



HAL
open science

Contribution à la caractérisation de poudres d'hématite issue d'un gel d'hydroxyde ferrique et à l'étude cinétique de la réduction hématite-magnétite

Paul Becker

► To cite this version:

Paul Becker. Contribution à la caractérisation de poudres d'hématite issue d'un gel d'hydroxyde ferrique et à l'étude cinétique de la réduction hématite-magnétite. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1978. Français. NNT : 1978METZ004S . tel-01775592

HAL Id: tel-01775592

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775592>

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

présentée

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

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES

par

Paul BECKER

Maître-Assistant

à l'INSTITUT UNIVERSITAIRE de TECHNOLOGIE de METZ

| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ | |
|--------------------------------------|-----------|
| N° inv. | 19780105 |
| Cote | S/M3 78/4 |
| Loc | Magasin |

CONTRIBUTION A LA CARACTÉRISATION DE POUDRES D'HÉMATITE
ISSUE D'UN GEL D'HYDROXYDE FERRIQUE ET A L'ÉTUDE CINÉTIQUE
DE LA RÉDUCTION HÉMATITE-MAGNÉTITE



Soutenue le 25 mai 1978 devant la Commission d'Examen

| | | |
|-------------|-------------------|------------|
| Président : | Monsieur TEICHNER | Professeur |
| Membres : | " DELMON | " |
| | " CIZERON | " |
| | " CERTIER | " |
| | " BARO | " |
| | " HEIZMANN | " |

UNIVERSITE DE METZ
PRESIDENT : M. FERRARI PIERRE

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"
DIRECTEUR : M. RHIN GEORGES

PROFESSEURS

M. LONCHAMP JEAN-PIERRE T.T.P. PHYSIQUE
M. BARO RAYMOND T. PHYSIQUE
MADAME CAGNIANT DENISE T.T.P. CHIMIE
M. LERAY JOSEPH P.S.C. PHYSIQUE
M. BLOCH JEAN-MICHEL T. CHIMIE
M. KLEIM ROLAND P.S.C. PHYSIQUE
M. CHARLIER ALPHONSE P.S.C. PHYSIQUE
M. TAVARD CLAUDE P.S.C. PHYSIQUE
M. WENDLING EDGAR P.S.C. CHIMIE
M. BAUDELET BERNARD P.S.C. PHYSIQUE
M. CERTIER MICHEL..... P.S.C. PHYSIQUE

MAITRES DE CONFERENCES

M. WEBER JEAN-DANIEL MECANIQUE
M. CARABATOS CONSTANTIN PHYSIQUE
M. FALLER PIERRE CHIMIE
M. RHIN GEORGES MATHEMATIQUES
MADAME SEC ANTOINETTE MATHEMATIQUES
M. DAX JEAN-PIERRE MATHEMATIQUES
M. SCHMITT BRUNO MATHEMATIQUES
M. PLUVINAGE GUY PHYSIQUE
M. HEIZMANN JEAN-JULIEN PHYSIQUE
M. ROUX ANDRE MATHEMATIQUES
M. RAGAB ABDEL RAHMAN PHYSIQUE

AVANT-PROPOS

A ma femme
A mes enfants

*A Monsieur le Professeur R. BARO
Hommage respectueux et reconnaissant*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Structurale de l'Université de Metz, sous la direction de Monsieur le Professeur K. BARO. Qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour les conseils prodigués au cours de nombreuses discussions et pour la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder lors de l'élaboration de ce travail.

Je remercie Monsieur S.J. TEICHNER, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir accepter la présidence de ce Jury.

Monsieur G. CIZERON, Professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires et à la Faculté des Sciences d'Orsay, Monsieur B. DELMON, Professeur à l'Université de Louvain-la-Neuve, Monsieur M. CERTIER, Professeur à l'Université de Metz, qui m'ont fait l'honneur de participer à la commission d'Examen. Je les remercie sincèrement de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur J.J. HEIZMANN, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour sa collaboration constante et efficace. Ses remarques pertinentes ont toujours été pour moi source de progrès.

A tous mes collègues du Laboratoire de Métallurgie Structurale, j'exprime ma sincère et amicale gratitude pour l'atmosphère de sympathie et le soutien dont ils m'ont entouré.

Enfin, je tiens à exprimer ma satisfaction sans réserve à Monsieur A. THIL pour la qualité exceptionnelle des figures et des tirages photographiques, ainsi qu'à Mademoiselle F. KRAFFT pour le soin particulier apporté à la présentation de ce texte.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| - INTRODUCTION | 1 |
| - <u>PREMIÈRE PARTIE</u> : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES POUDRES D'HÉMATITE $Fe_2O_3\alpha$ | 7 |
| CHAPITRE - I - PRÉPARATION DES GELS D'HYDROXYDE FERRIQUE ET DEFINITION DES CONDITIONS OPERATOIRES..... | 9 |
| I.1.- Préparation des gels d'hydroxyde ferrique | 11 |
| I.2.- Mesure des surfaces spécifiques | 12 |
| I.3.- Définition des conditions opératoires | 13 |
| Conclusion | 20 |
| CHAPITRE - II - ETUDE CINÉTIQUE DE LA DESHYDRATATION DES GELS D'HYDROXYDE FERRIQUE ET CARACTERISATION DES POUDRES D'HEMATITE QUI EN SONT ISSUES..... | 21 |
| II.1.- Constitution des gels | 25 |
| II.2.- Constitution des poudres | 26 |
| II.3.- Variation des surfaces spécifiques des poudres au cours de la déshydratation | 29 |
| II.3.1.- <i>Modèle d'association des particules et loi phénoméno-</i> <i>logique de variations des surfaces spécifiques.....</i> | 34 |
| II.3.2.- <i>Calcul de l'expression de la surface spécifique</i> <i>au temps t</i> | 37 |
| II.3.3.- <i>Calcul des constantes γ_S et N'.....</i> | 38 |
| II.4.- Etude thermogravimétrique de la déshydratation d'une poudre issue d'un gel d'hydroxyde ayant subi une déshydratation partielle préalable | 42 |
| II.4.1.- <i>Résultats expérimentaux et interprétation cinétique..</i> | 43 |
| II.4.2.- <i>Comparaison des résultats</i> | 51 |
| Conclusion | 54 |

| | | |
|------------------|--|-----|
| CHAPITRE - III - | ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ASSOCIATION DES PARTICULES AU COURS DE LA DESHYDRATATION | 55 |
| III.1.- | Résultats expérimentaux | 58 |
| III.2.- | Interprétation thermodynamique des résultats | 58 |
| III.3.- | Calcul des grandeurs thermodynamiques | 65 |
| | Conclusion | 71 |
| | | |
| CHAPITRE - IV - | ETUDE DE LA VARIATION DES SURFACES SPECIFIQUES ET DE LA TAILLE DES PARTICULES AU COURS DU FRITTAGE DE L'HEMATITE | 73 |
| IV.1.- | Généralités sur les mécanismes qui accompagnent le frittage..... | 76 |
| IV.2.- | Résultats expérimentaux | 79 |
| | IV.2.1.- <i>Mode opératoire</i> | 79 |
| | IV.2.2.- <i>Détermination expérimentale de la loi de variation des surfaces spécifiques</i> | 81 |
| | IV.2.3.- <i>Détermination des constantes de la loi expérimentale</i> | 85 |
| IV.3.- | Interprétation à l'aide d'un modèle théorique | 91 |
| | IV.3.1.- <i>Relation entre la surface spécifique et le rayon des ponts</i> | 95 |
| | IV.3.2.- <i>Loi de variation des rayons des ponts lorsque deux mécanismes de frittage sont simultanés</i> | 97 |
| | IV.3.3.- <i>Résumé</i> | 102 |
| | IV.3.4.- <i>Discussion des résultats expérimentaux</i> | 103 |
| | IV.3.5.- <i>Détermination des coefficients de diffusion</i> | 107 |
| IV.4.- | Etude statistique de la taille des particules au cours du frittage | 112 |
| | IV.4.1.- <i>Résultats expérimentaux</i> | 112 |
| | IV.4.2.- <i>Comparaison des diamètres moyens des particules mesurés par différentes méthodes</i> | 120 |
| | Conclusion | 120 |
| | CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE | 122 |

| | |
|--|-----|
| - <u>DEUXIÈME PARTIE</u> : RÉDUCTION DE L'HÉMATITE $Fe_2O_3^\alpha$ EN MAGNETITE Fe_3O_4 PAR L'OXYDE DE CARBONE..... | 123 |
| CHAPITRE - V - CINETIQUE DE REDUCTION DE $Fe_2O_3^\alpha$ EN Fe_3O_4 | 125 |
| V.1.- Conditions expérimentales | 129 |
| V.1.1.- Mode opératoire et préparation du réacteur | 129 |
| V.1.2.- Choix du débit de gaz réducteur | 130 |
| V.2.- Résultats expérimentaux | 132 |
| V.2.1.- Analyse des courbes thermogravimétriques..... | 132 |
| V.2.2.- Vitesse des réactions | 136 |
| V.2.3.- Incrément thermique | 139 |
| V.3.- Interprétation - hypothèse d'un processus de germination | 142 |
| V.3.1.- Rappel des lois - Germination à la surface d'un solide..... | 143 |
| V.3.2.- Application aux résultats expérimentaux | 145 |
| V.4.- Etude du régime interfacial | 148 |
| V.4.1.- Méthode d'analyse des courbes thermogravimétriques | 148 |
| V.4.2.- Analyses des courbes expérimentales obtenues | 149 |
| V.4.3.- Influence de la concentration des gaz réducteurs et de la surface spécifique | 149 |
| V.4.4.- Détermination de la constante de vitesse et de l'incrément thermique | 152 |
| V.4.5.- Comparaison des valeurs obtenues | 156 |
| V.5.- Etude du régime mixte | 157 |
| V.5.1.- Influence de la concentration des gaz réducteurs | 157 |
| V.5.2.- Etude de l'interaction entre le régime de diffusion et le régime interfacial | 159 |
| V.5.3.- Incrément thermique relatif au régime mixte | 160 |
| V.5.4.- Détermination du coefficient moyen de diffusion | 161 |
| V.5.5.- Détermination de l'incrément thermique expérimental | 163 |
| Conclusion | 166 |

| | | |
|------------------|---|---------|
| CHAPITRE - VI - | PROPOSITION D'UN MODELE REACTIONNEL DE REDUCTION A | |
| | HAUTE TEMPERATURE $T > 350^{\circ}\text{C}$ | 169 |
| VI.1.- | Description du modèle | 171 |
| VI.2.- | Loi cinétique relative à ce modèle | 172 |
| VI.2.1.- | <i>Vitesse de réaction</i> | 172 |
| VI.2.2.- | <i>Loi cinétique</i> | 174 |
| VI.2.3.- | <i>Incrément thermique apparent de la réaction</i> | 175 |
| VI.3.- | Résultats expérimentaux | 176 |
| VI.3.1.- | <i>Evaluation de l'épaisseur $e = \epsilon R_0$</i> | 176 |
| VI.3.2.- | <i>Détermination du coefficient de diffusion</i> | 178 |
| VI.3.3.- | <i>Incrément thermique de la diffusion</i> | 180 |
| VI.3.4.- | <i>Incrément thermique apparent de la réaction</i> | 181 |
| VI.3.5.- | <i>Vitesse de réaction</i> | 183 |
| | Conclusion | 183 |
| | | |
| CHAPITRE - VII - | PROPOSITION D'UN MODELE REACTIONNEL DE REDUCTION A | |
| | BASSE TEMPERATURE $T < 350^{\circ}\text{C}$ | 185 |
| VII.1.- | Interprétation de la réduction par la germination | 187 |
| VII.2.- | Interprétation phénoménologique de la réduction à basse | |
| | température | 192 |
| VII.2.1.- | <i>Généralités et hypothèses</i> | 192 |
| VII.2.2.- | <i>Modèle réactionnel</i> | 193 |
| VII.3.- | Loi cinétique relative au modèle - vitesse de réaction | 194 |
| VII.4.- | Application aux résultats expérimentaux | 197 |
| VII.4.1.- | <i>Détermination du coefficient de diffusion apparent D_0</i> .. | 197 |
| VII.4.2.- | <i>Variation de l'incrément thermique apparent</i> | 204 |
| | Conclusion | 208 |
| | CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE | 209 |

| | |
|--|-----|
| - <u>TROISIÈME PARTIE</u> : ASPECT CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA RÉDUCTION .. | 213 |
| CHAPITRE - VIII - RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE L'HEMATITE ET LA MAGNETITE QUI EN EST ISSUE PAR REDUCTION A BASSE TEMPERATURE | 215 |
| VIII.1.- Mode opératoire | 217 |
| VIII.2.- Rappel des relations topotaxiques connues | 218 |
| VIII.3.- Relations topotaxiques entre l'hématite et la magnétite qui en est issue à basse température | 220 |
| VIII.4.- Evolution de l'orientation C avec l'avancement de la trans- formation | 223 |
| Conclusion | 228 |
| - CONCLUSION GÉNÉRALE | 231 |
| ANNEXE 1 | 237 |
| ANNEXE 2 | 241 |
| ANNEXE 3 | 249 |
| ANNEXE 4 | 253 |
| BIBLIOGRAPHIE | 263 |

INTRODUCTION

La production mondiale de fer n'a cessé d'augmenter durant les trois ou quatre dernières décennies. Pour la plus grande partie, cette production est assurée par la réduction dans le haut-fourneau, des minerais bruts d'oxydes de fer ou de préréduits. Les installations sont devenues de plus en plus importantes. Les unités de production atteignent des proportions gigantesques pouvant produire jusqu'à 7000 tonnes de fonte par jour.

Le coût de telles unités est considérable et oblige à faire des investissements trop importants pour des installations qui, de plus en plus, manquent de souplesse de fonctionnement. La consommation de coke et de fuel devient, elle aussi, de plus en plus importante. Le coke de qualité "haut-fourneau" devient de plus en plus rare, l'énergie et surtout les produits pétroliers de plus en plus chers. Aussi, depuis plusieurs années déjà, de nouveaux procédés techniques de réduction sont apparus : réduction au four à cuve (procédé Wiberg), et réduction d'une charge stationnaire (procédé Hyl), réduction en fluidisation, (1 à 5). Ces procédés sont très divers et sont essentiellement basés sur l'utilisation de gaz réducteurs tels l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le mélange hydrogène-oxyde de carbone, provenant le plus souvent de gaz naturels.

La particularité essentielle de ces procédés réside dans le fait que la réduction est "directe" et que la température de réduction peut être relativement basse par rapport à la température maximale du haut-fourneau. Il apparaît donc évident qu'en plus des nombreux problèmes techniques à résoudre, le problème de la cinétique de la réduction est un des plus importants. Il est de plus, fort complexe, et malheureusement fort embrouillé par l'effet que peuvent avoir les transferts de chaleur et la diffusion des gaz qui jouent généralement un rôle prépondérant sur la vitesse réelle de réduction d'une particule de fer. Il faut noter que dans tous les procédés, sauf dans ceux à haute température, la réaction est lente et les temps de séjour dans les fours à réduction sont élevés, de l'ordre d'une dizaine à une quinzaine d'heures dans la plupart des cas.

L'importance de l'étude de la cinétique de réduction sur le plan industriel est donc évident. Aussi a-t-elle fait l'objet d'une importante somme de travaux (6 à 10). La plupart de ceux-ci traitent de la réduction totale jusqu'au fer, de minerais ou agglomérés de différentes provenances.

Les interprétations des phénomènes qui régissent cette réaction sont très diverses. Les différences que l'on constate d'un auteur à l'autre peuvent être expliquées d'une part par la diversité des conditions expérimentales utilisées, d'autre part par la variété des caractéristiques physiques que peuvent présenter les différents minerais ou oxydes utilisés. On peut noter par exemple que les valeurs de l'incrément thermique qui caractérise la variation de la vitesse réelle de réduction avec la température, se situent dans un large domaine allant de 2 à 30 kcal/mole (11). Mais il faut aussi remarquer que cette réaction est complexe. Au cours de la réduction de l'hématite $Fe_2O_3^{\alpha}$ en fer, nous observons le passage par les différents oxydes de fer intermédiaires : Fe_3O_4 et FeO . C'est une réaction par étapes successives. Certains auteurs font d'ailleurs remarquer que la consommation de gaz réducteurs est moindre pour une réduction de Fe_2O_3 jusqu'au fer lorsqu'elle est effectuée par étapes (12). C'est aussi une réaction hétérogène. Chaque étape est contrôlée par au moins deux phénomènes qui se produisent simultanément : la réaction chimique d'une part et les transports de matière nécessaires à l'approvisionnement et l'évacuation des substances réagissantes d'autre part.

D'un point de vue fondamental, il apparaît par conséquent indispensable d'étudier de façon systématique tous les paramètres physiques et physico-chimiques susceptibles d'influencer la cinétique de cette réaction. Ceci ne peut se faire qu'en étudiant séparément chaque étape de la réaction et en déterminant les paramètres propres à chaque étape.

Dans le cadre général de ces études, il est apparu indispensable de porter notre choix sur l'étude de la première étape : réduction de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$ en magnétite Fe_3O_4 en utilisant le mélange gazeux $\text{CO}-\text{CO}_2$ comme gaz réducteur. C'est en effet au cours de cette étape, généralement effectuée à basse température, qu'apparaît le changement de structure cristallographique le plus important, responsable de la dégradation des oxydes au cours de leur cheminement dans le haut-fourneau. Cette étape conditionne par ailleurs toute la suite du processus réactionnel. Les températures utilisées dans les procédés de préréduction, les procédés en lit fluidisé ainsi que le profil thermique de la marche du haut-fourneau (12) montrent que cette étape doit être étudiée dans un intervalle de températures allant de 200°C à 1000°C . La particularité de cette étude réside donc pour une grande part dans la prospection du domaine compris entre 200°C et la température du point triple 570°C .

L'objectif essentiel est de mettre en évidence les différents mécanismes de cette réduction et de déterminer les constantes cinétiques de chacun des processus réactionnels en essayant de connaître à chaque instant la part prise par chacun d'eux. Cet objectif ne peut être atteint que si l'on utilise des échantillons d'oxydes de fer pulvérulents aussi purs que possible et bien caractérisés physiquement.

C'est pourquoi, dans une première partie, nous nous sommes attachés essentiellement à étudier la préparation et la caractérisation de poudres d'oxydes de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$ en déshydratant un précipité d'hydroxyde de fer. La poudre obtenue subit alors un traitement thermique à différentes températures (frittage) afin d'obtenir des échantillons de caractéristiques différentes.

Dans la seconde partie, nous étudions la réduction de l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en magnétite Fe_3O_4 en cherchant à isoler les différents processus qui règlent la vitesse d'avancement de cette réaction afin de pouvoir en déterminer les constantes cinétiques caractéristiques. L'influence et l'action mutuelle de ces processus pourra alors être étudiée afin de mieux comprendre la loi d'avancement de la réaction.

Enfin, dans une troisième partie, nous examinerons l'aspect cristallographique de cette réduction afin d'étayer les résultats et les interprétations précédents.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET CARACTERISATION DES POUDRES
D'HEMATITE $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$

CHAPITRE - I -

PRÉPARATION DES GELS D'HYDROXYDE FERRIQUE ET
DÉFINITION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

Une des méthodes pour préparer de l'hématite consiste à déshydrater un gel d'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation. Pour préparer ce gel, il est indispensable tout d'abord de choisir des réactifs d'une part aussi purs que possible, et d'autre part de telle sorte que les sous-produits de la réaction puissent être éliminés facilement. Il s'avère alors indispensable avant toute l'étude ultérieure, de définir pour la précipitation des conditions opératoires standard, afin que les gels préparés présentent rigoureusement les mêmes caractéristiques. C'est ce qui est proposé dans ce premier chapitre en préambule à l'étude de la préparation et de la caractérisation des poudres d'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$.

I.1.- PRÉPARATION DES GELS D'HYDROXYDE FERRIQUE

Un gel d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}_2\text{O}_3, n \text{H}_2\text{O}$, est obtenu par précipitation à partir d'une solution de fer ferrique et d'une solution basique. Nous avons choisi de préparer une solution de nitrate ferrique à partir de cristaux de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}$ et une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ce choix s'est imposé en raison de la forte hydrolyse du nitrate de fer contrairement au sulfate de fer trivalent. Le sulfate double d'ammonium et de fer III présente les mêmes critères de pureté. Il faut cependant écarter son emploi en raison des difficultés que l'on rencontre à éliminer les ions SO_4^{--} dont l'influence au cours de l'élaboration de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ n'est pas négligeable.

Bien qu'il soit possible de partir de Fe_2Cl_6 , nous ne l'avons pas employé afin d'éviter la formation de complexes $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et la précipitation de chlorure difficile à éliminer par lavage. En outre, l'hydrolyse de Fe_2Cl_6 conduit à l'hydroxyde $\text{FeOOH}\beta$ qui pourrait faire l'objet d'une étude semblable.

L'ammoniaque $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ est la base qui convient le mieux. Elle permet d'éviter l'adsorption d'une base fixe par le précipité colloïdal et la formation ultérieure de ferrites. Les ions des solutions utilisées, susceptibles d'être inclus dans le gel ou adsorbés par celui-ci pourront être aisément éliminés au cours du lavage et du traitement thermique que subira le gel.

Les volumes et les concentrations des solutions sont choisis de façon que la quantité d'électrolyte en solution soit toujours la même d'une préparation à l'autre et que la quantité d'oxyde ferrique Fe_2O_3 finalement obtenue soit de 2 grammes.

L'ammoniaque est toujours versée dans la solution de nitrate ferrique. La réaction est suivie au pHmètre. Les produits sont lavés à l'eau distillée, par décantations successives, de 500 en 500 ml jusqu'à pH neutre. Placés dans un électrodialyseur, ils sont soumis à l'action d'un champ électrique durant plusieurs heures. Ils sont filtrés. Le précipité recueilli sur le filtre est séché. Les conditions de séchage varient d'une série de produits à l'autre conformément aux buts fixés de cette étude. Réduits en poudre, puis tamisés sur ouverture de maille de 0,1 mm, les échantillons sont prêts pour la mesure des surfaces spécifiques.

I.2.- MESURE DES SURFACES SPÉCIFIQUES

Cette mesure est effectuée par adsorption d'un gaz adsorbable à la surface de l'échantillon solide pulvérulent selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller. Dans la méthode classique, on compare, dans une mesure point par point, la pression d'un gaz lorsque l'équilibre entre le gaz adsorbé et le gaz de l'enceinte est atteint, à la pression du même gaz dans une enceinte identique où il n'y a pas adsorption. Dans la méthode que nous utilisons, dite à flux continu, le volume de gaz adsorbé est mesuré pour une pression partielle donnée du gaz régnant au-dessus de l'échantillon, directement à l'aide d'un catharomètre. Cette méthode, moins précise mais plus rapide, permet de calculer la surface spécifique à l'aide d'un point de l'isotherme d'adsorption BET. Pour minimiser l'erreur, nous avons choisi la pression de gaz de façon à nous placer sur la partie linéaire de l'isotherme suffisamment loin de l'origine. En général, cette condition est satisfaite pour une valeur de la pression partielle $0,25 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,30$. L'erreur relative sur une mesure a été estimée à 3 %.

La mesure des surfaces spécifiques peut se faire avec différents gaz adsorbables. Nous avons choisi l'azote ou l'argon entraîné par un gaz vecteur,

l'hélium, non adsorbable à la température de l'azote liquide. Les mesures des surfaces spécifiques n'ont pas de signification absolue par elles-mêmes. La valeur d'une mesure faite à l'aide de l'azote comme gaz adsorbable est différente de celle faite à l'aide d'argon. La différence entre les deux mesures dépend à la fois des caractéristiques du gaz, des conditions de mesure et de l'échantillon. Seules les variations relatives des surfaces spécifiques en fonction d'un paramètre sont susceptibles d'être interprétées. Elles doivent être semblables quel que soit le gaz utilisé pour les mesures.

On peut constater d'après le tableau I₁ que le rapport entre une mesure faite à l'aide d'azote et une mesure faite à l'aide d'argon sur un même échantillon est d'environ 2,6.

| Echantillon traité à | 20°C | 50°C | 100°C | 150°C | 200°C |
|---|------|------|-------|-------|-------|
| S _{N₂} | 356 | 322 | 295 | 253 | 225 |
| S _{Ar} | 133 | 129 | 114 | 95 | 81,5 |
| S _{N₂} /S _{Ar} | 2,67 | 2,49 | 2,59 | 2,66 | 2,76 |

TABLEAU I₁

Valeur moyenne de $\frac{S_{N_2}}{S_{Ar}} = 2,63 \pm 0,13$

Nous justifierons au cours de cette étude l'emploi de l'un ou l'autre des gaz pour les mesures suivant l'étude que nous voulons effectuer et les variations que nous voulons mettre en évidence.

I.3.- DÉFINITION DES CONDITIONS OPERATOIRES

Pour définir les conditions standard de préparation des gels, il est nécessaire d'étudier l'influence de divers paramètres sur l'état physique des

produits obtenus après séchage de ces gels. Chacune de ces influences a été étudiée sur une série d'échantillons pour laquelle tous les autres traitements sont identiques. Chaque échantillon est caractérisé par sa surface spécifique mesurée à l'aide d'azote afin de mettre en évidence les écarts entre les valeurs mesurées pour les différents échantillons.

HOMOGENEISATION, LAVAGE ET ELECTRODIALYSE DES PRECIPITES

Une série d'échantillons identiques a été préparée par précipitation. Les échantillons sont lavés par décantations successives dans 500 ml d'eau distillée afin d'éliminer le plus possible les ions étrangers. Le nombre de décantations va croissant d'un échantillon à l'autre (tableau I₂ et fig. I₁).

| Echantillon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| nbre de lav. | 0 | 1 | 3 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| ml | 0 | 500 | 1500 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 |
| S m ² /g | 194 | 307 | 307 | 304 | 294 | 290 | 292 |

TABLEAU I₂

Filtrés, les produits sont tous séchés dans les mêmes conditions à 100°C durant 24 heures à pression atmosphérique. La courbe I₁ de variation des surfaces spécifiques en fonction du lavage montre qu'il est nécessaire de faire subir aux produits plusieurs lavages répétés.

Pour un nombre de lavages répétés suffisants, 5 échantillons ont été préparés sans homogénéisation, c'est-à-dire sans agitation constante en cours de préparation. Les valeurs des surfaces spécifiques de ces échantillons, traités tous dans les mêmes conditions (voir tableau I₃) montrent une dispersion non négligeable autour de la valeur moyenne obtenue pour des gels homogènes préparés dans les mêmes conditions expérimentales.

