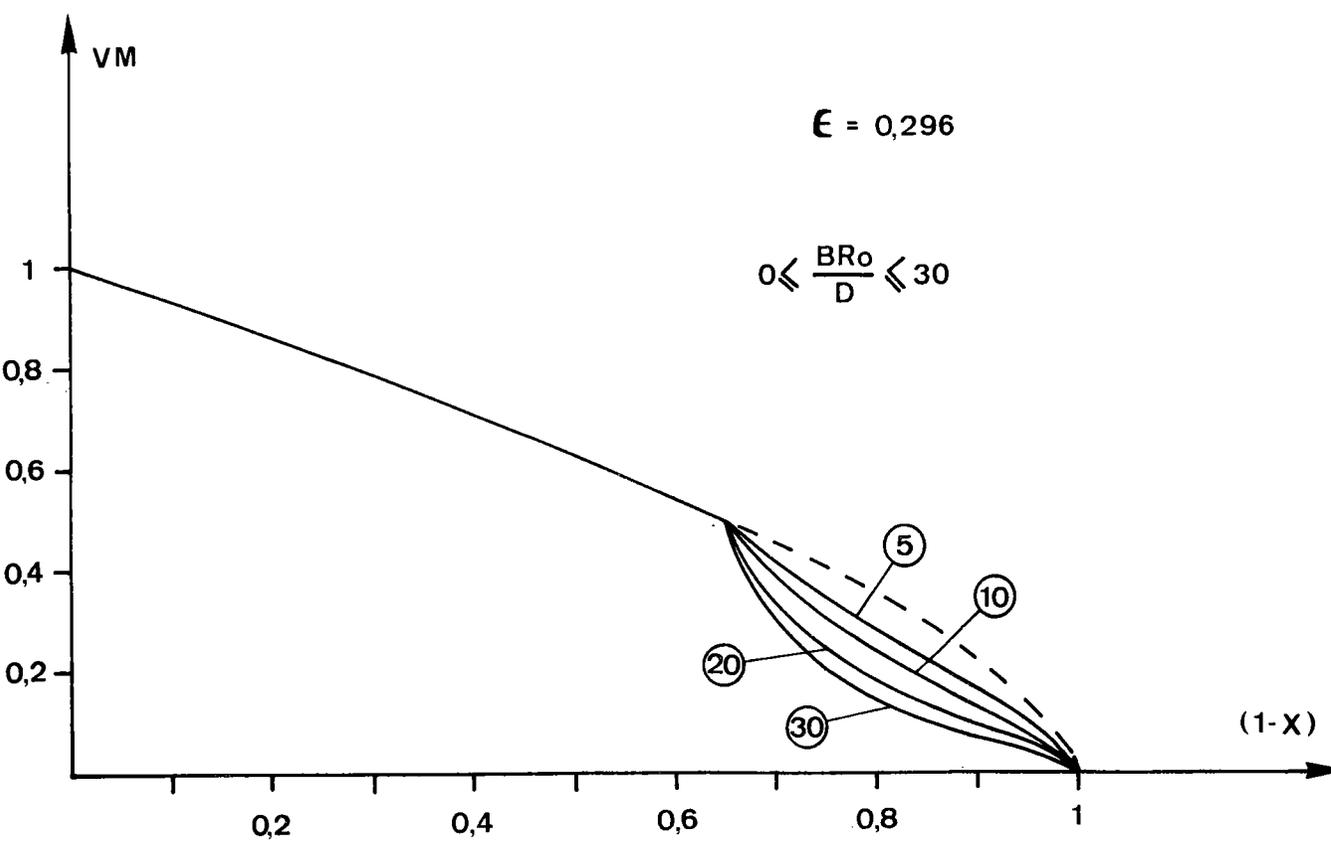
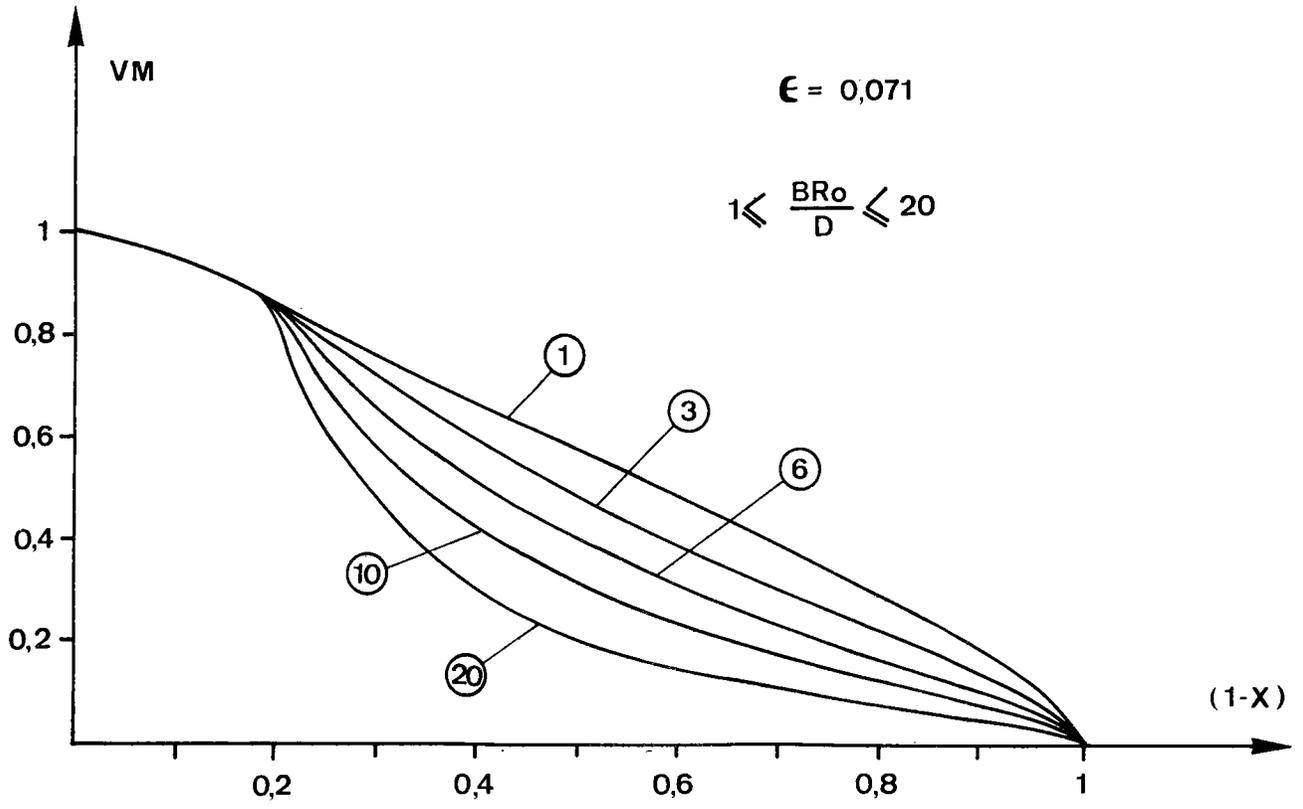
Les valeurs expérimentales de l'énergie d'activation de chacune des deux séries de manipulations (figure 3.5), se répartissent, aux erreurs expérimentales près, sur les courbes théoriques correspondantes. Cependant nous pouvons remarquer que les points expérimentaux s'écartent légèrement des courbes théoriques au voisinage des points anguleux de celles-ci. Ce fait est propre à la simplicité du modèle réactionnel envisagé.

En effet, dans ce modèle la valeur du coefficient de diffusion passe de manière discontinue d'une valeur très élevée dans la couche de magnétite perturbée, à une valeur constante beaucoup plus faible dans la couche de magnétite réorganisée. Un modèle plus complexe, tenant compte de l'évolution rapide mais progressive de ce coefficient de diffusion, donnerait des courbes théoriques encore plus proches de la réalité du phénomène.

4.5 Vitesse de réaction

La vitesse de la réaction a pour expression :

$$V'_M = \frac{3B (C_o - C^*) (X^{1/3} + \epsilon) X^{2/3}}{\frac{BR_o}{D} X^{2/3} [1 - (X^{1/3} + \epsilon)] + X^{1/3} + \epsilon} \Delta P_{tot}$$



Figures 3.6 : Vitesses théoriques de la réduction en régime mixte, en fonction de l'avancement pour diverses valeurs de ϵ et du rapport $\frac{BR_o}{D}$

Pour des conditions expérimentales déterminées, les paramètres de cette relation étant tous connus, nous pouvons calculer la vitesse théorique de la réaction pour tout avancement X de celle-ci (figure 3.6). On compare cette vitesse théorique, à la vitesse expérimentale de réduction obtenue par dérivation des courbes thermogravimétriques.

La figure 3.7 représente en fonction de l'avancement de la réduction, la vitesse calculée et la vitesse mesurée par dérivation de la courbe thermogravimétrique correspondant à un échantillon de $0,30 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique réduit à 550° on constate qu'il y a un bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de la vitesse. Notons que la courbe théorique, possède un point anguleux d'abscisse $X = (1 - \epsilon)^3$, correspondant à l'avancement à partir duquel l'influence de la diffusion n'est plus négligeable.

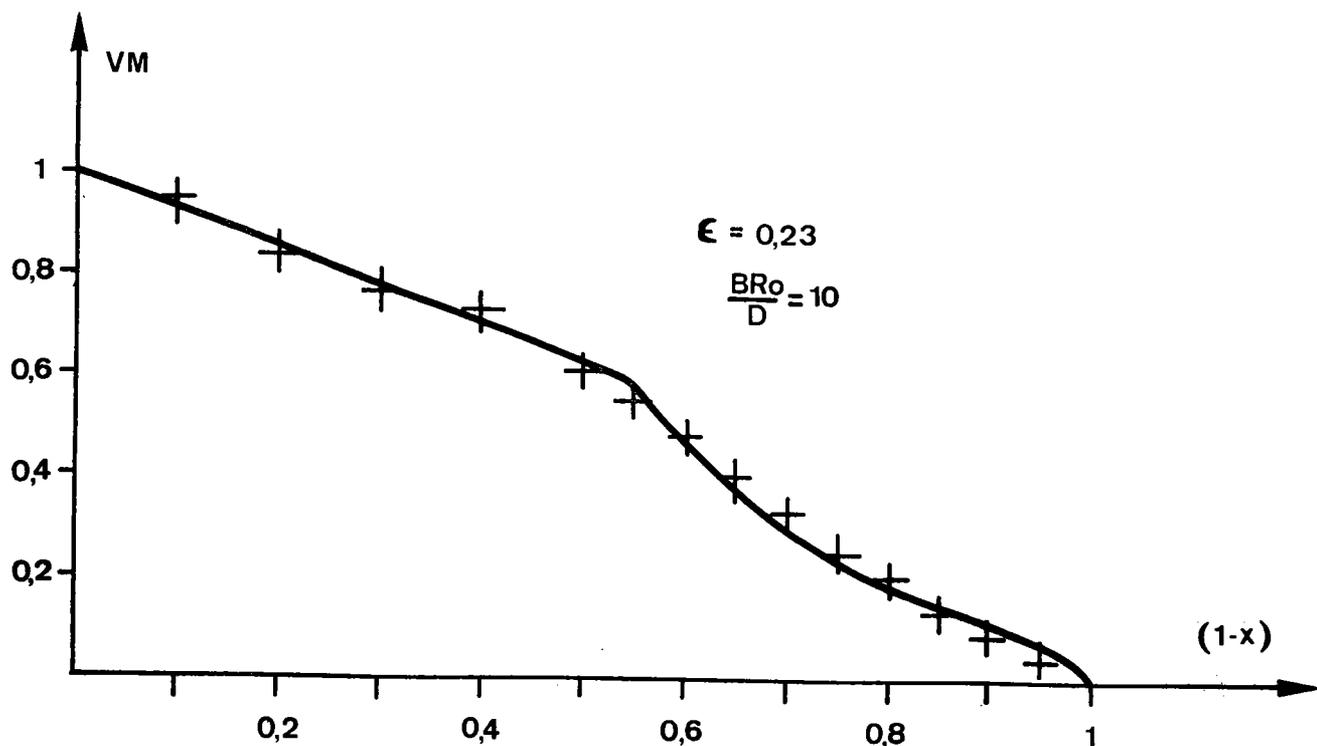


Figure 3.7 : Vitesses théorique et expérimentale de la réduction en fonction de l'avancement pour un échantillon de $0,30 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique réduit à 550°C .

5. CONCLUSION

La couche de magnétite peut être en première approximation considérée comme formée de deux zones : l'une adjacente au front de réduction durant toute la progression de ce front et d'épaisseur constante de l'ordre de 3 000 à 4 000 Å. Dans cette couche de magnétite, défauts de structure, et joints de grains entre cristallites sont très nombreux et doivent jouer le rôle de court-circuit de diffusion de sorte que la valeur du coefficient de diffusion dans cette couche de magnétite nouvellement formée soit très élevée.

L'autre zone adjacente à la surface extérieure de la particule possède une structure plus ordonnée, dans laquelle le coefficient de diffusion a une valeur beaucoup plus faible et pratiquement constante.

Nous avons pu montrer que dans le domaine de température étudié: 500° - 600°C, l'énergie d'activation de la diffusion est égale à :

$$\Delta E_D = 23\ 000 \pm 2\ 000 \text{ cal/mole}$$

L'accord entre les valeurs expérimentales de l'énergie d'activation de la vitesse de réaction et les valeurs théoriques calculées à partir d'un modèle simple relatif à une évolution de la structure de la magnétite formée en cours de réduction confirme donc le modèle réactionnel proposé.

Dans des travaux sur l'oxydation du nickel, PERROW et al. (26) ont montré que les défauts de structure agissent aussi comme des "courts-circuits" de diffusion pour des couches d'oxyde dont l'épaisseur est inférieure à 8 000 Å.

De même HERCHL et al. (25), lors de l'oxydation de faces cristallines de nickel, remarquent que la croissance de l'oxyde ne suit pas une loi cinétique parabolique relative à un coefficient de diffusion constant dans la couche d'oxyde. Ces auteurs expliquent les écarts à la loi cinétique parabolique par une réorganisation des grains d'oxyde formés sur le nickel.

Nous étudions dans les chapitres suivants, l'aspect structural de la réduction pour comprendre le mécanisme de réorganisation de la magnétite.

CHAPITRE 4

RAPPEL DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

DES OXYDES $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$ ET $\text{Fe}_3\text{O}_4^\alpha$

4. RAPPEL DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES



1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$

La structure cristalline de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ a été déterminée en 1925 par la diffraction des rayons X par PAULING et HENDRICKS (27) puis raffinée par BLACKE (28). La maille est rhomboédrique, avec les paramètres suivants :

$$a = 5,42 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \alpha = 55^\circ 17'.$$

Cette maille contient deux groupements " Fe_2O_3 " ; l'un est centré sur les noeuds de la maille, l'autre déduit par une rotation de 60° autour de l'axe $[111]$ occupe le centre de la maille (figure 4.1).

Nous avons adopté la maille triple hexagonale plus commode d'emploi, dont les paramètres sont les suivants :

$$a = 5,034 \text{ \AA}$$

$$c = 13,749 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 2,73$$

L'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ appartient au groupe spatial $R\bar{3}c$. Les coordonnées des noeuds du réseau sont :

$$0, 0, 0 ; \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{2}{3} ; \frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{3}$$

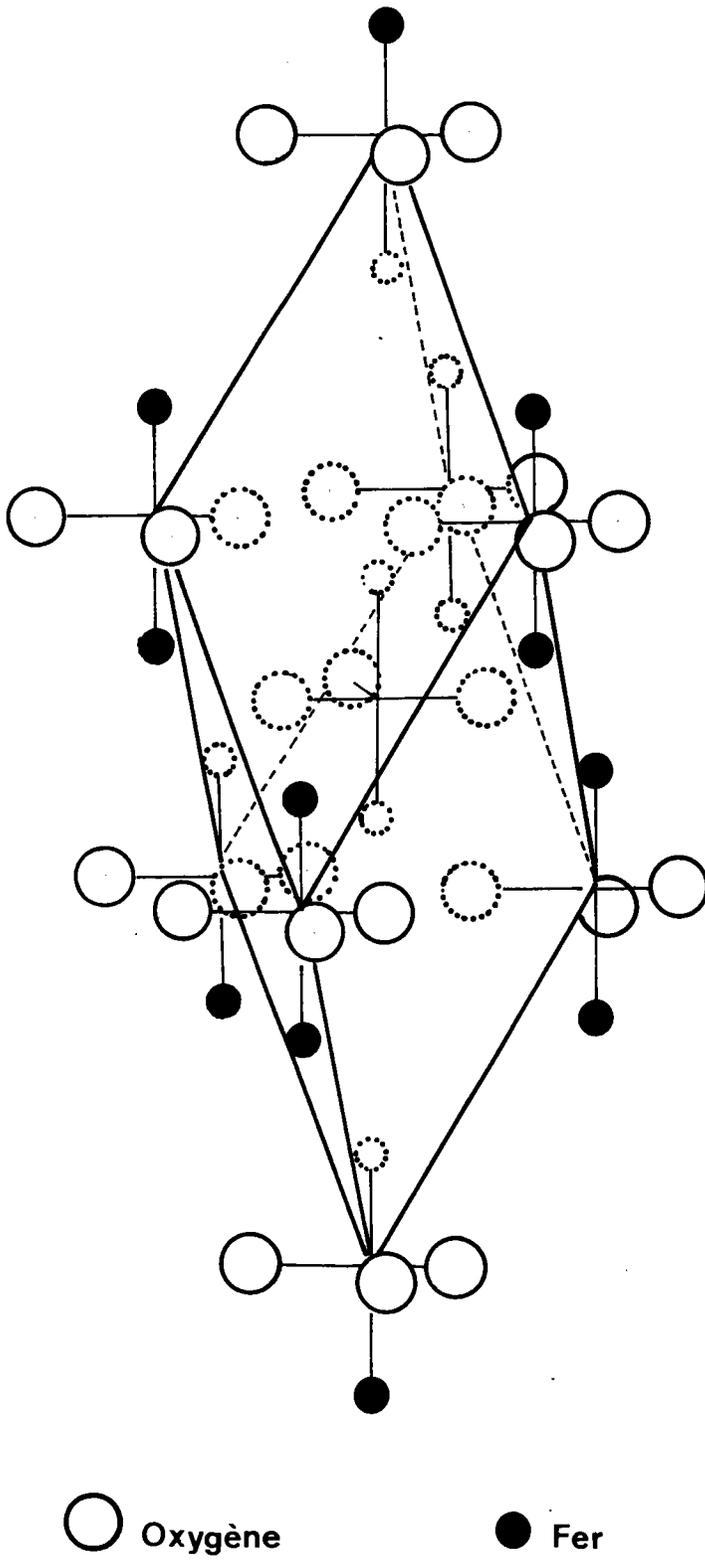


Figure 4.1 : Maille élémentaire de l'hématite

Les ions ont les coordonnées suivantes :

oxygène : $x, 0, 0$; $0, x, 0$; $\bar{x}, \bar{x}, 0$; $\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$; $0, \bar{x}, \frac{1}{2}$; $x, x, \frac{1}{2}$;

avec $x = 0,292$

fer : $0, 0, z$; $0, 0, \bar{z}$; $0, 0, \frac{1}{2} + z$; $0, 0, \frac{1}{2} - z$.

avec $z = 0,105$

Les ions oxygènes forment approximativement un réseau hexagonal compact. Le réseau d'oxygène de l'hématite peut être considéré comme un empilement $\nabla\Delta\nabla\Delta\nabla \dots$ de plans (00.1) d'oxygène. Les ions fer se plaçant dans les interstices existants entre les plans d'oxygène (29)..

2. STRUCTURE DE LA MAGNETITE Fe_3O_4

La maille de la magnétite est cubique faces centrées (30) avec le paramètre suivant :

$$a = 8,396 \text{ \AA} .$$

Cette maille contient 8 groupements Fe_3O_4 . La magnétite appartient au groupe spatial $Fd3m$, sa structure est du type spinelle inverse. Les ions oxygènes forment un réseau cubique faces centrées. Ce réseau "oxygène" peut être considéré comme un empilement $\Delta\Delta\Delta\Delta$ de plans (111) d'oxygènes. Les ions fer sont placés dans deux sortes de sites interstitiels (29) :

- a) des sites tétraédriques entre 4 ions oxygènes dont 8 sont occupés par des ions Fe^{3+} ;

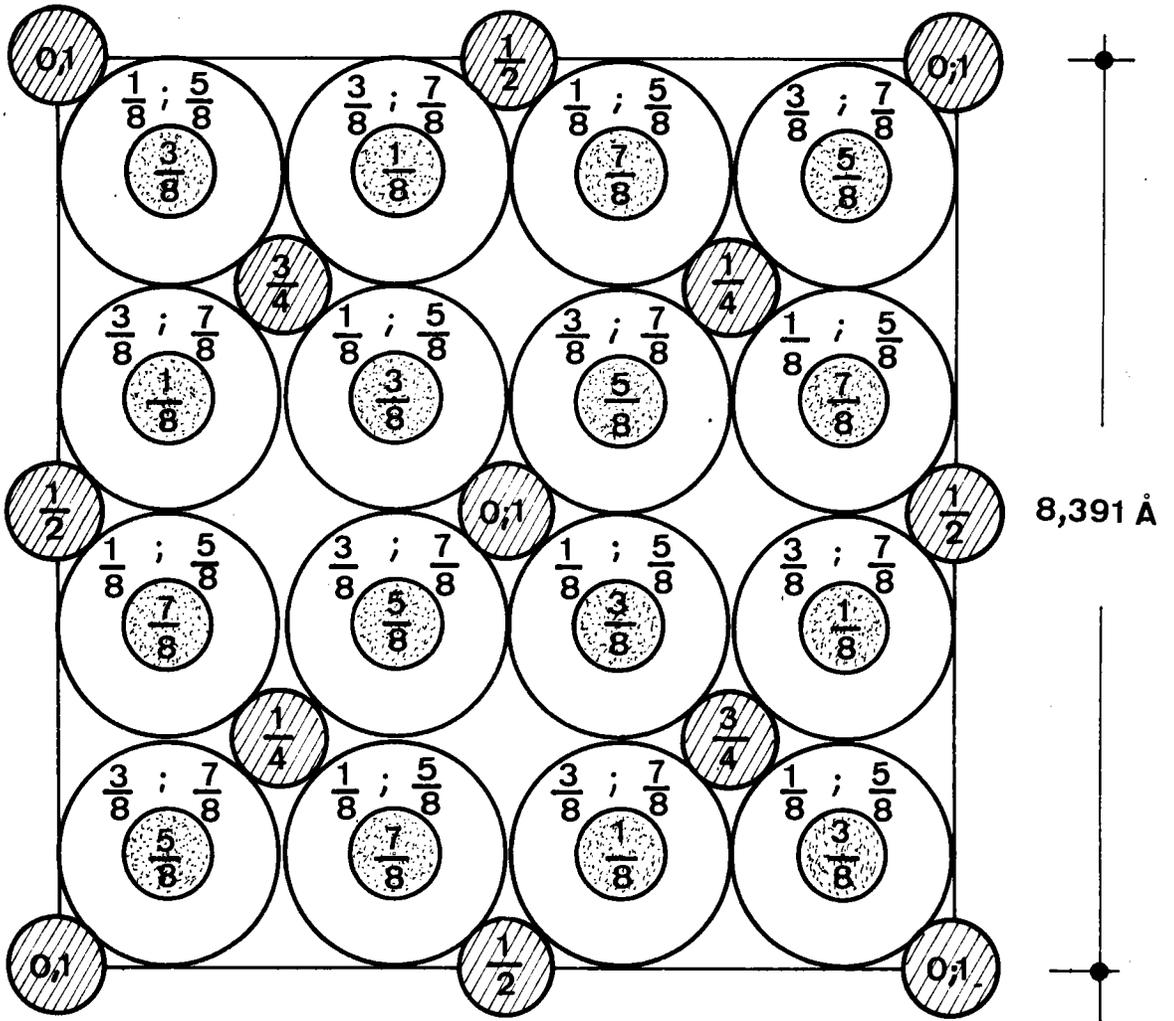


Figure 4.2 : Projection de la structure de la magnétite sur le plan $(001)_M$.

b) des sites octaédriques entre 6 ions oxygènes dont 8 sont occupés par des ions Fe^{++} et 8 par des ions Fe^{3+} . En prenant l'origine des coordonnées à $\bar{4} 3 m$, la projection sur le plan (001) de la structure de la magnétite est représentée sur la figure (4.2).