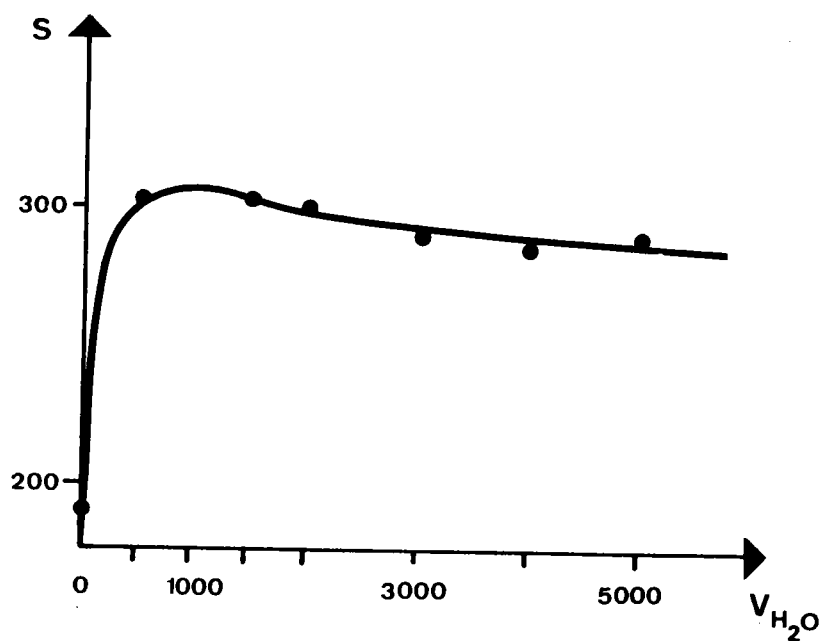


Fig I₁ : Variation de la surface spécifique en fonction du volume d'eau utilisée pour laver le précipité.

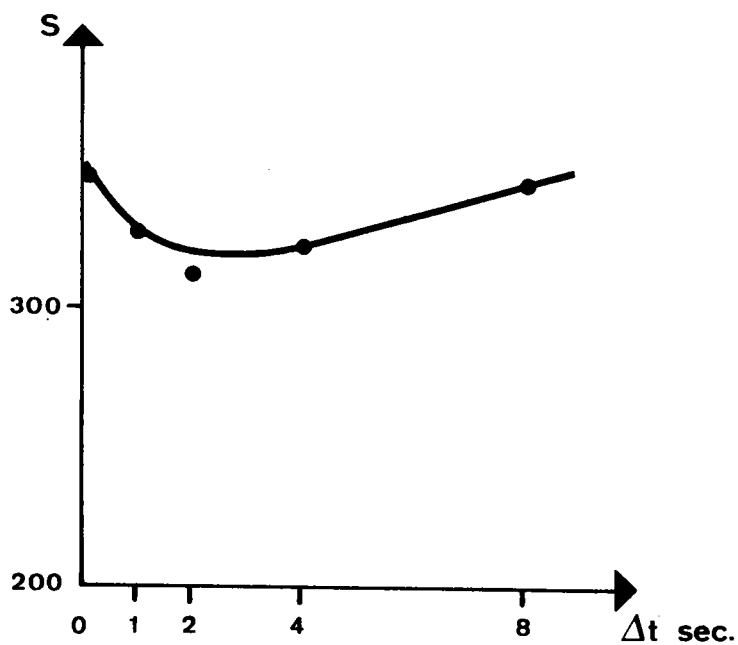


Fig I₂ : Variation de la surface spécifique en fonction du temps Δt séparant deux additions successives de la solution d'ammoniaque.

| Echantillon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | valeur moyenne |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|
| S m ² /g | 288 | 296 | 317 | 261 | 306 | 292 ± 10 |

TABLEAU I₃

Des gels préparés de façon identique ont été soumis à l'action d'un champ électrique dans un électrodialyseur pendant des temps de séjour différents afin d'éliminer le maximum d'impuretés. Ils ont été séchés à température ambiante dans des conditions identiques. Aucune influence notable de l'électrodialyse sur les valeurs des surfaces spécifiques des poudres obtenues après séchage (tableau I₄) n'a été mise en évidence.

| Echantillon | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|
| temps de séjour en heures | 0 | 7 | 15 | 40 |
| S m ² /g | 345 | 340 | 348 | 342 |

TABLEAU I₄

ETUDE EN FONCTION DU pH

La précipitation de l'hydroxyde ferrique commence à pH = 2,2. Il se forme des nodules d'hydroxyde de forme sphérique. Une solution normale de nitrate ferrique est acide, pH = 0,35. L'addition d'ammoniaque NH₃,H₂O, N, par petites quantités successives de 2 ml, provoque une précipitation locale de l'hydroxyde dans la solution. Ce dernier se redissout si le pH est inférieur à 2,2 entraînant suivant le temps Δt qui sépare deux additions successives, une variation de la taille des nodules et la formation d'ions complexes intermédiaires correspondant à une hydrolyse partielle. Ceci se traduit par une légère variation des surfaces spécifiques des échantillons comme le montre la figure I₂.

La figure I₃ traduit les variations correspondantes du pH des solutions pour les différentes valeurs de Δt en fonction du volume total

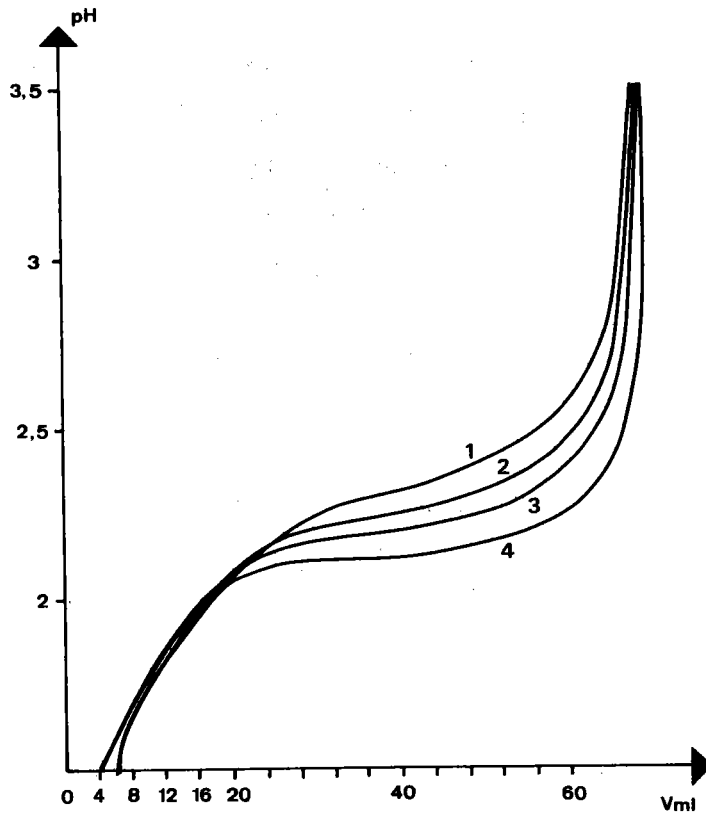


Fig. I₃ : Courbes de variation du pH de la solution en fonction du volume d'ammoniaque ajoutée pour différentes valeurs de Δt .
1) $\Delta t = 1$ sec
2) $\Delta t = 2$ sec
3) $\Delta t = 4$ sec
4) $\Delta t = 8$ sec

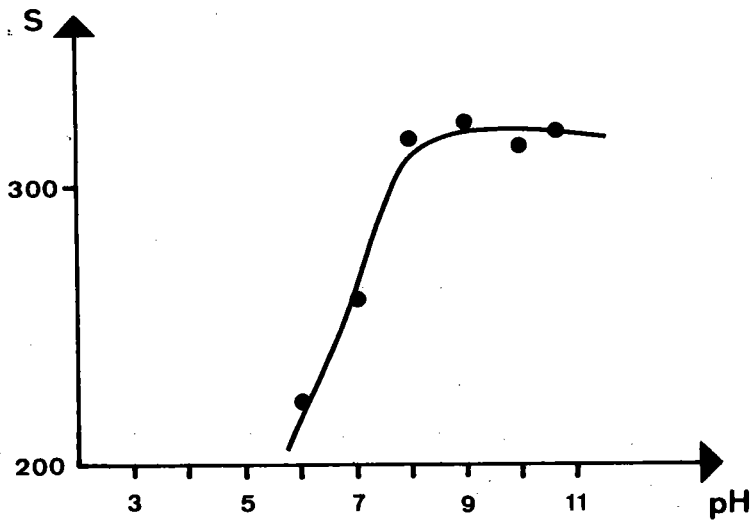


Fig. I₄ : Variation de la surface spécifique en fonction du pH de fin de précipitation.

d'ammoniaque ajoutée.

On constate une diminution de la surface spécifique pour Δt petit par rapport à la surface S_0 obtenue au cours d'une addition rapide et continue de réactif ($\Delta t = 0$). Si Δt augmente, la surface augmente pour atteindre à nouveau la valeur $S_{\Delta t} = 0$. Dans les deux cas extrêmes, la précipitation est caractérisée par une prise en masse très rapide du précipité. Ceci se traduit bien sur la figure I_3 où la variation du pH au-delà de la valeur 2,2 est très grande pour une faible addition d'ammoniaque.

Des précipitations rapides ont donc été effectuées. L'addition d'ammoniaque a été interrompue pour différentes valeurs du pH supérieures à 2,2 (tableau I_5). Les produits obtenus sont rapidement lavés et filtrés, puis séchés dans les mêmes conditions (température ambiante, pression = 10 mm Hg). Pour $\text{pH} < 7$, les valeurs mesurées des surfaces spécifiques ne sont pas très reproductibles et sont relativement faibles.

| Echantillon | 1 | 1' | 2 | 2' | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|-----|-----|------|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| pH | 4 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 10,7 |
| S m ² /g | 2,7 | 2,1 | 10,1 | 4 | 222 | 261 | 318 | 325 | 316 | 320 |

TABLEAU I_5

Pour $\text{pH} > 7$, les valeurs des surfaces sont sensiblement constantes entre 315 et 325 m²/g (figure I_4).

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EMPLOYEES

Il apparaît, dans la précipitation de l'hydroxyde ferrique que le volume occupé par le gel après décantation varie de façon notable avec les concentrations des solutions employées. Une étude de la perte de poids, par différence de pesée entre les gels filtrés et les poudres qui en sont issues par séchage, a montré que la teneur en eau varie en fonction des concentrations des solutions utilisées pour la précipitation (tableaux I_6 et I_7).

| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 404 \text{ g/l } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$ | | | | | |
|---|-------|-----|------------------|-----|------|
| $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ | 0,5 N | N | 2 N | 5 N | 10 N |
| S m ² /g | 325 | 332 | 328 | 329 | 328 |
| | | | | | |
| NH_4OH | | | solution normale | | |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \text{ g/l}$ | 404 | 202 | 101 | 80 | 40 |
| S m ² /g | 325 | 324 | 320 | 327 | 318 |

TABLEAU I₆

Le volume du gel dépend de sa teneur en eau. Néanmoins, les surfaces spécifiques des poudres obtenues après séchage dans les mêmes conditions de température et de temps ne dépendent pas des concentrations initiales des solutions, et par conséquent pas de la quantité totale d'eau qu'elles ont perdu au cours de ce traitement.

Ces poudres contiennent cependant encore 15 % d'eau environ par rapport à la quantité d'oxyde que l'on obtient pour une déshydratation totale.

| Echantillon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| NH_4OH | 0,5 N | N | 2N | 5N | 10 N |
| poids initial du gel en g | 19,960 | 18,846 | 16,283 | 14,152 | 13,026 |
| poids final après séchage en g | 2,353 | 2,362 | 2,350 | 2,353 | 2,353 |
| perte en eau | 17,607 | 16,384 | 13,933 | 11,798 | 10,679 |
| S m ² /g | 325 | 332 | 328 | 329 | 328 |

TABLEAU I₇

Une grande partie de l'eau contenue dans le gel n'a par conséquent pas d'influence sur l'état physique des poudres élaborées au cours du séchage.

CONCLUSION

Cette étude permet de définir des conditions opératoires standard pour la précipitation de gels d'hydroxyde ferrique. Tous les produits étudiés ultérieurement seront obtenus par addition continue et rapide, jusqu'à pH = 9, d'une solution normale d'ammoniaque dans une solution normale de nitrate ferrique agitée de façon constante. Le lavage est effectué par décantations successives de 500 en 500 ml jusqu'à pH neutre par 5 litres d'eau distillée. Le gel est soumis durant 3 heures à l'électrodialyse.

CHAPITRE - II -

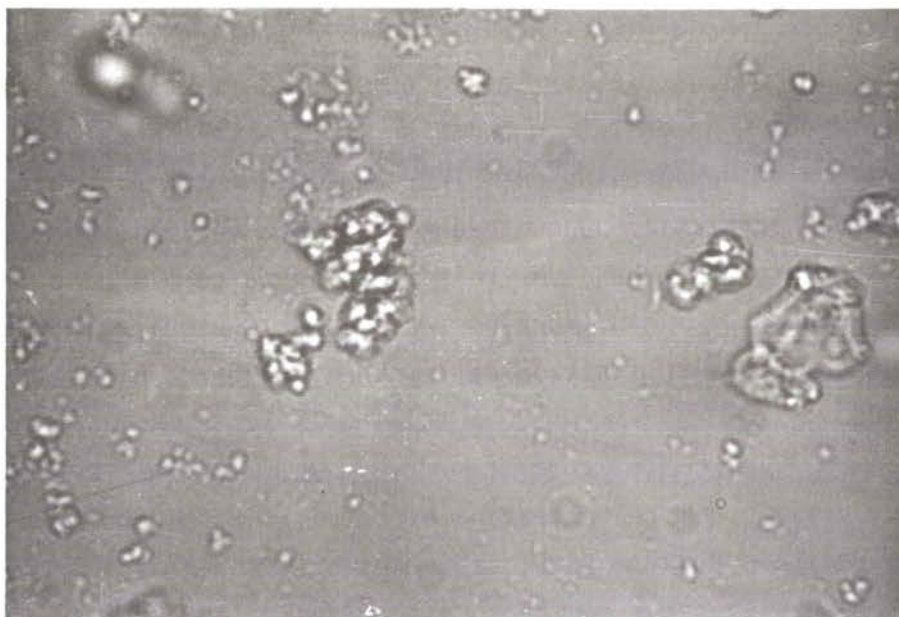
ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉSHYDRATATION DES
GELS D'HYDROXYDE FERRIQUE ET CARACTÉRISATION
DES POUDRES D'HÉMATITE QUI EN SONT ISSUES

L'étude précédente (tableau I) montre que les conditions de séchage ont une influence sensible sur les valeurs des surfaces spécifiques des poudres obtenues. On constate que les surfaces spécifiques diminuent quand la température de séchage augmente. Lorsque la température augmente, la vitesse de déshydratation augmente également. La variation des surfaces spécifiques au cours du séchage des gels d'hydroxyde semble donc liée à la vitesse de départ de l'eau. Nous nous proposons d'étudier la variation des surfaces spécifiques en fonction de la cinétique de déshydratation des gels d'hydroxyde.

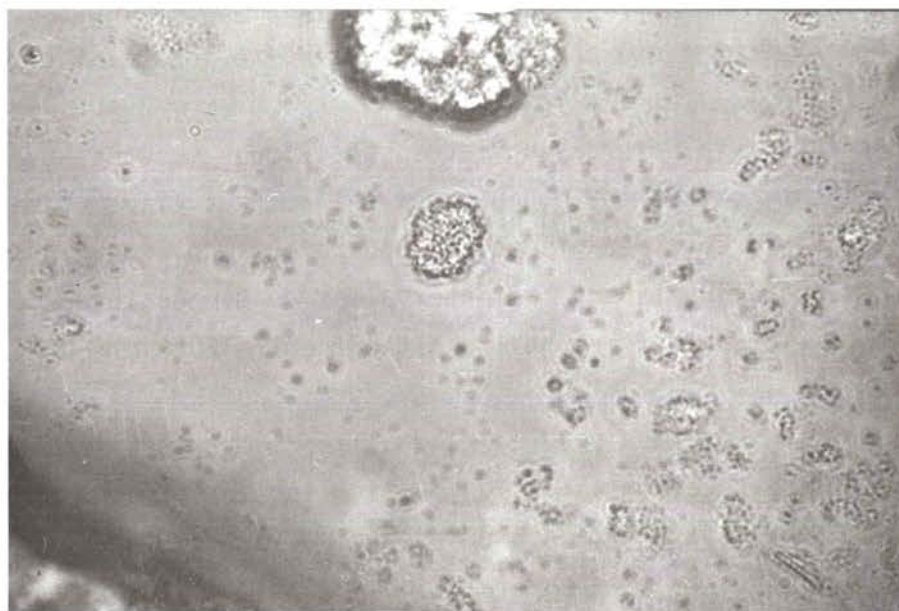
Un certain nombre de travaux effectués sur des poudres d'hématite issues de gels d'hydroxyde ferrique séchés à différentes températures ont également mis en évidence une décroissance des valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température de traitement (13,14,15). Cependant les différents auteurs de ces travaux n'ont pas toujours tenu compte des conditions de préparation des gels d'hydroxyde ferrique et n'ont généralement pas pris en considération les variations des surfaces spécifiques en fonction de la durée du séchage qui est le second paramètre important du traitement.

Aussi, les valeurs des surfaces spécifiques mesurées par ces auteurs diffèrent-elles sensiblement d'un auteur à l'autre ; elles ne mettent pas en évidence les différents mécanismes qui pourraient expliquer la décroissance des surfaces spécifiques dans les intervalles de températures généralement considérés par ces auteurs et qui se situent entre 20°C et 800°C environ.

Afin d'obtenir des poudres d'hématite de caractéristiques physiques aussi bien définies que possible, en particulier de surfaces spécifiques parfaitement reproductibles, on étudie la cinétique de variation des surfaces spécifiques au cours de la déshydratation des gels d'hydroxyde ferrique dans un domaine de température tout d'abord compris entre 20°C et 250°C, domaine qui limite l'étude de la déshydratation. Un mécanisme susceptible d'expliquer ces variations est proposé et permet de déterminer les constantes cinétiques de la déshydratation à partir des mesures de surfaces uniquement. Dans un second paragraphe une étude thermogravimétrique de la déshydratation confirme le mécanisme proposé.



a)



b)

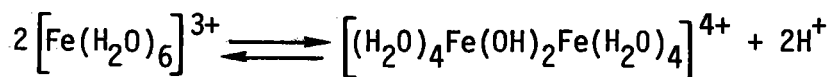
Fig. II₁ : Clichés d'un gel d'hydroxyde ferrique effectués en microscopie optique.

a) G = 750 avec lamelle couvre-objet

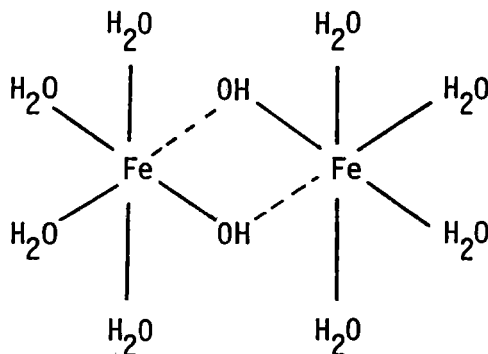
b) G = 1000 en immersion

II.1.- CONSTITUTION DES GELS

La structure des gels d'hydroxyde ferrique est mal connue. En solution, les ions ferriques solvatés $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se comportent comme des acides. Lorsque l'acidité des solutions diminue, les équilibres de solvation se déplacent vers la précipitation de l'hydroxyde. Certains auteurs (17) ont émis l'hypothèse d'une condensation des ions complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. A pH compris entre 2 et 3 par exemple, on aurait l'équilibre suivant :



Cet équilibre se déplace de plus en plus dans le sens de la condensation au fur et à mesure que les ions H^+ sont fixés par la base. Le produit formé correspond à un "motif élémentaire" dont la formule développée peut être représentée de la façon suivante :



Une condensation de ces motifs élémentaires conduit à des polymères, qui, dans la phase aqueuse se présentent sous la forme de particules sphériques ou nodules (figure II₁). Ces particules ne sont pas solides. On ne peut donc pas définir ou mesurer la surface spécifique du gel. Nous pouvons supposer que le gel est un "polymère" dont le squelette est une chaîne d'atomes de fer liés par des groupements OH (18) et sur lesquels sont fixées des molécules d'eau. Cette eau, ainsi que les OH qui s'éliminent au cours de la déshydratation sous forme d'eau, est considérée comme de l'eau de constitution. Cependant, nous avons montré précédemment que les gels peuvent renfermer suivant leur préparation, de l'eau en plus ou moins grande quantité (16). Ces différents gels, déshydratés dans les mêmes conditions, produisent des poudres qui ne présentent pas de différences notables de surfaces spécifiques. Ceci prouve qu'une quantité d'eau variable, suivant la préparation du gel, n'est

pas une eau "liée" intervenant dans la structure proprement dite du gel et que seul, le départ de l'eau de constitution entraîne une variation de la surface spécifique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

II.2.- CONSTITUTION DES POUDRES

La connaissance, même partielle, de la constitution des poudres en cours de séchage est nécessaire pour définir un mécanisme aussi proche que possible des faits expérimentaux. Dans ce but, une étude préliminaire a été effectuée par diffraction des rayons X, diffraction électronique et par analyse thermique différentielle.

1.- Etude par diffraction des rayons X et des électrons

Une étude par diffraction X a montré que les poudres issues du gel par déshydratation à une température inférieure à 100°C ne donnent généralement pas de cliché de diffraction. Il semble que nous soyons en présence de corps amorphes. Si l'on déshydrate à des températures supérieures à 100°C, les raies de l'hématite $Fe_2O_3\alpha$ et certaines raies de la goethite $FeOOH$ apparaissent. Ces dernières disparaissent au fur et à mesure que la température de déshydratation augmente. Toutes ces raies sont floues et relativement larges. Il semble donc que nous soyons essentiellement en présence d'hématite peu cristallisée.

L'étude des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction du composé $Fe_2O_3\alpha$ formé au cours de la déshydratation à différentes températures n'a pas mis en évidence de variations sensibles. Il n'y aurait donc pas de croissance des cristallites de $Fe_2O_3\alpha$ au cours de la déshydratation (fig. II₂). En conséquence, la diminution de la surface spécifique que l'on observe ne peut s'expliquer que par une association des particules consécutive au départ des molécules d'eau, les particules conservant leur individualité tout au moins jusqu'à la cristallisation de $Fe_2O_3\alpha$.

Remarque : Une étude plus fine par diffraction électronique sur des poudres confirme la présence de $Fe_2O_3\alpha$ et $FeOOH$ révélée par l'étude pré-

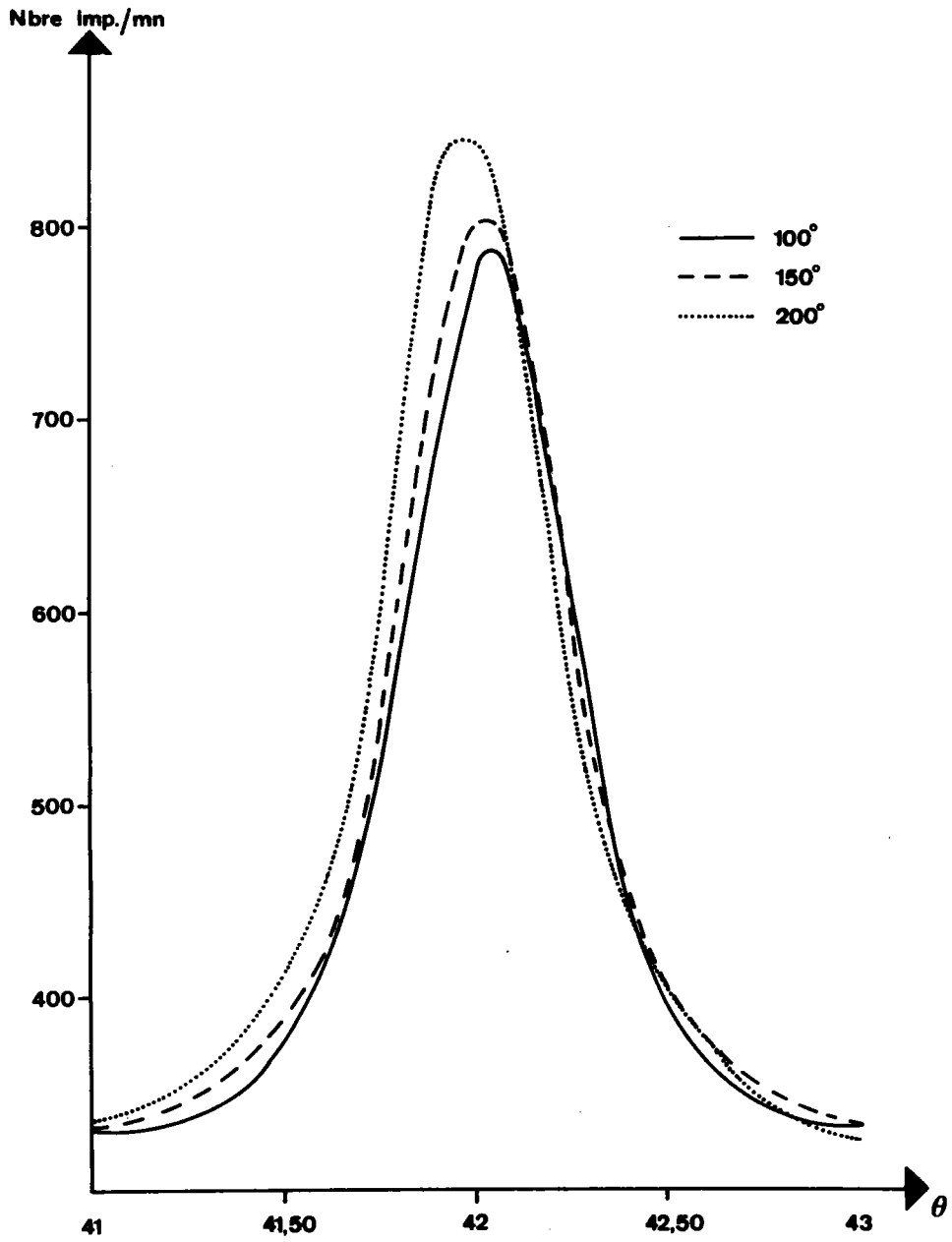


Fig. II₂ : Profil de la raie (104) de Fe₂O₃ pour des échantillons séchés à différentes températures.

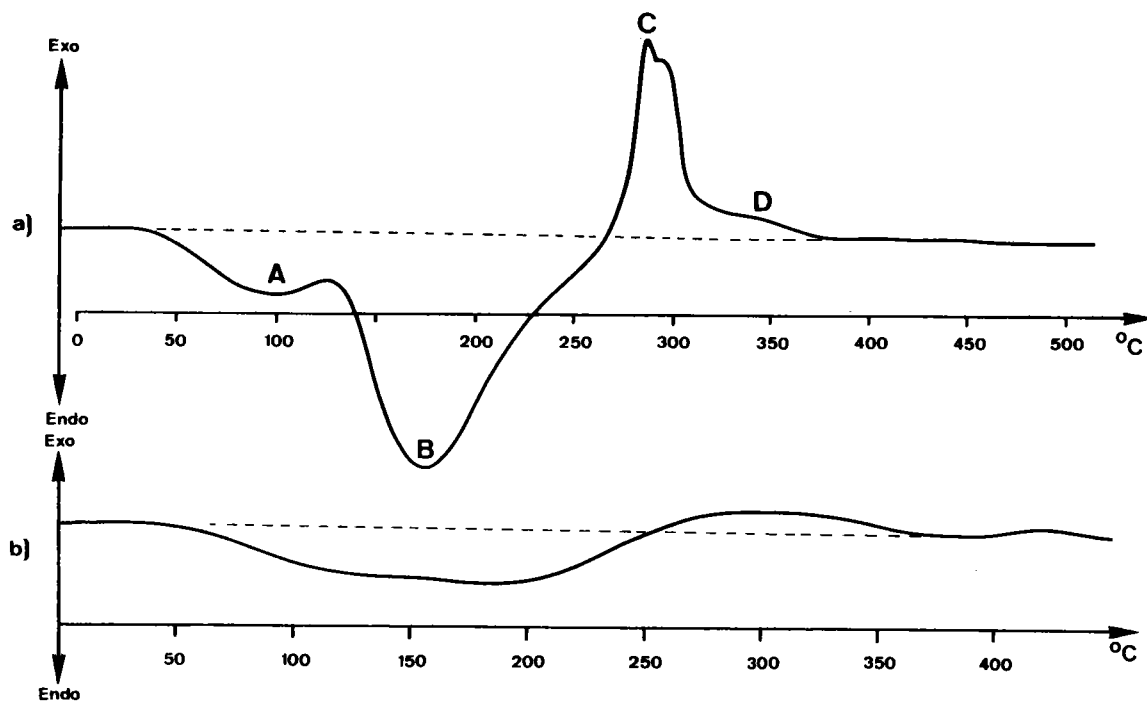


Fig. II₃ : Diagramme d'analyse thermique différentielle d'une poudre obtenue par séchage partiel d'un gel d'hydroxyde ferrique
a) séchée à 25°C
b) séchée à 200°C

cédente. On obtient des taches de diffraction placées sur des anneaux diffus. Cependant, d'autres phases cristallines ont été mises localement en évidence, mais leur concentration doit être très faible car les raies correspondantes n'apparaissent pas par diffraction X.

2.- Etude par analyse thermique différentielle.

Les analyses thermiques différentielles faites sur des échantillons séchés partiellement à différentes températures montrent le départ de deux types de molécules d'eau. On peut en effet voir sur le diagramme (fig. II_{3a}) deux pics endothermiques A et B. Ces deux pics, l'un situé en-dessous de 100°C, l'autre au-dessus de 100°C, se chevauchent. Ceci laisse supposer qu'à une température donnée, les deux types de molécules d'eau s'éliminent simultanément avec cependant des vitesses différentes.

Un pic exothermique C apparaît à partir de 250°C environ, se terminant aux environs de 300°C ; il est suivi d'un deuxième pic exothermique D difficile à séparer du premier. Les pics C et D correspondent à une cristallisation de l'oxyde Fe₂O₃ qui a lieu partiellement en même temps que la déshydratation (fig. II_{3b}) car pour un échantillon séché à 200°C, dont l'état de cristallisation est plus prononcé que celui d'un échantillon séché à 50°C, le pic C a pratiquement disparu.

II.3.- VARIATION DES SURFACES SPÉCIFIQUES DES POUDRES AU COURS DE LA DÉSHYDRATATION.

Une série d'échantillons a été séchée à différentes températures pendant des temps t différents. Les surfaces spécifiques de chaque échantillon ainsi obtenu ont été mesurées dans les mêmes conditions à l'aide d'azote comme gaz adsorbable. L'étude a été réalisée pour les valeurs suivantes de la température : 50°C, 100°C, 150°C et 200°C. Les résultats des mesures de surfaces spécifiques sont reportés sur la figure II₄ en fonction du temps t exprimé en heures.

Il faut noter que les courbes tracées ne présentent que la partie finale de

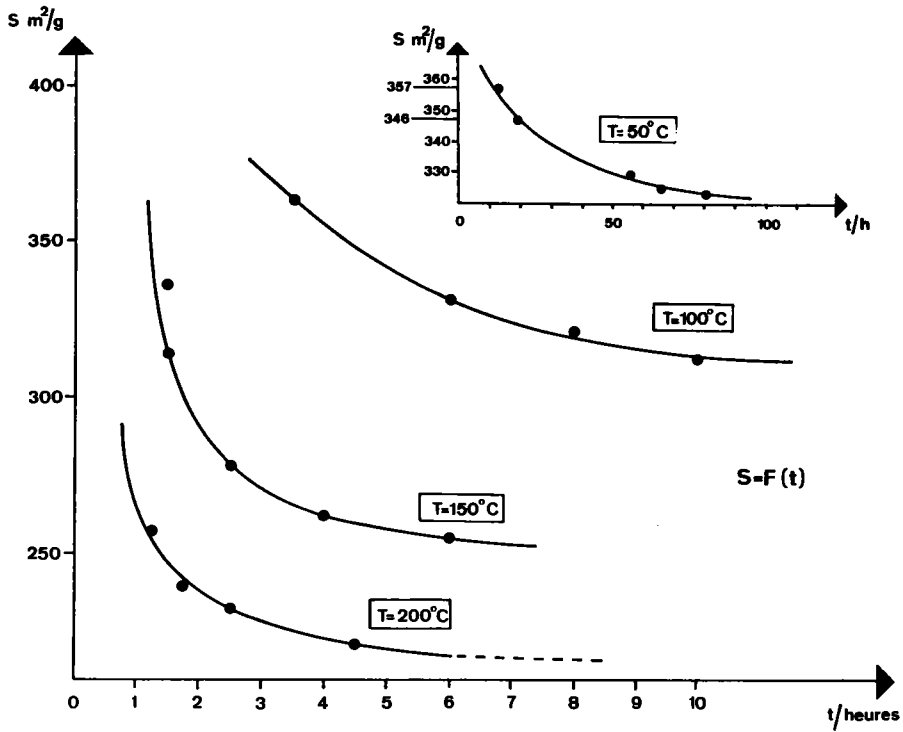


Fig. II₄ : Variation de la surface spécifique en fonction du temps et de la température de séchage.

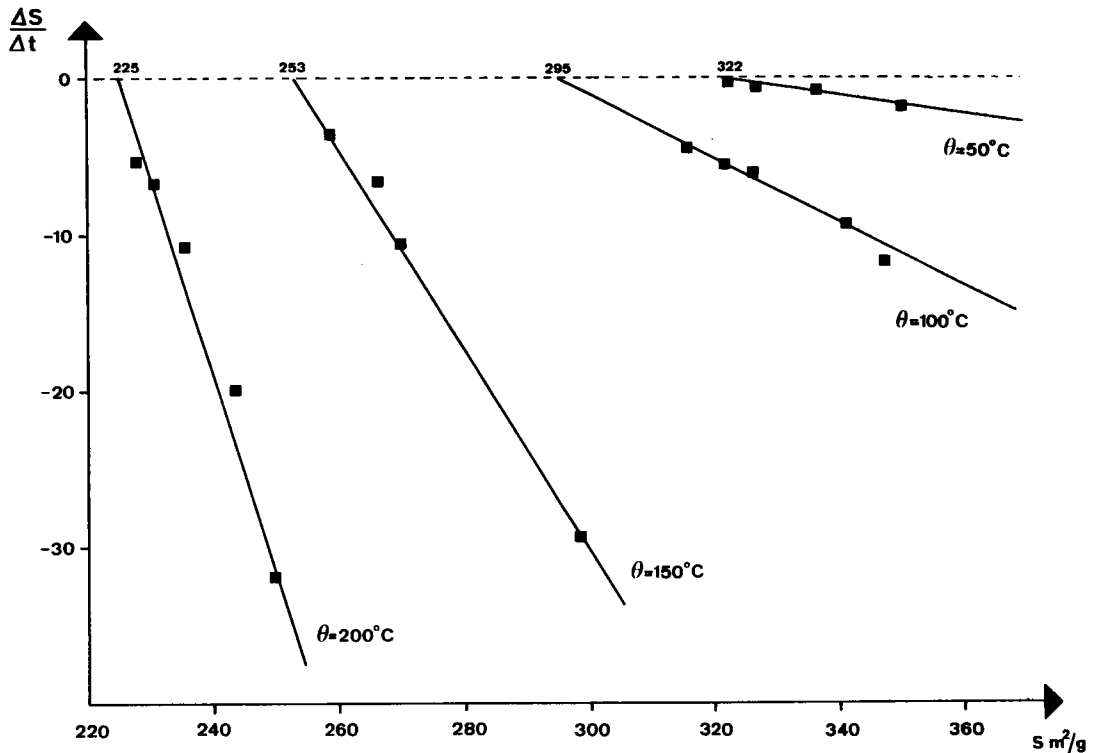


Fig. II₅ : Représentation de la fonction $\frac{dS}{dt} = f(S)$ à partir des valeurs expérimentales des surfaces spécifiques mesurées pour différentes températures. Détermination graphique de S_∞ pour chaque température.

la variation des surfaces spécifiques des échantillons. Ce qui se passe en amont des valeurs indiquées, dans les premiers instants de la déshydratation, peut difficilement être connu. En effet, les surfaces spécifiques ne peuvent être correctement mesurées qu'à partir d'un degré de déshydratation suffisamment important et tel que l'échantillon puisse se présenter dans sa totalité sous la forme d'une poudre constituée de petites particules plus ou moins bien cristallisées. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous n'avons pu mesurer expérimentalement la valeur maximale de la surface spécifique.

Dans l'intervalle de températures considéré, les courbes obtenues présentent toutes la même allure quelle que soit la température de déshydratation. On peut constater une décroissance régulière de la surface spécifique en fonction du temps de déshydratation. D'autre part, il semble que les valeurs des surfaces spécifiques tendent vers une valeur limite S_{∞} pour chaque température. Ces valeurs limites dépendent de la température de déshydratation.

L'allure générale des courbes suggère par ailleurs que la vitesse de variation des surfaces spécifiques représentée par $\frac{dS}{dt}$ décroît en fonction de la surface spécifique S .

Sur la figure II₅ les valeurs de $\frac{dS}{dt}$, calculées à partir des valeurs expérimentales, sont reportées en fonction des valeurs correspondantes de S . Les droites obtenues confirment bien la loi de décroissance des surfaces et permettent de déterminer pour chaque température les valeurs limites S_{∞} des surfaces spécifiques avec une précision à peu près égale à la précision des mesures expérimentales des surfaces spécifiques, soit une précision de l'ordre de 5 %.

La figure II₆ montre les variations des valeurs de S_{∞} , déterminées par la méthode précédente, en fonction de la température du traitement. Un certain nombre de valeurs de S_{∞} déterminées par des mesures expérimentales faites sur des échantillons séchés suffisamment longtemps y sont ajoutées. Une décroissance presque linéaire de S_{∞} est observée jusqu'à 200°C environ. Au-delà de cette température et jusqu'à 300°C environ, la valeur de S_{∞} décroît très peu pour tendre vers une limite de l'ordre de 200 m²/g. Cette valeur ne sera précisée que par l'étude du frittage des poudres issues de la déshydratation des gels d'hydroxyde.

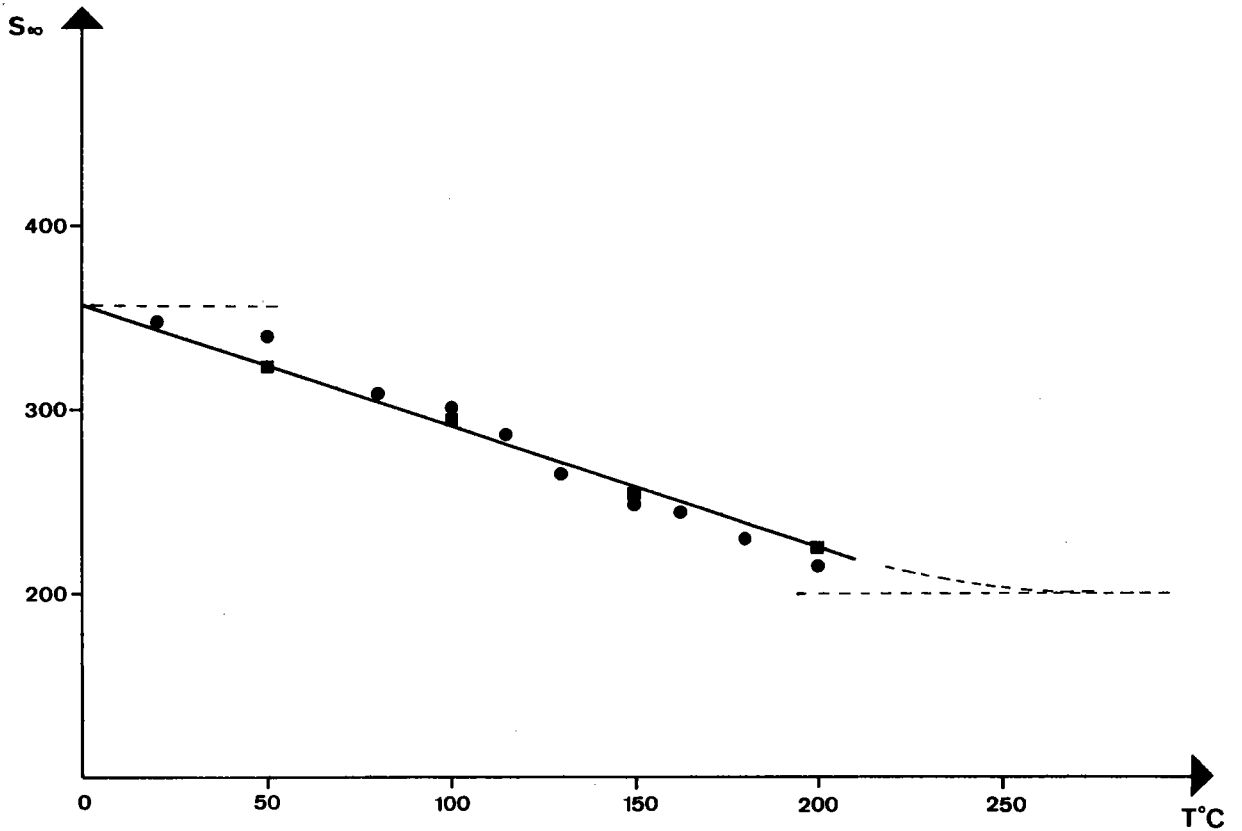


Fig. II₆ : Variation de S_∞ en fonction de la température :
valeurs obtenues à partir des courbes de la fig. II₅
valeurs mesurées pour des échantillons séchés à différentes
températures pendant des durées suffisamment longues, $t = \infty$

Nous pouvons décrire la variation des surfaces spécifiques des poudres d'hématite au cours de la déshydratation par la relation :

$$\frac{dS}{dt} = - K(S - S_{\infty}) \quad (1')$$

où la constante de proportionalité K représente la pente des droites de la figure II₅.

Il faut remarquer que ce type de relation a déjà été trouvé expérimentalement et appliqué pour l'étude des variations de surfaces spécifiques de ZnO (22).

Dans le tableau suivant sont rassemblées les valeurs de K et S_∞ en fonction de la température et de son inverse exprimé en °K⁻¹.

| | | | | |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| θ | 50 | 100 | 150 | 200 |
| 1/T | 0,003095 | 0,002681 | 0,002364 | 0,002114 |
| K | 0,0463 | 0,212 | 0,722 | 1,3225 |
| S _∞ m ² /g | 322 | 295 | 253 | 225 |

TABLEAU II₁

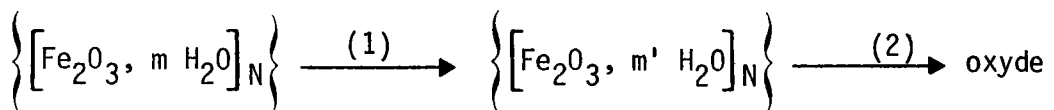
On constate que les valeurs de K augmentent considérablement avec la température. Or, on peut supposer que la variation de surface spécifique est liée au départ des molécules d'eau. La constante K doit donc être proportionnelle à un facteur représentant la fréquence de départ des molécules d'eau, fréquence qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Cependant, le départ de l'eau devrait entraîner une diminution de la taille des particules (nodules qui constituent le gel). Cette diminution se traduirait par une augmentation de la surface spécifique. Ceci est contraire aux résultats constatés. Phénoménologiquement, il en résulte que la constante K n'est pas uniquement et directement liée à la déshydratation. On peut en effet penser que par suite du départ d'eau, des liaisons sont rompues sur la chaîne des polymères. Des liaisons intra mais aussi inter-particules (surfaces actives) peuvent s'établir, entraînant une association entre les particules qui peut justifier une diminution de la surface spécifique.

C'est pourquoi, à l'aide d'un modèle simple, nous nous proposons d'établir la loi phénoménologique de variation des surfaces spécifiques au cours de la déshydratation.

II.3.1.- MODELE D'ASSOCIATION DES PARTICULES ET LOI PHENOMENOLOGIQUE DE VARIATION DES SURFACES SPECIFIQUES.

Les observations précédentes permettent de rappeler que :

- 1) le gel est un ensemble de particules d'aspect nodulaire que nous assimilerons à des billes.
- 2) chaque particule peut être considérée comme un polymère et contient de l'eau sous 2 formes différentes : eau fortement liée (OH) et eau faiblement liée (H_2O). Nous adopterons schématiquement la représentation suivante :
 - a) le motif " $Fe_2O_3, m H_2O$ " où m représente le nombre moyen de molécules d'eau par groupement Fe_2O_3 qui peut être libéré par déshydratation totale.
 - b) la particule $[Fe_2O_3, m H_2O]_N$ où N est le nombre moyen de motifs par particule.
- 3) Les particules conservent leur individualité au cours du séchage tout en s'associant les unes aux autres. Il n'y a pas croissance cristalline.
- 4) La déshydratation des gels correspond au départ simultané des différents types de molécules d'eau, l'eau la moins énergétiquement liée partant le plus rapidement. Cette déshydratation se fait par réactions successives, chaque réaction libérant un type de molécules d'eau, selon le schéma réactionnel simplifié suivant :



Les hypothèses sont les suivantes :

- si l'on admet que les n particules constituant l'ensemble du gel ont des chances égales de perdre leur eau, le nombre de particules déshydratées

Les équations cinétiques des réactions (I) et (II) s'écriront :

$$(1) \quad - \frac{d(1-X)}{dt} = \alpha_s (1-X)$$

$$(2) \quad \frac{dz}{dt} = \gamma_s \left[n \cdot X(1-Z) \right] = \gamma_s \left[n \cdot X - N' \cdot z \right]$$

où α_s = facteur proportionnel à la fréquence de départ des molécules d'eau de la réaction (I)

γ_s = facteur proportionnel à la fréquence de départ des molécules d'eau de la réaction (II)

N' = nombre moyen de particules qui se sont associées au cours de la déshydratation.

X, Y, Z , sont les fractions respectives des différents corps transformés.

x, y, z , sont les nombres de particules des différents corps transformés.

Les solutions de ce système d'équations différentielles sont :

$$(3) \quad X = 1 - e^{-\alpha_s t}$$

$$(4) \quad z = \frac{n}{N'} \left[1 + \frac{N' \gamma_s}{\alpha_s - N' \gamma_s} \cdot e^{-\alpha_s t} - \frac{\alpha_s}{\alpha_s - N' \gamma_s} \cdot e^{-\gamma_s N' t} \right]$$

Remarque : A une température donnée, la déshydratation n'est pas totale. Nous devrions en toute rigueur considérer la déshydratation comme un équilibre.

En faisant l'approximation que les réactions sont totales, l'erreur commise sur la surface spécifique est faible par rapport à l'approximation que nous ferons pour le calcul des surfaces spécifiques et par rapport à l'erreur commise sur les mesures expérimentales de ces surfaces spécifiques. En effet, les fractions restantes des corps I et II sont relativement faibles et n'ont pas une forte contribution dans la variation de la surface spécifique.

II.3.2.- CALCUL DE L'EXPRESSION DE LA SURFACE SPECIFIQUE AU TEMPS t

Compte tenu des observations faites précédemment sur l'état des poudres lorsque la surface spécifique peut être mesurée, seules les surfaces des corps II et III apportent une contribution notable à la valeur de la surface spécifique globale.

Si l'on désigne par :

R le rayon des particules du gel

ρ la masse volumique du gel

$R' \# R''$ les rayons des particules II et III non associées

$\rho' \# \rho''$ les masses volumiques respectives de ces dernières, l'expression de la surface spécifique globale sera donnée par :

$$S_{\text{spéc.}} = \frac{4\pi R^2 n(1-X) + 4 R'^2 n X(1-Z) + 4 R'^2 N'^{2/3} \frac{nXZ}{N'}}{\frac{4\pi}{3} R^3 n(1-X)\rho + \frac{4\pi}{3} R'^3 n X(1-Z)\rho' + \frac{4\pi}{3} R'^3 n X Z \rho'}$$

$$\# \frac{3 \left[R'^2 n X(1-Z) + R'^2 N'^{2/3} \frac{nXZ}{N'} \right]}{R^3 n (1-X)\rho + R'^3 n X(1-Z)\rho' + R'^3 n X Z \rho'}$$

Soit en faisant l'approximation que $R^3 \rho \# R'^3 \rho'$

$$(5) \quad S_{\text{spéc.}} = K \left[nX - z(N' - N'^{2/3}) \right]$$

$$\text{avec } K = \frac{3}{R'^3 \rho' n} = S_{\text{Max}}$$

En remplaçant X et z par leurs valeurs respectives données par (3) et (4), l'expression de la surface spécifique à un temps t quelconque devient :

$$(6) \quad S_{\text{spéc.}} = nK \left[1 - e^{-\alpha_s t} + \left(\frac{N' - N'^{2/3}}{N'} \right) \left(\frac{\alpha_s e^{-\gamma_s N' t}}{\alpha_s - N' \gamma_s} - \frac{\gamma_s N' e^{-\alpha_s t}}{\alpha_s - N' \gamma_s} - 1 \right) \right]$$

Cette expression de la variation de S montre qu'à l'instant initial $t = 0$, nous avons $S = 0$. En fait, la surface spécifique n'est jamais rigoureusement nulle. Cette relation est du même genre que celle proposée expérimentalement par Bradbeer et Chaklader pour la boehmite (19). Pour un temps supposé très

long ($t = \infty$) nous trouvons que :

$$S = S_{\infty} = \frac{K}{N'^{1/3}}$$

$$\text{soit } S = S_{\infty} = \frac{S_{\text{Max}}}{N'^{1/3}}$$

La surface spécifique doit passer au cours de la déshydratation par un maximum après un temps relativement court (20) (21). Nous n'avons pu mettre ce maximum en évidence. La vitesse de la première étape de déshydratation est plus grande que celle de la deuxième étape, on peut donc écrire que

$$\alpha_s = kN'\gamma_s \text{ avec } k \gg 1.$$

L'expression (6) se simplifie pour des valeurs du temps suffisamment grandes :

$$(7) \quad S_{\text{spéc.}} = S_{\infty} + (S_0 - S_{\infty}) \frac{k}{k-1} e^{-\gamma_s N' t}$$

En dérivant cette expression, nous pouvons expliciter la loi de vitesse de variation des surfaces spécifiques :

$$(8) \quad \frac{dS}{dt} = -\gamma_s \cdot N' (S - S_{\infty})$$

Cette relation est à comparer avec la relation (1') déterminée expérimentalement. Par analogie, nous pouvons donc écrire :

$$K = \gamma_s \cdot N'$$

où N' représente un nombre moyen de particules associées.

II.3.3.- CALCUL DES CONSTANTES γ_s et N'

Pour déterminer les valeurs expérimentales des pentes $\gamma_s N'$, la relation (7) est utilisée sous la forme :

$$\frac{S - S_{\infty}}{S_{\infty}} = \frac{k}{k-1} e^{-\gamma_s N' t} (N'^{1/3} - 1)$$

en rappelant que $S_{\infty} = \frac{S_{\text{Max}}}{N'^{1/3}}$

Le logarithme du rapport $\frac{S - S_{\infty}}{S_{\infty}}$ varie linéairement en fonction du temps t (figure II₇). La pente des droites donne la valeur du produit $\gamma_S N'$ et l'ordonnée à l'origine la valeur $q = \log \frac{k}{k-1} (N'^{1/3} - 1)$ dans laquelle le rapport $\frac{k}{k-1}$ est peu différent de 1. Ceci permet de calculer N' , nombre moyen d'associations et d'en déduire alors les valeurs de γ_S , constante cinétique de la deuxième étape de la déshydratation.

Dans le tableau suivant sont rassemblées les valeurs de $\gamma_S N'$ et de N' , ainsi que les valeurs de la constante cinétique γ_S et de $\log \gamma_S$ en fonction de la température et de son inverse exprimé en $^{\circ}K^{-1}$.

| | | | | |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| θ ($^{\circ}C$) | 50 | 100 | 150 | 200 |
| $1/T$ ($^{\circ}K^{-1}$) | 0,003095 | 0,002681 | 0,002364 | 0,002114 |
| $\gamma_S N'$ | 0,0463 | 0,212 | 0,722 | 1,3225 |
| N' | 1,52 | 2,84 | 3,62 | 4,66 |
| γ_S | 0,0304 | 0,0746 | 0,199 | 0,284 |
| $\log \gamma_S$ | - 1,51626 | - 1,12657 | - 0,70017 | - 0,54699 |

TABLEAU II₂

La pente de la droite (figure II₈), $\log \gamma_S$ tracée en fonction de $1/T$, permet de calculer l'incrément thermique correspondant.

$$\Delta E_{II} = 4,55 \text{ Kcal/mole}$$

$$\text{avec } \gamma_S = \gamma_{0S} e^{-\frac{\Delta E_{II}}{RT}} \quad \text{et} \quad \gamma_{0S} = 36,5$$

Ces deux valeurs définissent entièrement la cinétique de la deuxième étape de la déshydratation de l'hydroxyde ferrique.