Les coordonnées des noeuds du réseau étant les suivantes :

$$0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

Les ions ont pour coordonnées :

$$\begin{aligned} \text{oxygène : } & x, x, x ; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x \\ & x, \bar{x}, \bar{x} ; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x \\ & \bar{x}, x, \bar{x} ; \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x \\ & \bar{x}, \bar{x}, x ; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x \end{aligned}$$

$$\text{avec } x = 3/8$$

$$\begin{aligned} \text{fer : } & \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8} \\ & \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; 0, 0, 0. \end{aligned}$$

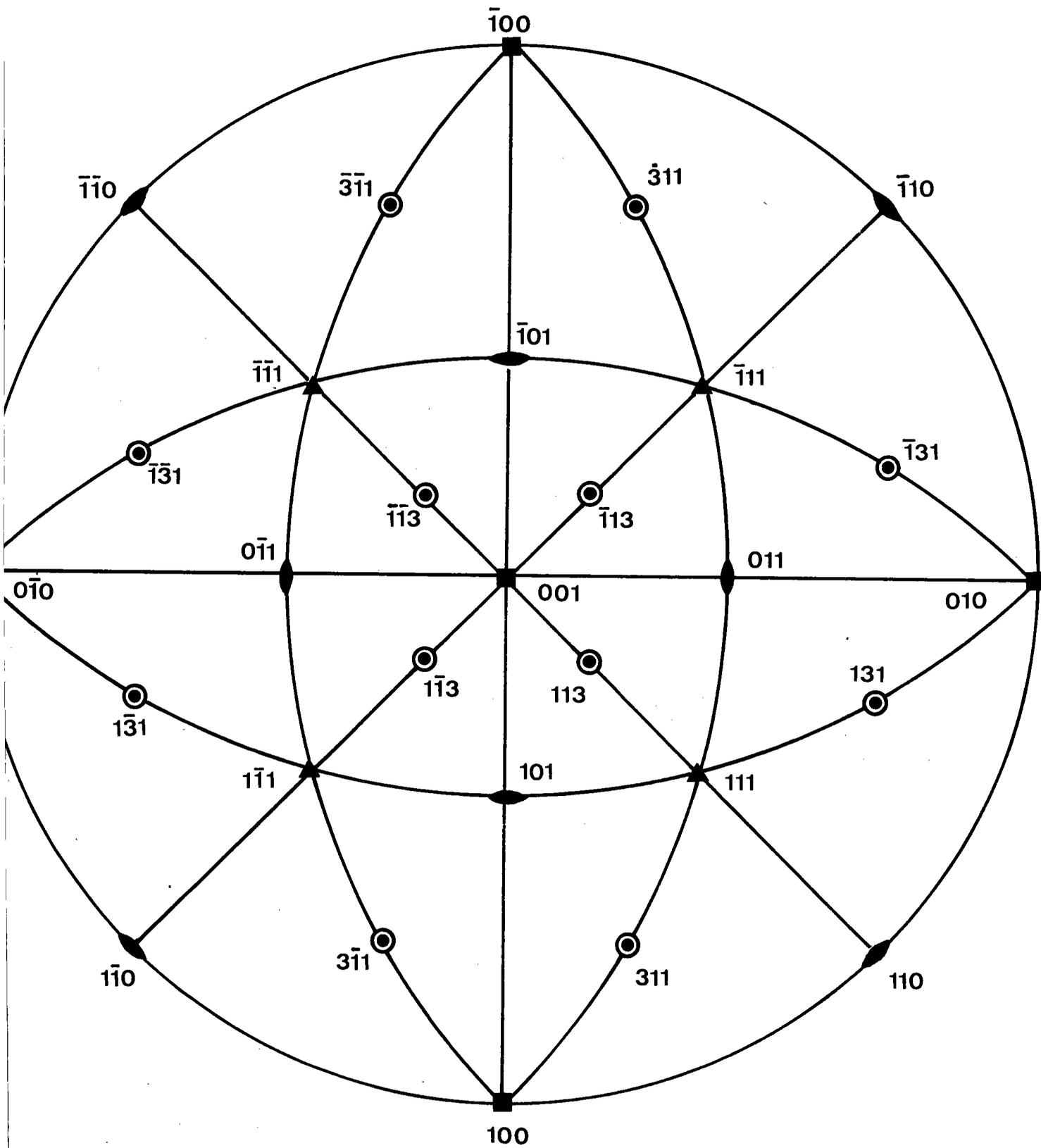


Figure 4.4 : Projection stéréographique de la magnétite.

CHAPITRE 5

RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE L'HEMATITE ET LA
MAGNETITE QUI EN EST ISSUE PAR REDUCTION

5. RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE L'HEMATITE ET LA MAGNETITE QUI EN EST ISSUE PAR REDUCTION

1. GENERALITES

La transformation d'un plan cristallin en un autre par réarrangement de l'édifice cristallin, de façon qu'il existe une relation de structure entre les deux phases solides a été appelé par LOTGERING et BERNAL (31,32) transformation topotaxique.

Des relations de structure entre l'hématite et la magnétite ont été remarquées dès 1828 par HAIDINGER (33) qui observa que le plan de base (00.1) de l'hématite est parallèle au plan de clivage octaédrique (111) de la magnétite. Des travaux plus récents précisent ces relations de structure :

J.W. GRUNER (34), MELH et MacCANDLESS (35) font remarquer que les plans d'oxygènes parallèles au plan de contact sont similaires, tandis que ceux de fer n'ont aucune similitude.

BLACKMANN et KAYE (36) dans une étude par diffraction électronique indiquent qu'il existe une orientation préférentielle de la magnétite obtenue par réduction sous vide sur le plan de base de l'hématite (00.1).

Cette orientation préférentielle est la suivante : le plan (111) de la magnétite est parallèle au plan (00.1) de l'hématite et les rangées $[1\bar{1}0]$ de la magnétite et $[1\bar{1} 0]$ de l'hématite sont parallèles.

KEELING et WICK (37) retrouvent cette orientation préférentielle en réduisant des monocristaux d'hématite par l'oxyde de carbone et découvrent une deuxième orientation préfé-

rentielle moins importante que la précédente dans laquelle le plan (211) de la magnétite est parallèle au plan (00.1) de l'hématite et la rangée $[\bar{1}11]$ de la magnétite parallèle à la rangée [010] de l'hématite. Ces auteurs pensent que cette double orientation doit avoir une influence importante sur la cinétique de réduction.

Nous avons entrepris une étude sur les relations topotaxiques entre l'hématite et la magnétite :

- d'une part, pour confirmer ou infirmer la présence de cette deuxième orientation préférentielle de la magnétite sur le plan basal de l'hématite ;
- d'autre part, par étendre cette étude à d'autres plans cristallins que le plan de base (00.1) de l'hématite, et déterminer ainsi l'influence éventuelle du faciès cristallin de l'hématite sur la nature de l'orientation préférentielle. En effet, il n'est pas certain que l'on retrouve les relations topotaxiques concernant le plan de base de l'hématite pour d'autres plans cristallins.

En outre, on sait que les minerais d'hématite $Fe_2O_3^\alpha$ se réduisent plus rapidement que ceux de magnétite Fe_3O_4 bien que Fe_3O_4 soit déjà partiellement réduit par rapport à $Fe_2O_3^\alpha$. L'une des hypothèses avancée par BITSIANES et JOSEPH (38) pour expliquer cette anomalie et celle d'une diminution de la taille des grains d'oxydes lors du changement de structure cristalline. Nous étudierons dans le dernier chapitre les relations topotaxiques en fonction des conditions expérimentales de rédu-

tion afin de mieux comprendre l'influence sur la réduction du mécanisme de réorganisation des structures. La réorganisation des atomes en une structure moins ordonnée pourrait expliquer la réductibilité plus grande des minerais d'hématite par rapport à ceux de magnétite.

2. DETERMINATION DES RELATIONS DE STRUCTURE ENTRE LES OXYDES

2.1 Généralités

Nous avons choisi des monocristaux d'hématite de l'Ile d'Elbe et du Mexique présentant des faces naturelles bien formées et de taille suffisante pour faciliter l'examen aux rayons X. Ces cristaux étaient relativement pur, la quantité des impuretés les plus importantes, examinée en % sont reportée dans le tableau 5.I.

TABLEAU I

Impuretés	Al	Ca	Si	Mg
<i>Mexique</i>	0,10	0,025	0,39	0,001
<i>Ile d'Elbe</i>	0,20	0,025	0,15	0,003

Si l'on effectue un cliché de Laue sur le cristal légèrement réduit on observe (figure 5.1) la superposition sur le même cliché du diagramme de Laue de l'hématite monocristalline et des portions d'anneaux de Debye-Scherrer de la magnétite formée. Ces portions d'anneaux caractérisent une ou plusieurs orientations préférentielles de la magnétite (39).

La recherche des orientations par cliché de Laue ou gonïométrie R. X s'effectue de la façon suivante :

dans un premier temps il nous faut déterminer l'orientation de l'hématite par rapport à un référentiel quelconque. C'est-à-dire, qu'il faut déterminer la position d'au moins deux plans réticulaires ou la position d'un plan et d'une rangée de l'hématite, par rapport à ce référentiel. Cette détermination s'effectue avant réduction.

Ensuite de la même façon nous déterminons l'orientation des cristallites de magnétite du cristal réduit par rapport au même référentiel. L'orientation de la magnétite par rapport au substrat hématite sera déterminée sans ambiguïté :

- soit si l'on connaît l'orientation d'au moins deux plans réticulaires de la magnétite par rapport à l'hématite. Nous rechercherons ensuite quels sont les plans réticulaires d'une structure qui sont parallèles à ceux de l'autre ;
- soit si l'on connaît l'orientation d'un plan et d'une rangée de la magnétite par rapport à l'hématite. Dans ce cas nous rechercherons les indices de deux plans et les indices de deux rangées qui sont respectivement parallèles dans les deux structures.

2.2 Détermination de l'orientation de l'hématite

2.2.1 Méthodes utilisées

a) *par cliché de Laue*

Pour déterminer l'orientation d'un cristal d'hématite par cliché de Laue, nous avons mis au point une méthode d'indexation automatique des taches de diffraction du cliché (voir annexe III) car la méthode classique d'indexation (pour un cristal de structure autre que la structure cubique) devient difficile et aléatoire, compte tenu des erreurs de mesure sur les angles entre spots de diffraction du cliché, et sur la projection stéréographique de ce même cliché. Dans cette méthode automatique d'indexation, on détermine l'indice $(h_x k_x l_x)$ du plan réticulaire perpendiculaire au faisceau incident et celui $(h_y k_y l_y)$ d'une tache de diffraction quelconque. La mesure de l'angle entre une tache de diffraction et le centre du cliché permet de définir un ensemble de couples de plans réticulaires du cristal qui présentent entre eux cet angle. A chaque tache de diffraction du cliché correspond un tel ensemble de plans. Le plan $(h_x k_x l_x)$ est défini comme intersection de tous ces ensembles de plans. Connaissant ce premier indice, l'indexation de toutes les taches est automatique et l'orientation du cristal déterminée.

b) *par goniométrie rayons X, méthode $\theta - 2\theta$*

L'échantillon est placé sur un goniomètre $\theta - 2\theta$, de telle sorte que la face à indexer correspon-

dant à des plans réticulaires $(h_x k_y l_z)$ puisse se trouver en position de réflexion de Bragg. Le défaut de parallélisme entre cette face cristalline et le plan de référence du goniomètre peut être corrigé par un accessoire "Siemens" prévu pour le contrôle d'orientation de plaquettes monocristallines. De cette façon, nous avons pu vérifier des indices $(h_x k_y l_z)$ des faces cristallines déterminées par cliché de Laue.

2.2.2 Résultats obtenus

Ces deux méthodes d'indexation nous ont permis d'indexer sur les cristaux à réduire, les faces (de surface relativement importante pour faciliter l'examen ultérieur par goniométrie de texture) du type suivant :

(01.2), (10.4), (11.3) et (00.1).

Ces faces sont toutes du type F (40) selon la terminologie employée par P. HARTMAN (41).

2.3 Conditions de réduction

Les cristaux ont été réduits dans une thermobalance, sous un débit suffisant de CO et CO₂ à la même température pour tous les échantillons. Chaque échantillon est porté à la température de réduction sous un débit d'azote tel que la température relevée au niveau de l'échantillon ne varie pas lors de l'envoi des gaz réducteurs.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- poids initial des échantillons : $500 \text{ mg} < P_i < 800 \text{ mg}$
- température de réduction = $T^\circ = 900^\circ\text{C}$
- débit = 50 l/h
- vitesse des gaz = 5 cm/s
- concentration : 5 % CO 95 % CO₂
- pression : 1 atm

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1 Face (01.2)

3.1.1 Détermination des orientations préférentielles de la magnétite à l'aide des clichés de Laue en retour et Debye-Scherrer

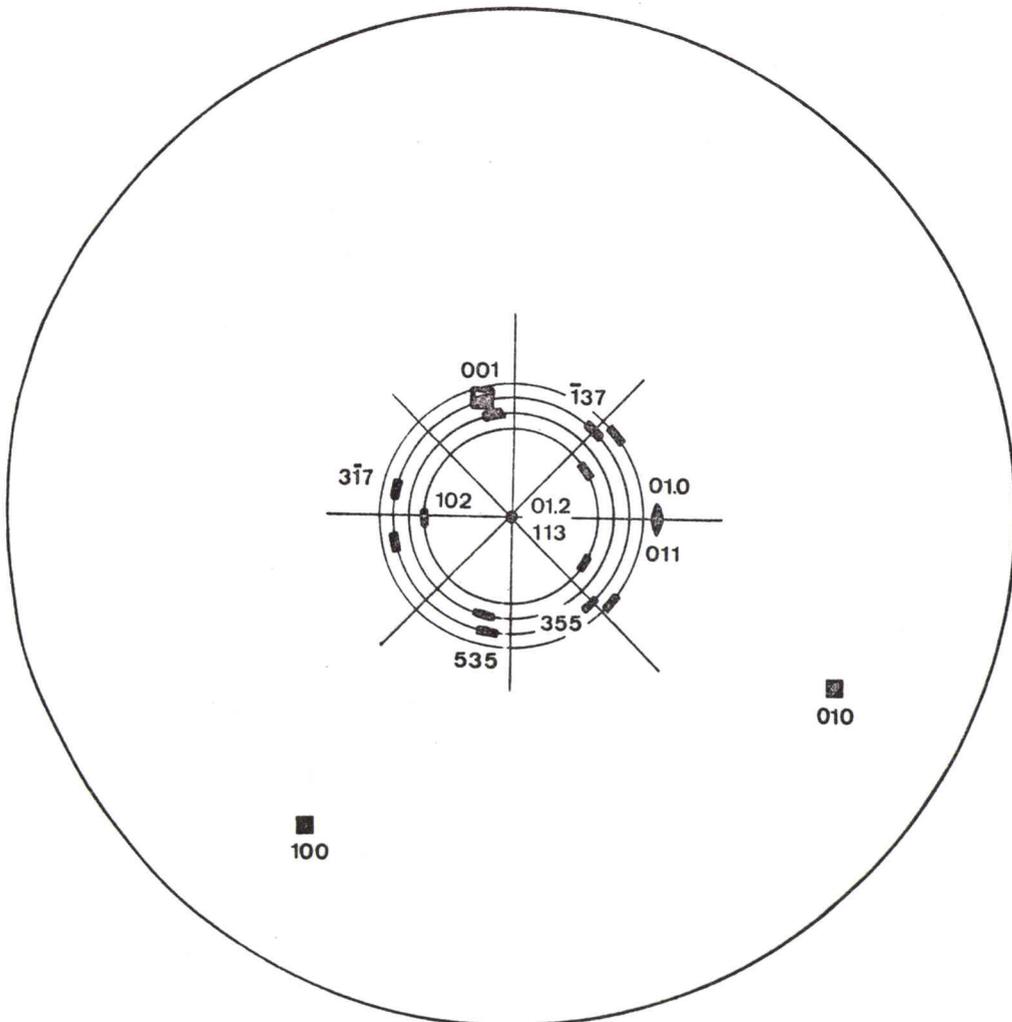
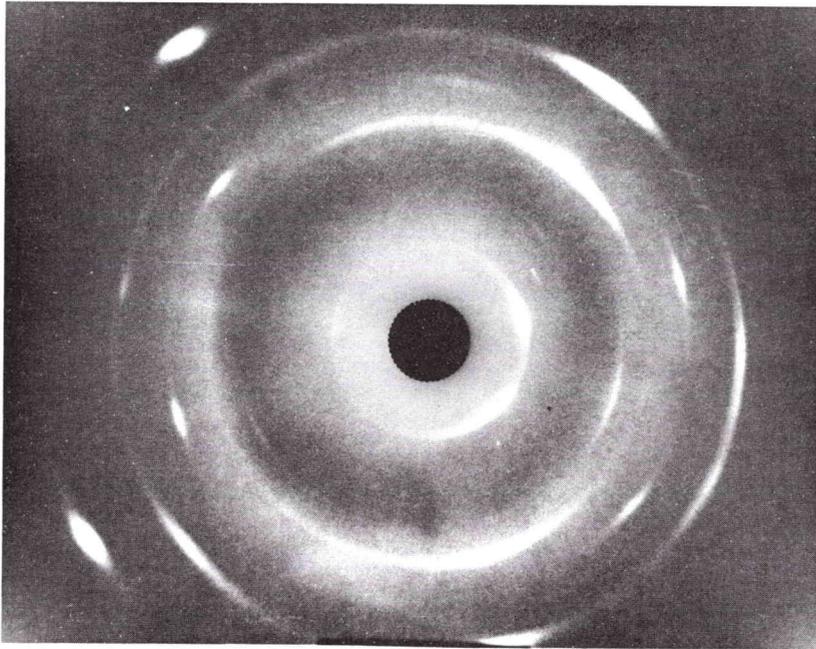
Le cliché de Laue en retour avant réduction correspondant au diagramme de Laue du monocristal. Ce cliché possède un miroir qui indique que la normale à la face est dans un plan de symétrie, l'indexation du cliché nous a permis de connaître les indices de cette face et d'orienter le cristal.

Le cliché après réduction partielle se compose : d'une part, du cliché de Laue de l'hématite sous-jacente et d'autre part des anneaux de Debye-Scherrer de la magnétite. Les indices de ces anneaux sont les suivants : $(800)_\alpha$, $(731)_\alpha$, $(553)_\alpha$, $(840)_\beta$ correspondant aux rayonnements K_α et K_β du fer (fig. 5.1).

La recherche des orientations préférentielles se fait de la façon suivante : on réalise la projection stéréographique théorique de la structure de l'hématite en prenant pour

Figure 5.1 : Cliché rayons X d'une face (012) réduite.

Figure 5.2 : Projection stéréographique du cliché.



pôle central celui de la face (01.2). Cette projection stéréographique correspond ainsi à la projection stéréographique de cliché de Laue du monocristal. On réalise ensuite la projection stéréographique de la face réduite. Cette projection stéréographique comporte à la fois les pôles de l'hématite et de la magnétite (figure 5.2). Il suffit de déterminer les pôles de l'hématite qui se superposent à ceux de la magnétite et de vérifier si l'orientation trouvée est compatible avec la disposition des portions d'anneaux sur le cliché.

Les orientations trouvées sont les suivantes :

- les pôles $(111)_M$ et $(00.1)_H$ se superposent
- les pôles $(\bar{1}01)_M$ et $(10.0)_H$ se superposent
- les pôles $(11\bar{1})_M$ et $(\bar{1}\bar{1}.2)_H$
- un pôle $(113)_M$ se trouve au voisinage du pôle $(01.2)_H$

Deux couples de plans respectivement parallèles suffisent pour déterminer l'orientation préférentielle. Nous pouvons donc choisir parmi les pôles qui se superposent ceux qui correspondent aux plans importants des deux structures. Ainsi nous pouvons caractériser l'orientation préférentielle par les relations suivantes :

$$(111)_M \text{ parallèle à } (00.1)_H$$

$$(\bar{1}01)_M \text{ parallèle à } (10.0)_H$$

ou encore en considérant un couple de rangées

$$(111)_M \text{ parallèle à } (001)_H$$

$$[110]_M \text{ parallèle à } [1\bar{1}0]_H$$

Ces résultats confirment les résultats de BLACKMANN et KAYE (36) et ceux de KEELING et WICK (37) relatifs à une orientation de la magnétite sur la face $(00.1)_H$; cependant nous n'avons pas pu mettre en évidence la deuxième orientation mentionnée par KEELING et WICK.

3.1.2 Détermination de l'orientation préférentielle par goniométrie de texture (Annexe IV)

Nous avons employé un goniomètre de texture "Siemens" dans lequel nous avons supprimé à cause de la petitesse des échantillons leur mouvement de translation. Nous avons aussi modifié le rapport des vitesses de rotations $\frac{d\psi}{dt}$ et $\frac{d\varphi}{dt}$ de l'échantillon de façon à augmenter la précision de l'enregistrement. Ainsi à une variation de 360° de l'azimut φ correspond une variation de $2,50^\circ$ de l'inclinaison ψ .

Nous avons recherché la répartition statistique des plans $(113)_M$ de la magnétite (plans dont l'intensité diffractée est la plus importante) en fonction des angles ψ et φ . Cette répartition est reportée en projection stéréographique (figure 5.3). Chaque ligne représente une courbe de niveau d'équi-intensité diffractée de la figure de pôle ainsi obtenue.