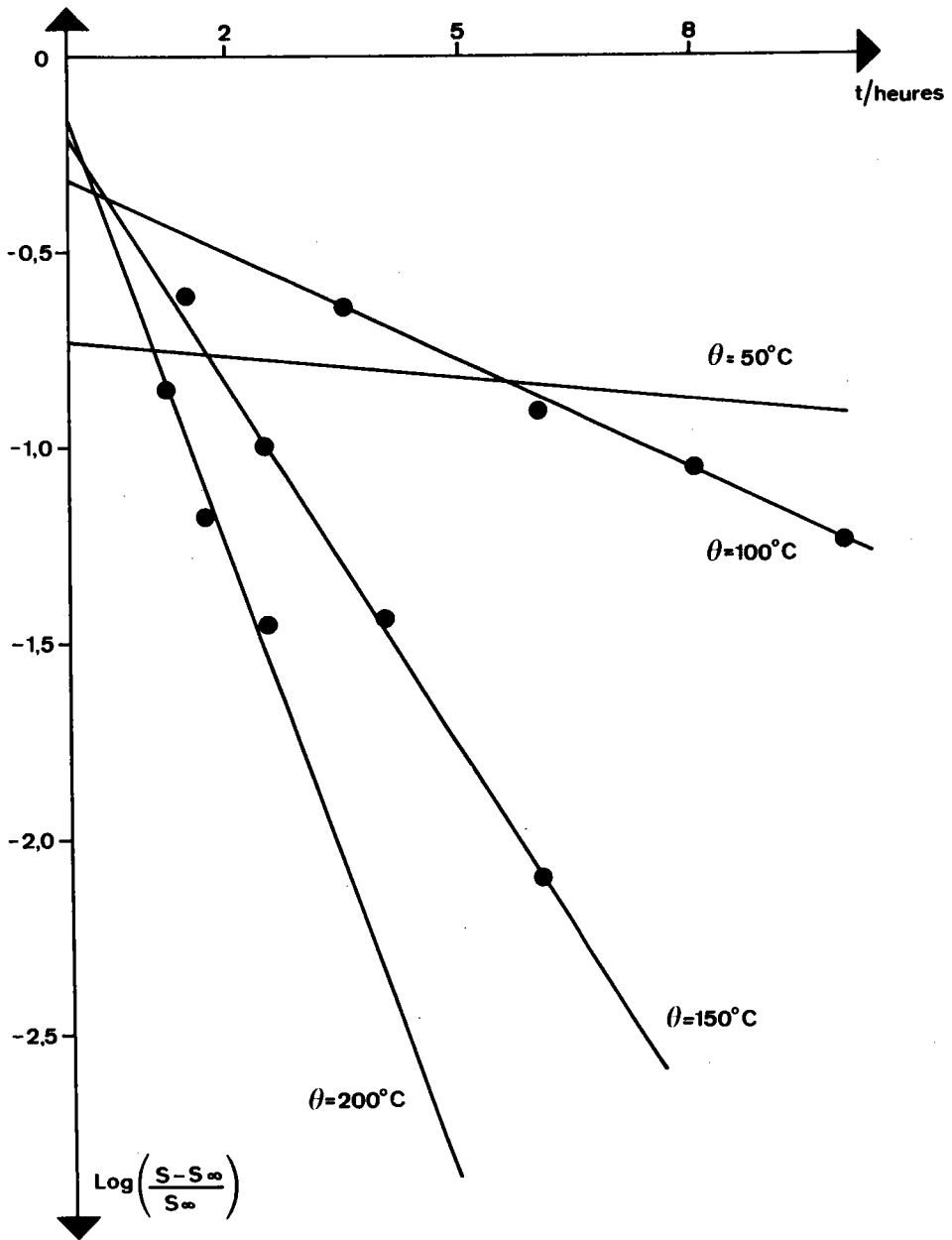


Fig. II₇ : Courbes représentant $\log \frac{S - S_\infty}{S_\infty} = f(t)$ pour différentes températures.
Détermination graphique de $N^{1/3}$ et de γ_S .

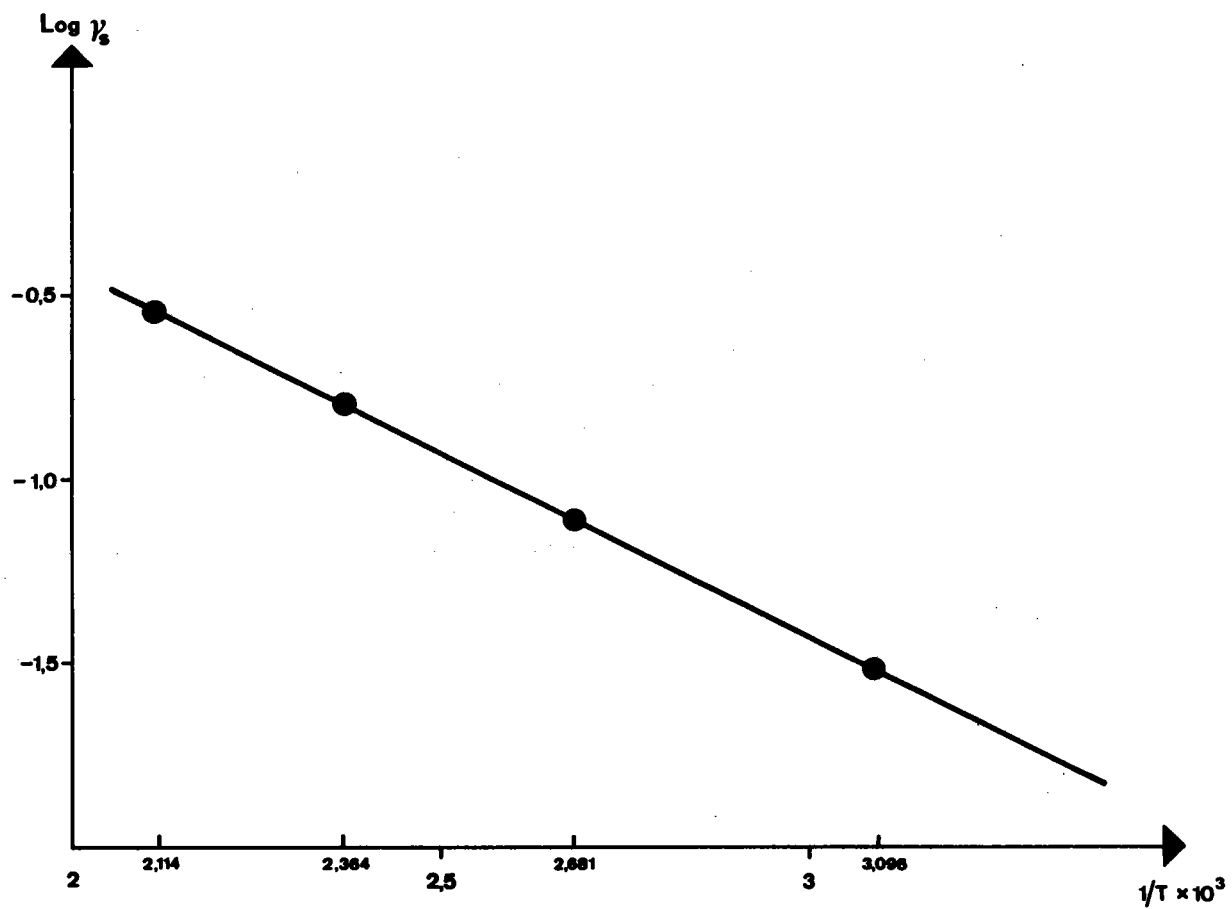


Fig. II₈ : Droite d'Arrhénius représentant la variation de la constante cinétique γ_s en fonction de la température T exprimée en °K.

A partir des valeurs de S_{∞} et de $N^{1/3}$, il est possible de calculer la valeur de S_{Max} . Le tableau II₃ montre que les valeurs obtenues dans les différents cas sont constantes aux erreurs près.

La valeur moyenne de S_{Max} est :

$$S_{Max} = 385 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$$

| | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $\theta^{\circ}\text{C}$ | 50 | 100 | 150 | 200 |
| $S_{Max} \text{ m}^2/\text{g}$ | 370 | 417 | 388 | 375 |

TABLEAU II₃

Cette valeur de S_{Max} représenterait la surface spécifique des poudres si, au cours du séchage, il n'y avait pas association des particules. C'est également la valeur maximale de la surface spécifique.

$$S_{Max} = \frac{3}{\rho \cdot R}$$

La figure II₆ montre que cette valeur de S_{Max} est légèrement supérieure à la valeur de la surface spécifique que l'on obtiendrait si le séchage était effectué à une température voisine de 0°C , température qui délimite le domaine de validité de cette loi.

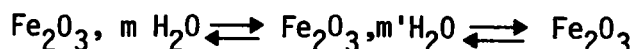
II.4.- ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DE LA DÉSHYDRATATION D'UNE POUDRE ISSUE D'UN GEL D'HYDROXYDE AYANT SUBI UNE DÉSHYDRATATION PARTIELLE PRÉALABLE.

La loi cinétique de variation des surfaces spécifiques, qui vient d'être établie pour des poudres issues par séchage d'un gel d'hydroxyde ferrique, traduit bien la décroissance des surfaces spécifiques en fonction du temps et de la température de traitement.

On se propose, pour étayer les hypothèses précédentes, d'étudier directement la cinétique de départ des molécules d'eau des gels d'hydroxyde par l'analyse thermogravimétrique. Les valeurs de la constante cinétique γ_S de la deuxième étape de déshydratation devraient être retrouvées puisque les résultats précédents ont montré que cette deuxième étape est prépondérante dans l'association des particules.

Aussi, puisqu'il a été démontré par ailleurs (16) qu'une grande partie de l'eau des précipités n'a pas d'influence notable sur la surface spécifique ou ne donne pas lieu à des variations sensibles des surfaces spécifiques des échantillons tant qu'un certain degré de déshydratation n'est pas atteint, cette étude est effectuée sur une poudre issue d'un gel préalablement et partiellement déshydraté à température ambiante (20°C).

Cette poudre contient encore une certaine quantité d'eau et correspond, à cette température, à un état d'équilibre entre les trois principaux constituants désignés respectivement par $(\text{Fe}_2\text{O}_3, m \text{H}_2\text{O})$, $(\text{Fe}_2\text{O}_3, m' \text{H}_2\text{O})$ pour le composé intermédiaire et par Fe_2O_3 pour le produit final de la déshydratation.



Si l'on traite cette poudre à différentes températures supérieures à 20°C, les équilibres précédents vont évoluer, par perte de molécules d'eau, vers de nouveaux équilibres qui sont fonction de chaque température de traitement.

L'étude cinétique de ces évolutions doit permettre de déterminer les valeurs des constantes cinétiques des différentes étapes successives de la déshydratation et de les comparer avec celles obtenues dans la première partie.

II.4.1.- RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION CINETIQUE

L'analyse thermogravimétrique de cette poudre a été effectuée à des températures comprises entre 20° et 225°C. Sur la figure II₉ sont représentés les isothermes de perte de poids en fonction du temps.

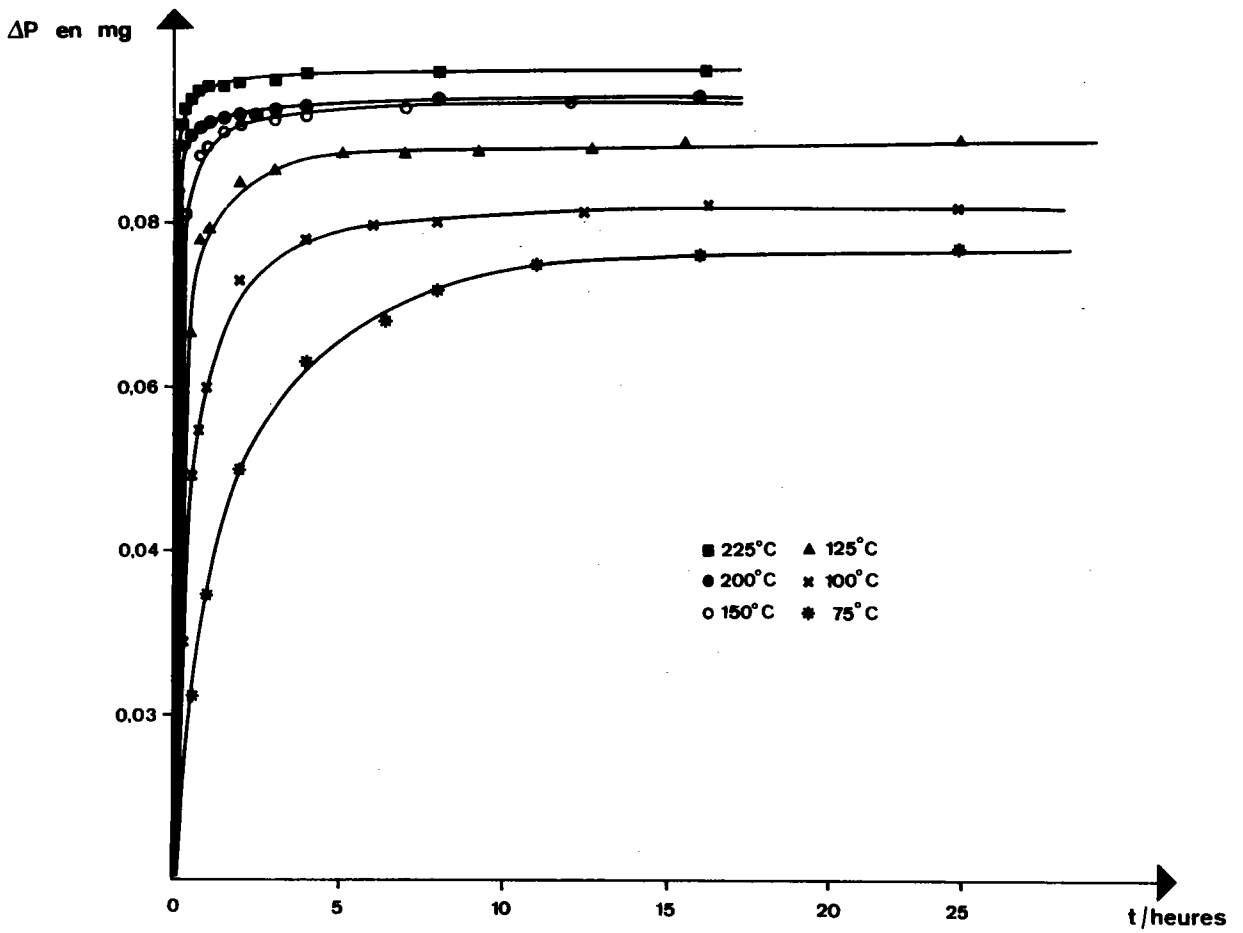
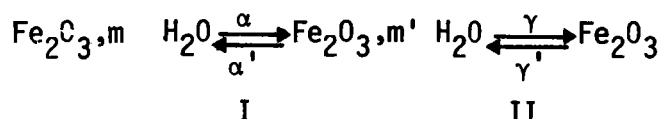


Fig. II₉ : Perte de poids ΔP en fonction du temps à différentes températures.

Toutes ces courbes ont même allure et ne présentent pas de particularité. Néanmoins, chacune de ces courbes peut être en première approximation scindée en deux parties. Dans la première partie, une variation très rapide de la perte de poids est observée tandis que dans la deuxième partie, la perte de poids varie beaucoup plus lentement vers une valeur limite qui dépend de la température de traitement. Plus la température est élevée, plus la perte de poids globale est importante. Ceci indique que pour chaque température, de nouveaux équilibres s'établissent entre les différents constituants de la poudre.

L'interprétation de ces courbes se fait par conséquent sur le même modèle cinétique que lors de l'étude des variations des surfaces spécifiques, en ne négligeant pas toutefois les équilibres qui interviennent aux différentes températures et en modifiant les conditions initiales du problème.

L'association des particules n'est pas prise en considération car, pour la cinétique de déshydratation, il faut tenir compte uniquement du nombre moyen de molécules d'eau associées à un groupement Fe_2O_3 lors des différentes étapes. Le schéma réactionnel est par conséquent légèrement modifié par rapport à celui utilisé dans la première partie (23).



Si : n_0 , n'_0 et n''_0 désignent respectivement le nombre de groupements $Fe_2O_3, m H_2O$, le nombre de groupements $Fe_2O_3, m' H_2O$, et le nombre de Fe_2O_3 présents dans la poudre utilisée à l'instant initial ;

x_e et y_e représentent respectivement le nombre de groupements $Fe_2O_3, m H_2O$ qui ont perdu leurs molécules d'eau et le nombre de molécules de Fe_2O_3 formé lorsque l'équilibre est atteint à une température donnée ;

et si :

α et γ sont les constantes cinétiques des étapes I et II respectives de la déshydratation ;

α' et γ' sont les constantes cinétiques respectives des réactions inverses ;

Les conditions à l'instant initial sont les suivantes :

$$t = 0 \quad n = n_0 \quad n' = n'_0 \quad n'' = n''_0$$

où n'_0 et n''_0 ne sont pas nuls car la poudre utilisée résulte d'une déshydratation partielle du gel d'hydroxyde ferrique.

$$\text{Pour } t = t \quad n = n_0 - x \quad n' = n'_0 + x - y \quad n'' = n''_0 + y$$

Les conditions à l'équilibre n'étant pas négligées, nous aurons :

$$t = \infty \quad n = n_0 - x_e \quad n' = n'_0 + x_e - y_e \quad n'' = n''_0 + y_e$$

Les équations cinétiques s'écrivent (2) :

$$-\frac{d(n_0 - x)}{dt} = \alpha(n_0 - x) - \alpha'(n'_0 + x - y)$$

avec à l'équilibre : (1*)

$$0 = \alpha(n_0 - x_e) - \alpha'(n'_0 + x_e - y_e)$$

et
$$\frac{dy}{dt} = \gamma(n'_0 + x - y) - \gamma'(n''_0 + y)$$

avec à l'équilibre : (2*)

$$0 = \gamma(n'_0 + x_e - y_e) - \gamma'(n''_0 + y_e)$$

Soit à résoudre le système d'équations différentielles :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= (x_e - x)(\alpha + \alpha') - \alpha'(y_e - y) \\ \frac{dy}{dt} &= (y_e - y)(\gamma + \gamma') - \gamma(x_e - x) \end{aligned} \quad (3*)$$

Ce système se ramène à résoudre les deux équations différentielles du deuxième ordre suivantes :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + A \frac{dx}{dt} + B(x - x_e) = 0 \quad (4*)$$

et
$$\frac{d^2 y}{dt^2} + A \frac{dy}{dt} + B (y - y_e) = 0 \quad (5^*)$$

avec
$$A = (\alpha + \alpha') + (\gamma + \gamma')$$
$$B = (\alpha + \alpha') (\gamma + \gamma') - \alpha' \gamma$$

La solution générale de telles équations est de la forme :

$$u = k_1 e^{-r_1 t} + k_2 e^{-r_2 t}$$

avec
$$r_1 = \frac{-(\alpha + \alpha') + (\gamma + \gamma') + \sqrt{[(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')]^2 + 4\alpha\alpha'}}{2}$$

$$r_2 = \frac{-(\alpha + \alpha') + (\gamma + \gamma') - \sqrt{[(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')]^2 + 4\alpha\alpha'}}{2}$$

En négligeant $4\alpha\alpha'$ devant $[(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')]^2$:

$$r_2 = -(\gamma + \gamma')$$

$$r_1 = -(\alpha + \alpha')$$

L'erreur qu'entraîne cette approximation est toujours inférieure à $\pm 12,5 \%$ sur les valeurs de r_1 et r_2 , compte tenu du fait que $\alpha + \alpha' \gg \gamma + \gamma'$ et que $\alpha \gg \alpha'$ et $\gamma \gg \gamma'$.

Les solutions approchées des équations seront donc respectivement :

$$x = x_e + k_1 e^{-(\alpha + \alpha')t} + k_2 e^{-(\gamma + \gamma')t} \quad (6^*)$$

$$y = y_e + k_1' e^{-(\alpha + \alpha')t} + k_2' e^{-(\gamma + \gamma')t}$$

avec
$$k_1 = \frac{(\gamma + \gamma')x_e - \alpha n_0 + \alpha' n'_0}{(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')}$$

$$k_2 = \frac{(\alpha + \alpha')x_e - \alpha n_0 + \alpha' n'_0}{(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')}$$

$$k'_1 = \frac{(\gamma + \gamma')y_e - \gamma n'_0 + \gamma' n''_0}{(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')}$$

$$k'_2 = \frac{(\alpha + \alpha')y_e - \gamma n'_0 + \gamma' n''_0}{(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')}$$

La perte de poids en fonction du temps est exprimée par :

$$\Delta P = (m - m')M \cdot x + m' M \cdot x \quad (7^*)$$

où M représente la masse moléculaire de l'eau.

A l'équilibre, pour une température donnée, on a :

$$\Delta P_{eq} = \Delta P_{\infty} = (m - m')M \cdot x_e + m' M \cdot y_e \quad (8^*)$$

Ceci conduit, compte tenu des équations (6*) et (7*) à l'expression de la perte de poids :

$$\Delta P = K_1 [1 - e^{-(\alpha + \alpha')t}] + K_2 [1 - e^{-(\gamma + \gamma')t}] \quad (9^*)$$

avec
$$K_1 = (m - m')M \left[x_e - \frac{\alpha' y_e}{(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')} \right] - m' M \frac{\gamma x_e}{(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')}$$

et
$$K_2 = (m - m')M \frac{\alpha' y_e}{(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')} + m' M \left[y_e + \frac{\gamma x_e}{(\alpha + \alpha') - (\gamma + \gamma')} \right]$$

ce qui montre que $K_1 + K_2 = (m - m')M \cdot x_e + m' M \cdot y_e = \Delta P_{\infty}$

et
$$\Delta P_{\infty} - \Delta P = \Delta P_{\infty} e^{-(\alpha + \alpha')t} - K_1 e^{-(\alpha + \alpha')t} + K_2 e^{-(\gamma + \gamma')t}$$

En posant $X = \frac{\Delta P}{\Delta P_{\infty}}$, qui représente le degré d'avancement de la réaction et $m' = \frac{\alpha + \alpha'}{\gamma + \gamma'}$, où $m' \gg 1$, l'expression (9) devient :

$$1 - X = e^{-(\alpha + \alpha')t} \left[1 + \frac{K_2}{\Delta P_{\infty}} \left[e^{(m' - 1)(\gamma + \gamma')t} - 1 \right] \right]$$

Au début de la réaction, quelle que soit la température, pour t très petit :

$$1 - X \approx e^{-(\alpha + \alpha')t} \quad (10^*)$$

Pour t très grand, en fin de réaction :

$$1 - X \approx \frac{K_2}{\Delta P_\infty} e^{-(\gamma + \gamma')t} \quad (11^*)$$

Ces deux lois sont extrêmes et ne peuvent être vérifiées rigoureusement qu'au début et à la fin de la réaction.

En reportant $\log(1-X)$ en fonction du temps t (figure II₁₀), il est possible de déterminer expérimentalement et avec une bonne approximation les constantes cinétiques relatives à chacune des étapes de cette réaction.

A noter ici que, par rapport à la déshydratation totale de l'échantillon, le degré de déshydratation dans l'intervalle de température considéré, 50°C à 225°C, est relativement important et compris entre 70 et 95 %, ce qui signifie que les équilibres des réactions considérées sont fortement déplacés vers la droite. Les valeurs des constantes cinétiques des réactions inverses α' et γ' peuvent donc être considérées comme négligeables par rapport à α et γ . Nous ferons l'approximation

$$\alpha + \alpha' \approx \alpha = \alpha_{th}$$

$$\gamma + \gamma' \approx \gamma = \gamma_{th}$$

où α_{th} et γ_{th} désignent désormais les valeurs calculées des constantes cinétiques par la méthode thermogravimétrique. Les pentes calculées à partir des droites tracées sur les courbes de la figure II₁₀ donnent des valeurs approchées de α_{th} et de γ_{th} , si l'on se place dans le domaine de validité des équations (10*) et (11*). Dans le tableau (II₄) sont reportées, pour les différentes températures, les valeurs ainsi calculées de α_{th} et γ_{th} et nous y avons rappelé les valeurs de γ_S déterminées dans la première partie par la mesure des surfaces spécifiques.

| $\theta^\circ\text{C}$ | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | 200 | 225 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| α_{th} | *0,234 | 0,644 | 1,702 | 3,128 | 5,52 | 12,558 | 17,940 |
| γ_{th} | 0,0250 | 0,0414 | 0,0649 | 0,1022 | 0,191 | 0,260 | 0,310 |
| γ_S | 0,0304 | | 0,0746 | | 0,1995 | 0,284 | |

TABLEAU II₄

* valeurs calculées.

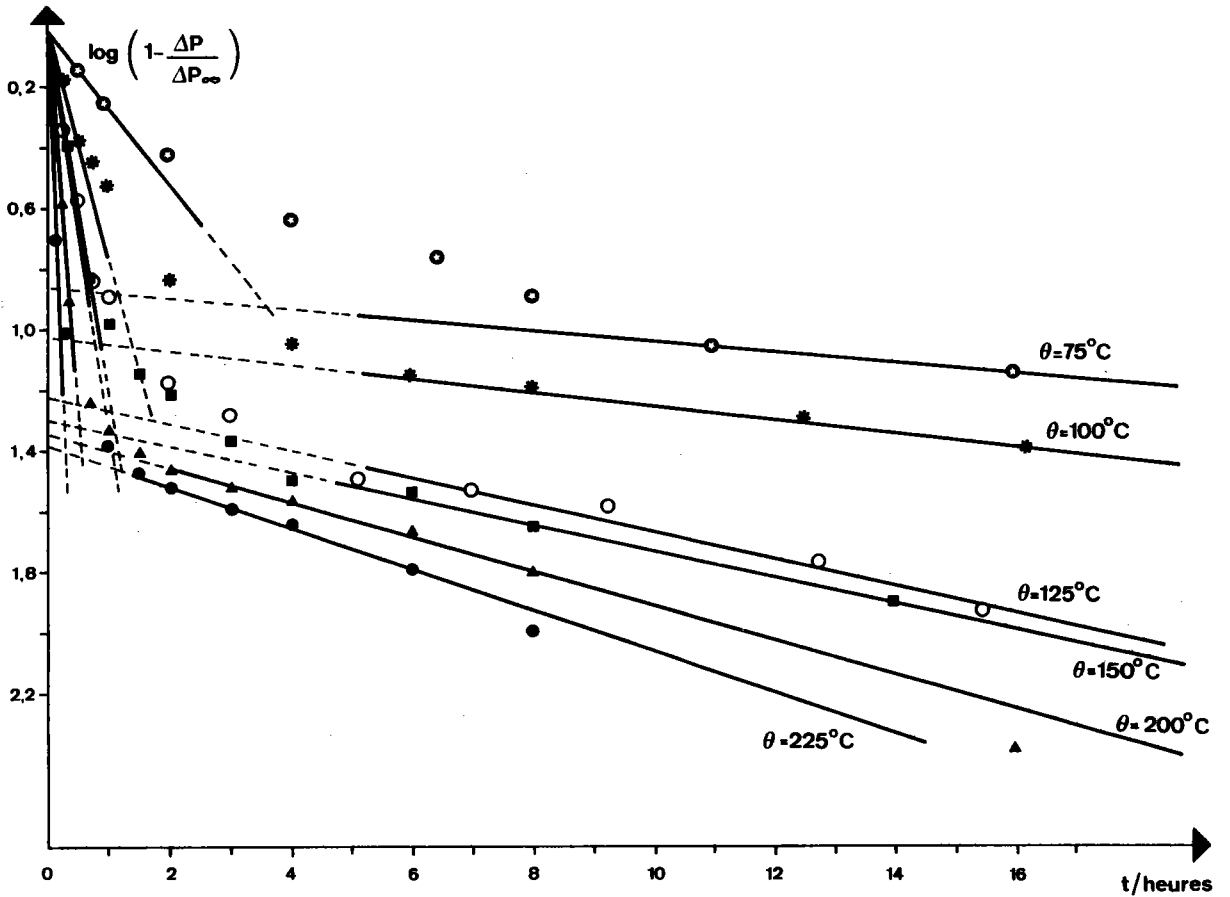


Fig. II₁₀ : Transformée logarithmique des courbes de perte de poids en fonction du temps pour les températures suivantes :

$\theta = 75^{\circ}\text{C}$, $\theta = 100^{\circ}\text{C}$, $\theta = 125^{\circ}\text{C}$, $\theta = 150^{\circ}\text{C}$, $\theta = 200^{\circ}\text{C}$, $\theta = 225^{\circ}\text{C}$.