Cette figure de pôle présente 18 maxima (figure 5.3a). Comme la multiplicité des plans $(113)_M$ est de 12 nous sommes donc en présence d'au moins deux orientations. Les maxima sont symétriques par rapport au plan de symétrie de la face (01.2) du cristal d'hématite sous-jacent. La présence d'un maximum au voisinage du centre correspond à l'existence de plans $(113)_M$

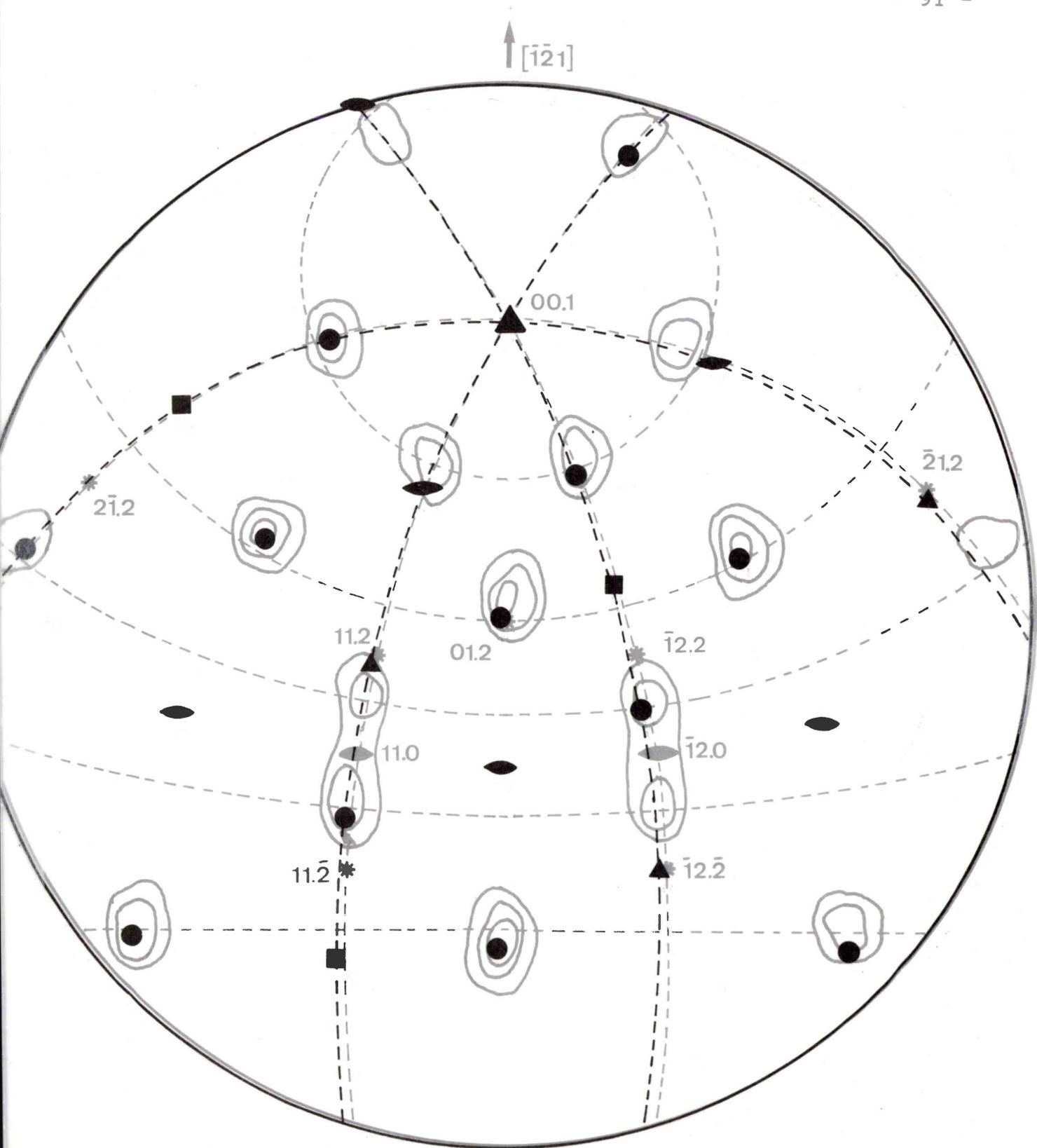


Figure. 5.3a : Répartition statistique des plans $(113)_M$ sur une face $(01.2)_H$ réduite.

Câlque 5.3b : Projection stéréographique de la magnétite

● : plans $\{113\}_M$

parallèles à $(01.2)_H$. On reconnaît les 12 maxima correspondant à cette première orientation stéréographique en traçant la projection théorique de la magnétite de pôle central (113) (figure 5.3b). Les relations d'orientation entre les deux oxides sont donc pour cette première orientation :

$$\left. \begin{array}{l} (111)_M \text{ parallèle à } (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M \text{ parallèle à } (10.0)_H \end{array} \right\} \text{ orientation A}$$

La deuxième orientation préférentielle qui correspond aux 6 maxima restant se déduit de la précédente par une rotation de 60° autour de l'axe $[111]_M$ qui est parallèle à l'axe $[00.1]_H$ de l'hématite.

On constate ainsi que les 6 maxima dont les intensités sont les plus importantes correspondent aux maxima communs aux deux orientations A et A'.

Les relations qui caractérisent cette deuxième orientation sont les suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} (111)_M \text{ parallèle } (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M \text{ parallèle } (01.0)_H \end{array} \right\} \text{ orientation A'}$$

Ces résultats confirment les orientations déterminées par cliché de Laue-Debye-Scherrer.

3.2 Face (10.4)

Pour déterminer les orientations préférentielles sur cette face ainsi que sur les suivantes, nous avons utilisé uniquement la gonjiométrie de texture.

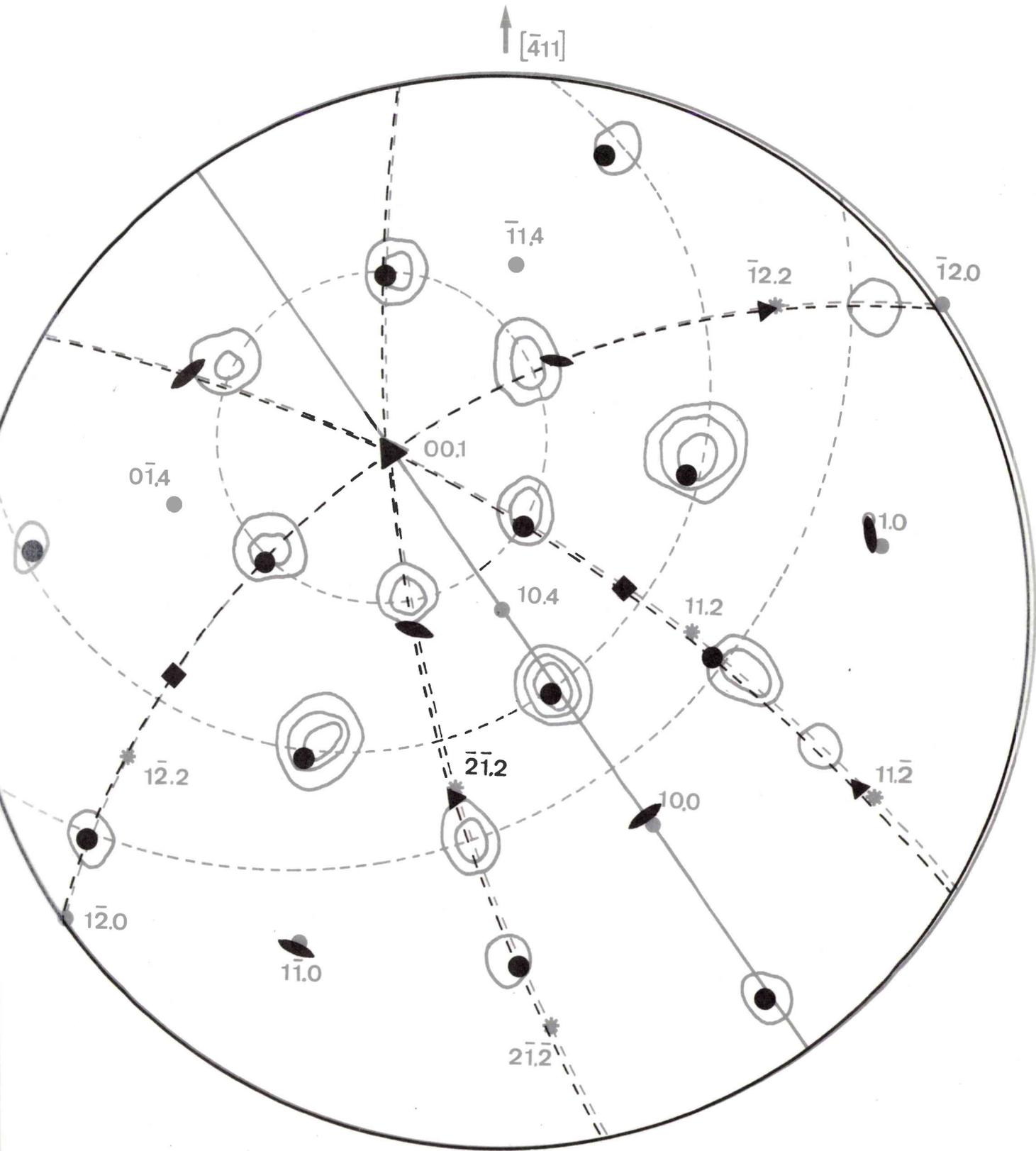


Figure 5.4a : Répartition statistique des plans $\{113\}_M$ sur une face $(10.4)_H$ réduite.

Calque 5.4b : Projection stéréographique de la magnétite

● : plans $\{113\}_H$

La figure de pôle comporte 18 maxima et présente la même symétrie que celle de la face (01.2) puisque la face (10.4) est comme la face (012) perpendiculaire à un miroir. Il y a donc au moins 2 orientations préférentielles de la magnétite. En procédant comme précédemment nous avons retrouvé les orientations préférentielles identiques à celles que l'on observe sur la face (01.2) (figures 5.4a et b).

3.3 Face (113)

La face (113) de l'hématite ne possède aucun élément de symétrie. La figure de pôle possède 18 maxima et présente néanmoins un plan de symétrie. Nous sommes donc en présence d'au moins deux orientations symétriques (figures 5.5a et b)

Là encore nous avons retrouvé les orientations A et A' identiques à celles des faces (01.2) et (10.4).

3.4 Face (00.1)

Cette face est perpendiculaire à l'axe $\bar{3}$ de l'hématite. On remarque sur l'enregistrement linéaire $I(\psi, \varphi)$ (figure 5.6) deux catégories de pics, les uns intenses et larges, les autres plus étroits et d'intensités beaucoup plus faibles ce qui laisse prévoir deux orientations différentes. La figure de pôle comporte 54 maxima et présente une symétrie d'ordre 6. Nous remarquons sur cette figure deux groupes de maxima correspondant aux deux sortes de pics présents sur le diagramme linéaire.

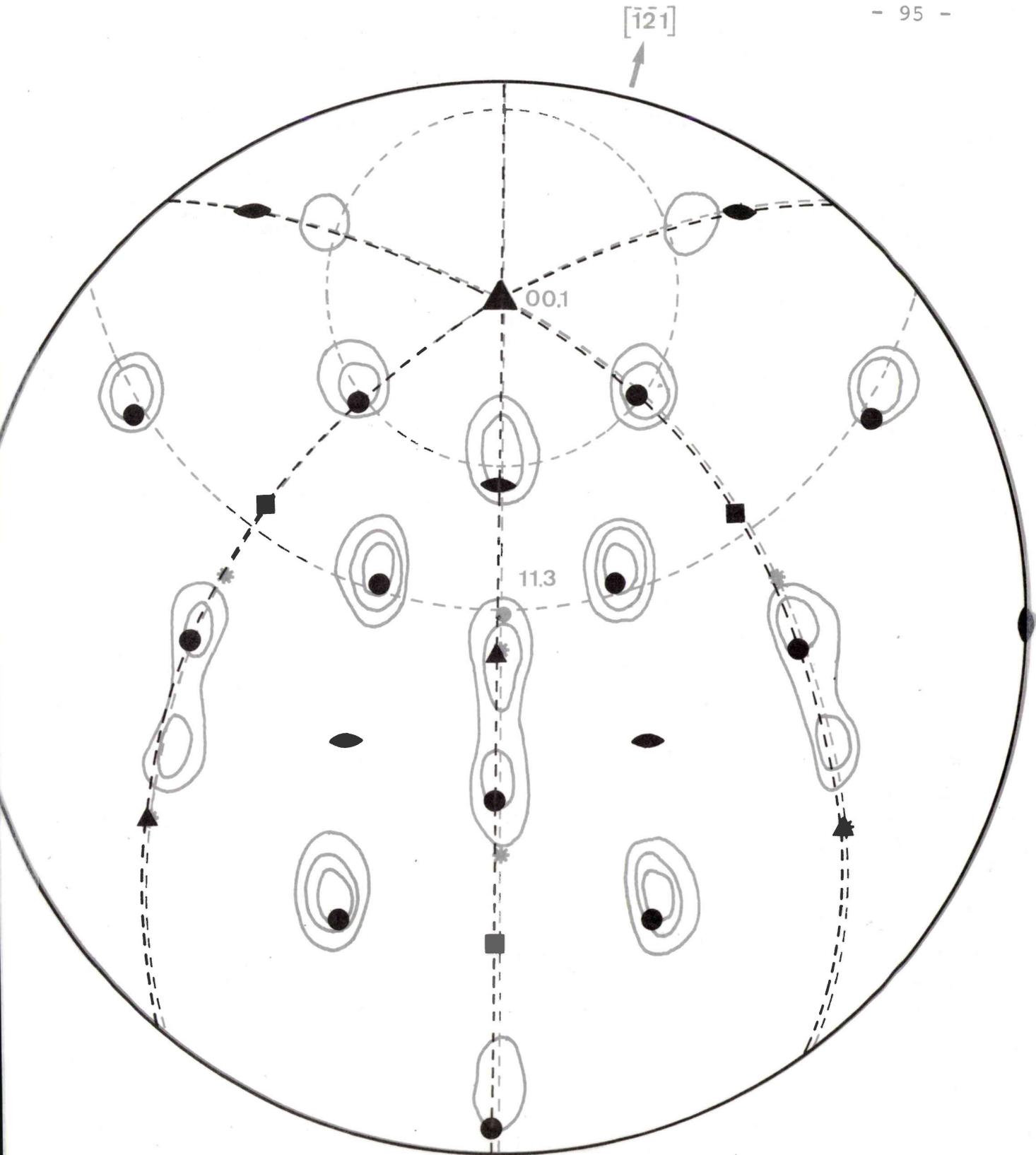


Figure 5.5a : Répartition statistique des plans $(113)_M$ sur une face $(11.3)_H$ réduite.

Calque 5.5b : Projection stéréographique de la magnétite

● : plans $\{113\}_M$

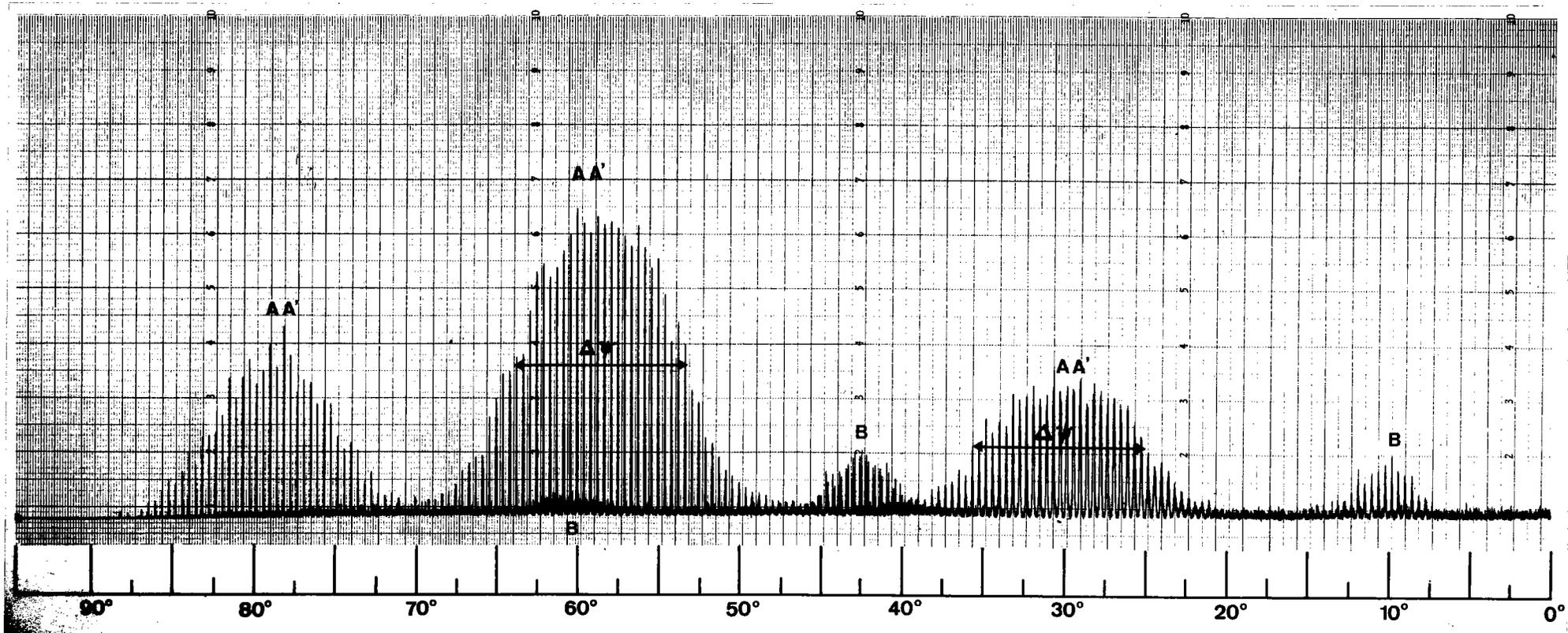


Figure 5.6 : Enregistrement linéaire I (ψ, φ) de la figure de pôles.

Le groupe des 18 maxima intenses s'explique par deux recouvrements déduits l'un de l'autre par une rotation de 60° autour de l'axe commun $[111]_M, [00.1]_H$ des deux structures (figures 5.7a et b).

Cette orientation double AA' est la même que celle que nous avons identifiée lors de la réduction des autres faces. Un examen au microscope optique de cette face confirme la présence de l'orientation A A' (figure 5.9).

Le groupe des petits maxima correspond à des plans (113) situés à 10° ; $42,5^\circ$; 61° environ (figure 5.8) du centre de la projection. Ces angles correspondent aux angles entre un plan $(112)_M$ et les plans $(113)_M$ de la magnétite. Une projection stéréographique de la magnétite selon $(112)_M$ nous permet de constater que tous les petits maxima sont expliqués par 6 recouvrements déduits l'un de l'autre par une rotation de 60° autour de l'axe $[00.1]$.

Cette deuxième orientation préférentielle de la magnétite se traduit par les relations suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} (112)_M \text{ parallèle } (00.1)_H \\ (1\bar{1}0)_M \text{ parallèle } (100)_H \end{array} \right\} \text{ orientation B}$$

4. CONCLUSION

Cette étude des relations topotaxiques entre l'hématite et la magnétite qui en est issue par réduction confirme l'existence de deux orientations préférentielles (Tableau 5

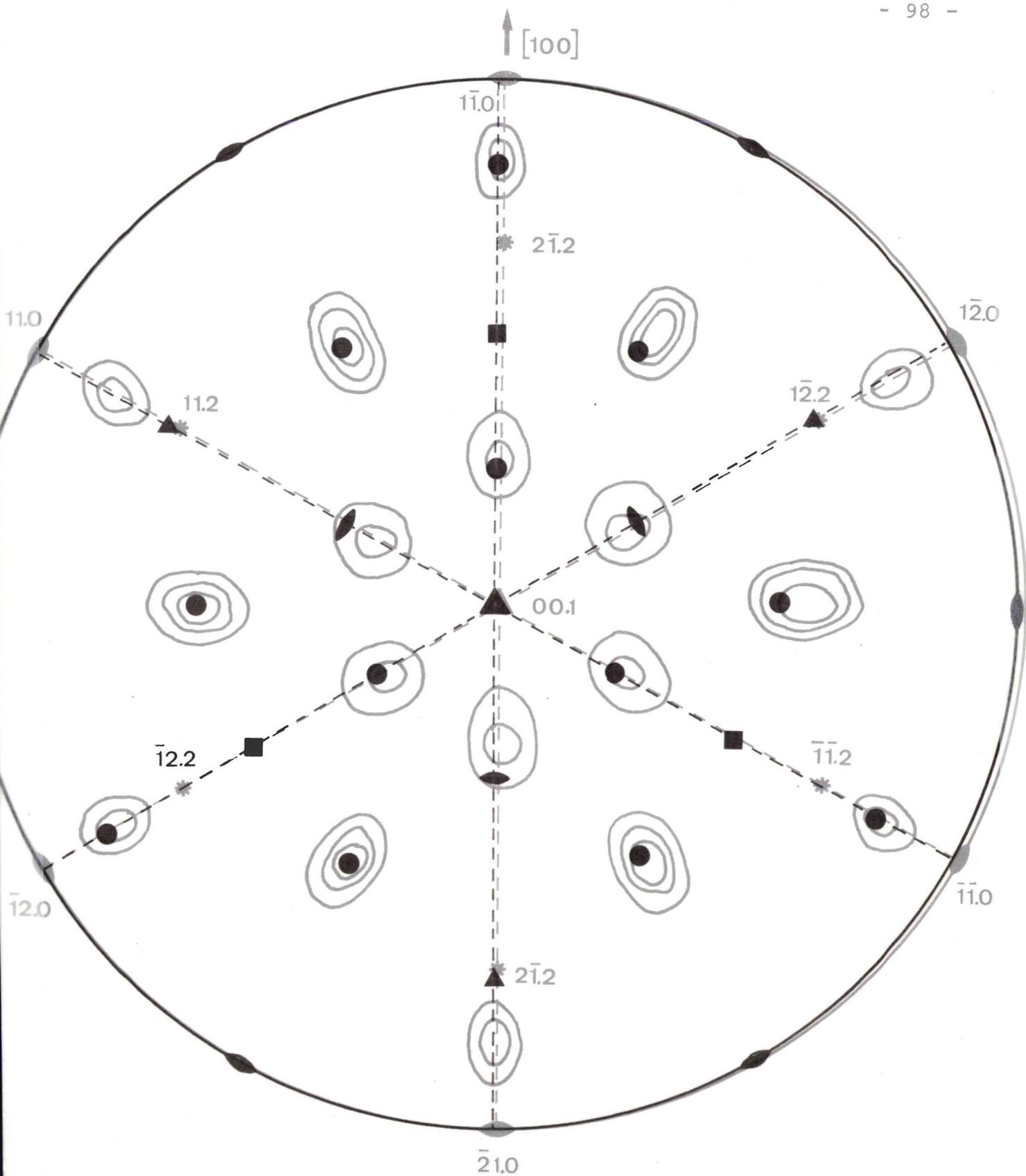


Figure 5.7a : Répartition statistique des plans $(113)_M$ sur une face $(00.1)_H$ réduite. Orientation AA'.