II.4.2.- COMPARAISON DES RESULTATS

Nous constatons que la valeur de α_{th} est très supérieure à celle de γ_{th} : $\alpha_{th} = m' \gamma_{th}$ avec une valeur moyenne $m' = 25$. Cette valeur de m' varie avec la température car les incréments thermiques de chacune des constantes cinétiques α_{th} et γ_{th} sont sensiblement différents.

On peut cependant noter une assez bonne correspondance entre les valeurs de γ_{th} déterminées par l'étude cinétique de la déshydratation et les valeurs de γ_S déterminées par l'étude de la variation des surfaces spécifiques.

Si l'on compare dans le tableau I les valeurs expérimentales de γ_S et de γ_{th} aux différentes températures, on constate en général une différence d'autant plus marquée que l'on se place à plus basse température. Ceci résulte du fait que nous avons fait l'approximation que $\gamma + \gamma' \approx \gamma_{th}$. Or, à basse température, l'équilibre de la réaction est atteint pour des valeurs en pertes d'eau inférieures à celles atteintes à plus haute température. Les valeurs de γ'_{th} sont par conséquent plus importantes, entraînant des différences entre les valeurs expérimentales γ_S et γ_{th} qui sont de l'ordre de 10 à 20 %. Elles sont donc supérieures à l'erreur qu'entraîne l'approximation faite au cours du calcul théorique.

A plus haute température, l'équilibre est plus déplacé vers la droite. L'approximation qui a été faite se trouve alors être mieux justifiée et la différence entre γ_S et γ_{th} est plus faible. Elle n'excède pas 10 %, ce qui correspond à l'approximation faite au cours de la résolution du système d'équations différentielles. Ceci explique la légère différence entre les deux valeurs expérimentales de l'énergie d'activation de cette étape, déterminées par les deux méthodes.

Sur les figures II₁₁ et II₁₂ nous avons reporté respectivement $\log \alpha_{th}$ et $\log \gamma_{th}$ en fonction de $1/T$. Ceci a permis de déterminer les incréments thermiques relatifs à chacune des étapes de la déshydratation ainsi que les constantes $\alpha_{0, th}$ et $\gamma_{0, th}$ définissant ainsi entièrement la cinétique de déshydratation.

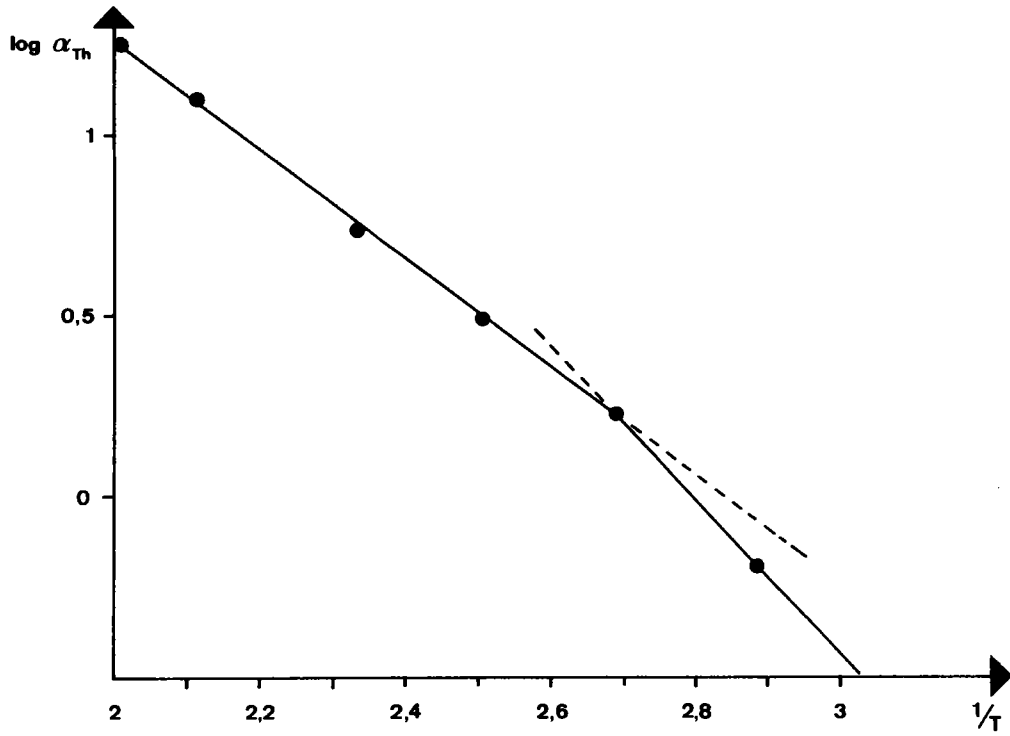


Fig. II₁₁ : Variations de $\log \alpha_{th}$ en fonction de $\frac{1}{T}$

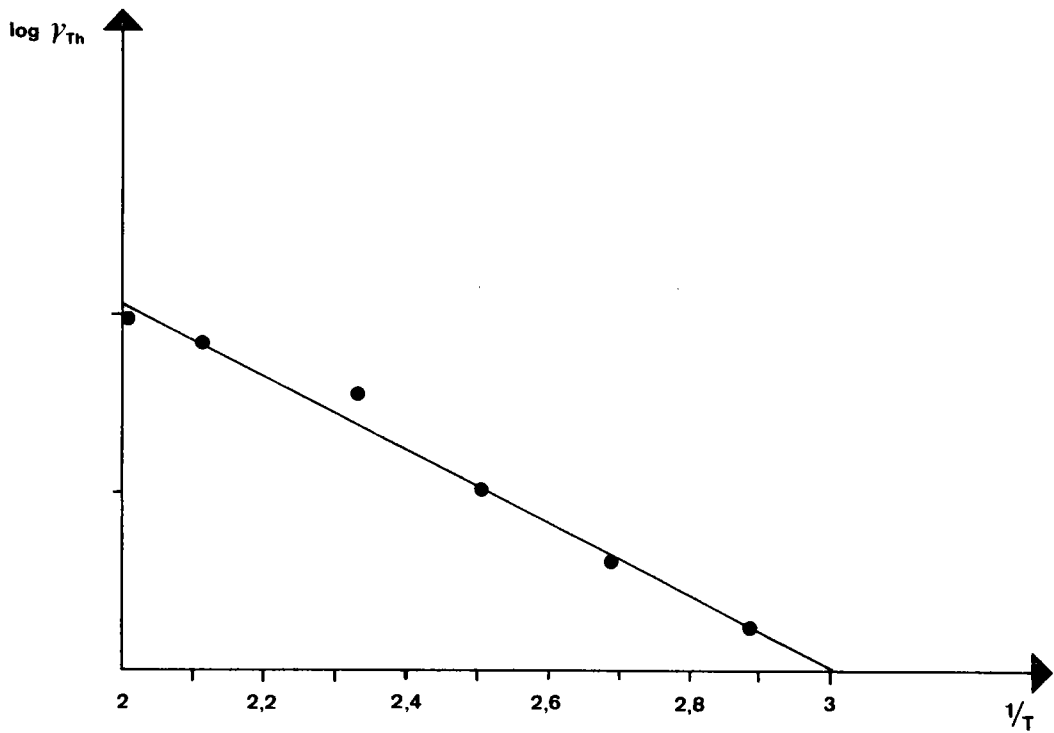


Fig. II₁₂ : Variations de $\log \alpha_{th}$ en fonction de $\frac{1}{T}$

Pour la première étape, nous pouvons constater sur la figure II₁₁ que l'incrément thermique de la réaction est différent selon le domaine de température dans lequel on se place.

$$\text{pour } \theta > 110^{\circ}\text{C}, \Delta E_{\text{th}} = 7 \pm 0,5 \text{ kcal}$$

$$\text{pour } \theta < 110^{\circ}\text{C}, \Delta E_{\text{th}} = 10 \pm 0,5 \text{ kcal}$$

La première étape est celle qui correspond à la vitesse de déshydratation la plus rapide. C'est aussi celle sur laquelle l'influence de la diffusion des molécules d'eau dans la substance (gel partiellement déshydraté) peut être la plus marquée (24) et (25). Aussi, dans le domaine des températures inférieures à 110°C, l'incrément thermique expérimental ou apparent correspond sans doute à l'incrément thermique de la diffusion qui règle le mécanisme de départ des molécules d'eau. Cet incrément thermique est plus important que celui déterminé pour le domaine de températures situé au-dessus de 110°C. Cette première étape nécessiterait une étude plus approfondie afin de connaître exactement la part prise par chacun des mécanismes et de déterminer exactement les constantes cinétiques de chacun d'eux.

Pour la deuxième étape de cette réaction (figure II₁₂), les valeurs sont les suivantes :

$$\Delta E_{\text{th}} = 4,8 \pm 0,5 \text{ kcal}$$

$$\gamma_{\text{o th}} = 45$$

Ces valeurs sont à comparer aux valeurs déterminées dans la première partie :

$$\Delta E_{\text{S}} = 4,5 \pm 0,5 \text{ kcal}$$

$$\gamma_{\text{oS}} = 36,5$$

CONCLUSION

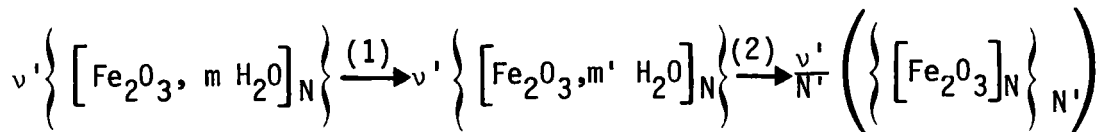
Cette étude confirme bien les hypothèses faites dans le premier paragraphe pour expliquer la variation des surfaces spécifiques au cours du séchage des gels d'hydroxyde ferrique. Compte tenu des erreurs expérimentales et des approximations de calcul, l'accord entre les valeurs de la constante cinétique γ est satisfaisant. Il faut cependant remarquer que les comparaisons des constantes cinétiques expérimentales obtenues par les deux méthodes ne permettent pas d'atteindre tous les renseignements que l'on est en droit d'espérer. Ceci tient en grande partie au manque de données précises sur la constitution et la structure particulière des gels d'hydroxyde de départ, et aux approximations de calcul qui ont été faites. Cependant, les résultats présentés ci-dessus permettent de donner au nombre N' , défini dans la première partie comme le nombre moyen de particules qui s'associent au cours de la déshydratation, une signification physique. Un modèle thermodynamique de l'association de ces particules pourra être proposé afin d'établir la loi de variation de N' .

CHAPITRE - III -

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ASSOCIATION
DES PARTICULES AU COURS DE LA DÉSHYDRATATION

Les études présentées dans le chapitre précédent ont montré que l'association des particules entre elles est liée au départ des molécules d'eau. Cette association est caractérisée par le nombre N' , nombre moyen de particules qui se sont associées au cours de la déshydratation pour former une particule de taille plus importante.

Le schéma cinétique qui a permis de déterminer ce nombre N' est rappelé ci-dessous :



La loi de variation des surfaces spécifiques pour des poudres d'hématite issues de gel d'hydroxyde ferrique est rappelée en fonction de N' :

$$\frac{S - S_\infty}{S_\infty} = \frac{k}{k-1} e^{-\gamma_S N' t} (N'^{1/3} - 1)$$

Les résultats expérimentaux ont confirmé que ce nombre N' est indépendant du temps. Tout se passe donc comme si seules les quantités des corps formés par déshydratation influencent la variation de surface spécifique. Ceci résulte du fait que la vitesse d'association des particules est si rapide que son influence n'apparaît pas sur la vitesse de variation des surfaces spécifiques, celle-ci étant uniquement limitée par la cinétique de déshydratation. Ceci n'est vrai qu'à des températures inférieures à 200°C. Au-delà de 200°C, la vitesse de déshydratation peut devenir plus grande que la vitesse d'association, auquel cas la loi de variation des surfaces spécifiques suivra la loi de vitesse de l'association qui est alors la vitesse la plus lente.

Ce nombre N' ne dépend que des conditions thermodynamiques dans lesquelles sont effectuées les déshydratations. Celles-ci étant faites à pression atmosphérique, N' ne dépend alors que de la température.

Le nombre N' est constant tout au long de la déshydratation. Sa valeur est donc celle obtenue en fin de réaction lorsque la déshydratation cesse et que l'équilibre cinétique et thermodynamique est atteint. Ce nombre

est défini comme étant un nombre moyen et est égal à :

$$N' = \frac{\sum_i N'_i \cdot N_i}{\sum_i N_i}$$

où N_i représente le nombre de particules dites "associées", formées de N'_i particules élémentaires.

III.1.- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Sur les figures III₁ et III₂ sont reportées les valeurs de $N'^{1/3}$ et N' en fonction de la température de traitement. La figure III₁ présente une courbe d'allure sigmoïde indiquant que $N'^{1/3}$ varie relativement lentement aux températures inférieures à 80°C, et rapidement entre 80 et 150°C. Au-delà de 150°C, l'augmentation de $N'^{1/3}$ est nettement moins rapide, la courbe tourne alors sa concavité vers l'axe des températures. Il faut aussi noter que au-delà de 250°C, se superposent plusieurs phénomènes physiques. Les diagrammes ATD montrent que la presque totalité de l'eau est partie et qu'une cristallisation de la phase amorphe apparaît entre 250 et 350°C, (26), (27) et (28). Cette cristallisation n'entraîne d'ailleurs pas de variations importantes de la surface spécifique. Elle correspond à une réorganisation de la phase amorphe au sein de chaque particule associée.

A ces températures apparaît également le frittage des cristallites dont l'influence est d'autant plus marquée que la température est plus élevée (29). Une association se produit selon un mécanisme nouveau qui fait appel à des phénomènes de diffusion de matière au sein des cristallites.

III.2.- INTERPRÉTATION THERMODYNAMIQUE DES RÉSULTATS

Nous nous proposons d'établir une loi qui explique la variation de N' en fonction de la température. Les hypothèses servant de base pour établir cette loi découlent des résultats présentés ci-dessus et dans les deux premières parties de ce travail.

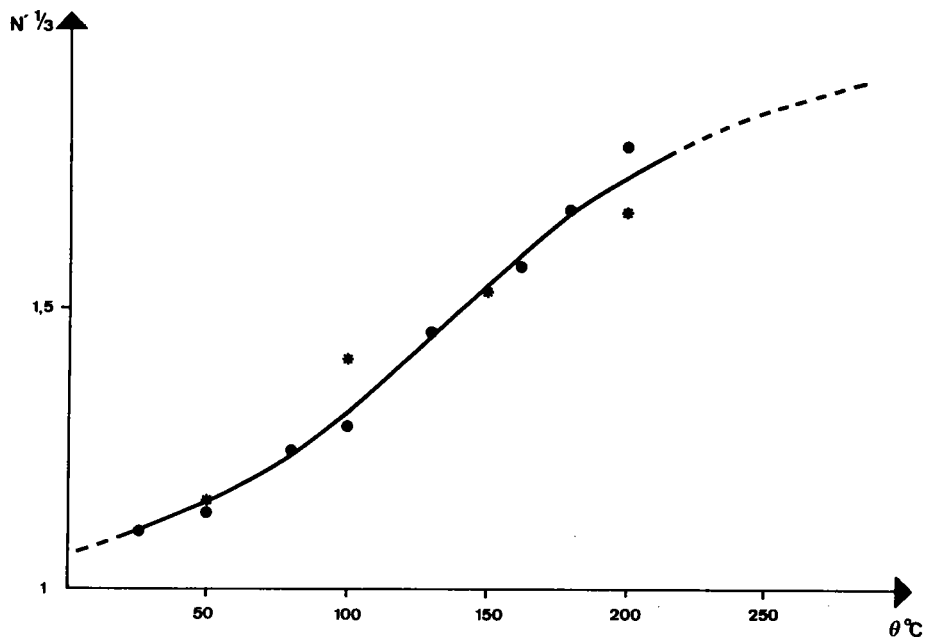


Fig. III₁ : Variation de $N'^{1/3}$ en fonction de la température de séchage

- Valeurs expérimentales obtenues à partir des mesures de surfaces spécifiques.
- * Valeurs extrapolées correspondant théoriquement à un temps de séchage infini.

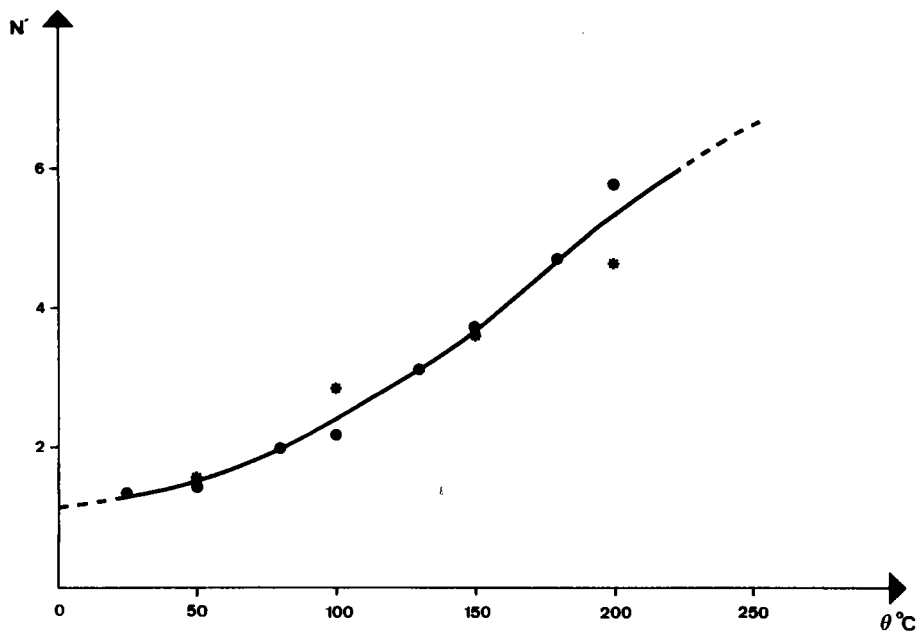


Fig. III₂ : Variation de N' en fonction de la température de séchage.

Ces hypothèses sont les suivantes :

- la masse de gel d'hydroxyde est homogène et constituée d'un ensemble de particules (nodules).
- ces particules peuvent être considérées à la limite comme des solides microporeux, les micropores étant remplis de molécules d'eau.
- au cours de la déshydratation, des liaisons Fe-OH et Fe-OH₂ sont rompues et remplacées par des liaisons Fe-Fe et Fe-O, permettant des associations de particules par des liaisons faites à la surface des particules.

Le mécanisme global de cette association liée au départ des molécules d'eau peut se résumer de la façon suivante, par analogie avec un modèle d'adsorption d'un gaz sur un zéolithe (30) :

Les molécules d'eau en surface se désorbent au cours de la déshydratation, libérant des "sites de surface". Ceci permet à des molécules d'eau de diffuser vers les sites de surface par l'intermédiaire d'interstices ou de proche en proche par l'intermédiaire des particules elles-mêmes. Des sites vacants, ou des liaisons vacantes, seront constitués sur les particules, permettant une association des particules.

A l'équilibre, pour une température donnée, des sites de surface seront libres, d'autres seront encore occupés. Il en sera de même pour les sites interstitiels. Certaines particules s'associeront par des liaisons en surface, d'autres resteront isolées. L'association peut s'envisager à partir d'une particule initiale autour de laquelle vont se grouper des particules par couches successives.

Si l'on adopte les symboles suivants :

[H₂O] : un site de surface occupé par des molécules d'eau.

σ : un site de surface libre

(H₂O) : un site interstitiel occupé par H₂O

() : un site interstitiel libre

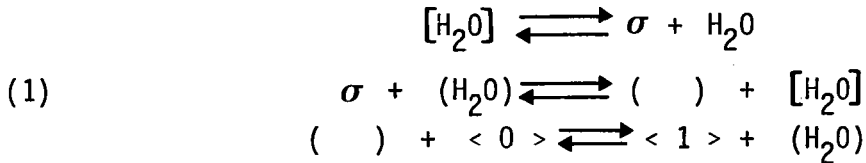
< 0 > : une particule n'ayant pas perdu d'eau.

< 1 > : une particule ayant perdu de l'eau

< i > : un ensemble de particules agglomérées en i couches autour

de la première particule, la $i^{\text{ème}}$ couche étant formée de n_i particules.

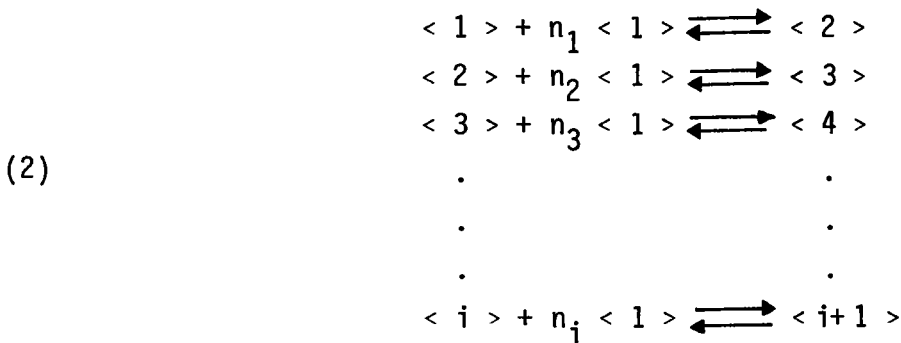
Le mécanisme de la déshydratation pourra être schématisé de la façon suivante :



Ceci correspond à une interprétation possible du mécanisme de transport des molécules d'eau. Cependant, aucun fait expérimental ne justifie un tel modèle. Mais ceci est sans incidence sur le reste du raisonnement car la chaîne des réactions précédentes peut se résumer de la façon suivante :



L'association des particules déshydratées peut alors être représentée par les équilibres suivants :



La poudre, à un instant t quelconque de la déshydratation, pourra être considérée comme l'ensemble des deux types de solutions suivantes :

- a) la solution des constituants $< 0 >$ et $< 1 >$
- b) la solution formée par l'ensemble des agglomérats $< i >$

Si μ représente le potentiel chimique de chaque élément présent, les conditions thermodynamiques d'équilibre s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 (3) \quad & d \mu_0 = d \mu_1 + d \mu_{H_2O} \\
 & d \mu_i + n_i d \mu_1 = d \mu_{i+1}
 \end{aligned}$$

En faisant l'approximation que les solutions se comportent comme des solutions idéales, μ_i prend la forme suivante :

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \log \frac{N_i}{N_T}$$

où N_i désigne le nombre d'agglomérats à i couches autour de la particule initiale et N_T le nombre total d'agglomérats, y compris les particules non associées et les particules non déshydratées totalement.

Par conséquent, $d\mu_i$ peut s'écrire :

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP + RT d\left(\ln \frac{N_i}{N_T}\right)$$

et
$$d\mu_{H_2O} = -S_{H_2O} dT + V_{H_2O} dP \text{ (phase vapeur)}$$

En reportant cette expression dans les équations (3) nous aurons pour des conditions isothermes ($dT = 0$) :

$$(V_i + n_i V_i - V_{i+1}) dP + RT d\left(\ln \frac{N_i}{N_T}\right) + RT d\left(\ln \frac{N_1}{N_T} \frac{n_i}{n_i}\right) - RT d\left(\ln \frac{N_{i+1}}{N_T}\right) = 0 \quad (4)$$

et
$$(V_0 - V_1 - V_{H_2O}) dP + RT d(\ln N_0) - RT d(\ln N_1) = 0$$

avec
$$V_i + n_i V_1 \simeq V_{i+1} \quad \text{et} \quad V_0 - V_1 \ll V_{H_2O} = \frac{RT}{P}$$

Nous pouvons, par intégration des équations (4), donner les expressions de N_1 et de N_i :

$$N_1 = N_0 \frac{K_0}{P} \quad (5)$$

et
$$N_{i+1} = K_i N_i \frac{N_1}{N_T} \frac{n_i}{n_i}$$

soit
$$N_i = \frac{N_1 (1 + n_i)}{n_i} \cdot \frac{i-1}{1} \frac{1}{K_i} \quad (6)$$

où K_0 et K_i représentent les constantes d'équilibre.

Ces expressions permettent de calculer le nombre moyen N' de particules élémentaires agglomérées pour la masse globale du gel ayant subi la déshydratation jusqu'à l'équilibre à une température donnée :

$$N' = \frac{\sum_0^i N_j' N_i}{\sum_0^i N_i}$$

En posant $\alpha = \sum_1^{i-1} n_j$ et $K = //K_i$, on peut écrire :

$$N_T = N_0 + \sum_1^{i-1} N_i = N_0 + \frac{N_0 K_0}{P} + \sum_2^{i-1} N_i$$

et

$$N_i = \frac{N_0^{1+\alpha} \cdot K_0^{1+\alpha} \cdot K}{N_T \cdot P^{1+\alpha}} = \frac{N_T \cdot \frac{N_0^\alpha}{N_T^\alpha} \cdot \frac{K_0^{1+\alpha}}{P^{1+\alpha}} \cdot K}{1 + \frac{K_0}{P} + \sum_1^{i-1} \frac{N_0^\alpha}{N_T^\alpha} \cdot \frac{K_0^{1+\alpha}}{P^{1+\alpha}} K}$$

soit

$$N' = \frac{N_T}{N_T - N_0} \cdot \frac{1 + \frac{K_0}{P} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_0^\alpha K_0^{1+\alpha}}{N_T^\alpha P^{1+\alpha}} K \cdot \sum_{i=1}^{\infty} N_i'}{1 + \frac{K_0}{P} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_0^\alpha K_0^{1+\alpha}}{N_T^\alpha P^{1+\alpha}} K}$$

avec

$$\frac{N_T}{N_T - N_0} = B' \approx 1 \quad \text{car } N_0 \ll N_T$$

Les associations de particules se font par l'intermédiaire des liaisons vacantes créées à la surface des particules par le départ des molécules d'eau. Nous ferons ici l'hypothèse que le nombre de ces liaisons vacantes décroît rapidement au fur et à mesure que l'association se fait. C'est pourquoi nous considérerons que les constantes d'équilibre pour les termes d'ordre $i > 2$, c'est-à-dire pour les couches d'ordre supérieur à la première couche entourant une particule centrale, deviennent très petites et négligeables devant le terme d'ordre 1 ($K_1 \dots, K_2$).

Dans ce cas, $\alpha = n_1$ et $N'_i = 1 + n_1$, où $n_1 = 12$ représente le nombre maximum de particules sphériques de la première couche qui peuvent entourer une particule centrale.