Calque 5.7b : Projection stéréographique de la magnétite

● : plans $\{113\}_M$

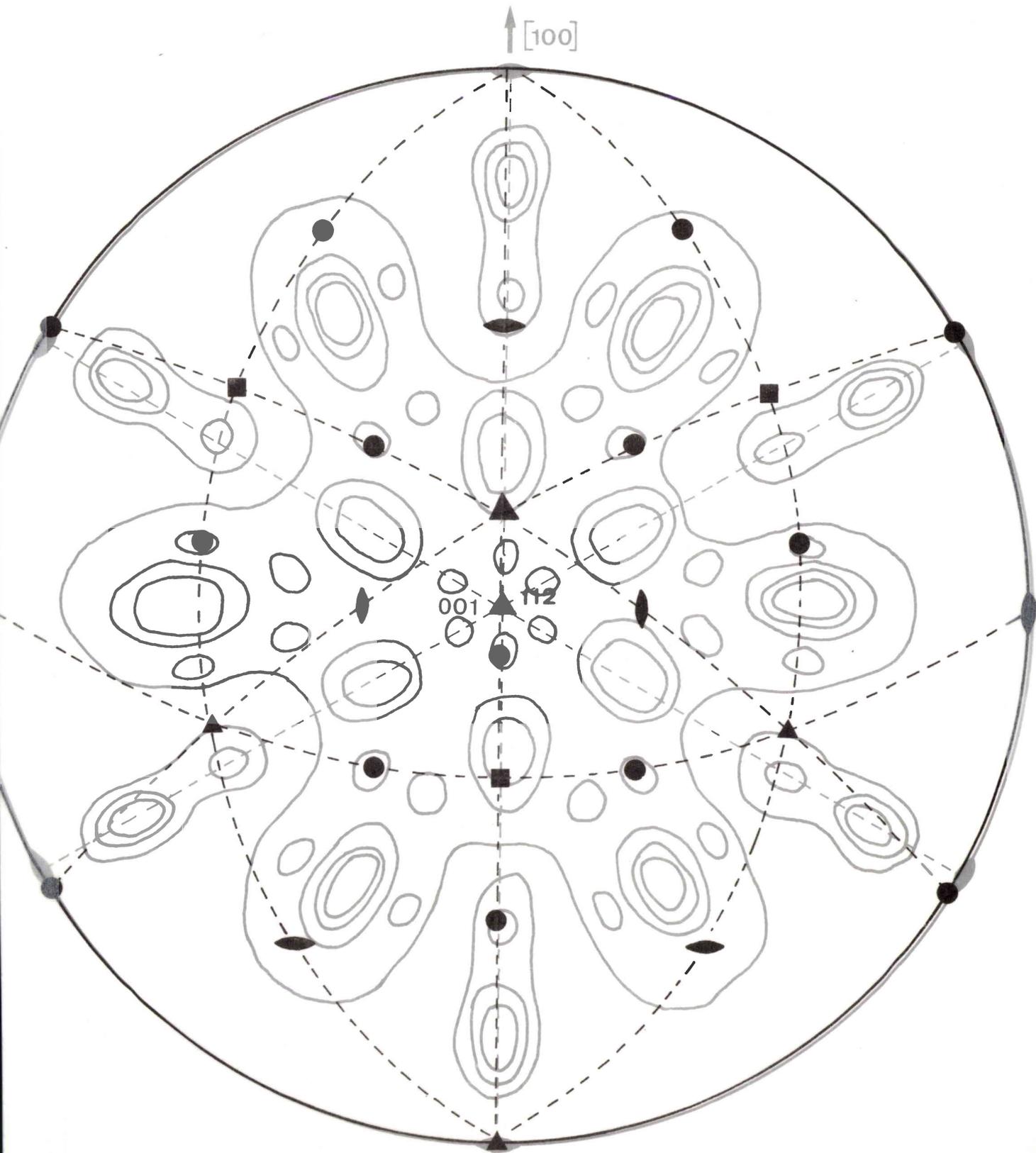


Figure 5.8a : Répartition statistique des plans $(113)_M$ sur une face $(003)_M$ sur une face $(00.1)_H$ réduite. Orientation AA' + B.

Calque 5.8b : Projection stéréographique de la magnétite

●: plans $\{113\}_H$

TABLEAU I

Face réduite	(01.2)	(01.4)	(11.3)	(00.1)
<i>1ère orientation A et A'</i>				
(111) parallèle (00.1) _H				
(110) parallèle (100) _H	+	+	+	+
<i>2ème orientation B</i>				
(112) _M parallèle (00.1) _H				
(1 $\bar{1}$ 0) parallèle (100) _H	-	-	-	+

La deuxième orientation (B), qui est très faible dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré, n'apparaît que lors de la réduction de la face (00.1)_H et n'a pas pu être décelée sur les autres faces.

Ce fait pourrait expliquer la différence de réactivité de l'hématite selon le faciès cristallin présenté au mélange réducteur (42,43). La face (00.1) ayant une réactivité plus élevée que les autres faces.

Les conditions expérimentales doivent avoir une influence importante sur la nature de ses orientations préférentielles. En effet lors de la réduction sous vide à 1200°C de l'hématite (44) en magnétite de cristaux de même origine que ceux de cette étude, l'importance relative de cette deuxième orientation par rapport à la première est plus importante que

lors de la réduction par l'oxyde de carbone.

Nous verrons dans le dernier chapitre l'influence des conditions expérimentales sur l'importance relative de ces deux orientations.

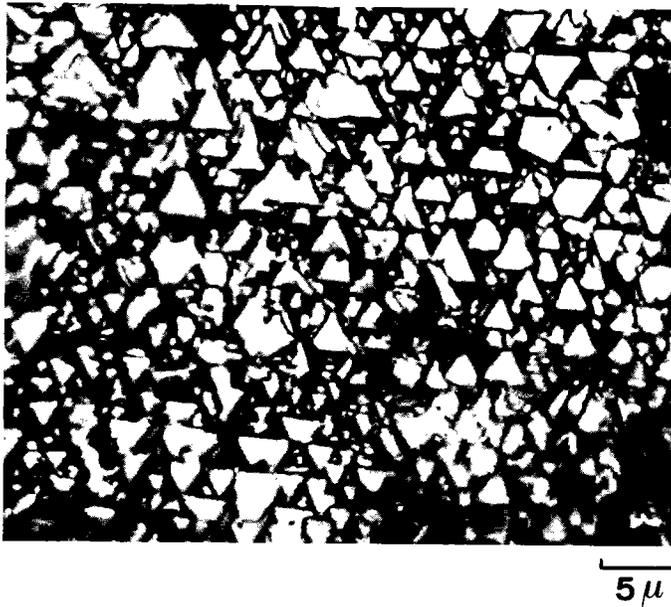


Figure 5.9 : Cristallites de magnétite sur une face $(00.1)_H$.
Orientations A et A'.

CHAPITRE 6

ETUDE DES RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE LES
DEUX OXYDES APRES REDUCTIONS ET OXYDATIONS
SUCCESSIVES

6. ETUDE DES RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE LES DEUX OXYDES APRES REDUCTIONS ET OXYDATIONS SUCCESSIVES

1. GENERALITES

Nous venons d'étudier les relations de structure qui existent entre l'hématite et la magnétite qui en est issue par réduction. A partir d'un monocristal d'orientation unique nous obtenons deux groupes de magnétites d'orientations respectives A et A'. L'opération inverse d'oxydation de ce cristal réduit fait apparaître sur ces deux groupes A et A' de magnétite des cristallites d'hématite. Ces cristallites d'hématite ont par rapport à chacun des groupes de magnétite une ou plusieurs orientations préférentielles. Ceci nous suggère donc que les opérations de réduction et d'oxydation successives ne sont pas réversibles cristallographiquement et doivent "disloquer" le réseau cristallin par l'augmentation rapide du nombre des orientations préférentielles.

Nous avons entrepris cette étude pour déterminer la stabilité de l'édifice cristallin au cours de la réduction. Avant d'aborder ces opérations de réductions et oxydations successives nous déterminerons les relations topotaxiques entre la magnétite et l'hématite qui en est issue par oxydation.

2. RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE LA MAGNETITE ET L'HEMATITE

2.1 Conditions expérimentales

Nous avons employé des cristaux naturels de magnétite d'origines différentes : les cristaux provenant de Suède présentaient des faces $\{110\}$; ceux provenant du Brésil des faces $\{111\}$.

Ces cristaux ont été oxydés à 850°C dans un débit d'oxygène pur de 50 l/h à la pression atmosphérique. Les orientations des cristallites d'hématites ont été déterminées par goniométrie de texture en recherchant la répartition statistique des plans $\{10.4\}_H$ de l'hématite (plans dont l'intensité diffractée est la plus importante).

2.2 Résultats expérimentaux

2.2.1 Face (111)

Cette face est perpendiculaire à un axe 3 de la magnétite. La figure de pôles présente une symétrie d'ordre 6 (figure 6.1). Elle possède 6 maxima intenses et 6 maxima beaucoup plus faibles ce qui laisse prévoir deux orientations différentes de l'hématite.

Les 6 maxima intenses s'expliquent par deux orientations analogues de l'hématite sur la magnétite.

Ces orientations sont caractérisées par les relations suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} (00.1)_H \text{ parallèle à } (111)_M \\ (01.0)_H \text{ parallèle à } (\bar{1}01)_M \end{array} \right\} \text{ orientation A}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{et } (00.1)_H \text{ parallèle à } (111)_M \\ (10.0)_H \text{ parallèle à } (\bar{1}01)_M \end{array} \right\} \text{orientation A'}$$

D'un point de vue structural ces deux orientations sont identiques car les plans $(01.0)_H$ et $(10.0)_H$ de l'hématite sont équivalents. Ces relations topotaxiques sont identiques à celles qui avaient été observées lors de la réduction de l'hématite. C'est pourquoi nous qualifierons ces orientations d'orientation double AA'.

Les 6 petits maxima s'expliquent aussi par une orientation préférentielle double de l'hématite sur la magnétite.

Cette orientation double est caractérisée par les relations suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} (00.1)_H \text{ parallèle à } (111)_M \\ (11.0)_H \text{ parallèle à } (\bar{1}10)_M \end{array} \right\} \text{orientation CC'}$$

Cette orientation CC' est très faible par rapport à l'orientation précédente AA'. Le rapport des intensités diffractées $\frac{I_{AA'}}{I_{CC'}}$ est inférieure à 5 % dans les conditions expérimentales d'oxydation dans lesquelles nous avons opéré.

Les relations topotaxiques caractérisant cette deuxième orientation sont différentes des relations topotaxiques relatives à l'orientation B observée lors de la réduction.

2.2.2 Face (110)

Cette face est perpendiculaire à un axe d'ordre 2 de la magnétite. La figure de pôles est elle même

symétrique par rapport à cet axe d'ordre 2 (figure 6.2).

Les maxima s'expliquent tous par l'orientation AA' de l'hématite sur la magnétite. Pour ce type de faces nous n'avons pas détecté la présence de l'orientation CC'.

3. ETUDE DE LA REVERSIBILITE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA TRANSFORMATION HEMATITE-MAGNETITE

Les deux opérations de réduction d'une part et d'oxydation d'autre part donnent à partir d'un cristal unique plusieurs cristallites d'orientations différentes. Ces résultats suggèrent que les opérations de réduction et d'oxydation ne sont pas réversibles cristallographiquement lorsque l'on passe de l'hématite à la magnétite et vice versa. C'est pourquoi et partant d'un cristal unique d'hématite nous avons étudié l'évolution des orientations préférentielles de la magnétite et de l'hématite après réductions et oxydations successives.

3.1 Conditions expérimentales

A chaque réduction où oxydation le cristal a été entièrement réduit ou totalement réoxydé.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

	Réduction	Oxydation
Température	1 000°C	1 000°C
Débit	50 l/h	50 l/h
Concentration	5 % CO - 95 % CO ₂	100 % O ₂
Pression	1 atm	1 atm

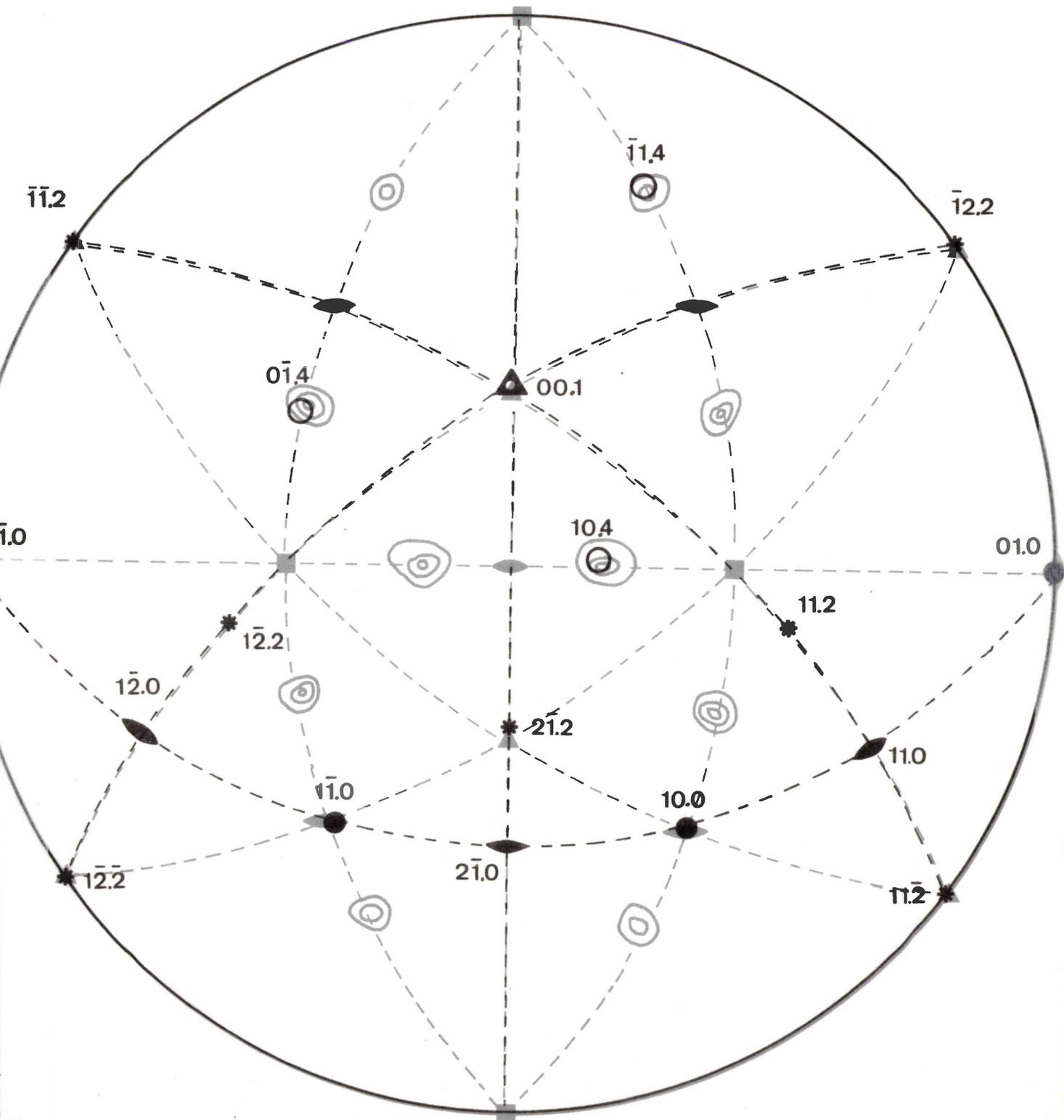


Figure 6.2a : Répartition des plans $(10.4)_H$ sur une face $(110)_M$ oxydée.

Calque 6.2b : Projection stéréographique de l'hématite

○:plans $\{10.4\}_H$

Les orientations préférentielles ont été déterminées par goniométrie de texture en recherchant les plans $(10.4)_H$ de l'hématite après oxydation et les plans $(113)_M$ de la magnétite après réduction.

3.2 Résultats obtenus

Nous avons représenté sur les figures 6.3, 6.4 les résultats pour une face $(00.1)_H$. Toutes les figures de pôles possèdent une symétrie d'ordre 6 par rapport au centre. Nous avons donc représenté en une seule figure les trois figures de pôles obtenues après les trois premières réductions. De même nous avons représenté sur une même figure les figures de pôles obtenues après oxydation.

On constate que :

a) les figures de pôles des cristallites de magnétite obtenus après une ou plusieurs réductions et oxydations successives présentent les mêmes maxima ;

b) l'augmentation du nombre d'oxydations et de réductions s'accompagne d'un élargissement des maxima ;

c) les figures de pôles correspondant aux cristallites d'hématite obtenus après une ou plusieurs oxydations sont semblables ; les maxima gardent les mêmes positions d'une oxydation à l'autre. Les pics s'élargissent au fur et à mesure que le nombre de réductions suivies d'oxydations augmente.

Il en résulte donc que la première réduction fait correspondre à un cristal unique, deux ensembles de cristallites

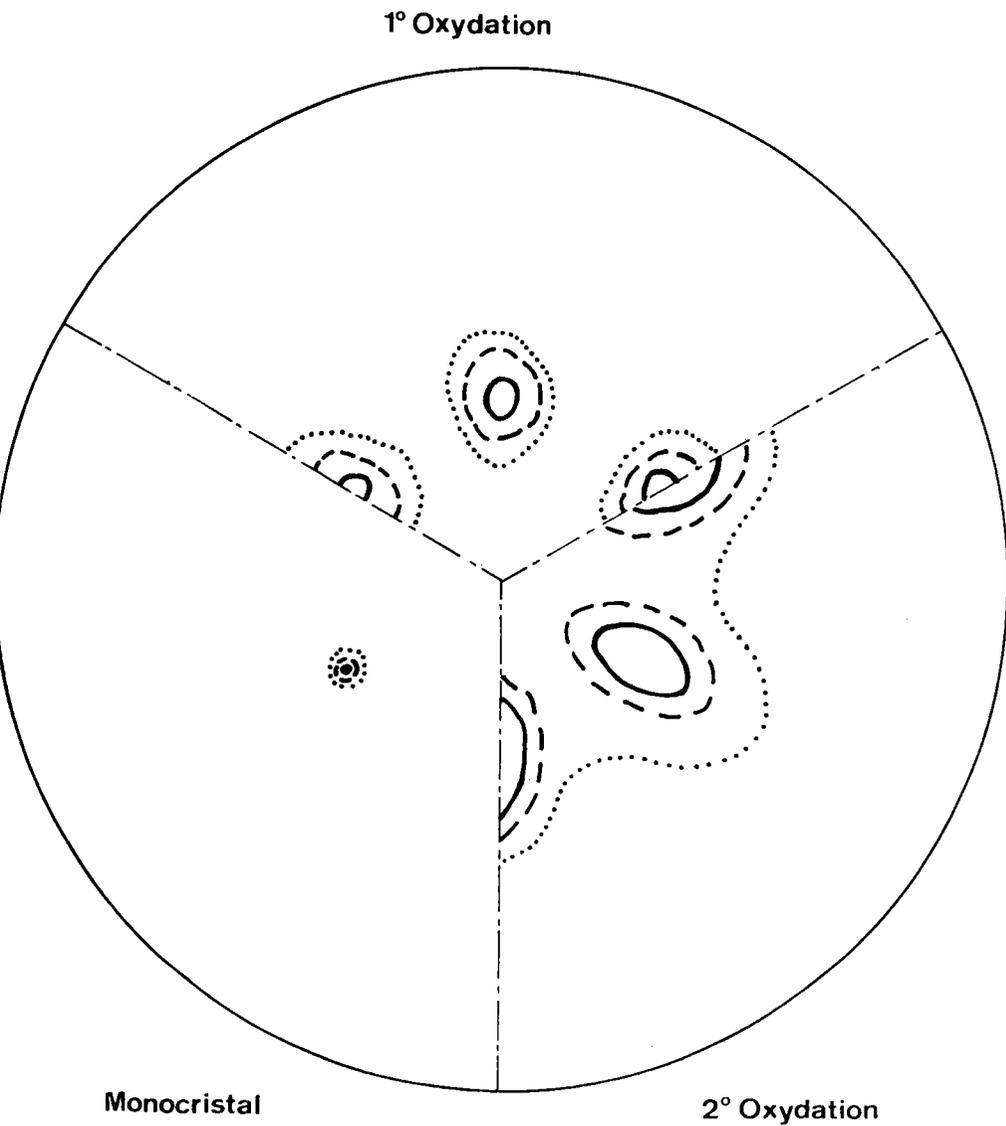


Figure 6.3 : Figures de pôles après oxydation.
Répartition des plans $\{10.4\}_H$.

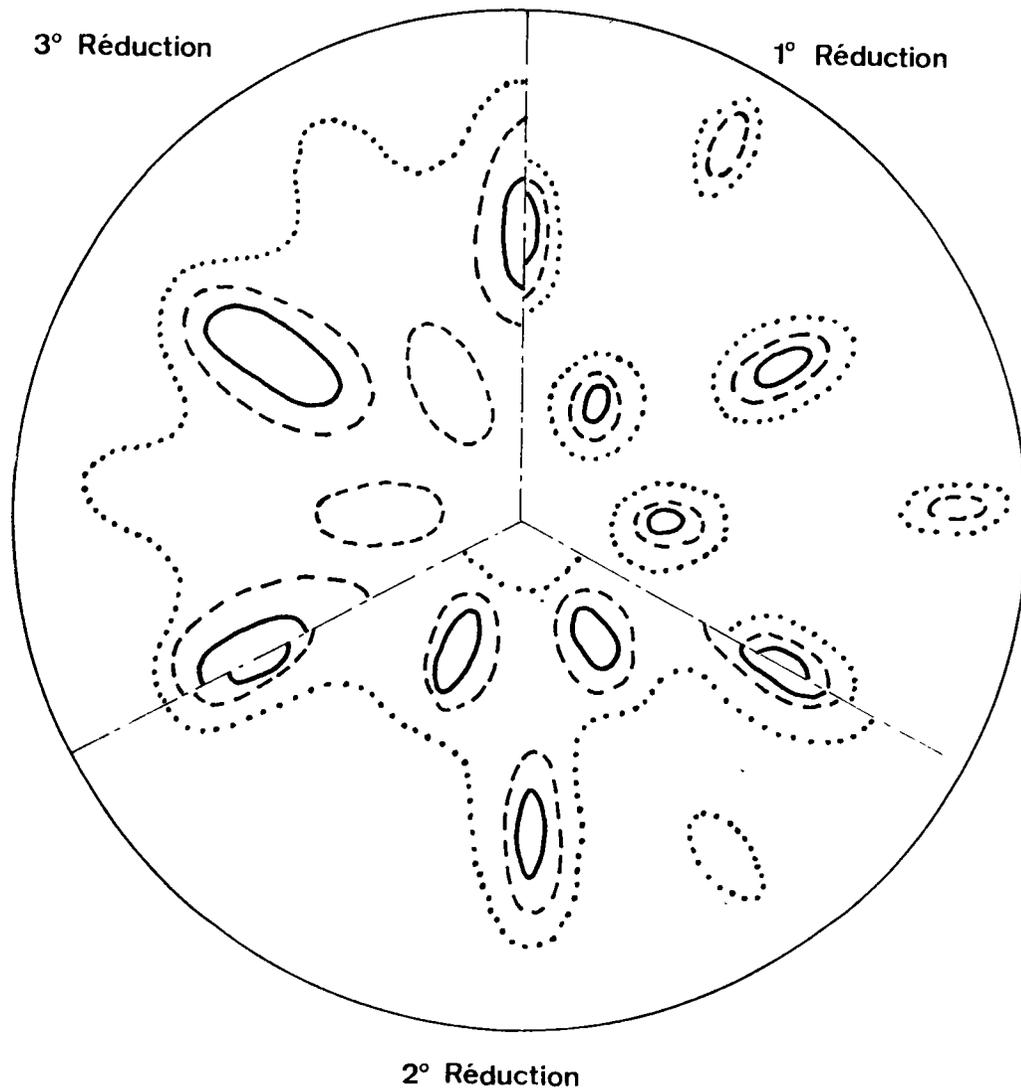


Figure 6.4 : Figures de pôles après réduction.
Répartition des plans $\{113\}_M$.

caractérisés chacun par une orientation bien définie. Les oxydations et réductions successives ne font pas apparaître de nouvelles orientations. Les transformations cristallographiques qui permettent de passer de l'hématite à la magnétite et de la magnétite à l'hématite peuvent donc être considérées comme quasi-réversibles (figure 6.5).

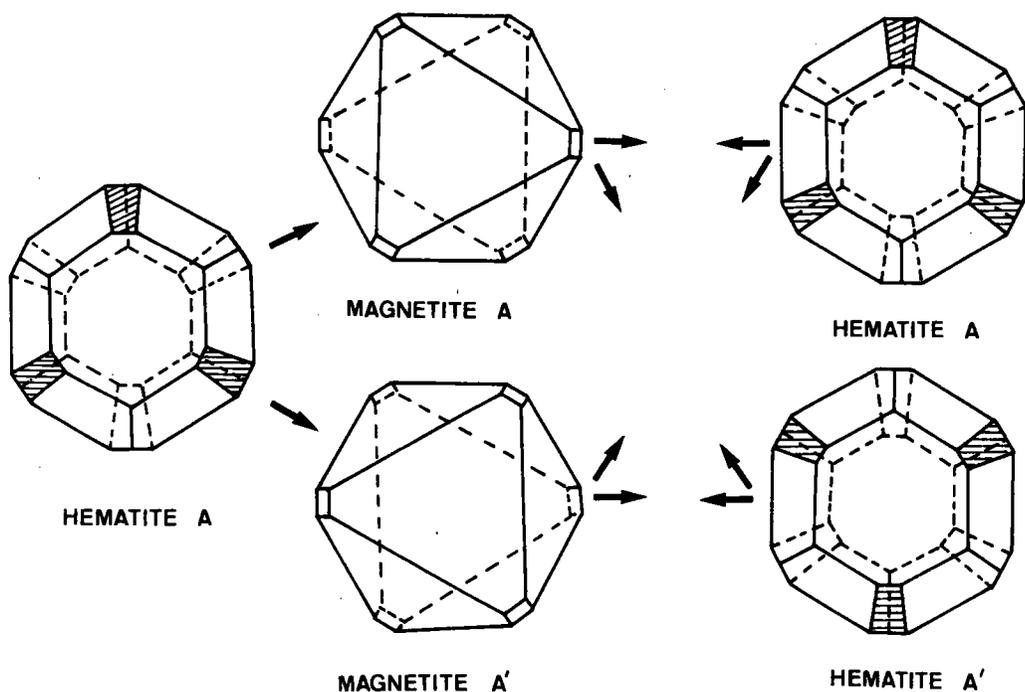


Figure 6.5

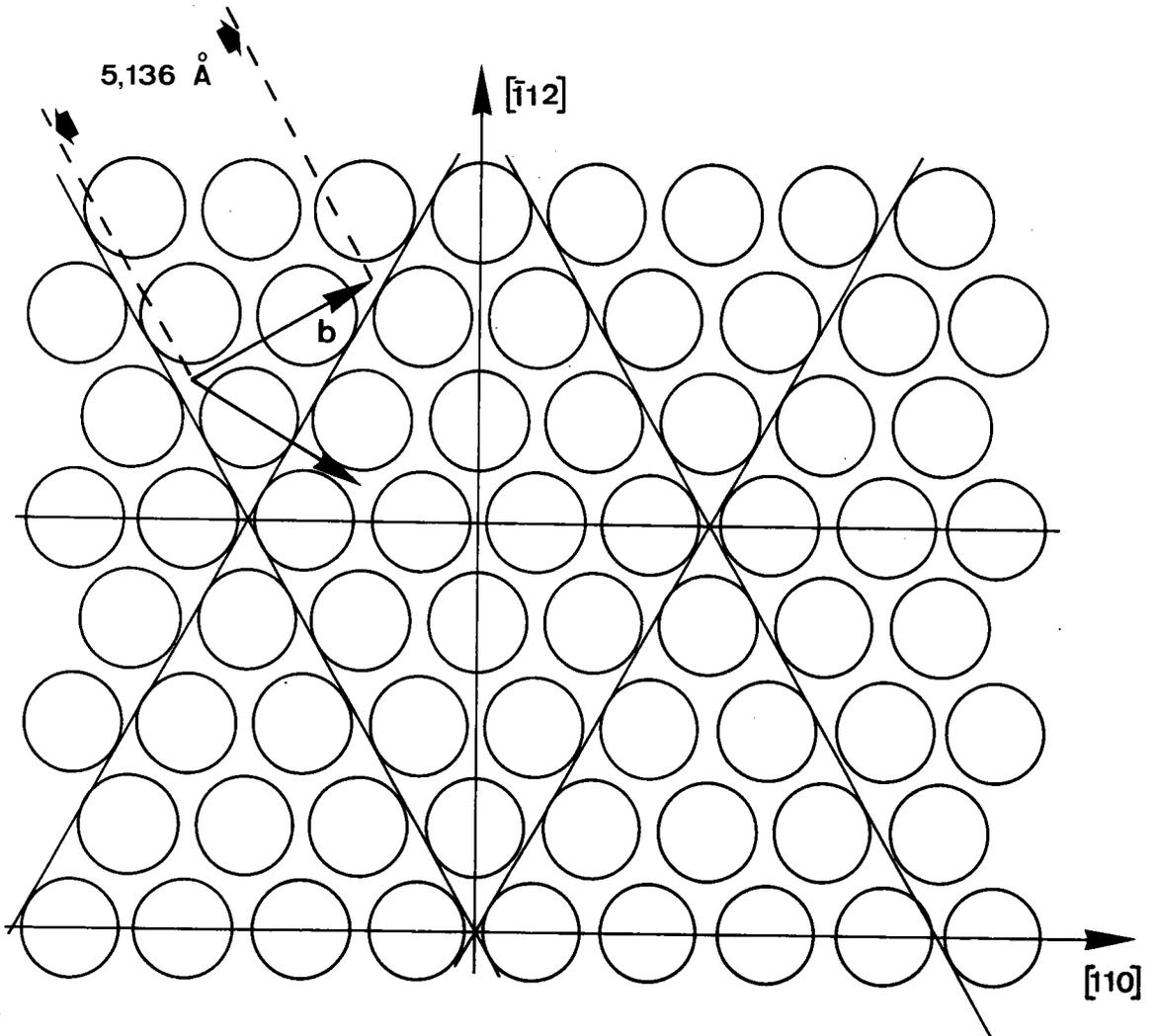
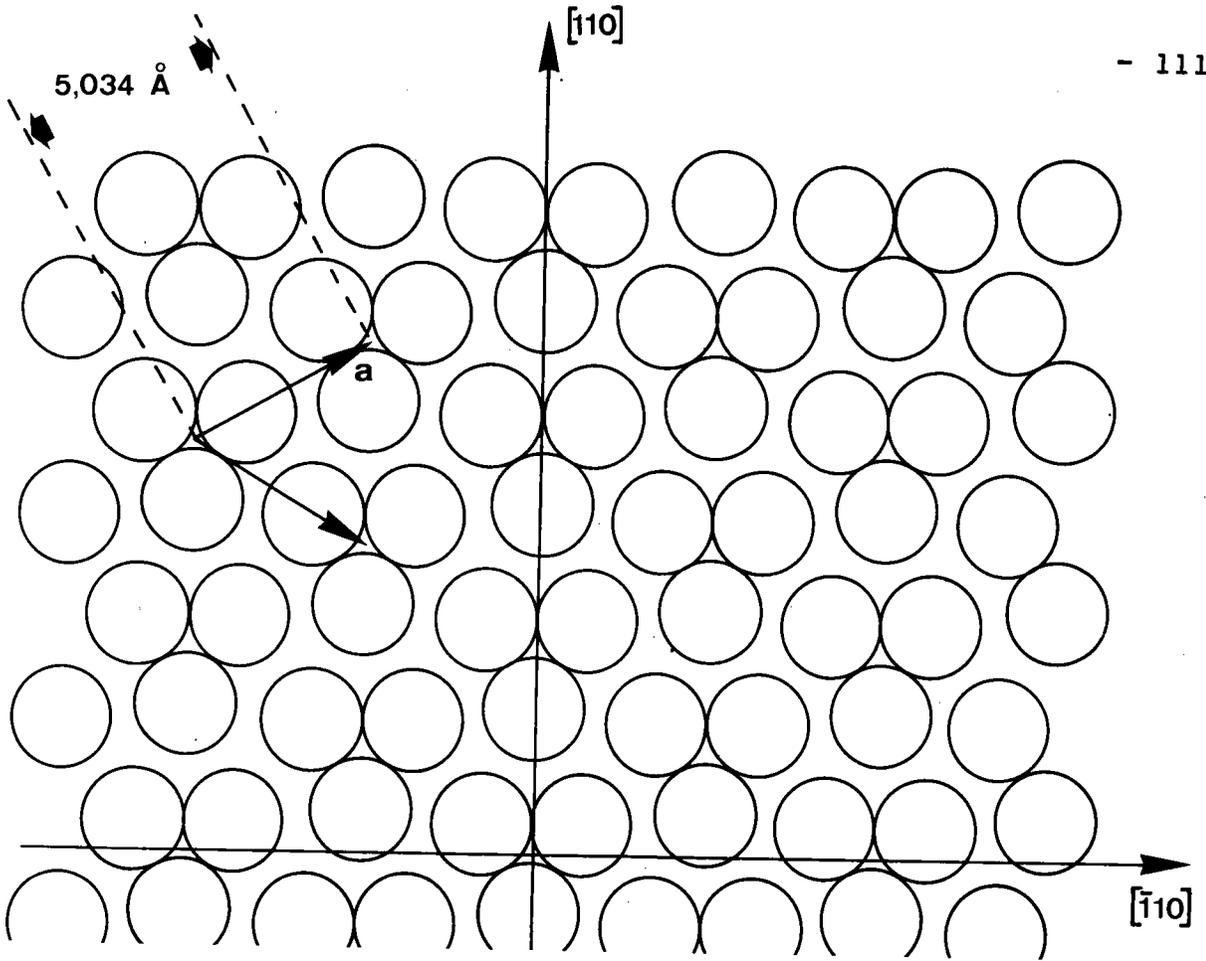
Cette réversibilité cristallographique est la conséquence d'une certaine stabilité de l'édifice cristallin au cours de la réduction ou de l'oxydation.

4. REPRESENTATION DES PLANS EN CONTACT

Afin de pouvoir préciser le mécanisme de passage de l'hématite à la magnétite, nous avons représenté à la même échelle la répartition des ions oxygène dans les plans de l'hématite et de la magnétite qui doivent se trouver en contact.

Figure 6.6 : Ion oxygène dans le plan $(00.1)_H$.

Figure 6.7 : Ion oxygène dans le plan $(111)_M$.



Nous constatons ainsi que les plans d'oxygène $(00.1)_H$, $(111)_M$ (figures 6.6 et 6.7) ont une structure analogue, tandis que les plans de fer sont très différents.

Par superposition de ces plans on vérifie que les relations topotaxiques correspondent à un emboîtement optimal des rangées d'atomes d'oxygène à travers l'interface.

Lors du passage de l'état hématite à l'état magnétite, l'empilement AB AB AB des plans d'oxygène de l'hématite se transforme en un empilement ABC ABC de plans d'oxygène de la magnétite. Cette transformation de la séquence d'empilement des ions oxygène peut s'expliquer par un mécanisme identique à celui

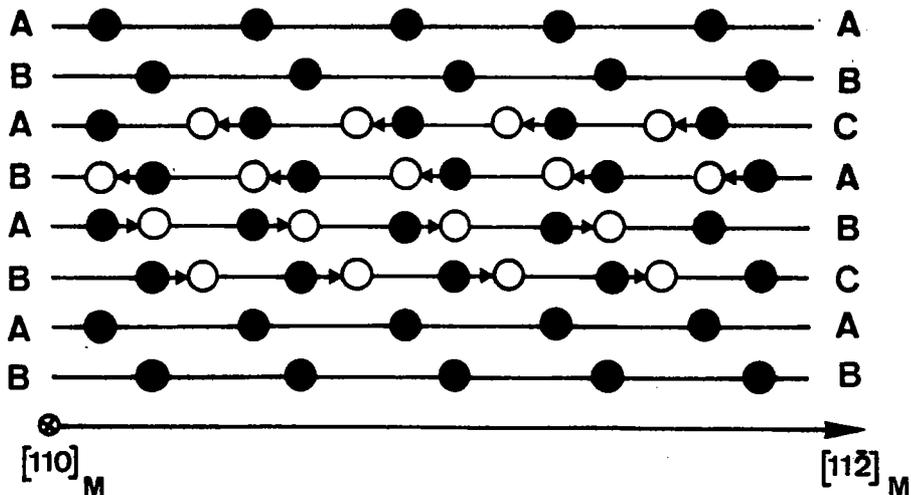


Figure 6.8

proposé par KACHI (45) pour la transformation de phase de l'hématite $Fe_2O_3 \alpha$ en magnétite $Fe_2O_3 \gamma$ cubique faces centrées et par SEEGER (46) pour la transformation de phase du cobalt.

Ce mécanisme correspond à un glissement de deux plans successifs dans la direction $[11\bar{2}]$ d'une quantité égale à $\frac{d}{\sqrt{3}}$ où d correspond à la distance interatomique la plus courte des ions oxygène (figure 6.8). Pour la transformation hématite-magnétite ce glissement a pour module : $\frac{2,96 \text{ \AA}}{\sqrt{3}} = 1,71 \text{ \AA}$.

Cette transformation dans la séquence d'empilement doit conduire à une couche de magnétite "dense" sur l'hématite. Cependant les réseaux d'ions oxygène des deux structures n'ont pas des paramètres rigoureusement identiques. Il doit donc se produire des distorsions quasi-périodiques dans le réseau de la magnétite qui se développe à partir de l'hématite. La distance L entre ces ruptures de périodicité peut être définie par la relation :

$$L = na = (n + 1) b$$

où a est le paramètre du réseau de $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$

et b est le paramètre du réseau de Fe_3O_4

Cette distance $L = \frac{ab}{a-b}$, calculée à partir des deux réseaux d'ions oxygène (figure 6.7) conduit à une valeur de l'ordre de 250 Å entre les ruptures de périodicité du réseau de la magnétite.

5. CONCLUSION

Cette étude nous a révélé que les réactions de réduction de l'hématite et d'oxydation de la magnétite peuvent être considérées comme des réactions quasi-réversibles d'un point

de vue cristallographique : cette réversibilité étant la conséquence de la stabilité, à l'empilement près, de l'édifice formé par les ions oxygène. Les ions fer ont donc une influence secondaire sinon négligeable dans le mécanisme d'orientation de la magnétite par rapport à l'hématite.

La couche de magnétite formée sur l'hématite se composerait d'un très grand nombre de cristallites dont la taille moyenne serait de quelques centaines d'angström. Le chapitre suivant, relatif aux relations structurales en fonction des conditions de réduction nous conduira à un modèle plus précis de la structure de magnétite formée.

CHAPITRE 7

ETUDE DES RELATIONS TOPOTAXIQUES EN FONCTION DES
CONDITIONS EXPERIMENTALES DE REDUCTION

7. ETUDE DES RELATIONS TOPOTAXIQUES EN FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE REDUCTION

1. GENERALITES

Les résultats du chapitre précédent indiquent que seule la face $(00.1)_H$ donne naissance à deux orientations différentes de la magnétite formée : l'orientation AA' que l'on trouve sur toutes les faces et l'orientation B qui lui est propre. Nous allons donc étudier particulièrement ces deux orientations qui apparaissent sur la face $(00.1)_H$ en fonction de la température à laquelle s'effectue la réduction pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'importance relative de ces deux orientations.

2. DETERMINATION DE L'IMPORTANCE RELATIVE DES ORIENTATIONS

2.1 Conditions expérimentales

2.1.1 Nature des échantillons

Nous avons choisi pour cette étude des monocristaux de même provenance (Mexique) dont les faces $(00.1)_H$ sont bien définies et de surface importante de l'ordre de 25 à 50 mm² pour permettre un examen aisé par goniométrie de texture.

2.1.2 Conditions de réduction

Chaque cristal a été réduit sous un débit suffisant de gaz réducteur. L'échantillon est préalablement élevé à la température de réduction dans le tube laboratoire sous un débit d'azote + oxygène de façon à ce que la température relevée au niveau de l'échantillon ne varie pas au moment

de l'envoi des gaz réducteurs.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

poids initial des échantillons : $300 < P_i < 600$ mg

température : $500^\circ < T < 1200^\circ\text{C}$

composition gazeuse : 5 % CO - 95 % CO₂

débit : 50 l/h

vitesse des gaz = 5 cm/s

2.1.3 Examen radiocristallographique

En examinant la figure de pôles théorique (figure 7.1) correspondant aux deux orientations AA' et B on remarque que chacune des orientations occupe des zones bien déterminées de la figure de pôles et qu'il n'y a pas de zones communes à ces deux orientations. On peut donc, par la mesure des intensités diffractées, déterminer l'importance relative de ces deux orientations.

Pour chaque cristal réduit nous avons effectué deux enregistrements complets de l'intensité diffractée par les plans $(113)_M$ de la magnétite.

Lors du premier enregistrement on détermine l'intensité totale, I_{tot} , diffractée par l'échantillon durant son mouvement complet

Durant le deuxième enregistrement effectué dans des conditions expérimentales identiques, l'intensité diffractée est comptée toutes les 0,1 minute. L'enregistrement complet de la figure de pôles dure 3 heures 36 minutes ; la sphère des

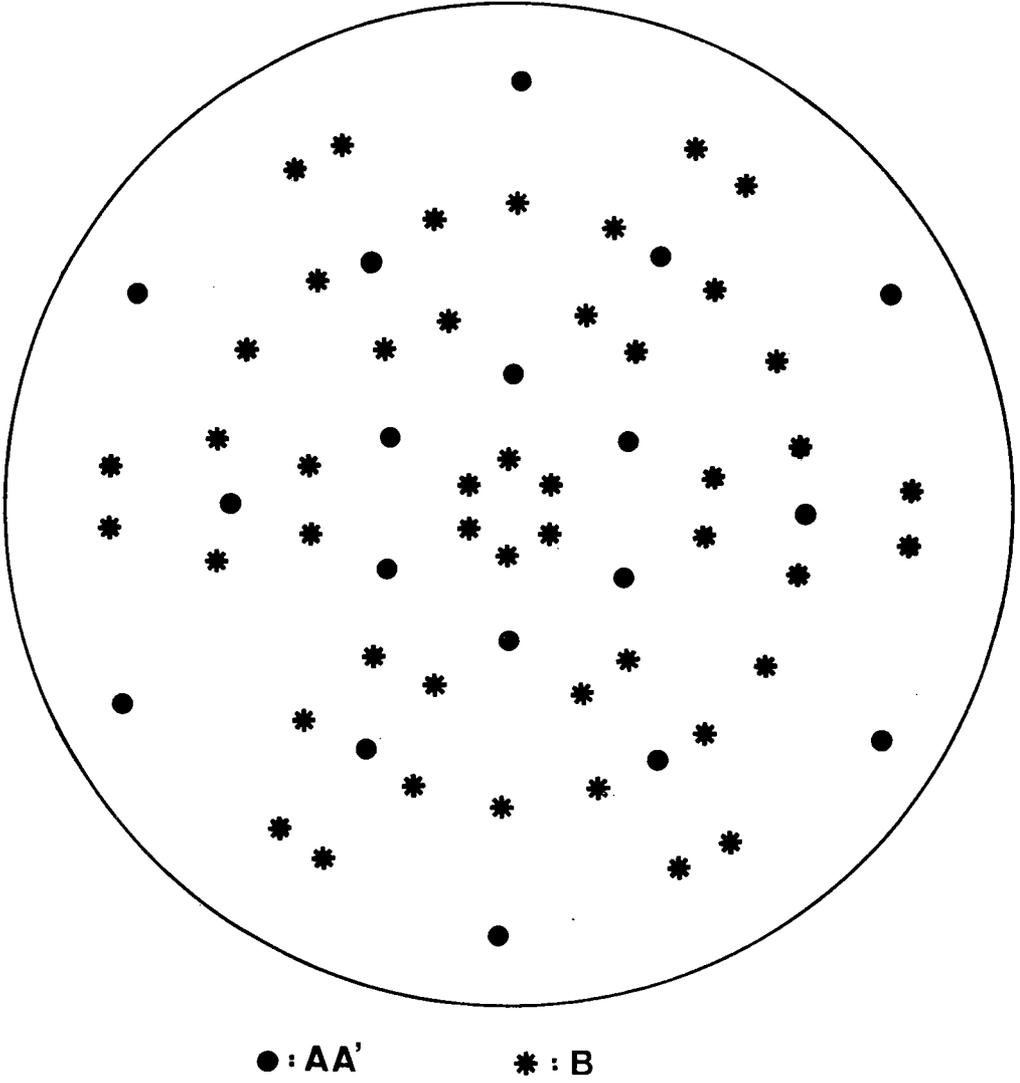


Figure 7.1 : Figure de pôles théorique des orientations AA' et B.

pôles a été divisée en 2160 éléments de surface $dS = d\varphi \times d\psi$ égaux. On détermine ainsi l'intensité diffractée relative à chaque élément de surface dS ce qui revient à déterminer le nombre de plans réticulaires dont la normale se situe dans cet élément de surface dS .

Les éléments de surface relatifs à chacune des deux orientations sont repérés et l'on somme les différentes intensités diffractées des éléments de surface dS appartenant à la même orientation.

On détermine ainsi :

- a) l'intensité diffractée par les cristallites de magnétite possédant l'orientation AA' : $\dot{i}_{AA'}$;
- b) l'intensité diffractée par les cristallites possédant l'orientation B : \dot{i}_B ;
- c) l'intensité diffractée par les cristallites en position quelconque déterminée par l'intensité du fond continu : \dot{i}_{FC} ;
- d) l'intensité totale diffractée : \dot{i}_{tot} obtenu par le premier enregistrement et qui doit correspondre à la somme des trois intensités :
$$\dot{i}_{tot} = \dot{i}_{AA'} + \dot{i}_B + \dot{i}_{FC} .$$

2.2 Résultats expérimentaux

Les intensités diffractées correspondant au nombre de plans réticulaires en position de diffraction sont reportées dans le tableau 7.I.