Les seules constantes d'équilibre qui interviennent sont donc K_0 et K_1 , d'où :

$$N' = \frac{1 + \frac{K_0}{P} \left[1 + \left(\frac{N_0}{N_T} \right)^{n_1} \cdot \left(\frac{K_0}{P} \right)^{n_1} K_1 (n_1 + 1) \right]}{1 + \frac{K_0}{P} \left[1 + \left(\frac{N_0}{N_T} \right)^{n_1} \cdot \left(\frac{K_0}{P} \right)^{n_1} \cdot K_1 \right]} \quad (7)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\frac{(n_1 + 1) - N'}{N' - 1} = \frac{1 + \frac{P}{K_0}}{A}$$

avec

$$A = \left(\frac{N_0 K_0}{N_T P} \right)^{n_1} \cdot K_1 = \left(\frac{N_1}{N_T} \right)^{n_1} \cdot K_1$$

soit

$$\log \frac{(n_1 + 1) - N'}{N' - 1} = \log \left(\frac{N_0}{N_1} + 1 \right) - n_1 \log \frac{N_1}{N_T} - \log K_1 \quad (8)$$

L'équation isobare de Van t'Hoff permet d'écrire :

$$\log K_1 = - \frac{(\Delta H)_1}{RT} + B_1$$

ou $(\Delta H)_1$ représente l'enthalpie standard ou la chaleur de la réaction (2).

L'équation (8) devient alors :

$$\log \frac{(n_1 + 1) - N'}{N' - 1} = \frac{(\Delta H)_1}{RT} - B + \log \left(\frac{N_0}{N_1} + 1 \right) + n_1 \log \frac{N_T}{N_1} \quad (8')$$

On remarque que N' doit être compris entre 1 et $n_1 + 1 = 13$.

III.3.- CALCUL DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Dans cette relation, N_0 représente le nombre de particules élémentaires non déshydratées. Ce nombre N_0 , lorsque les équilibres sont atteints pour une température donnée, est inférieur au nombre de particules N_1 . Le terme $\log \left(\frac{N_0}{N_1} + 1 \right)$ est toujours positif et voisin de zéro.

Si l'on trace $\log \left(\frac{n_1 + 1 - N'}{N' - 1} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (fig. III₃), on obtient une droite. La pente permet de calculer $(\Delta H)_1$

$$(\Delta H)_1 = + 5,3 \pm 0,5 \text{ Kcal/mole}$$

Ceci montre que la réaction d'agglomération est endothermique et que la chaleur de réaction ne semble pas varier sensiblement avec la température.

La droite tracée coupe l'axe des abscisses en $\frac{1}{T_0}$ soit $T_0 = 526^\circ\text{K}$ d'où l'équation :

$$\log \left(\frac{n_1 + 1 - N'}{N' - 1} \right) = \frac{(\Delta H_0^0)}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

Cette température correspond sensiblement à la fin du pic endothermique B, mis en évidence par A.T.D. et marque la fin de la déshydratation.

En fait le rapport $\frac{N_T}{N_1}$ varie en fonction de N' et par conséquent en fonction de T .

Si l'on néglige N_0 devant N_1 , les relations suivantes permettent de calculer en fonction de N' , la valeur du rapport $\frac{N_T}{N_1}$:

En posant
$$N = N_1 + 13 N_2$$

$$N' = \frac{N}{N_T}$$

et
$$N_T = N_1 + N_2$$

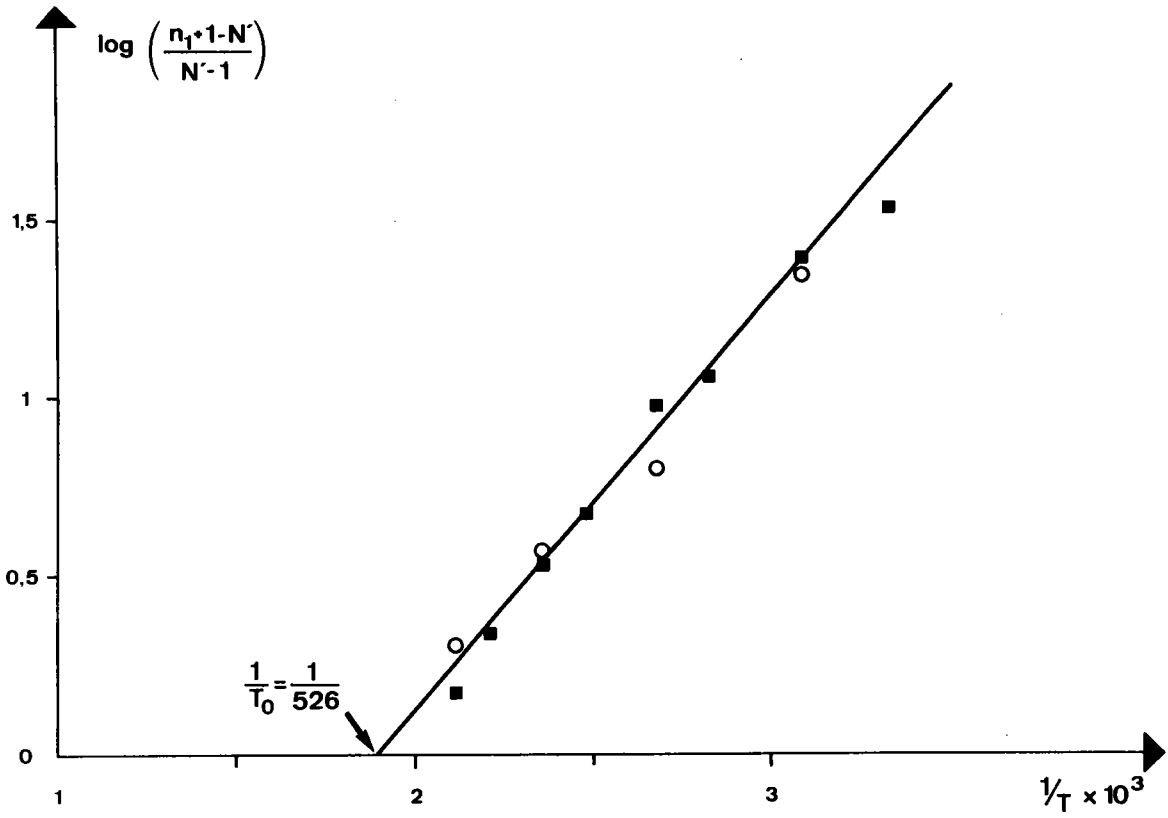


Fig. III₃ : Transformée logarithmique du rapport $\frac{n_1 + 1 - N'}{N' - 1}$ en fonction de l'inverse de la température exprimée en $\frac{1}{T}$ K

où N représente le nombre total de particules élémentaires disponibles, on trouve :

$$\frac{N_T}{N_1} = \frac{12}{13 - N'}$$

Pour le domaine de températures considérées dans cette étude, la valeur de $\frac{N_T}{N_1}$ est comprise entre :

$$1,025 < \frac{N_T}{N_1} < 1,56$$

d'où $n_1 \log \frac{N_T}{N_1}$ varie de façon non négligeable entre

$$0,132 < n_1 \log \frac{N_T}{N_1} < 2,312$$

Les valeurs de B peuvent être calculées pour chaque température, grâce à la relation :

$$-\frac{B}{2,3} + n_1 \log \frac{N_T}{N_1} = -2,20$$

La valeur - 2,20 est l'ordonnée à l'origine de la droite représentée sur la figure III₃.

Ainsi B varie de façon non négligeable, pour l'intervalle de température étudié, entre :

$$5,363 < B < 10,377$$

D'autre part, il est connu que :

$$K = e^{-\frac{(\Delta G_T^0)_1}{RT}}$$

$$\log K = -\frac{(\Delta G_T^0)_1}{RT} = -\frac{(\Delta H_T^0)_1}{RT} + \frac{(\Delta S_T^0)_1}{R}$$

Les expressions de ΔH_T^0 et ΔS_T^0 peuvent s'écrire :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p \, dT \quad \text{et} \quad \Delta S_T^0 = \Delta S_0^0 + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

où ΔC_p représente la variation des chaleurs spécifiques entre les corps de l'état final et les corps de l'état initial de la réaction (2). Nous ferons ici l'hypothèse simplificatrice que ΔC_p est indépendant de la température. Ce qui permet d'écrire que :

$$\log K = -\frac{(\Delta H_0^0)_1}{2,3RT} - \frac{\Delta C_p^0}{2,3R} + \frac{(\Delta S_0^0)_1}{2,3R} + \frac{\Delta C_p^0}{R} \log T = -\frac{(\Delta H_0^0)_1}{2,3RT} + \frac{B}{2,3}$$

soit

$$\log \left(\frac{n_1+1-N'}{N'-1} \right) = \frac{(\Delta H_0^0)_1}{2,3RT} - \frac{B}{2,3} + n_1 \log \frac{N_T}{N_1}$$

$$= \frac{(\Delta H_0^0)_1}{2,3RT} - \frac{\Delta C_p^0}{R} \log T + \frac{\Delta C_p^0}{2,3R} - \frac{(\Delta S_0^0)_1}{2,3R} + n_1 \log \frac{N_T}{N_1}$$

On en déduit que :

$$B = \frac{\Delta C_p^0}{R} \text{Log}_e T - \frac{\Delta C_p^0}{R} + \frac{(\Delta S_0^0)_1}{R}$$

Si l'on trace $B = f(\text{Log}_e T)$, il est possible de déterminer les valeurs de ΔC_p et de $(\Delta S_0^0)_1$ dans le cas où l'on obtient une droite. C'est ce que montre la fig. III₄ où l'on a reporté B calculé à partir des valeurs de N' déterminées par l'étude cinétique de la déshydratation des gels (première partie). Sur la figure III₄ sont également reportées des valeurs de B calculées à partir de valeurs de N' déterminées à l'aide de mesures de surfaces spécifiques effectuées sur des échantillons supposés déshydratés suffisamment longtemps pour que l'équilibre soit atteint. On constate un net changement de pente à 100°C environ et une différence non négligeable entre les courbes tracées sur la figure III₄. Ceci résulte du fait qu'il est très difficile de savoir quand, pour une poudre déshydratée à une température donnée, l'équilibre est atteint et ceci plus particulièrement en-dessous de 100°C. Les erreurs qui résultent de l'identification des valeurs des surfaces spécifiques mesurées, à la valeur des surfaces spéci-

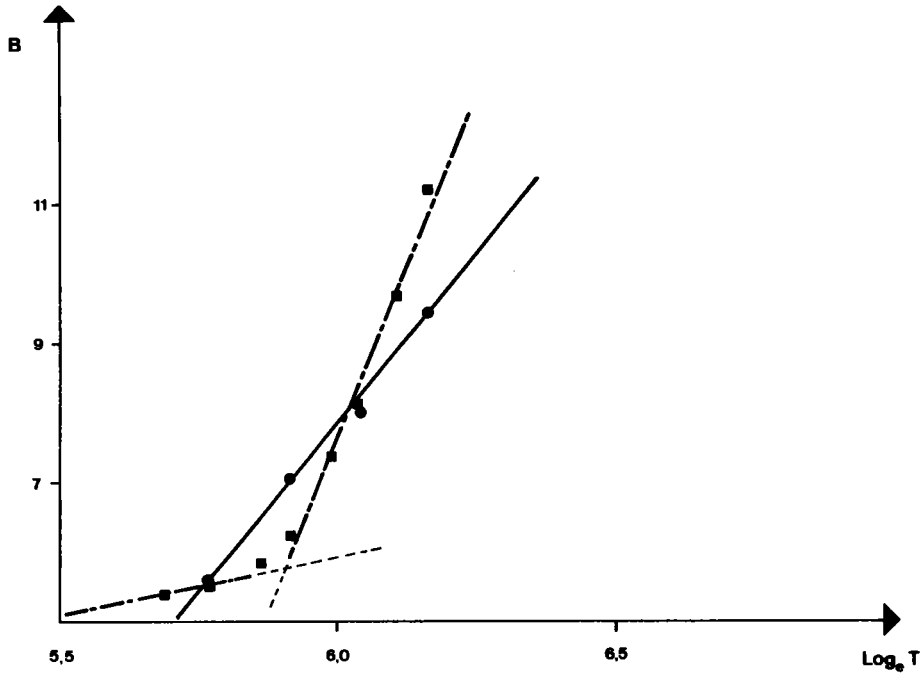


Fig. III₄ : Variation du paramètre B en fonction de $\text{Log}_e T$ pour :
 - - - B calculé à partir des valeurs expérimentales de N'
 — B calculé à partir des valeurs extrapolées de N' .

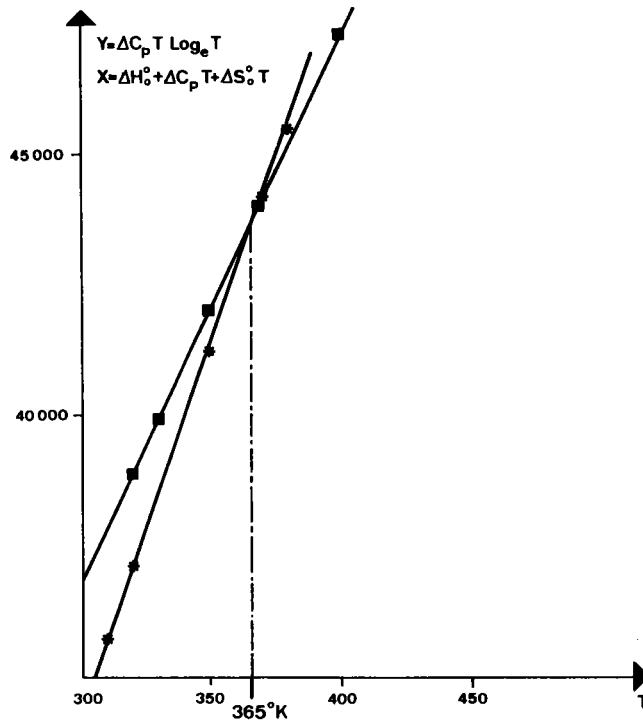


Fig. III₅ : Résolution graphique de la condition thermodynamique $\Delta G \leq 0$ pour que la réaction de condensation soit possible.

ques extrapolées à S_{∞} pour l'équilibre, peuvent engendrer de fortes erreurs sur les calculs suivants.

Les valeurs calculées pour ΔC_p et $(\Delta S_0^0)_1$ sont respectivement :

$$\Delta C_p = 20,0 \pm 1,5 \text{ cal/degé/mole}$$

$$\Delta S_0^0 = - 84,8 \pm 7,5 \text{ cal/degé/mole}$$

Il est possible, connaissant ces valeurs, de chercher à partir de quelle température la réaction d'association (2) devient thermodynamiquement possible. Il faut satisfaire à la condition

$$\Delta G \leq 0, \text{ soit } \Delta H < T \cdot \Delta S$$

soit

$$\Delta C_p \cdot T \cdot \text{Log}_e T \geq \Delta H_0^0 + \Delta C_p \cdot T + \Delta S_0^0 \cdot T$$

La figure III₅ représente la solution graphique de cette inégalité. Il faut par conséquent que la température soit :

$$T \geq 90^\circ\text{C} \pm 10$$

C'est effectivement à partir d'une température comprise entre 80 et 90°C que l'on constate expérimentalement que le nombre $N^{1/3}$ augmente de façon importante (courbe sigmoïde figure III₁).

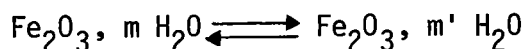
Cependant, il faut rappeler ici que pour conduire ces calculs, nous avons fait l'approximation dans la relation (8') que N_0 est petit devant N_1 . Or, ceci n'est peut être pas tout à fait exact pour des températures inférieures à 100°C.

Nous n'avons pas pu expérimentalement déterminer ce nombre N_0 aux différentes températures. Aussi la réaction d'association doit-elle pouvoir se faire à des températures plus faibles.

CONCLUSION

Cet essai d'interprétation de la variation des surfaces spécifiques par association de particules semble satisfaisant. Il rappelle, pour les gels d'hydroxyde ferrique amorphes, le modèle d'association que l'on observe dans la formation de "clusters" pour les liquides (31) ou que l'on utilise pour l'adsorption chimique (Langmuir) (32), où le nombre de molécules ou de particules est limité aux premiers voisins.

Néanmoins, l'expérience montre qu'à basse température, 20°C par exemple, une association faible se produit, $N' = 1,35$, alors que N' devrait rester égal à 1. Ceci montre par conséquent que le modèle cinétique et thermodynamique simplifié que nous avons choisi ne traduit pas exactement les faits réels. Une condensation faible doit se faire lorsque la première réaction de déshydratation s'effectue :



Pour tenir compte de cette condensation, des données expérimentales sur la quantité d'eau et sur la pression de vapeur d'eau s'avèrent indispensables. Il serait bon de pouvoir étudier séparément les cinétiques et les équilibres des réactions qui interviennent. Ceci nécessite une meilleure connaissance de la composition des gels de départ.

Lorsque la température de déshydratation est de $253^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, la déshydratation est pratiquement terminée bien que n' n'étant pas rigoureusement totale (33). Le nombre N' limite est alors égal à $\frac{n_1}{2} + 1 = 7$. Cette valeur est confirmée par l'étude expérimentale du frittage qui donne la valeur de 7,35. Lorsque la déshydratation est terminée, la poudre qui va subir le frittage, est donc essentiellement formée de particules élémentaires isolées $N' = 1$, dans une proportion $\frac{N_1}{N_T} = 0,5$ et de particules associées $N' = n_1 + 1 = 13$, dans une proportion $\frac{N_2}{N_T} = 0,50$. Les particules N_2 associées seront des particules homogènes puisque formées par liaisons chimiques, lorsqu'elles subiront au cours de leur formation une cristallisation les transformant en cristallites de tailles nettement supérieures aux cristallites issus de la cristallisation des particules isolées de type N_1 .

CHAPITRE - IV -

ÉTUDE DE LA VARIATION DES SURFACES SPÉCIFIQUES
ET DE LA TAILLE DES PARTICULES AU COURS DU
FRITTAGE DE L'HÉMATITE

Dans l'étude précédente, on a pu mettre en évidence l'influence du départ des molécules d'eau sur la variation des surfaces spécifiques de poudres obtenues par séchage de gels d'hydroxyde ferrique à différentes températures. Pour chaque température, la surface spécifique tend vers une valeur limite. Le mécanisme réactionnel proposé pour expliquer cette variation n'est valable que dans un intervalle de température bien défini, limitant la valeur minimale de la surface spécifique d'une poudre qui serait obtenue en faisant intervenir la seule déshydratation des gels. Cette valeur minimale correspond à une poudre dont la surface spécifique est cependant assez élevée.

La seconde partie de ce travail montrera que pour mettre en évidence et étudier les différents processus qui règlent la réduction de particules d'hématite en magnétite, il faut pouvoir disposer de toute une gamme de poudres d'hématite $Fe_2O_3^\alpha$ de surfaces spécifiques ayant différentes valeurs. Ces valeurs ne doivent être ni trop élevées, les réactions étant alors trop rapides, voire instantanées, ni trop faibles car elles sont alors trop lentes et souvent réglées en apparence uniquement par un processus de diffusion.

L'importance relative de l'un ou l'autre des processus au cours de la réduction dépend également de la température à laquelle s'effectue la réduction. La cinétique de réduction doit donc être aussi étudiée en fonction de la température. Ceci implique nécessairement d'utiliser des poudres ayant subi un traitement à une température supérieure à la température de réduction. De cette façon, il est possible d'éviter qu'au cours de la réaction, l'échantillon subisse des modifications physiques importantes susceptibles de se superposer aux modifications accompagnant les transformations de structure dues à la réduction proprement dite. Il apparaît dès lors indispensable d'étudier l'évolution des surfaces spécifiques des poudres initialement séchées lorsqu'elles sont traitées à des températures supérieures à $300^\circ C$. Les particules supposées sphériques (billes) formant la poudre sont à partir de cette température des cristallites et subissent une agglomération par frittage.

Il faut noter que la déshydratation pourrait se faire à des températures supérieures à $300^\circ C$. Les différents phénomènes, déshydratation accompagnée d'association de particules, recristallisation, frittage,

auraient alors lieu simultanément et leurs effets se superposeraient de façon telle qu'il ne serait pas possible de les différencier et de les étudier séparément.

IV.1.- GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉCANISMES QUI ACCOMPAGNENT LE FRITTAGE

Le phénomène prépondérant qui intervient dans les traitements thermiques de poudres est l'agglomération par frittage des cristallites qui forment cette poudre.

Par frittage, on entend généralement le traitement thermique qui permet d'obtenir un solide relativement dense à partir du matériau considéré. Le terme frittage englobe donc plusieurs phénomènes qui sont d'une part l'association des particules élémentaires, et d'autre part la densification du matériau qui se fait par une diminution de la porosité et par un retrait volumique de l'aggloméré de départ. Un phénomène qui n'est pas indépendant des phénomènes cités précédemment apparaît également : c'est la croissance des cristallites.

Ces phénomènes font dans la plupart des cas intervenir des processus diffusionnels et les mécanismes commencent à en être bien connus, en particulier pour les matériaux pulvérulents. Dans le cas des oxydes, les mécanismes sont semblables, mais on ne sait généralement pas quels sont les éléments qui diffusent. De plus, les températures de fusion sont plus élevées et des ponts entre particules peuvent être amorcés au cours de la préparation de l'oxyde comme cela a été décrit dans les chapitres précédents.

L'explication théorique des différents phénomènes observés au cours du frittage a été développée par un certain nombre d'auteurs (34 à 40). Les différentes lois données par ces auteurs sont reportées dans le tableau IV₁ en fonction des mécanismes envisagés. Elles portent essentiellement sur la croissance du rayon γ des ponts ou des "cols" qui se forment entre les particules (figure IV₁).

Ces lois ont toutes été vérifiées expérimentalement dans des cas bien précis en utilisant des modèles impliquant un nombre restreint de par-

| MECANISME | Lois de croissance du rayon du pont | n | m | n - m |
|---------------------------|---|---|---|-------|
| Ecoulement visqueux | $\frac{\gamma^2}{R} = \frac{3\gamma}{\eta} \cdot t = K_1 \cdot t$ | 2 | 1 | 1 |
| Evaporation-Condensation | $\frac{\gamma^3}{R} = \left[\left(\frac{3m\gamma\Gamma P_0}{dT} \right) \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \right] \cdot t = K_2 \cdot t$ | 3 | 1 | 2 |
| Diffusion en volume | $\frac{\gamma^5}{R^2} = \left(20\pi \frac{\gamma\Gamma D_V}{kT} \right) \cdot t = K_3 \cdot t$ | 5 | 2 | 3 |
| Diffusion en surface | $\frac{\gamma^7}{R^3} = \left(\frac{56\gamma\Gamma D_S \delta}{kT} \right) \cdot t = K_4 \cdot t$ | 7 | 3 | 4 |
| Diffusion intergranulaire | $\frac{\gamma^6}{R^2} = \left(\frac{96\gamma\Gamma D_J \delta_J}{kT} \right) \cdot t = K_5 \cdot t$ | 6 | 2 | 4 |

TABLEAU IV₁

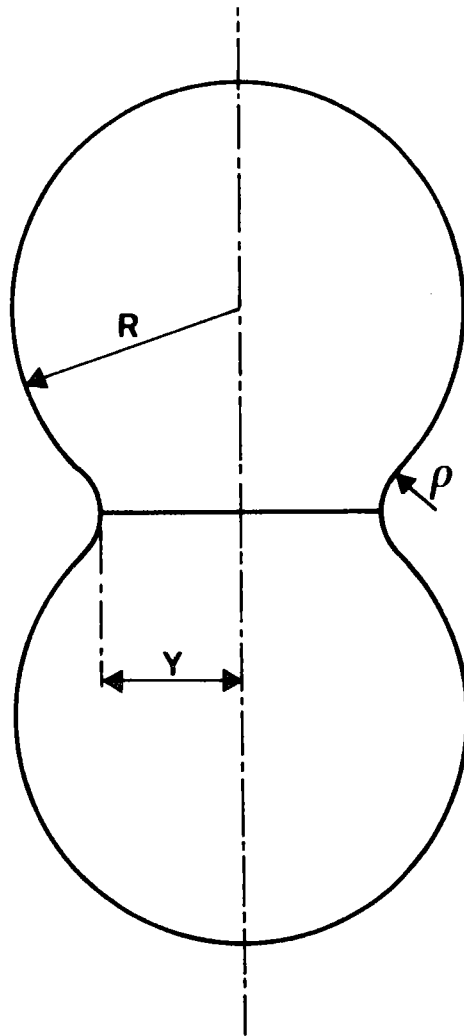


Fig. IV₁ : Modèle de sphère sécante - Formation d'un "pont" au cours du frittage.

ticules sphériques identiques de taille respectable ou un ensemble de fils de section circulaire, torsadés afin d'assurer de bons contacts. Les observations et les mesures sont dans bien des cas faites directement sur des coupes par examen au microscope.

Pour les poudres, le problème est différent. Elles sont en général constituées de petits grains élémentaires plus ou moins indépendants les uns des autres, assimilés à des sphères dont les rayons diffèrent quelque peu. Ceci complique d'autant plus les mesures que la taille des ponts et des pores qui se forment entre les grains n'est pas uniforme surtout si les contacts entre les grains ne sont pas parfaits. La croissance des grains qui peut résulter de l'association des particules élémentaires et de la densification du matériau dépend par conséquent aussi de la loi de distribution des tailles des particules initiales.

Ainsi, l'étude de l'évolution d'une poudre au cours du frittage par la mesure des variations d'un paramètre qui caractérise globalement cette poudre (surface spécifique, retrait ou densification) ne peut a priori être directement et simplement liée aux lois élémentaires citées par les auteurs précédents. Il n'est possible de se faire une idée du mécanisme prépondérant intervenant dans le frittage qu'en faisant l'analogie entre la loi expérimentale obtenue et les lois théoriques appliquées à un modèle simple de frittage qui peut rendre compte de la variation du ou des paramètres mesurés. Ceci correspond précisément au cas de la présente étude, dans laquelle le but essentiel est, partant d'une poudre de surface spécifique donnée de valeur relativement élevée, et constituée de particules de taille moyenne donnée, d'obtenir une poudre de surface spécifique plus petite, dont la taille moyenne des particules est plus importante. L'étude portera par conséquent sur la variation des surfaces spécifiques et sur la variation de la taille moyenne des particules déterminées par des mesures directes lors d'observation au microscope électronique à balayage.

IV.2.- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

IV.2.1.- MODE OPERATOIRE

La poudre d'hématite Fe_2O_3 utilisée pour cette étude a été obtenue par séchage d'un hydroxyde ferrique à 200°C (méthode décrite dans les

chapitres précédents). Le séchage a été effectué suffisamment longtemps pour que l'on puisse considérer que la déshydratation à cette température soit complète. La surface spécifique de cette poudre, mesurée par adsorption d'argon, est de 82 m²/g.

Remarque : Lorsque l'on mesure les surfaces spécifiques par adsorption d'argon, les valeurs obtenues sont plus faibles que lorsque la mesure est effectuée par adsorption d'azote. Cependant, les variations de surface dues au frittage sont plus importantes que celles observées lors de la déshydratation des gels d'hydroxyde, aussi sont-elles parfaitement décelables en utilisant l'argon pour gaz adsorbable. On constate d'ailleurs ultérieurement que les valeurs obtenues sont plus correctes en comparant les tailles moyennes des grains déduites des valeurs des surfaces spécifiques mesurées à l'argon, aux tailles moyennes mesurées directement en microscopie à balayage ou mesurées par largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X.