TABLEAU I

Température	500	600	700	800	900	1 000	1 100
I_{TOT}	128 500	145 000	123 500	143 000	130 700	208 000	212 000
$I_{AA'}$	29 600	35 000	50 200	70 300	63 700	116 500	133 500
I_B	8 200	6 400	4 000	3 300	3 900	3 400	3 300
I_{FC}	86 400	92 000	63 800	61 700	55 000	84 000	72 000
$I_{AA'} / I_{TOT}$	24 %	26 %	42 %	52 %	52 %	57 %	63 %
I_B / I_{TOT}	6,5 %	4,8 %	3,4 %	2,4 %	3,15 %	1,66 %	1,66 %
I_{FC} / I_{TOT}	70 %	68 %	54 %	46 %	45 %	41 %	35 %
$I_B / I_{AA'}$	27 %	18 %	8 %	4,7 %	6,1 %	2,9 %	2,6 %

ANALYSE DES RESULTATS

On constate que :

a) les cristallites de magnétite se répartissent autour de la position ψ_0 , φ_0 correspondant aux orientations "idéales" données par les relations de structure quelque soit la température de réduction ;

b) le nombre de cristallites en position AA' augmente linéairement avec la température (figure 7.2)

$$\dot{i}_{AA'} = 5,5 \cdot 10^{-4} (T - 230) \dot{i}_{tot}$$

c) le nombre de cristallites possédant l'orientation B décroît exponentiellement avec la température (figure 7.3)

$$\dot{i}_B = 1,9 \cdot 10^{-3} \exp \frac{2900}{T} \dot{i}_{tot}$$

d) la quantité de cristallites en position générale décroît linéairement avec la température (figure 7.2)

$$\dot{i}_{FC} = (- 5,3 \cdot 10^{-4} T + 1,08) \dot{i}_{tot}$$

e) l'importance relative de la deuxième orientation diminue rapidement quand la température augmente et tend vers zéro pour les hautes températures (figure 7.4).

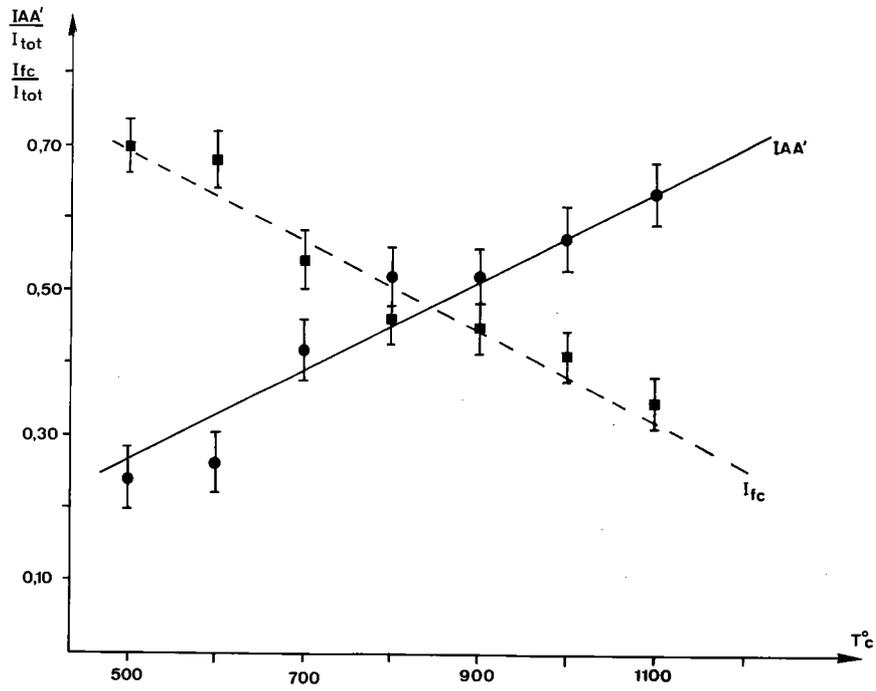


Figure 7.2 : Intensité diffractée par les cristallites de magnétite en position AA' et intensité diffractée par les cristallites en position quelconque.

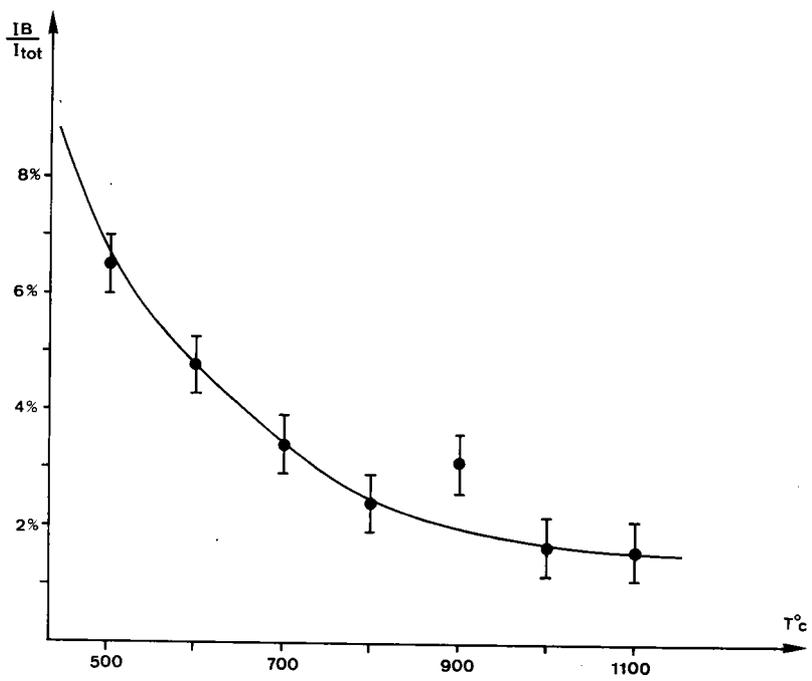


Figure 7.3 : Importance relative de l'orientation B en fonction de la température.

A haute température de réduction les cristallites de magnétite s'orientent tous selon l'orientation AA' qui est donc la plus stable.

3. ETUDE DE LA DESORIENTATION DES CRISTALLITES DE MAGNETITE

3.1 Généralités

La position des maxima d'intensité de la figure de pôles correspond à l'orientation "idéale" de la magnétite par rapport à l'hématite. La densité des normales aux plans réticulaires (hkl) sur la sphère des pôles est maximale pour les couples d'angles (ψ_0, φ_0) correspondant à cette orientation idéale. Si on considère une répartition angulaire isotrope des cristallites autour de cette orientation idéale, la densité des normales aux plans (hkl) situées sur un cône d'ouverture $d\alpha$ et d'axe défini par (ψ_0, φ_0) est constante. Ce cône coupe la sphère des pôles de rayon R suivant un cercle de rayon $Rd\alpha$. Comme la projection stéréographique correspond à une inversion de puissance $2R^2$, le cercle d'équidensité des normales de la sphère des pôles se projette suivant un cercle. Ainsi une distribution isotrope des orientations autour de l'orientation "idéale" est représentée sur la figure de pôles par un faisceau de courbes d'équidensité circulaires. Toute forme non circulaire des courbes d'équidensité correspond donc à une distribution anisotrope des orientations autour de l'orientation idéale définie par les angles (ψ_0, φ_0) .

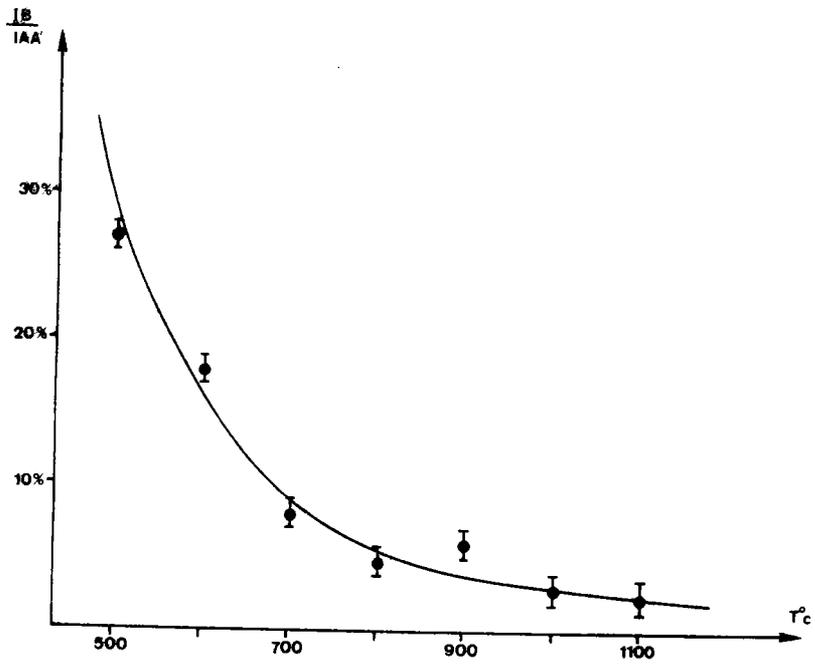


Figure 7.4 : Importance de l'orientation B par rapport à l'orientation AA'.

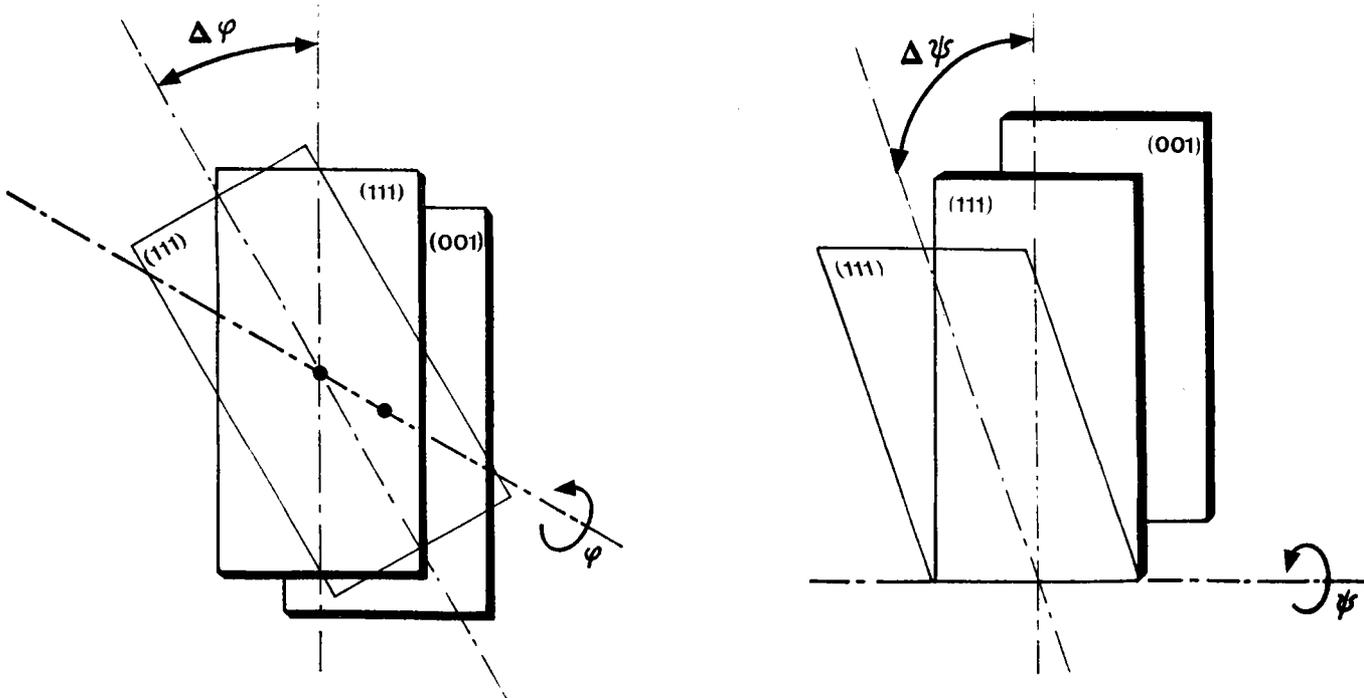


Figure 7.5 : Désorientations azimuthale et d'inclinaison.

Pour mettre en évidence l'influence éventuelle des conditions de diffraction sur la forme des tâches de diffraction de la figure de pôles nous avons déterminé, dans les mêmes conditions de diffraction, la figure de pôles d'un monocristal de magnétite. Sur cette figure les courbes d'équidensité sont approximativement circulaires et correspondent à une largeur angulaire très faible égale à $3,75^\circ$.

Il se vérifie donc que la forme allongée des tâches de la figure de pôles est due à une distribution anisotrope des cristallites de magnétite autour des positions idéales définies par les relations topotaxiques.

3.2 Désorientation d'inclinaison des cristallites

La désorientation d'inclinaison des cristallites sera définie par les angles $(\psi_0 \pm \Delta\psi, \varphi_0)$ ou ψ_0 et φ_0 sont les angles définissant l'orientation idéale. L'angle $2\Delta\psi$ correspond donc à la longueur maximale de la tache de diffraction de la figure de pôle. L'intensité diffractée $I(\psi, \varphi_0)$ à φ_0 constant représente la répartition des cristallites de magnétite orientés par rapport à l'hématite tels que les rangées $[\bar{1}01]_M$ et $[10.0]_H$ restent toujours parallèles. L'angle entre les plans $(111)_M$ et $(00.1)_H$ formant l'angle dièdre $\Delta\psi$ (figure 7.5).

La valeur de l'angle $\Delta\psi$ est mesurée sur l'enregistrement linéaire (figure 5.6). Ces valeurs corrigées selon l'hypothèse de WARREN (14), pour prendre en considération l'élargissement de la tache du aux conditions géométriques de diffraction, sont reportées en fonction de la température de

réduction sur le graphe (7.6). On constate que les cristallites tendent à s'orienter selon l'orientation idéale AA' aux hautes températures.

3.3 Désorientation azimutale des cristallites

La désorientation azimutale d'un cristallite est définie par les angles $(\psi_0, \varphi_0 \pm \Delta\varphi)$. L'angle $2 \Delta\varphi$ correspond à la largeur maximale de la tache de diffraction de la figure de pôles. L'intensité diffractée $I(\psi_0, \varphi)$ à ψ_0 constant représente la répartition des cristallites orientés par rapport à l'hématite tels que les plans $(111)_M$ et $(00.1)_H$ restent toujours parallèles (figure 7.5), l'angle $\Delta\varphi$ correspondant à l'angle entre les rangées $[\bar{1}01]_M$ et $[10.0]_M$.

Les valeurs corrigées de cet angle sont reportées en fonction de la température de réduction sur le graphe (7.7). On constate ainsi que les cristallites tendent à s'orienter selon l'orientation idéale AA' aux hautes températures.

3.4 Désorientation des cristallites en fonction du temps

Pour démontrer l'influence du temps sur l'organisation de la magnétite, nous avons réduit un monocristal de façon à ce que la couche de Fe_3O_4 formée sur la face $(00.1)_H$ ait une épaisseur de l'ordre de 5 000 à 10 000 Å. Lorsque cette épaisseur est atteinte, le cristal est brusquement trempé sous atmosphère réductrice pour éviter toute oxydation et la désorientation moyenne d'inclinaison $\Delta\psi$ des cristallites est mesurée comme indiqué plus haut.

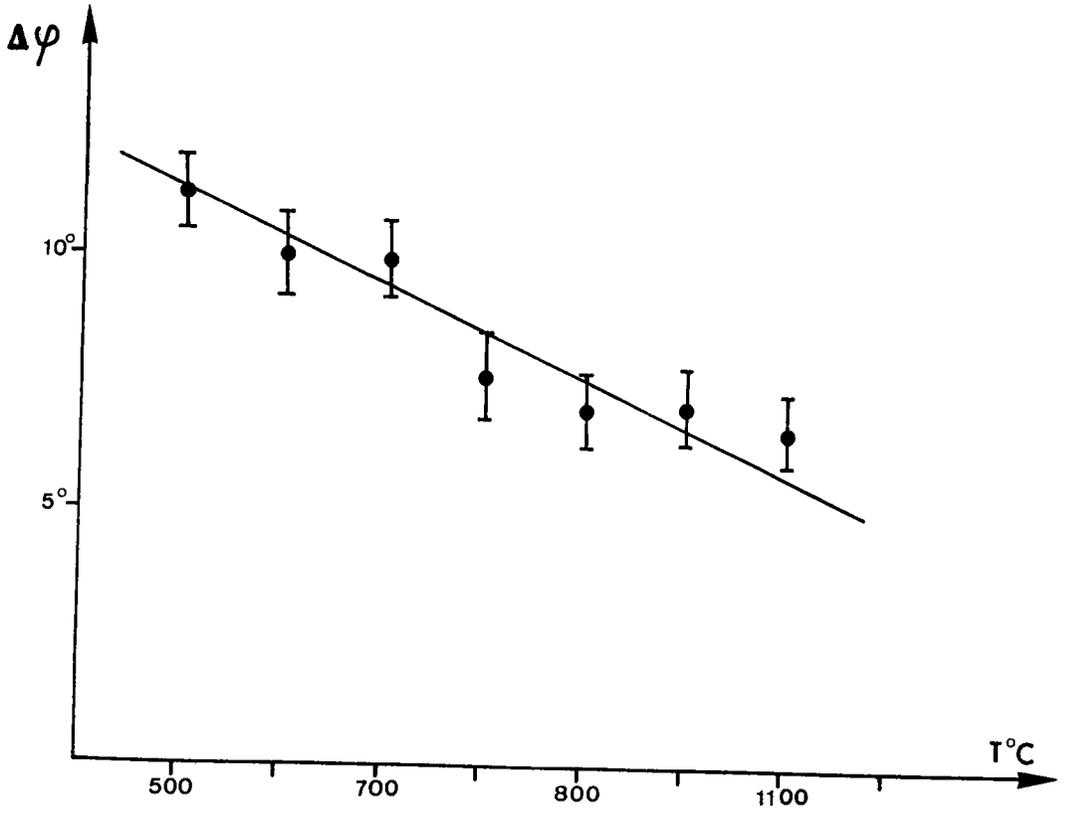


Figure 7.6 : Désorientation d'inclinaison en fonction de la température.

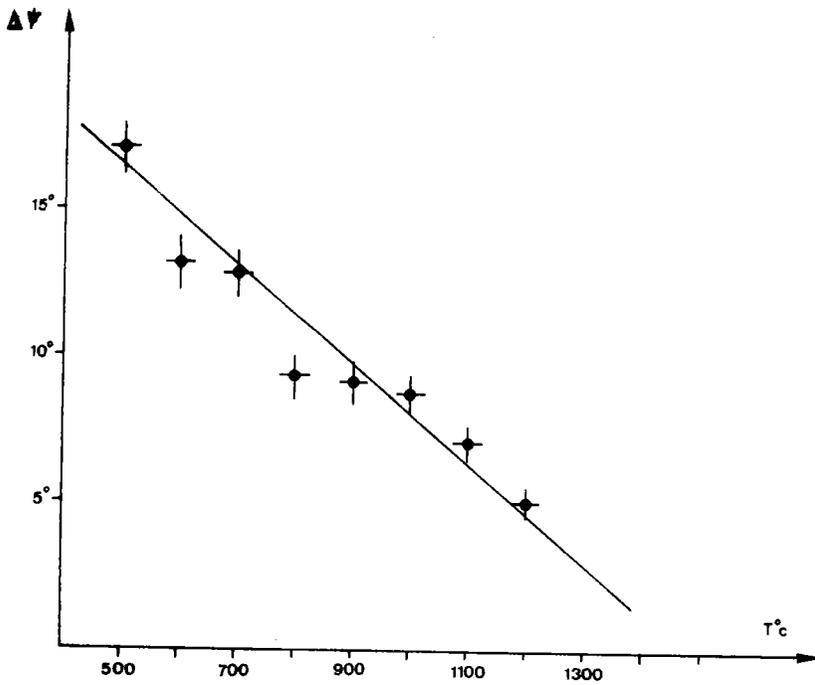


Figure 7.7 : Désorientation azimutale des cristallites en fonction de la température.

Ensuite l'échantillon est placé à la même température que celle fixée lors de sa réduction sous une atmosphère neutre d'argon, pendant un temps suffisamment long (8 heures) pour pouvoir mesurer la variation éventuelle de la désorientation de la magnétite.

On détermine alors sur cet échantillon "fritté", dans les mêmes conditions de diffraction, la désorientation d'inclinaison $\Delta\psi$ des cristallites.

Les résultats des mesures avant et après traitement thermique sont reportés dans le tableau 7.II.

TABLEAU II

Conditions expérimentales :		Pi = 300 - 500 mg							
Température de réduction : 650°		CO = 10 % - 90 % CO ₂							
Débit = 50 l/h									
$\Delta\psi$ avant	15°	14,5	16,3	16°	15,2	15,3	16,3	17,5	15,9
$\Delta\psi$ moyen	15,8 ± 0,7								
$\Delta\psi$ corrigé	15,4 ± 0,7								
$\Delta\psi$ après	10,7	11,3	12,8	11,8	11,5	11°	13,1	13°	12,5
$\Delta\psi$ moyen	11,9 ± 0,8								
$\Delta\psi$ corrigé	11,3 ± 0,8								

On constate sur ce tableau que l'angle de désorientation $\Delta\psi$ des cristallites de magnétite a diminué après traitement thermique de près de 30 %. Cette expérience indique donc

que la magnétite formée s'ordonne au cours du temps. Cette réorganisation doit aussi se produire progressivement pendant la réaction, de sorte que la magnétite la plus éloignée du front de réduction soit le mieux réorganisée.

4. CONCLUSION

Cette étude des relations topotaxiques en fonction de la température de réduction nous révèle que :

Les cristallites de magnétite tendent tous à s'orienter selon l'orientation AA' aux hautes températures de réduction. La deuxième orientation de la magnétite observée sur la face $(00.1)_H$ disparaît au fur et à mesure que la température de réduction augmente.

La magnétite formée se réorganise au cours de la réaction. Elle se réorganise d'autant mieux que la température de réduction est plus élevée. Les désorientations mesurées $\Delta\psi$ et $\Delta\varphi$ correspondant à l'angle maximum entre deux cristallites n'excèdent pas 15° environ. Nous pouvons donc admettre que la couche de magnétite formée est constituée d'un ensemble de cristallites faiblement désorientés les uns par rapport aux autres et liés entre eux par des sous joints. Ces sous joints dont la densité en dislocations est proportionnelle à l'angle de désorientation mutuelle des grains adjacents (24) expliqueraient la variation du coefficient de diffusion observé dans la partie cinétique de cette étude. En effet TURNBULL et

HOFFMAN (47) ont montré que la diffusivité est proportionnelle à la densité de dislocations aux sous joints . La diminution de cette densité par suite de la réorganisation des cristallites de magnétite pourrait expliquer cette variation du coefficient de diffusion.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons dans cette étude consacrée à la réduction de l'hématite en magnétite isolé le processus chimique des processus diffusionnels qui viennent perturber cette réaction. Ainsi nous avons pu établir la présence du régime chimique de réduction et préciser son domaine d'existence.

L'acte chimique étant isolé nous avons déterminé les constantes cinétiques relatives à ce processus réactionnel et montré que la surface spécifique de l'échantillon est un paramètre déterminant lorsque la réduction est contrôlée par la réaction chimique.

La réduction de l'hématite en magnétite évolue principalement en régime mixte. En considérant l'effet perturbateur de la diffusion des gaz réducteurs dans la couche de magnétite nous avons déterminé les constantes cinétiques de la diffusion.

Les constantes cinétiques des deux processus régulateurs de la réduction étant connues, nous avons défini un modèle réactionnel simple, dans lequel la magnétite peut être considérée en première approximation comme formée de deux zones : l'une perturbée adjacente au front de réduction et l'autre réorganisée. Ce modèle rend compte de la variation du coefficient de diffusion en cours de réduction.

Ce modèle réactionnel nous a permis d'établir et de vérifier expérimentalement que l'énergie d'activation de la réaction qui évolue en régime mixte dépend de l'avancement de celle-ci et de l'importance relative des deux processus réactionnels. Ces faits peuvent expliquer en partie que les énergies d'activation proposées précédemment pour cette réaction soient très différentes.

L'étude structurale de la réduction, nous a montré que la magnétite s'oriente préférentiellement sur l'hématite qui lui a donné naissance. Les relations de structure entre les deux oxydes sont la conséquence de la stabilité de l'édifice formé par les ions oxygène des deux oxydes.

L'influence des conditions expérimentales de réduction sur ces relations de structure, a permis de mettre en évidence l'importance des sous-joints de grains entre cristallites de magnétite et de comprendre ainsi l'évolution de la texture de la magnétite en cours de réduction.

La connaissance des constantes cinétiques de la réaction, doit permettre dès lors l'étude de la réduction sous un aspect plus général :

- soit en étudiant la cinétique réactionnelle des particules agglomérées, pour tendre vers les conditions industrielles de réduction et comprendre l'influence de phénomènes régulateurs tels que la diffusion des gaz réducteurs dans les pores intergranulaires de la particule ;

- soit en abordant à la lumière de ces résultats les étapes suivantes de la réduction pour comprendre la cinétique globale de réduction des oxydes jusqu'au fer.
-

ANNEXE I : RAPPEL DES LOIS CINETIQUES DANS LE CAS DE
SPHERES D'OXYDES DENSES ET COMMENTAIRES
RELATIFS A CES LOIS

ANNEXE II : VARIATION DE L'INCREMENT THERMIQUE AU COURS
DE LA REDUCTION DE PARTICULES SPHERIQUES

ANNEXE III : METHODE DIRECTE CONVERGENTE POUR LA
DETERMINATION DE L'ORIENTATION D'UN CRISTAL
DE STRUCTURE CONNUE A L'AIDE D'UN CLICHE
DE LAUE

ANNEXE IV : UTILISATION D'UN GONIOMETRE DE TEXTURE POUR
LA DETERMINATION DE RELATIONS TOPOTAXIQUES

ANNEXE I

RAPPEL DES LOIS CINÉTIQUES DANS LE CAS DE SPHÈRES
D'OXYDES DENSES ET COMMENTAIRES RELATIFS A
CES LOIS

- Soit R_o : le rayon de la sphère,
 R_i : le rayon de l'interface réactionnel,
 m : masse de l'atome d'oxygène,
 q : nombre d'atomes d'oxygène à enlever par
unité de volume,
 ΔP : perte de poids à un instant t quelconque,
 ΔP_{tot} : perte de poids pour la réduction totale,
 ΔP_r : le poids d'oxygène restant à enlever au temps t ,

$$\Delta P = \Delta P_{tot} - \Delta P_r = m q \frac{4}{3} \pi R_o^3 - m q \frac{4}{3} \pi R_i^3 ,$$

$$X = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{tot}} = \frac{R_i^3}{R_o^3}$$

- C_o : la concentration extérieure du gaz,
 C^* : la concentration correspondant à l'équilibre du
gaz avec l'hématite et la magnétite,
 C_i : la concentration gazeuse à l'interface.

REACTION CHIMIQUE

Si la réaction chimique suit une loi cinétique du 1^{er} ordre, la vitesse de la réaction définie par

$$\frac{d\Delta P}{dt} = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}}$$

aura la forme suivante :

$$- \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = B (C_i - C^*) 4\pi R_i^2$$

où $4\pi R_i^2$ est la surface réactionnelle et B une constante dépendant de la température. En exprimant R_i en fonction de X on obtient la relation suivante :

$$- \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = B (C_i - C^*) 4\pi X^{2/3} R_o^2 \quad \text{I. 1}$$

en intégrant et compte tenu des conditions initiales on obtient la loi cinétique :

$$1 - X^{1/3} = \frac{B (C_i - C^*)}{R_o m q} t \quad \text{I. 2}$$

Dans le cas où $C_i = C_o$ on définit le régime chimique pur.

Si la réaction évolue entièrement en régime chimique pur, le temps t_{f_c} nécessaire pour obtenir la réduction totale

soit $X = 0$ sera :

$$t_{f_c} = \frac{R_o m q}{B (C_o - C^*)}$$

La loi cinétique en régime chimique pur pourra alors s'écrire :

$$1 - X^{1/3} = \frac{t}{t_{f_c}} \quad \text{I. 3}$$

L'expression de la vitesse de réaction en régime chimique pur se calcule à partir de la relation I.1 :

$$V_c = \frac{3 X^{2/3}}{t_{f_c}} \Delta P_{\text{tot}} \quad \text{I.4}$$

REGIME DE DIFFUSION

Les transports de matière par diffusion dans la couche réduite obéissent à la loi de Fick

où J est le flux de matière, D le coefficient de diffusion. En intégrant entre R_0 et R_i nous obtenons la valeur du flux, ou vitesse de diffusion en fonction de R_i :

$$J = \frac{4 \cdot R_0 \cdot R_i}{R_0 - R_i} \cdot D(C_0 - C_i) = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} \quad \text{I.5}$$

en intégrant cette expression, et compte tenu des conditions initiales on obtient la loi cinétique :

$$1 - 3 X^{2/3} + 2 X = k't \text{ avec } k' = \frac{6 D (C_0 - C_i)}{R_0^2 m\eta} \quad \text{I.6}$$

Dans le cas où $C_i = C^*$ on définit le régime de diffusion pur.

Si la réaction évolue entièrement en régime de diffusion pur, la durée t_{fD} nécessaire pour obtenir la réduction totale sera :

$$t_{fD} = \frac{R_0^2 m\eta}{6D (C_0 - C^*)} \quad \text{I.7}$$

La loi cinétique en régime de diffusion pur pourra alors s'écrire :

$$1 - 3 X^{2/3} + 2 X = \frac{t}{t_{fD}} \quad \text{I.8}$$

et la vitesse de la réaction en régime de diffusion pur aura pour valeur :

$$v_D = \frac{X^{1/3} \cdot \Delta P_{\text{tot}}}{2 t_{f_D} (1 - X^{1/3})} \quad \text{I. 9}$$

La fonction $F = 1 - X^{1/3}$ calculée à partir des valeurs expérimentales de X et tracée en fonction du temps est représentée par une droite de pente $\frac{1}{t_{f_c}}$ quand la réaction chimique règle la réduction.

La fonction $G = 1 - 3 X^{2/3} + 2 X$ calculées à partir des valeurs de X et tracée en fonction du temps est représentée par une droite de pente $\frac{1}{t_{f_D}}$ quand la diffusion règle la cinétique de réduction.

Cependant la présence de ces droites n'indique pas nécessairement que la réaction évolue dans l'un ou l'autre des deux régimes. En effet, les relations I.2 et I.6 avec une concentration constante au cours du temps à l'interface, seraient représentées par des droites de pentes respectivement inférieures à $\frac{1}{t_{f_c}}$ pour la fonction F et inférieure à $\frac{1}{t_{f_D}}$ pour la fonction G .

REMARQUE IMPORTANTE :

Si l'on calcule le rapport des fonctions F et G , ce rapport peut être considéré comme constant à 2,5 % près dans l'intervalle $0,75 > X > 0,2$ (figure L1) c'est-à-dire pour un taux de réduction compris entre 0,25 et 0,80 correspondant

à la plus grande partie de la réduction. Il en résulte que, si expérimentalement, l'une des deux fonctions F ou G est représentée par une droite dans ce domaine, l'autre fonction le sera également. Il sera donc difficile dans ce domaine de distinguer le régime chimique du régime de diffusion.

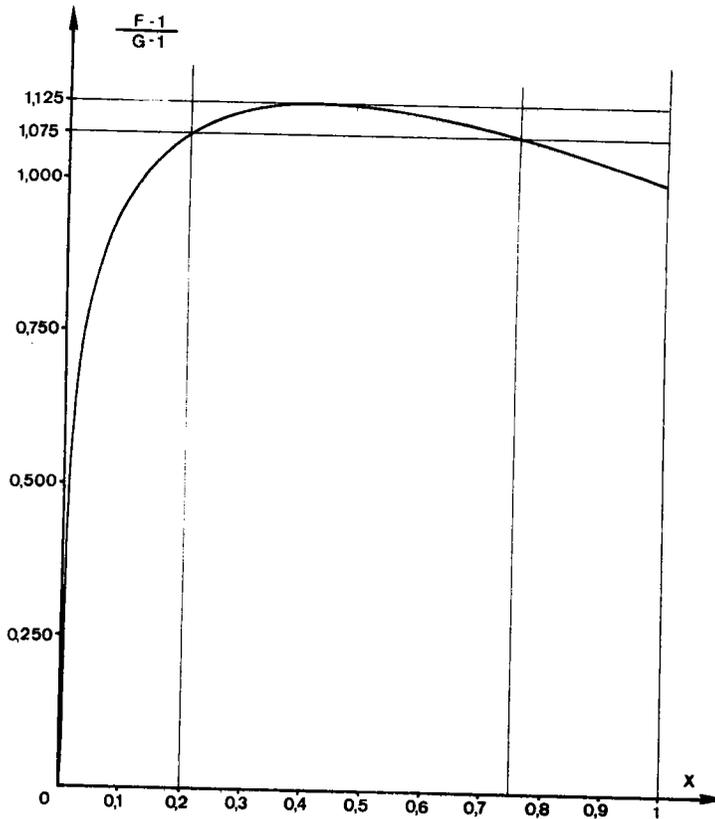


Figure I.1

REGIME MIXTE

Comme les deux étapes de la diffusion et de la réaction chimique sont en série, en régime stationnaire les deux vitesses sont égales :

$$V'_C = V'_D = V_M$$

d'où :

$$\frac{3 X^{2/3} B (C_i - C^*)}{R_o m q} = \frac{X^{1/3} 6D (C_o - C_i)}{2 R_o^2 m q (1 - X^{1/3})}$$

Ce qui permet de calculer la valeur de C_i à l'interface

$$C_i = \frac{C_o + \frac{BR_o}{D} (X^{1/3} - X^{2/3}) C^*}{1 + \frac{BR_o}{D} (X^{1/3} - X^{2/3})}$$

$$\text{or } v_M = v'_C \text{ d'où } - \frac{dX}{dt} = \frac{3 X^{2/3} B (C_i - C^*)}{R_o m q}$$

En remplaçant C_i par sa valeur et en intégrant, on obtient la loi cinétique :

$$\frac{BR_o}{6D} (2 X - 3 X^{2/3} + 1) - X^{1/3} + 1 = \frac{B (C_o - C^*)}{R_o m q} t \quad \text{I. 10}$$

pour $BR_0 \ll D$, le terme $\frac{BR_0}{6D}$ est négligeable, nous retrouvons la loi du régime chimique pur. Pour $BR_0 \gg D$ le terme $(-X^{1/3} + 1)$ devient négligeable et nous retrouvons la loi du régime de diffusion pur. Si la réaction évolue entièrement en régime mixte, le temps t_{f_M} nécessaire pour obtenir la réduction totale sera :

$$t_{f_M} = \frac{R_0^2 m q}{6D (C_0 - C)} + \frac{R_0 q}{B (C_0 - C)} = t_{f_D} + t_{f_C} \quad \text{I. 11}$$

La loi cinétique peut encore s'écrire :

$$A (2X - 3X^{2/3} + 1) + C (1 - X^{1/3}) = \frac{t}{t_{f_M}} \quad \text{I. 12}$$

$$\text{où : } A = \frac{\frac{BR_0}{6D}}{\frac{BR_0}{6D} + 1} \quad C = \frac{1}{\frac{BR_0}{6D} + 1}$$

REMARQUE :

Dans l'équation I.10 le terme $\frac{BR_0}{6D} (2X - 3X^{2/3} + 1)$ représente l'écart de la fonction F à la droite du régime chimique pur. Si la pente de cette droite est connue, nous pouvons calculer le terme $\frac{BR_0}{6D}$. Connaissant ce terme et en le reportant dans l'équation I.12 nous pouvons tracer la droite correspondant au régime mixte. De plus, si l'on connaît R_0 nous pouvons en déduire le coefficient de diffusion D. Nous remarquons donc l'intérêt de connaître la constante du régime chimique.

ANNEXE II

VARIATION DE L'INCREMENT THERMIQUE AU COURS DE LA REDUCTION DE PARTICULES SPHERIQUES

- Rappelons que, lorsque la réduction s'effectue en régime mixte, la vitesse de réaction s'écrit :

$$\frac{v_M}{\Delta P_{\text{tot}}} = - \frac{dX}{dt} = \frac{3 X^{2/3} kRT (C_i - C^*)}{R_o m q}$$

soit, en remplaçant C_i par sa valeur :

$$\begin{aligned} - \frac{dX}{dt} &= \frac{3 X^{2/3} kRT \cdot (C_o - C^*) \cdot D}{R_o m q D + kRT \cdot R_o (X^{1/3} - X^{2/3})} \\ &= \frac{3 X^{2/3} kRT \cdot (C_o - C^*) \cdot D}{R_o m q D + kRT \alpha} \end{aligned}$$

avec $\alpha = R_o (X^{1/3} - X^{2/3})$

k = constante de la réaction chimique

R = constante des gaz parfaits

T = température

- En effectuant la dérivée partielle par rapport à la température, le premier membre fournit l'énergie d'activation apparente ΔE_a du phénomène, mesurée pour un degré d'avancement à la température T (4).

Soit pour X donné

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \left(-\frac{dX}{dt} \right) = \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T} + \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} - \frac{1}{D + kRT\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial T} (D + kRT\alpha)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \left(-\frac{dX}{dt} \right) = \frac{\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T} \cdot D + \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} kRT\alpha - kR\alpha}{D + kRT\alpha}$$

Compte tenu de l'équation d'Arrhénius

$$\frac{\Delta E_a}{RT^2} = \frac{\frac{\Delta E_c}{RT^2} D + \frac{\Delta E_D}{RT^2} kRT\alpha - kR\alpha}{D + kRT\alpha}$$

Soit en posant $B = kRT$

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_c \cdot D + B \cdot \alpha \cdot (\Delta E_D - RT)}{D + B\alpha}$$

- Si $D \gg BR_0$ pour α donné, nous trouvons :

$$\Delta E_a \approx \Delta E_c$$

- Si $D \ll BR_0$ pour α donné, nous trouvons ;

$$\Delta E_a \approx \Delta E_D - RT$$

- A partir de deux valeurs expérimentales de ΔE_{a_1} et ΔE_{a_2} pour deux valeurs différentes α_1 et α_2 et connaissant ΔE_c et B, il est théoriquement possible de déterminer la valeur du coefficient de diffusion \bar{D} .

$$\Delta E_{a_1} = \frac{\Delta E_c \cdot \bar{D} + B\alpha_1 (\Delta E_D - RT)}{\bar{D} + B\alpha_1}$$

$$\Delta E_{a_2} = \frac{\Delta E_c \cdot \bar{D} + B\alpha_2 (\Delta E_D - RT)}{\bar{D} + B\alpha_2}$$

d'où, par substitution, nous déduisons que :

$$\bar{D} = \frac{B\alpha_1 \alpha_2 (\Delta E_{a_1} - \Delta E_{a_2})}{\alpha_2 (\Delta E_c - \Delta E_{a_1}) - \alpha_1 (\Delta E_c - \Delta E_{a_2})}$$

La précision sur la valeur de D ainsi calculée dépend de la précision sur les valeurs de ΔE_{a_1} , ΔE_{a_2} et de ΔE_c . L'incertitude relative sur ces dernières valeurs étant de l'ordre de 5 %, on montre que l'erreur relative sur D est telle que, dans notre cas, pour des valeurs de α_1 et α_2 voisines, on ne peut pas obtenir de valeurs significatives du coefficient de diffusion.

ANNEXE III

METHODE DIRECTE CONVERGENTE POUR LA DETERMINATION DE L'ORIENTATION D'UN CRISTAL DE STRUCTURE CONNUE A L'AIDE D'UN CLICHE DE LAUE (48)

L'application la plus courante du diagramme de Laue est la recherche de la position dans l'espace des axes d'un cristal de structure connue, c'est-à-dire la détermination de son orientation.

Lorsque cette orientation est quelconque, on se sert généralement de la projection stéréographique. On fait une hypothèse sur les indices d'une tache intense et il faut ensuite vérifier que les projections stéréographiques des autres taches les plus intenses sont bien situées aux distances angulaires théoriques.

Cette méthode devient difficile dès que la structure n'est plus cubique. Les erreurs de mesure sur les angles et dans la construction de la projection stéréographique rendent souvent le dépouillement aléatoire.

La méthode de dépouillement des clichés de Laue que nous proposons ne nécessite plus l'emploi de la projection stéréographique, ni des hypothèses initiales sur l'indice d'une tache intense.

Comme dans la méthode classique, elle nécessite le

calcul théorique des angles entre les plans réticulaires du cristal étudié. Toutefois ces angles sont classés dans un tableau par ordre décroissant.

L'orientation du cristal sera déterminée si l'on connaît l'indice $(h_x k_x l_x)$ du plan perpendiculaire au faisceau incident et celui $(h_y k_y l_y)$ d'une autre tache quelconque.

La méthode proposée s'utilise de la façon suivante : on mesure sur le cliché, les distances linéaires l_i entre le point d'impact X du faisceau incident et les taches intenses T_i . On a $l_i = d_i \operatorname{tg} 2\alpha_i$ dans tous les clichés de Laue où d_i est la distance échantillon film.

Dans le cas des clichés en retour, l'angle entre les plans $(h_x k_x l_x)$ et $(h_y k_y l_y)$ est égal à α_i . Dans le cas des clichés par transmission, l'angle entre ces plans est $\frac{\pi}{2} - \alpha_i$.

Soit \mathcal{E} l'ensemble des plans (hkl) du cristal.

Appelons E_i l'ensemble des couples de plans réticulaires qui font entre eux un angle $\alpha_i \pm \Delta\alpha_i$ et \mathcal{E}_i l'ensemble des plans réticulaires de E_i . Le plan $(h_x k_x l_x)$ sera contenu dans tous les ensembles \mathcal{E}_i , c'est-à-dire que $(h_x k_y l_z)$ appartient à \mathcal{E}_i .

$(h_x k_x l_x)$ appartiendra à l'intersection de tous les ensembles \mathcal{E}_i , c'est-à-dire :

$$(h_x k_x l_x) \in \varepsilon_1 \cap \varepsilon_2 \cap \dots \cap \varepsilon_i \dots \cap \varepsilon_n \quad .$$

Il suffit de prendre n suffisamment grand pour que l'ensemble défini par l'intersection des différents ensembles ε_i

ne contienne plus qu'un seul élément. Le plan $(h_x k_x l_x)$ étant ainsi déterminé, il suffit ensuite de rechercher le couple de n'importe quel ensemble E_i qui contienne le plan $(h_x k_x l_x)$.

Soit $(h_y k_y l_y)$ le plan qui lui est associé : $(h_y k_y l_y)$ sera l'indice de la tache T_i .

L'orientation du cristal sera donc entièrement définie.

Cette méthode est absolument générale. Elle peut s'appliquer à tout les systèmes cristallins. Elle est surtout intéressante dans le cas des systèmes à faible symétrie où la méthode classique d'indexation est d'une application difficile.

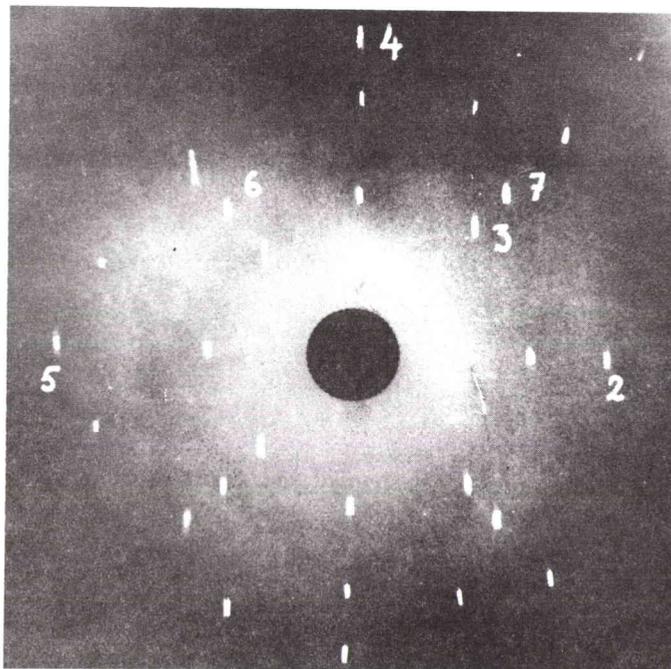


Figure III.1

Exemple : Considérons le cliché de Laue en retour ($d = 3$ cm) d'une face naturelle d'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$) ; groupe spatial : $R\bar{3}c$. Nous utiliserons des axes hexagonaux avec le rapport $c/a = 2,73$.

Soit x , la trace de la normale à la face (qui est aussi la trace du faisceau incident des rayons X). Numérotions certaines taches (les plus importantes) et mesurons l'angle que fait x avec les différentes taches (Tableau I).

Tache	l_i (en mm)	$\text{tg } 2 \alpha_1$	$\alpha_1 \pm \Delta\alpha_1$
1	62	2,07	$32,10^\circ \pm 0,50$
2	31,2	1,04	$23,10^\circ \pm 0,50$
3	21	0,70	$17,50^\circ \pm 0,50$
4	38	1,26	$25,85^\circ \pm 0,50$
5	36	1,20	$25,10^\circ \pm 0,50$
6	23	0,77	$18,80^\circ \pm 0,50$
7	27	0,90	$21,00^\circ \pm 0,50$

TABLEAU I

Le plan x fait un angle de $32,10^\circ \pm 0,50^\circ$ avec le plan 1. Nous déterminerons ainsi un premier ensemble de couple de plans E_1 faisant entre eux un angle de $32,10^\circ \pm 0,50$, de la même manière nous déterminons les ensembles E_2 , E_3 ... E_7 (Tableau II).