Cette poudre a été divisée en un ensemble d'échantillons de masse équivalente. Cette équivalence des quantités de substance entre tous les échantillons permet d'éviter l'introduction de différences dues aux effets de masse qui pourraient intervenir au cours du traitement thermique que subiront tous les échantillons.

Le traitement thermique est effectué dans une nacelle de quartz en présence d'atmosphère normale d'oxygène et d'azote. Les poudres traitées ne subissent aucune contrainte mécanique, pendant et après le traitement. La température et la durée du traitement sont par conséquent les deux seuls paramètres pris en considération.

Ainsi, une série d'échantillons correspond à une température donnée. Chaque échantillon de cette série subit le traitement isotherme pendant un temps déterminé variant d'un échantillon à un autre. Après traitement, les échantillons sont rapidement refroidis. Le temps minimum du traitement n'a pas été inférieur à dix minutes afin d'éviter que le temps nécessaire à la mise en température de l'échantillon ne représente une fraction trop importante du temps de traitement.

Ces opérations sont ensuite répétées pour différentes températures. Les températures varient de 50°C en 50°C dans un intervalle allant de 400°C à 900°C.

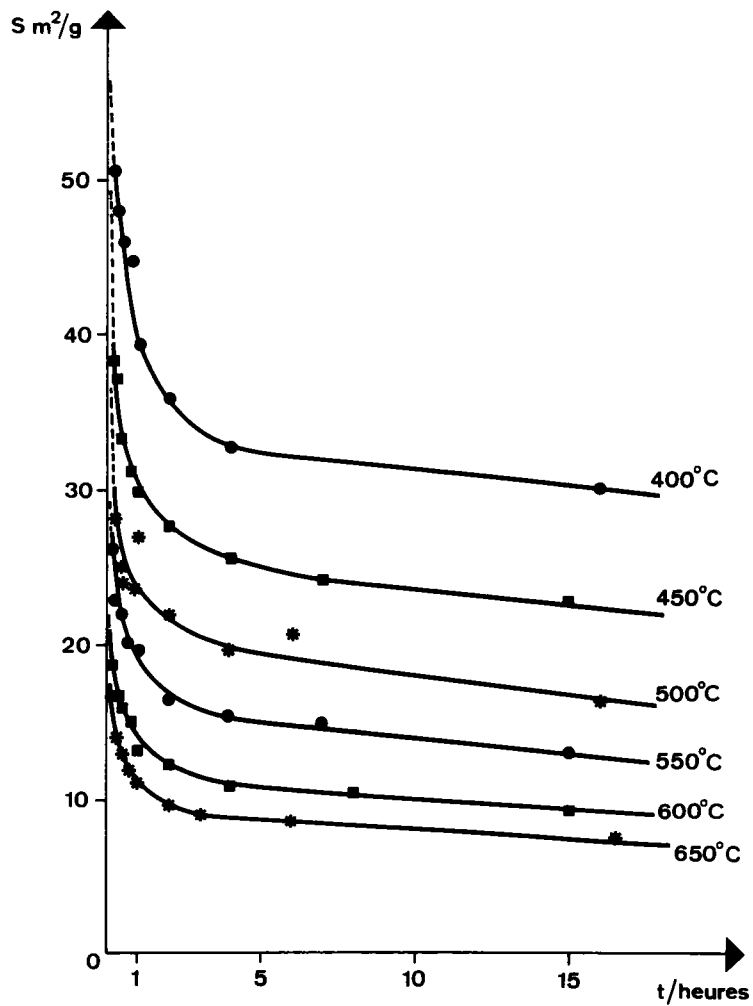
Les surfaces spécifiques des différents échantillons sont alors mesurées par adsorption d'argon selon la technique décrite dans le chapitre I avec une précision estimée à 3 %. Ces différentes mesures permettent par conséquent de suivre l'évolution de la surface spécifique de la poudre initiale en fonction de la durée d'une part, et de la température de frittage d'autre part.

IV.2.2.- DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA LOI DE VARIATION DES SURFACES SPECIFIQUES.

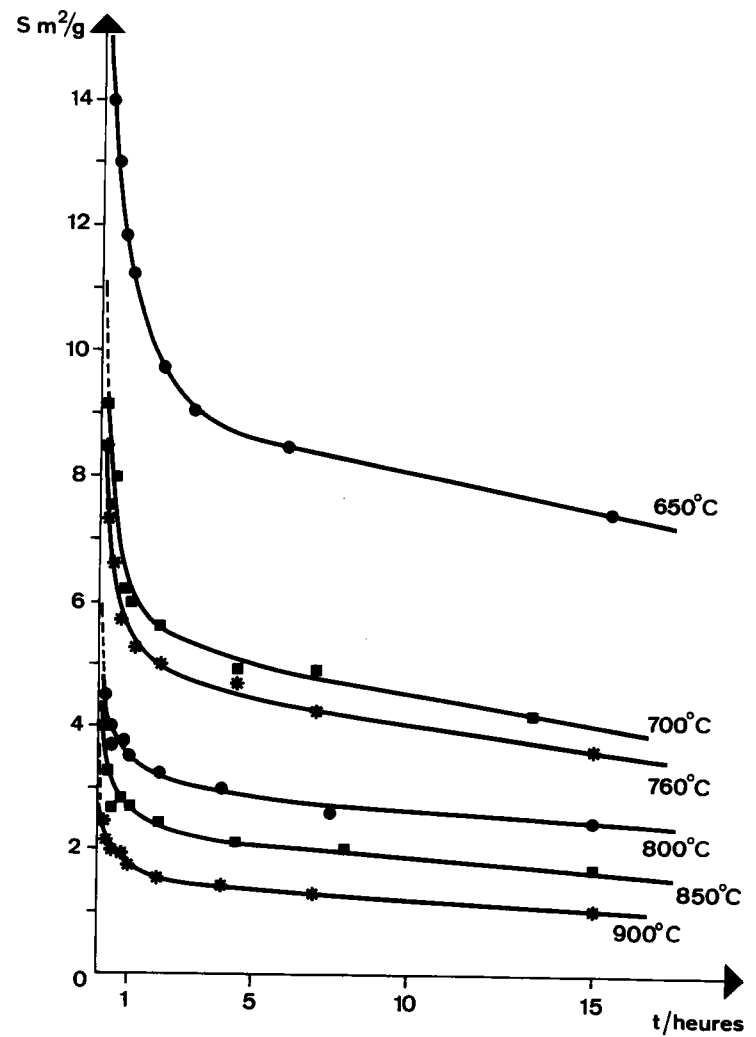
Les résultats de la variation des surfaces spécifiques en fonction du temps de frittage à différentes températures sont rassemblés sur les figures IV_{2a} et IV_{2b}. Une décroissance rapide et brutale apparaît dans les premiers instants du frittage. Cette décroissance devient ensuite plus lente et plus régulière.

Par ailleurs, l'allure générale des courbes est sensiblement la même quelle que soit la température, indiquant que la loi de variation des surfaces spécifiques est en première approximation la même dans tout l'intervalle de température.

Si l'on assimile les cristallites constituant la poudre d'hématite à des particules de forme sphérique, on sait que à toute valeur de la surface spécifique peut correspondre une valeur moyenne du rayon des particules. Le rayon est inversement proportionnel à la surface spécifique. Partant dans tous les cas d'une même surface spécifique S_0 de 82 m²/g, donc d'une poudre constituée de particules dont le rayon moyen est $R_0 = 0,0069\mu$, après un temps de frittage donné, la surface spécifique passe à une valeur S inférieure à S_0 , correspondant à une poudre dont le rayon moyen des particules R est supérieur à R_0 . L'évolution de cette variable physique doit permettre de déterminer la cinétique de frittage de la poudre d'hématite utilisée. Aussi avons-nous cherché à déterminer la loi expérimentale de variation du rayon moyen des particules en reliant la différence



a)



b)

Fig. IV₂

Variation de la surface spécifique en fonction du temps et de la température de frittage pour une poudre de surface spécifique initiale $S = 82 \text{ m}^2/\text{g}$.

$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \approx R - R_0$ au temps de frittage.

Sur les courbes IV_{3a} et IV_{3b} sont reportées les valeurs de $\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right)$ en fonction de $\log t$. Ces courbes montrent que la fonction $\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right)$ est une fonction linéaire de $\log t$. Il en résulte que la loi de variation de la surface spécifique au cours du frittage de poudres d'hématite peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} = K t^{1/n} \quad (1)$$

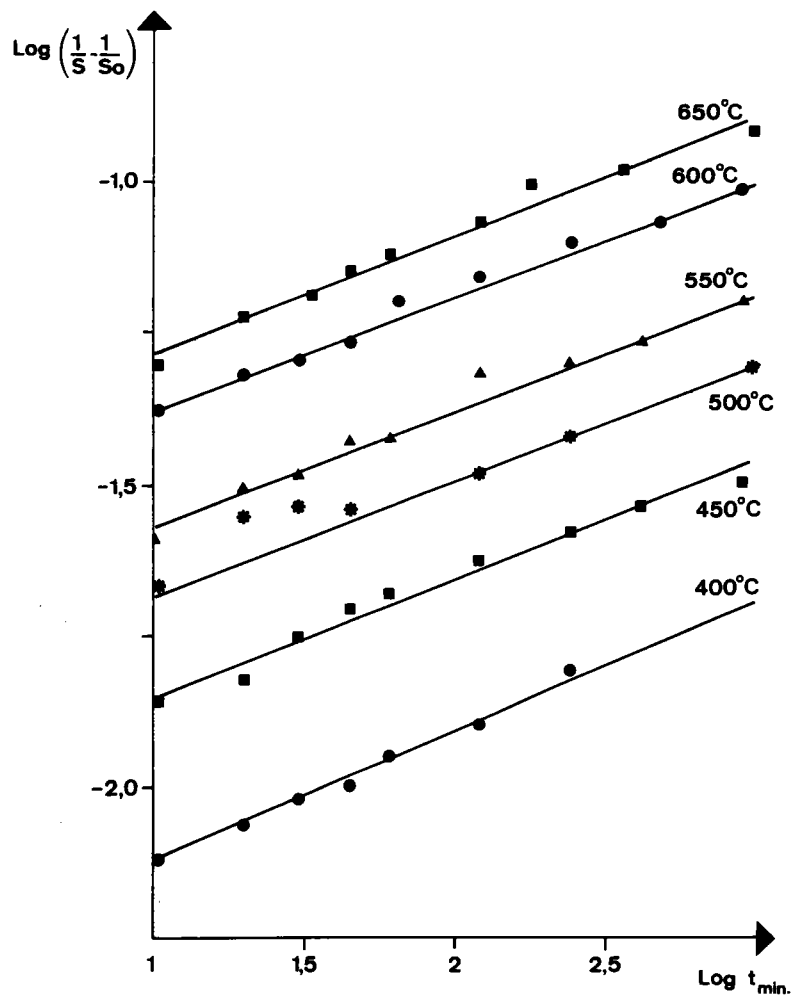
Dans cette expression, t est le temps, n une constante dépendant de la nature du mécanisme de frittage mis en jeu et K est une fonction de la température qui caractérise également le mécanisme de frittage. $1/n$ représente la pente des droites obtenues sur les figures IV_{3a} et IV_{3b} . Dans le tableau IV_2 sont rassemblées les différentes valeurs expérimentales de $1/n$ déterminées par la méthode des moindres carrés, ainsi que les valeurs correspondantes de n .

| | | | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\theta^\circ\text{C}$ | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 |
| $1/n$ | 0,210 | 0,195 | 0,194 | 0,190 | 0,188 | 0,200 |
| n | 4,69 | 5,13 | 5,15 | 5,26 | 5,32 | 5,00 |

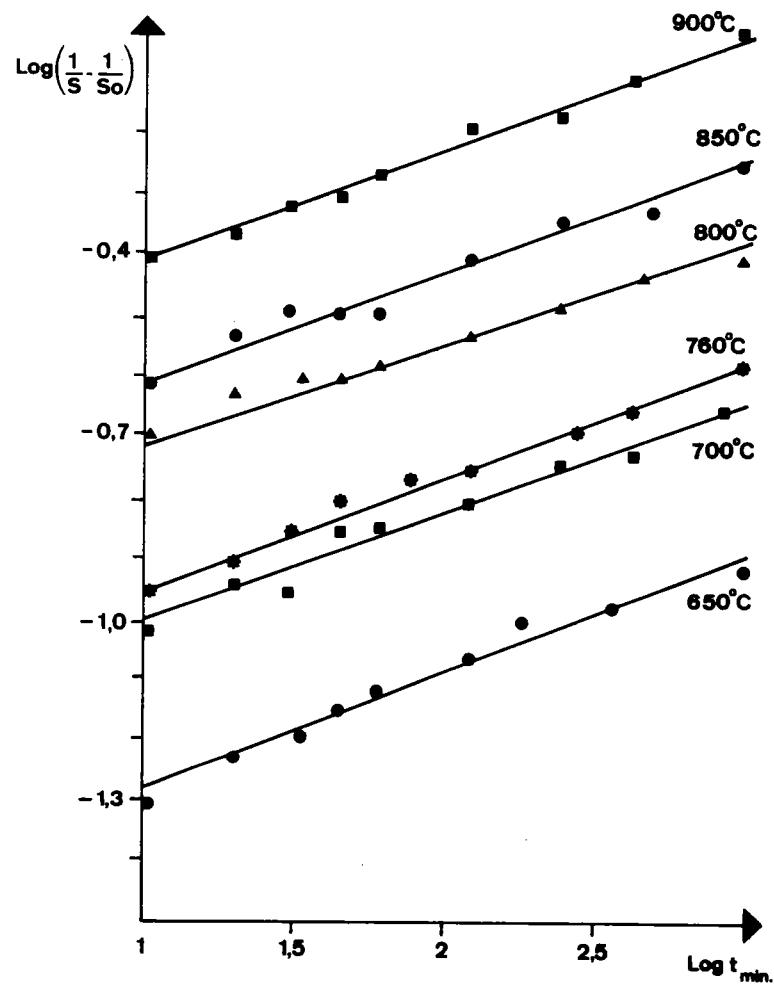
| | | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\theta^\circ\text{C}$ | 700 | 760 | 800 | 850 | 900 |
| $1/n$ | 0,180 | 0,191 | 0,170 | 0,184 | 0,188 |
| n | 5,55 | 5,23 | 5,88 | 5,43 | 5,29 |

TABLEAU IV_2

On peut constater à quelques exceptions près, que les valeurs expérimentales sont toutes voisines d'une valeur caractéristique $n = 5$. La valeur moyenne de n pour l'intervalle de température considéré est égal à 5,25. Si les



a)



b)

Fig. IV₃

Droites obtenues aux différentes températures de frittage en traçant $\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right)$ en fonction de $\log t$.

modèles théoriques simplifiés qui ont été évoqués précédemment sont transposables à des assemblages tridimensionnels de particules, les valeurs expérimentales de n suggèrent à première vue que le principal mécanisme qui règle la cinétique de frittage d'une poudre d'hématite peut être la diffusion en volume (tableau IV₁). Cependant, il faut remarquer que cette valeur de n n'est pas suffisante pour affirmer qu'un seul mécanisme intervient au cours de l'évolution. En effet, la valeur expérimentale de n peut être une valeur moyenne ou intermédiaire, si plusieurs mécanismes différents concourent simultanément au frittage des particules.

On constate sur le tableau IV₂ que les valeurs de n déterminées expérimentalement sont en fait comprises entre 5 et 6. Il est donc indispensable de connaître tous les paramètres de l'expression (1) précédente et d'étudier en particulier comment ils varient en fonction de la température pour savoir si un ou plusieurs mécanismes interviennent au cours du frittage.

IV.2.3.- DETERMINATION DES CONSTANTES DE LA LOI EXPERIMENTALE

Le problème à résoudre est évidemment de déterminer les paramètres n et K de l'équation (1) précédente. Les graphes des figures IV_{3a} et IV_{3b} semblent a priori suffisants pour y parvenir ; en fait ceci suppose implicitement que la température de traitement est atteinte sans que le processus de frittage ne soit déclenché.

En réalité, en raison des servitudes imposées par le dispositif expérimental, la mise en température des échantillons est plus ou moins longue, ce qui entraîne un frittage partiel avant le début du maintien isotherme. Par suite, l'origine de la courbe $\frac{1}{S} = f(t)$ n'est pas nécessairement connue et égale à la valeur $\frac{1}{S_0} = \frac{1}{82} = 0,0122$ que nous avons utilisée

Cependant la surface spécifique décroît très rapidement dans les premiers instants du frittage. La valeur mesurée de $\frac{1}{S}$ est donc généralement beaucoup plus grande que la valeur $\frac{1}{S_0} = 0,0122$. Ceci est d'autant plus vrai que la température de frittage est plus élevée.

Aussi l'erreur commise en utilisant la valeur de $\frac{1}{S_0}$ n'entraîne pas une grande erreur sur les valeurs de $\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right)$. Il est donc possible

d'accorder quelque crédit aux valeurs de n déterminées dans le paragraphe précédent, compte tenu des quelques réserves faites relativement à un mécanisme unique et si les erreurs de mesures faites sur S sont compatibles avec une détermination exacte de ces valeurs.

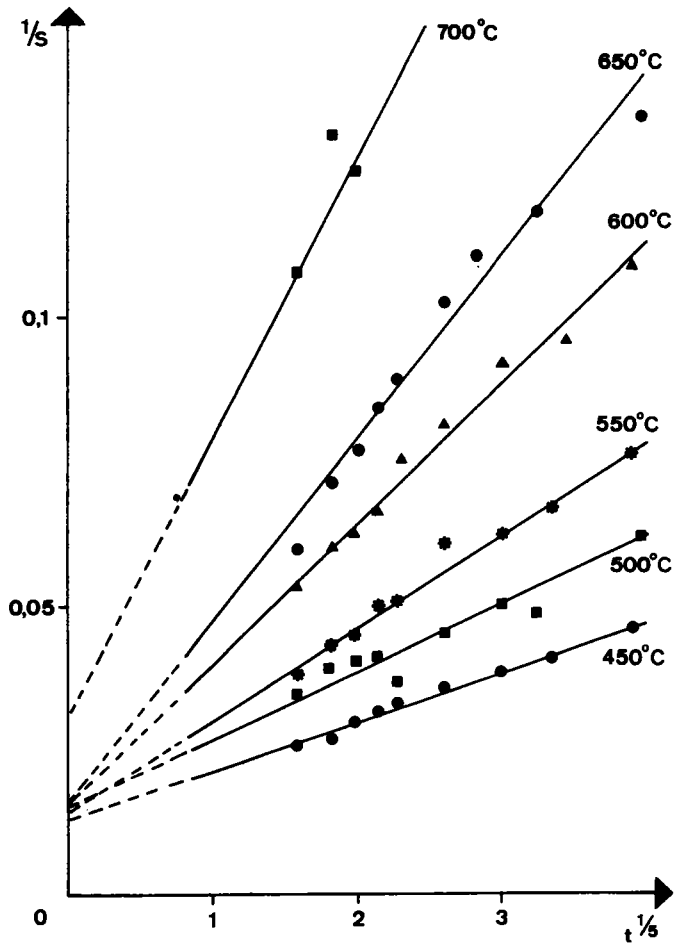
Pour vérifier la validité de la loi, les valeurs expérimentales de $\frac{1}{S}$ ont été tracées sur les figures IV_{4a} et IV_{4b} en fonction de $t^{1/n}$ pour les différentes températures de traitement, en considérant a priori que le mécanisme était unique et en prenant $n = 5$ (diffusion en volume), valeur théorique entière la plus proche de la moyenne des valeurs expérimentales. Les droites ainsi obtenues permettent de déterminer par la méthode des moindres carrés, les valeurs de K et les valeurs de l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{S_0}$.

Les valeurs ainsi déterminées sont consignées dans le tableau IV₃.

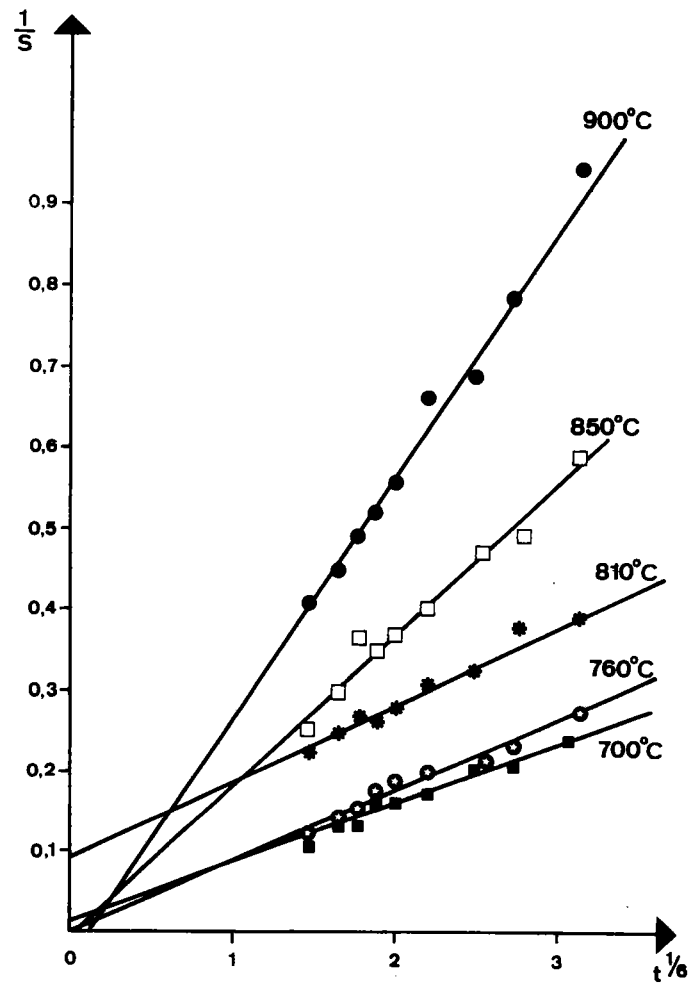
| | | | | | | |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\theta^\circ\text{C}$ | 410 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 |
| $\frac{1}{T} 10^{-3}$ | 1,464 | 1,383 | 1,293 | 1,215 | 1,145 | 1,083 |
| $\frac{1}{S_0}$ | 0,0106 | 0,0126 | 0,0196 | 0,0143 | 0,0175 | 0,0158 |
| $K \cdot 10^{-2}$ | 0,542 | 0,867 | 0,994 | 1,61 | 2,37 | 3,13 |
| $\log K$ | $\bar{3},734$ | $\bar{3},938$ | $\bar{3},997$ | $\bar{2},208$ | $\bar{2},374$ | $\bar{2},496$ |
| $\log KT^{1/5}$ | $\bar{2},301$ | $\bar{2},509$ | $\bar{2},575$ | $\bar{2},791$ | $\bar{2},962$ | $\bar{1},089$ |

| | | | | | |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\theta^\circ\text{C}$ | 700 | 760 | 810 | 850 | 900 |
| $\frac{1}{T} 10^{-3}$ | 1,027 | 0,968 | 0,923 | 0,890 | 0,852 |
| $\frac{1}{S_0}$ | 0,0311 | 0,0284 | 0,0493 | 0,0742 | 0,0428 |
| $K \cdot 10^{-2}$ | 5,47 | 6,28 | 7,53 | 12,83 | 22,71 |
| $\log K$ | $\bar{2},739$ | $\bar{2},798$ | $\bar{2},877$ | $\bar{1},108$ | $\bar{1},356$ |
| $\log KT^{1/5}$ | $\bar{1},336$ | $\bar{1},401$ | $\bar{1},483$ | $\bar{1},718$ | $\bar{1},970$ |

TABLEAU IV₃



a)



b)

Fig. IV₄

Droites obtenues en traçant aux différentes températures $1/S$ en fonction de $t^{1/n}$ avec $n = 5$ valeur la plus proche de la valeur moyenne expérimentale $n = 5,25$.

L'examen des valeurs de ce tableau permet de faire deux constatations :

a) En reportant sur la figure IV₅, en fonction de la température de frittage, les valeurs de $\frac{1}{S_0}$ obtenues en extrapolant à $t = 0$ les droites passant par les points expérimentaux, on met en évidence que pour les températures inférieures à 700°C, ces valeurs se répartissent autour d'une valeur moyenne $\frac{1}{S_0} = 0,0133$. Cette valeur correspond à une surface spécifique de 75,5 m²/g. Elle est proche de la valeur $S_0 = 82$ m²/g mesurée pour la poudre initiale que nous avons utilisée. Pour les températures de frittage supérieures à 700°C, les valeurs $\frac{1}{S_0}$ extrapolées graphiquement sont brusquement très supérieures aux valeurs précédentes et se répartissent autour d'une valeur moyenne $\frac{1}{S_0} = 0,0364$ correspondant à une surface spécifique de 25,5 m²/g, très différente de la valeur attendue $S_0 = 82$ m²/g.

b) Si l'on trace $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$, il est possible de déterminer à partir de la droite obtenue l'incrément thermique relatif au processus qui conditionne la variation de surface spécifique au cours du frittage. La valeur ΔE de cet incrément thermique est calculée à partir de la pente de la droite. Par analogie avec les relations du tableau IV₁, nous pouvons écrire que :

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \approx Y = Kt^{1/n} = \left(\frac{K'D}{T}\right)^{1/n} \cdot t^{1/n}$$

soit
$$K = \left(\frac{K'D}{T}\right)^{1/n} \text{ avec } D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

d'où
$$\log K + \frac{1}{n} \log T = c \cdot t^e - \frac{\Delta E}{nRT} \text{ avec } n = 5$$

Sur la figure IV₆ sont reportées les valeurs de $\log K + \frac{1}{5} \log T$ en fonction de $\frac{1}{T}$. On peut voir que l'on obtient ici deux droites de pentes très différentes selon que le frittage s'effectue à des températures supérieures ou inférieures à 700°C. Il y a donc deux valeurs différentes de l'incrément thermique :

$$\Delta E_1 = 45,5 \text{ kcal/mole} \pm 5$$

$$\Delta E_2 = 117 \text{ kcal/mole} \pm 10$$

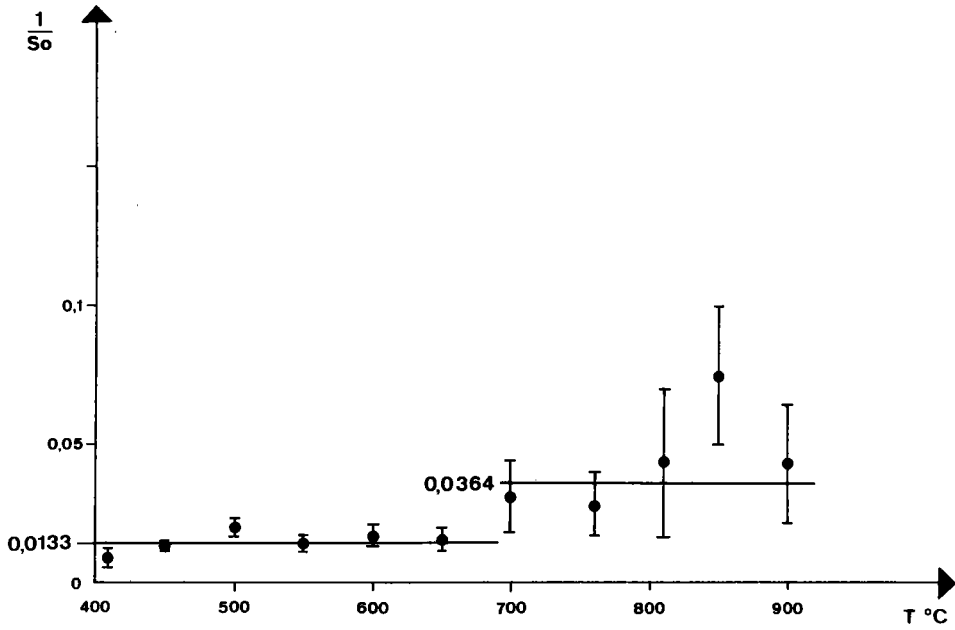


Fig. IV₅ : Ordonnée à l'origine $1/S_0$ déduite par extrapolation et tracée en fonction de la température de frittage.