E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7
12.5-11.0	31.2-20.1̄	13.4-01.2*	21.4-12.8	11.6-01.8	32.1-21.2̄	31.1-10.1
31.2-12.5	02.1-01.2*	10.1-10.0	23.1̄-13.4	01.5-01.2*	23.1̄-12.2	21.1-10.1
31.8-12.2	12.2-01.0	13.4-11.3	32.1-11.3	32.1-11.3	32.2-21.3	12.8-01.6
10.4-01.8	21.2̄-10.0	23.4̄-11.0	11.6-01.8	23.1̄-13.4	12.8-01.5	10.8-00.1
23.2-01.2*	23.2-02.1	31.8-11.6	21.1-12.1	21.4-12.8	12.2-11.3	23.2-11.3
01.2-01.0*	32.2̄-20.1	23.2-21.1	21.4-13.4	31.8-31.2	22.3-12.5	01.8-00.1
31.8-13.4	23.2-12.5	32.2-21.0	12.2-01.2*	13.4-11.0	21.4-21.1	25.6-01.2*
31.2-13.4	31.8-12.5	32.4-12.2	11.3-01.2*	23.2-01.0	31.4-31.1	32.2̄-23.2
22.3-11.6	20.5-11.6	13.2̄-01.0	01.5-01.2*	21.1-20.1̄	12.5-11.6	20.5-10.1
32.1-31.8	21.4-11.6	13.4-02.1		31.1-20.1̄	12.8-01.2*	32.4-31.8
22.3-01.2*	13.4-01.0	31.2-10.0		13.4-12.8	11.6-11.3	
11.3-10.4	25.6-01.0	31.2-22.3		12.1̄-01.1	31.2-11.0	
21.3-10.4		23.4̄-21.2		10.6-01.8	13.2̄-11.0	
32.4-11.6		25.6-02.1		22.3-12.1̄	21.2̄-20.1̄	
21.1-13.2̄					12.2-02.1	
31.2-12.1̄						
01.5-00.1						
31.8-25.6						

TABLEAU II

Cherchons l'intersection des différents ensembles ε_i
 (Tableau III).

ε_1	$\varepsilon_1 \cap \varepsilon_2$	$\varepsilon_1 \cap \varepsilon_2 \cap \varepsilon_3$	$\varepsilon_1 \cap \dots \cap \varepsilon_4$	$\varepsilon_1 \cap \dots \cap \varepsilon_5$	$\varepsilon_1 \cap \dots \cap \varepsilon_6$	$\varepsilon_1 \cap \dots \cap \varepsilon_7$
12.5	12.5	31.2	12.2	01.2	01.2	01.2
11.0	31.2	31.8	01.2	13.4	11.6	
31.2	31.8	12.2	13.4	11.6		
31.8	12.2	23.2	11.6			
12.2	23.2	01.2				
10.4	01.2	01.0				
01.8	01.0	13.4				
23.2	13.0	11.6				
01.2	11.6	25.6				
01.0	25.6					
13.4						
22.3						
11.6						
32.1						
11.3						
$2\bar{1}.3$						
32.4						
21.1						
$13.\bar{2}$						
$12.\bar{1}$						
25.6						

TABLEAU III

Le plan x est donc le plan (01.2).

Connaissant x , on peut maintenant déterminer les indices des taches 1, 2... 7 en se reportant aux ensembles $E_1 \dots E_7$ (couples marqués d'un astérisque) on trouve :

Tache 1 : 22.3 ou 23.2 ou 01.0
2 : 02.1
3 : 13.4
4 : 11.3 ou 12.2
5 : 01.5
6 : 12.8
7 : 25.6

L'orientation du cristal étant définie par la connaissance de l'indice d'une de ces taches elle est déterminée.

N.B. : Nous avons utilisé la méthode dans le cas le plus général, sans tenir compte de la présence d'un miroir sur le cliché. La prise en considération de ce miroir aurait rendu le dépouillement beaucoup plus rapide. En effet, la présence du miroir impose une condition supplémentaire qui définit dans chacun des ensembles E_i , un sous-ensemble E'_i dans lequel l'un des deux plans de chaque couple doit posséder l'indice $ok.l$ ou $ko.l$. Ainsi E_1 qui comprend 18 éléments serait remplacé par E'_1 comprenant 7 éléments.

ANNEXE IV

UTILISATION D'UN GONIOMETRE DE TEXTURE POUR LA DETERMINATION DE RELATIONS TOPOTAXIQUES

I - PRINCIPE DE LA GEOMETRIE DE TEXTURE (49)

On veut obtenir une "figure de pôles" c'est-à-dire connaître la répartition statistique des normales aux plans (h k l) donnés d'un échantillon polycristallin E.

Considérons l'échantillon polycristallin E situé au centre d'une sphère. La normale aux plans réticulaires (h k l) donnés pour un cristallite de E percera cette sphère en P. Ce point est appelé un pôle.

Si dN est le nombre de cristallites qui correspond à ce pôle P, le "poids" à donner à P sera : dN .

Ainsi la repartition des plans {h k l} de E sera représentée par un ensemble de points P (de "poids" plus ou moins important) sur la sphère des pôles.

II - REPRESENTATION

La figure de pôle est généralement représentée par sa projection stéréographique, c'est-à-dire qu'au point P on fait correspondre le point P_r intersection avec le plan équatorial (qui est plan de projection) de la droite joignant P au pôle S. (figure IV.1).

La projection stéréographique résulte d'une inversion de centre S. Elle en possède donc toutes les propriétés. En particulier les angles sont conservés. Un point P sera défini sur la projection stéréographique par deux angles : l'inclinaison ψ et l'azimut φ .

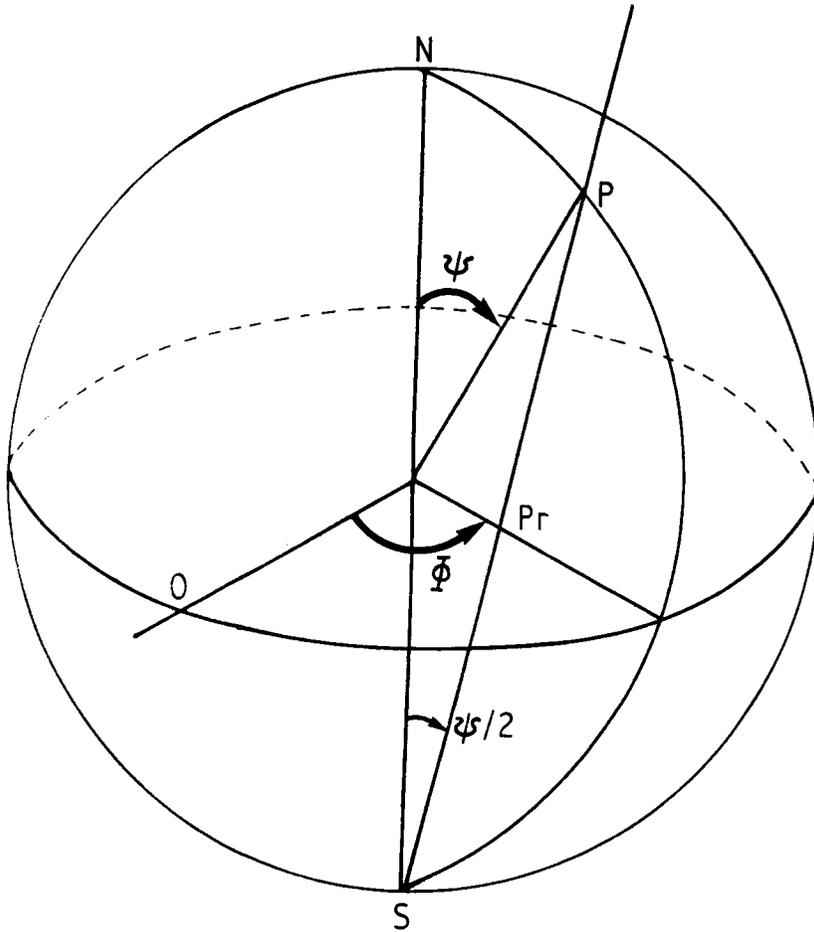


Figure IV.1

III - UTILISATION DU GONIOMETRE DE TEXTURE

1) Principe

Pour explorer l'échantillon on assure un mouvement de l'échantillon tel que le pôle P_r correspondant au plan limitant l'échantillon (tôle ou face cristalline) décrit sur la projection stéréographique une spirale. Pour cela il suffit de faire varier de manière synchrone les angles ψ et ψ qui définissent P.

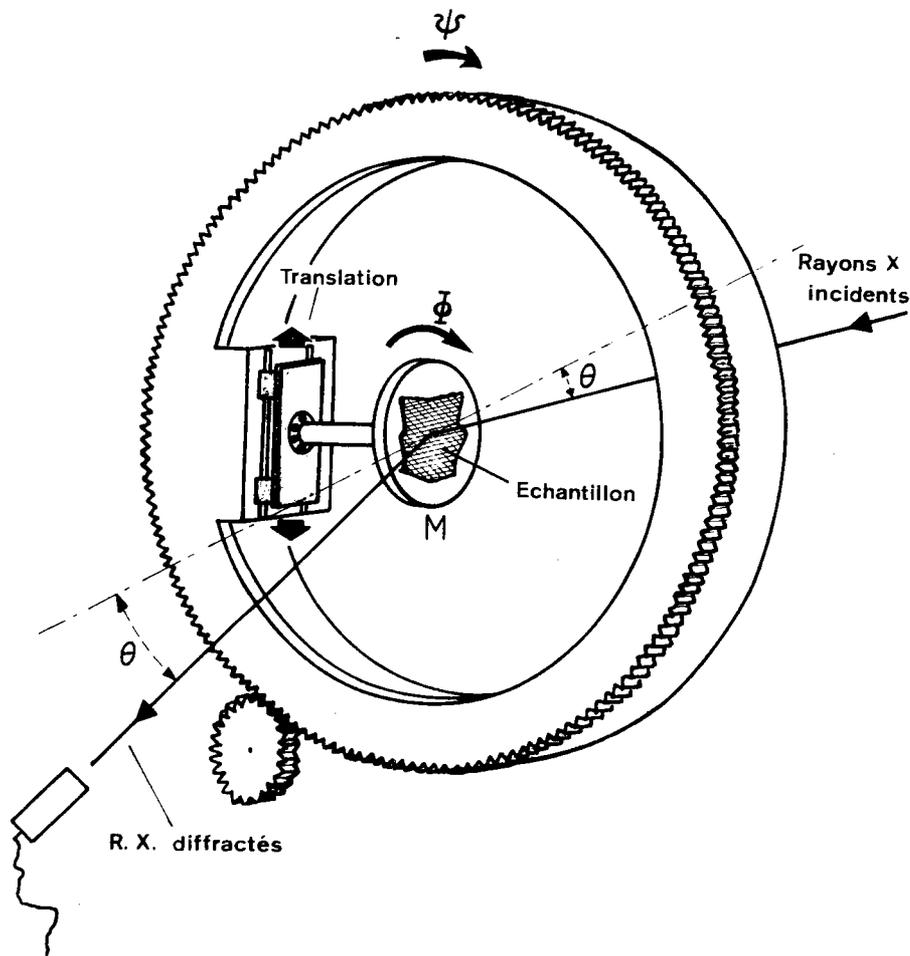


Figure IV.2

2) Règlage de l'appareil (figure IV.2)

Le compteur G M reste dans une position fixe telle qu'il ne reçoive que le rayonnement diffracté sous l'angle de Bragg 2θ correspondant aux plans réticulaires dont on veut déterminer la répartition statistique. Au départ l'échantillon est disposé dans un chariot C de façon que la normale à son plan soit bissectrice des rayons incidents et diffractés. Le chariot C peut être animé d'un mouvement de translation parallèle à la face de l'échantillon. Ce mouvement a pour but de diminuer d'éventuelles

distributions locales non caractéristiques de l'échantillon.

Le chariot C se déplace dans un cercle qui assure la variation régulière de l'angle ψ .

La variation de l'angle φ est obtenue par une rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à son plan.

Dans le goniomètre que nous utilisons, une spirale complète est décrite en 3 h 36 mn. L'angle ψ varie de 0 à 90°, l'angle φ varie de 0 à 360° quand ψ varie de 2,50°. L'intensité reçue par le compteur est enregistrée à vitesse de déroulement du papier constant synchrone de l'angle φ .

3) Dépouillement du diagramme

Le dépouillement du diagramme se fait de la façon suivante. Soit $I(\varphi, \psi)$ la courbe des intensités I enregistrées en fonction des angles φ et ψ . On définit des niveaux N_i . Les valeurs de φ et ψ telles que $I(\varphi, \psi) = N_i$ sont reportées sur la spirale plane qui correspond au mouvement de l'échantillon. On relie entre eux les points ainsi définis. Les courbes obtenues peuvent être considérées comme des lignes de niveaux (à taux de diffraction constant).

Le dépouillement manuel est très fastidieux et souvent imprécis. Nous avons employé pour l'étude des relations topotaxiques un traceur automatique de figure de pôles "Texturex" entièrement réalisé au laboratoire (50.51). Ce traceur nous permet d'obtenir simultanément l'enregistrement normal linéaire de la fonction $I(\varphi, \psi)$ et la projection stéréographique correspondante. Sur cette projection stéréographique (figure IV.3) chaque intervalle entre deux niveaux N_i est tracé par une couleur différente.

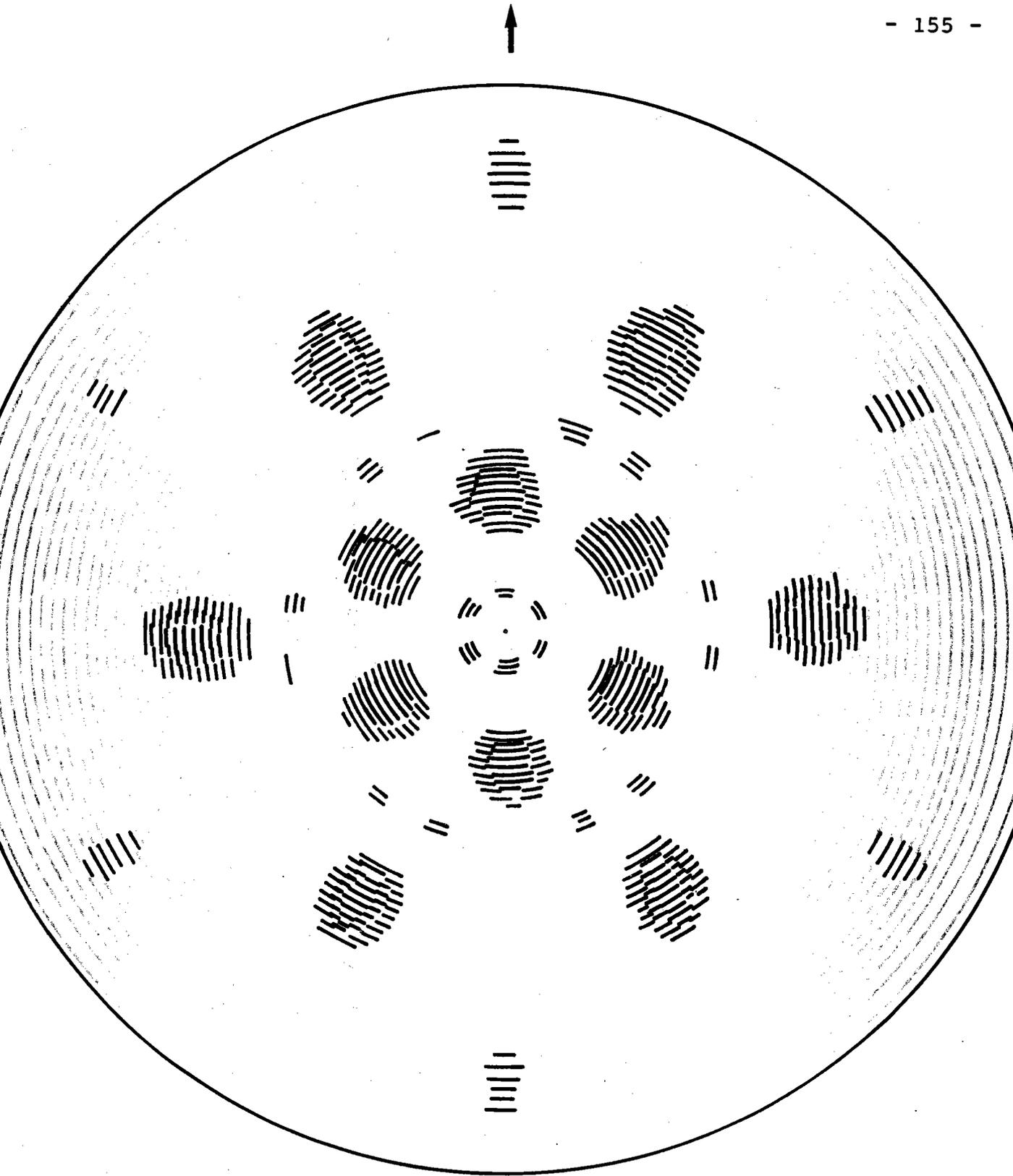


Figure IV.3 : Figure de pôles d'une face (00.1) réduite, obtenue avec le traceur Texturex.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1) N.J. THEMELIS and W.H. GAUVIN
Thesis - oct. 1961 - Pulp and Paper Research Institute of
Canada - MONTREAL - Technical report n° 254
- 2) L. VON BOGDANDY and H.J. ENGELL
The reduction of iron ores Scientific Basis and Technology
Springer-Verlag (1971)
- 3) I. GABALLAH
Thèse Ingénieur Docteur - Université de NANCY - Déc. 1971 -
n° enregistrement C.N.R.S. : AO 5974
- 4) B. DELMON
Introduction à la cinétique hétérogène (1969)
Editions Technip. PARIS
- 5) D. DUTILLOY, P.C. GHOSH et A. RIST
Mém. Sci. Rev. Mét. - 12 p. 1063 (1964)
- 6) J. MICHARD
Mém. Techniques. Rev. Mét. - 10 p. 627 (1968)
- 7) P. HANSEN, G. BITSIANES et T.L. JOSEPH
Coke Oven and Raw materials Conference. AIME 19 p. 185 (1960)
- 8) W.H. MacKEWAN
Trans. AIME - 218 p. 2 (1960)
- 9) J.O. EDSTROM
Jernk. Ann. - 141 p. 809 (1957)
- 10) A.J. WILHELEM, G.R. ST PIERRE
Trans. AIME, 221 p. 1267 (1961)
- 11) B.B.L. SETH
J. of Iron Institute, p. 1104 (1969)

- 12) WEI-KAO-LU
Trans. AIME, 227 p. 203 (1963)
- 13) P. BECKER et R. BARO
J. Chimie Physique, 67 n° 1 p. 195 (1970)
- 14) N.F.M. HENRY, H. LIPSON et W.A. WOOSTER
The Interpretation of X-Ray Diffraction photographs.
MacMillan et Co LTD - NEW YORK - St Martin's Press 1961
- 15) P. BARRET et L. BONNETAIN
Bull. Soc. Chimique, p. 576 (1961)
- 16) A.K. LAHIRI et J. SESHADRI
J. of Iron Steel Institute, p. 1118 (1968)
- 17) H. SCHENCK et H.P. SCHULZ
Arch. für Eisenhüttenwesen, 31 p. 691 (1960)
- 18) B.B.L. SETH et H.U. ROSS
Trans. AIME, 233 p. 180 (1965)
- 19) J. CRANK
The Mathematics of diffusion
University Press, OXFORD (1957)
- 20) HIMMEL, MEHL et BIRCKENALL
Self Diffusion of Iron in Iron Oxides and the Wagner Theory
of Oxydation
Trans. AIME 197 (1953)
- 21) J.E. CASTLE et P.L. SURMAN
J. of Phys. Chem., 71 n° 13 p. 4256 (1967)
- 22) E.W. ROBERTS et J.P. ROBERTS
Bull. Soc. Fr. Ceram., n° 77 p. 3 (1967)
- 23) J.D. FAST, H.G. WAN BUEREN et J. PHILIBERT
La diffusion dans les métaux - Colloque EINDHOVEN
Biblio. Techique Philips, p. 23 (1957)

- 24) J. FRIEDEL
Dislocations-Pergamon Press - OXFORD (1964)
- 25) R. HERCHL, N.N. KHOI, R. HOMMA et W.W. SMELTZER
Oxydation of Metals 4 n° 1 p. 35 (1972)
Plenum Publishing Corporation, 227 West 17th Street -
NEW YORK - N.Y. 10011
- 26) J.M. PERROW et W.W. SMELTZER
Acta Met., 16 p. 1209 (1968)
- 27) L. PAULING, S. HENDRICKS
J. of the Ann. Chem. Society, p. 781 (1925)
- 28) R.L. BLACKE, T. ZOLTAI, R.E. HESSVICK et L.W. FINGER
United States Department of the interior Bureau of Mines
(1970)
- 29) S. IIDA
J. of Phys. Soc. of Japan, 12 n° 3 p. 222 (1957)
- 30) W.H. BRAGG
Phil. Mag., 30 p. 305 (1915)
- 31) F.K. LOTGERING
J. Inorg. Nucl. Chem., 9 p. 113 (1959)
- 32) J.D. BERNAL
Schweizer Archiv., février p. 69 (1960)
- 33) HAIDINGER
Pogg. Annalen, 11 p. 188 (1827)
- 34) J.W. GRUNER
Econ. Geol., 21 p. 375 (1926)
- 35) R.F. MEHL and E.L. MacCANDLESS
Nature, 137 p. 702 (1936)

- 36) M. BLACKMAN et G. KAYE
Proc. Phys. Soc. - LONDON, 55 p. 364 (1960)
- 37) R.O. KEELING Jr et D.A. WICK
Science, 141 p. 1175 (1963)
- 38) G. BITSIANES et T.L. JOSEPH
Trans. AIME, 203 mai p. 639 (1955)
- 39) A. GUINIER
Théorie et technique de la radiocristallographie
Dunod - PARIS (1956)
- 40) J. BESSIERES
Thèse 3ème cycle - Université de METZ - mai 1972
- 41) P. HARTMAN et W. PERDOK
Proc. K. Ned. Akad. Wet., B55 p. 134 (1952)
- 42) K. MEYER, H. RAUSCH, M. OTTOW
Stahl und Eisen, 87 p. 654 (1967)
- 43) H. MOINEAU et R. BARO
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 94 p. 444 (1971)
- 44) R. BARO, H. MOINEAU et J.J. HEIZMANN
Advances X-ray Analysis, 11 - Plenum Press, p. 473 (1968)
- 45) S. KACHI, K. MOMIYAMA et S. SHIMIZU
J. of Ph. Soc. of Japan, 18 n° 1 p. 106 (1963)
- 46) A. SEEGER
Z. Metalkunde, 47 p. 653 (1956)
- 47) D. TURBULL et A. HOFFMAN
Acta Met., 2 p. 419 (1954)
- 48) J.J. HEIZMANN, R. BARO
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., XC p. 41 (1967)

- 49) L.G. SCHULZ
J. Appl. Phys., 20 p. 1030 (1949)
- 50) R. BARO et D. RUER
J. of Phys. E : Sci. Instrum., 3 p. 541 (1970)
- 51) D. RUER et R. BARO
J. Appl. Crystallography, 4 part 4 p. 321 (1971)
-