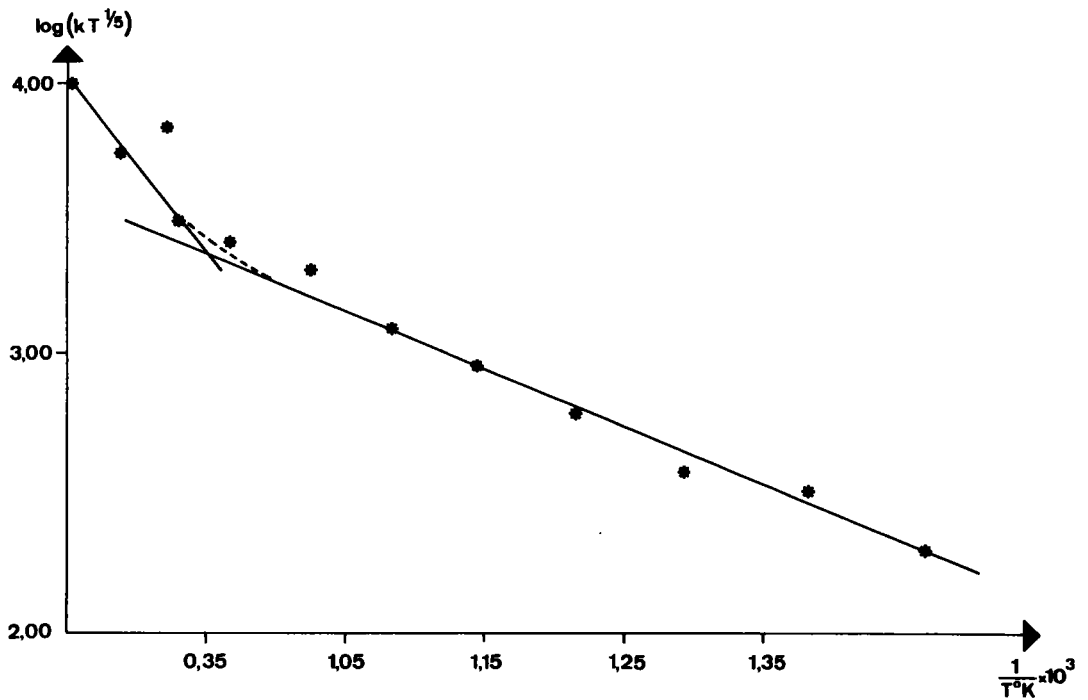


Fig. IV₆ : Variation de $\log(kT^{1/5})$ en fonction de l'inverse de la température de frittage $T^\circ\text{K}$.

Ces deux constatations suggèrent par conséquent que deux processus différents, liés à la température de traitement peuvent intervenir aux cours du frittage de la poudre d'hématite $Fe_2O_3^{\alpha}$. En effet, un premier mécanisme intervient à basse température entre 400 et 700°C environ. Il est caractérisé par une certaine valeur de n , par une valeur de l'énergie d'activation ΔE_1 et comme le montre l'expérience par une valeur à peu près constante de $\frac{1}{S_0}$ peu différente de la valeur attendue $\frac{1}{S_0} = 0,0122$. Ces valeurs restent à déterminer plus précisément mais nous pouvons déjà en déduire que d'une part le mécanisme prépondérant du frittage qui intervient à basse température est pratiquement unique et d'autre part que le temps de mise en température des échantillons n'a pas une influence notable sur l'expression de la loi de frittage, la surface spécifique à l'instant $t = 0$ correspondant bien à celle de la poudre utilisée. Au-delà de 700°C, un autre mécanisme apparaît. Il est caractérisé par une autre valeur de n , une autre valeur de l'énergie d'activation ΔE_2 . Cependant, le fait de changer de mécanisme à cette température, implique qu'au cours de la montée en température, le premier mécanisme intervient pendant un temps plus ou moins long, entraînant une variation de la surface spécifique selon la loi correspondant à ce mécanisme. En conséquence, pour la loi relative au second mécanisme, mis en évidence à des températures supérieures à 700°C, la valeur à l'origine paraîtra avoir subi un décalage puisque la surface spécifique aura varié pendant un instant selon une autre loi. C'est bien ce que montrent les résultats expérimentaux car $\frac{1}{S_0} = 0,0364$, valeur très différente de 0,0133.

La mise en évidence de deux mécanismes de frittage dans l'intervalle de température étudié montre la complexité du problème. A chaque mécanisme correspond une loi de variation des surfaces spécifiques, caractérisée par les valeurs de n et de K . Cependant, le passage d'un mécanisme à l'autre n'est pas brutal. Les deux mécanismes coexistent à toute température, mais selon le domaine de température l'un d'eux est prépondérant et sera le mécanisme apparent du processus de frittage.

Pour analyser les résultats expérimentaux et interpréter les phénomènes, il est donc indispensable de s'appuyer sur un modèle théorique susceptible de rendre compte simultanément des deux mécanismes.

Remarque importante

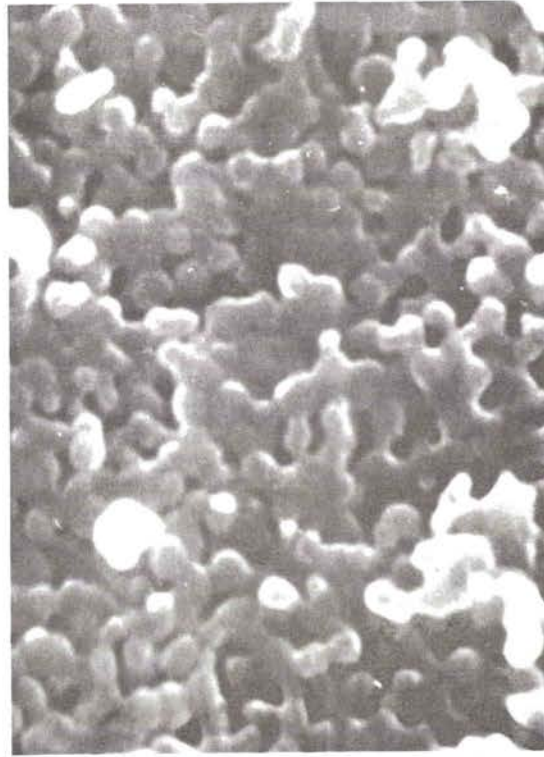
Dans le chapitre II, nous avons fait remarquer que la surface spécifique des poudres obtenues par déshydratation des gels d'hydroxyde ferrique ne subit pas de variation importante dans un intervalle de température compris entre 250 et 350°C bien que les diagrammes ATD montrent dans ce domaine un pic exothermique attribué à une cristallisation de la phase amorphe. Ce fait est à présent confirmé car au cours du frittage à des températures variant de 400 à 700°C d'une poudre obtenue par séchage à 200°C nous n'observons aucun décalage de la valeur origine $\frac{1}{S}$ qui pourrait être due à une croissance particulière des particules au cours de la cristallisation.

IV.3.- INTERPRÉTATION À L'AIDE D'UN MODÈLE THÉORIQUE

Pour analyser et interpréter les résultats expérimentaux, nous utiliserons un modèle simplifié représentatif de la poudre d'une part, et des mécanismes de frittage d'autre part.

Une poudre de surface spécifique S_0 peut être assimilée à un ensemble de particules identiques (billes) dont le rayon est R_0 (voir cliché 7). Si l'on isole à l'intérieur de cette poudre, une particule A et que l'on considère les particules immédiatement voisines B, on peut supposer que l'arrangement est approximativement compact. Le nombre de particules B qui entourent la particule centrale est $n = 12$. La figure IV_{8a} donne une représentation dans le plan de cet arrangement. Les sphères sont tangentes, laissant la possibilité d'adsorber les gaz sur la totalité de la surface de chaque sphère. La surface spécifique est alors égale à S_0 .

Si l'on traite thermiquement cette poudre, elle subit un frittage qui se traduit par la formation et le développement de jonctions appelées "ponts" entre les particules A et B d'une part (ponts A-B) et entre les particules B d'autre part (ponts B-B). La surface accessible au gaz adsorbable diminue de ce fait et la surface spécifique de la poudre va diminuer au fur et à mesure que grandit le rayon Y de ces "ponts" (figure IV_{8b}). Y varie de 0 à R_0 . Lorsque Y atteint la valeur extrême R_0 , chaque groupement de 13 sphères initiales de rayon R_0 , ne forme qu'une seule sphère de



—
2000 Å

Fig. IV₇ : Cliché d'une poudre d'hématite effectué au microscope électronique à balayage.

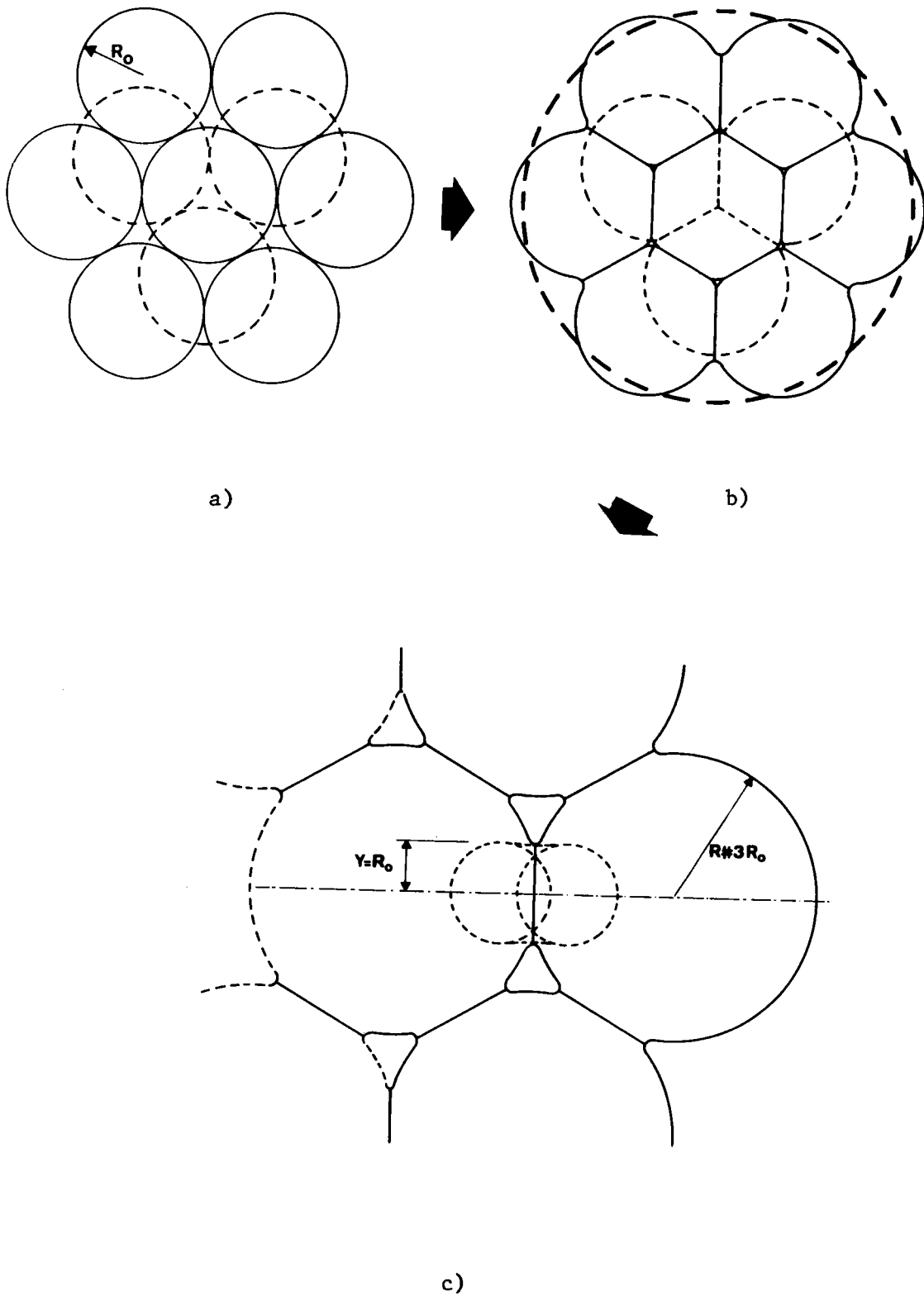


Fig. IV₈ : Modèle d'association des sphères - Evolution de cette association au cours du frittage.

rayon $R_1 \leq 3R_0$. La figure IV_{8c} montre que le frittage continue alors par l'association cette fois de sphères de rayon R_1 pour lesquelles les "ponts" résultent de l'association précédente des sphères de rayon R_0 , la valeur de Y variant à présent de $Y = R_0$ à $Y = 3R_0$. Le processus se poursuit de cette façon au cours du temps, les valeurs de Y devenant de plus en plus grandes, et variant alors de $3R_0$ à $9R_0$, puis de $9R_0$ à $27R_0$, et ainsi de suite.

Nous pouvons schématiser la variation de Y de la façon suivante :

| | | | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|---|
| sphère de rayon $R = R_0$ | de $t=0$ à $t=t_1$ | $0 \leq Y \leq R_0$ | soit $0 \leq \frac{Y}{R_0} \leq 1$ |
| $R_1 \# 3R_0$ | $t=t_1$ à $t=t_2$ | $R_0 \leq Y \leq 3R_0$ | $\frac{1}{3} \leq \frac{Y}{R_1} \leq 1$ |
| $R_2 \# 9R_0$ | $t=t_2$ à $t=t_3$ | $3R_0 < Y \leq 9R_0$ | $\frac{1}{3} \leq \frac{Y}{R_2} \leq 1$ |
| . | . | . | |
| . | . | . | |
| $R_n \# nR_0$ | $t=t_{n-1}$ à $t=t_n$ | $\frac{nR_0}{3} \leq Y \leq nR_0$ | $\frac{1}{3} \leq \frac{Y}{R_n} \leq 1$ |

On constate, mis à part au début du frittage, que le rapport rayon du "pont" sur rayon des particules $\frac{Y}{R}$ varie, quelles que soient les valeurs successives de R , entre les deux mêmes valeurs $\frac{1}{3}$ et 1. Le processus est donc itératif. Nous verrons ultérieurement l'importance de cette remarque.

Cependant, Y augmente sans cesse en fonction du temps de frittage, et passe successivement par les valeurs de $R_0, 3R_0, 9R_0$, etc.. Il atteint la valeur limite nR_0 pour un temps très long $t = \infty$ correspondant au temps nécessaire pour transformer l'ensemble de la poudre en une seule particule sphérique. Le nombre n est nécessairement limité et dépend du rayon moyen initial des particules et de la quantité de poudre utilisée. Ce nombre ne peut être qu'estimé, car nous ne tenons pas compte des défauts d'empilement des particules, ni de la forme (cylindrique) du contenant de la poudre.

Pour un gramme de poudre, entre $t = t_{n-1}$ et $t = t_n$, il ne reste que 13 particules de rayon nR_0 à fritter, d'où :

$$\eta = \frac{1}{R_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3} \cdot \rho \cdot 13}} \# 2.10^5$$

où $\rho = 5,24$ est la masse volumique de l'hématite.

Si l'on pose $Y = m \cdot \eta \cdot R_0$, le nombre m est représentatif de la variation de Y durant toute la durée du frittage. Il varie obligatoirement entre 0 et 1. Les valeurs particulières de m seront :

$$\begin{array}{lll} \text{de } t = 0 & \text{à } t = t_1 & 0 \leq m \leq \frac{1}{n} \\ t = t_1 & \text{à } t = t_2 & \frac{1}{n} \leq m \leq \frac{3}{n} \\ t = t_{n-1} & \text{à } t = t_n & \frac{1}{3} \leq m \leq 1 \end{array}$$

Dès lors, le problème consiste à relier le produit $m \cdot \eta = \frac{Y}{R_0}$ à la surface spécifique. Ceci est désormais possible en examinant uniquement ce qui se produit lorsque les "ponts" se développent au cours de la formation des premiers groupements de 13 sphères de rayon R_0 .

IV.3.1.- RELATION ENTRE LA SURFACE SPECIFIQUE ET LE RAYON DES "PONTS"

Le développement du "pont" est de révolution autour du point de contact des sphères. Sur la figure IV₉ sont représentées les portions de surface inaccessibles au gaz lorsque les "ponts" ont atteint un rayon égal à Y . Ces portions de surface sont respectivement :

$$\begin{array}{ll} s_1 = 4 \pi R_0^2 & \text{la sphère centrale A est rapidement masquée par le développement des ponts A-B} \\ s_2 = N \pi Y^2 & \text{correspond au développement des ponts A-B pour les N sphères B.} \\ s_3 = N \cdot 4 \pi R Y & \text{correspond au développement des ponts B-B (segments sphériques) pour N sphères B.} \end{array}$$

Un calcul approché (voir annexe) permet de relier simplement la surface spécifique au rayon Y des ponts qui se sont formés au cours du frittage.

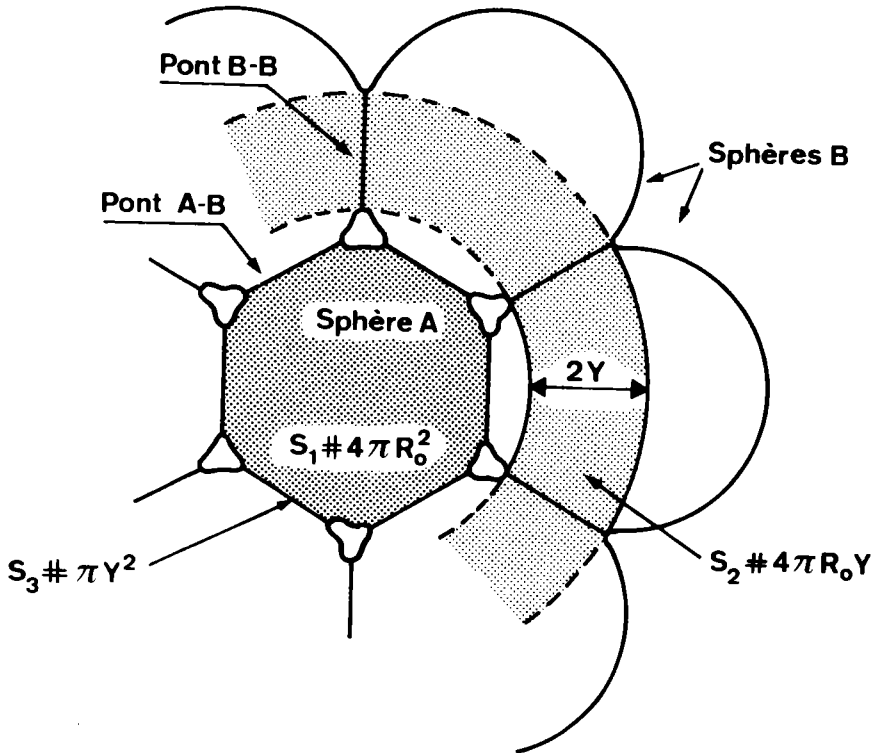


Fig. IV₉ : Schéma des surfaces qui ne sont plus accessibles au gaz adsorbable lorsque les ponts Y augmentent au cours du frittage.

$$S \# \frac{N}{N+1} S_0 \left[1 - \frac{Y}{R_0} \right]$$

d'où
$$\frac{1}{S} - K' \frac{1}{S_0} \# \frac{K'}{S_0} \cdot \frac{Y}{R_0} \# \frac{K'}{S_0} n . m$$

avec
$$K' = \frac{N+1}{N} = \frac{13}{12}$$

Cette expression montre que l'inverse de la surface spécifique varie linéairement avec la croissance du rayon des "ponts". Elle permet une transposition de la loi de variation des surfaces à la loi de variation du rayon des "ponts" entre deux particules.

IV.3.2.- LOI DE VARIATION DES RAYONS DES "PONTS" LORSQUE DEUX MECANISMES DE FRITTAGE SONT SIMULTANES

Sauf cas particuliers, lorsque deux cristallites se soudent l'un à l'autre, les réseaux cristallins ne sont pas en concordance parfaite. Il s'établit toujours un "joint de grain" présentant sur une distance δ faible (quelques distances interatomiques $\delta = kd$ (41) (42)) une structure peu ordonnée propice à une diffusion préférentielle de lacunes ou d'atomes. En conséquence, le coefficient de diffusion D_j au joint de grain est toujours supérieur au coefficient de diffusion en volume D_v .

La figure IV₁₀ montre que la croissance du rayon du pont entre deux particules peut être le résultat d'une contribution simultanée d'une diffusion en volume et d'une diffusion au joint de grain ou intergranulaire.

Les relations $Y = K.t^{1/n}$ établies pour chacun des deux mécanismes pris séparément (voir tableau IV₁) donnent pour valeur de n respectivement $n = 5$ et $n = 6$. Ces deux valeurs encadrent les valeurs expérimentales de n . C'est pourquoi, nous avons cherché la loi de variation de Y en tenant compte simultanément des deux mécanismes. L'équation a été établie et discutée en se basant sur les hypothèses de KINGERY et CABRERA (35) (38).

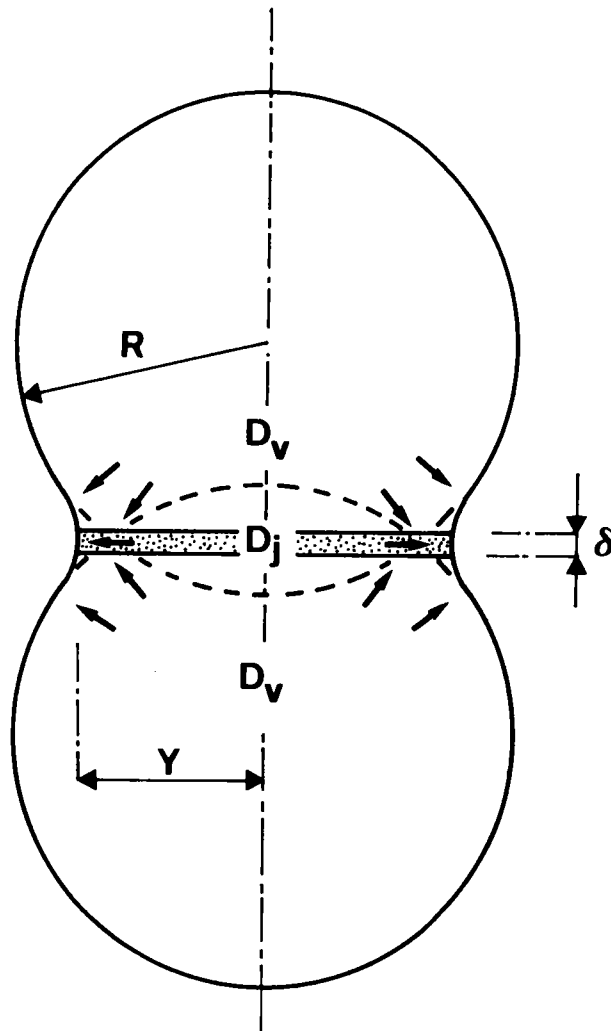


Fig. IV₁₀ : Modèle de sphère sécante avec joints de grains.

L'espèce migrante (lacune ou atome) est ici supposée cheminer dans le réseau cristallin, d'une part, et dans le joint de grain assimilé à un disque plan d'épaisseur δ d'autre part. Dans chacun des cas, le flux d'atomes ou de lacunes est calculé à partir de l'équation de Fick :

$$J = - D \frac{\Delta C}{x}$$

L'équation reliant la variation du rayon du "pont" au temps de frittage est de la forme :

$$\frac{Y^5}{5} - \frac{A Y^4}{4} + \frac{A^2 Y^3}{3} - \frac{A^3 Y^2}{2} + A^4 Y - A^5 \text{Log} \left(\frac{Y}{A} + 1 \right) = \frac{8 \pi \gamma \Gamma}{kT} R_0^2 \cdot D_V \cdot t \quad (2)$$

avec
$$A = \frac{2 R_0}{\pi} \cdot \frac{\delta D_J}{R_0 D_V}$$

- D_J = coefficient de diffusion au joint
- D_V = coefficient de diffusion en volume
- γ = énergie superficielle de l'hématite
- k = constante de Boltzmann
- T = température en degré Kelvin
- Γ = volume de l'élément diffusant

En posant $Y = R_0 \cdot m \cdot \eta$, l'équation ci-dessus s'écrit :

$$R_0^5 \eta^5 \left[\frac{m^5}{5} - \frac{\ell}{\eta} \frac{m^4}{4} + \frac{\ell^2 m^3}{\eta^2 \cdot 3} - \frac{\ell^3 m^2}{2 \eta^3} + \frac{\ell^4}{\eta^4} m - \frac{\ell^5}{\eta^5} \text{Log} \left(\frac{m \cdot \eta}{\ell} + 1 \right) \right] = \frac{8 \pi \gamma \Gamma}{kT} R_0^2 \cdot D_V \cdot t \quad (2')$$

avec
$$\ell = \frac{2 \delta}{\pi R_0} \cdot \frac{D_J}{D_V}$$

Différents cas sont à envisager :

a) Si $\ell > \eta$, c'est-à-dire : $\frac{2 \delta D_J}{\pi \eta \cdot R_0 D_V} > 1$

Cette condition est réalisée si $D_J > \eta \frac{\pi}{2} \frac{R_0}{5} D_V = 2 \cdot 10^6 \cdot D_V$. La valeur de $\frac{\ell}{\eta}$ est supérieure à 1. Elle se trouve hors de l'intervalle de variation de m . La condition $m < \frac{\ell}{\eta}$ est par conséquent vérifiée quel que soit le stade

d'avancement du frittage, donc quel que soit le temps de frittage.

Ceci est également vrai quelle que soit la taille des particules, car la condition $m < \frac{\ell}{\eta}$ est équivalente à $\frac{Y}{R} < \frac{2}{\pi} \frac{\delta}{R} \frac{D_J}{D_V}$. Cette inégalité est ici toujours vérifiée car le rapport $\frac{Y}{R}$ varie entre 1/3 et 1.

Le terme $\text{Log} \left(m \cdot \frac{\eta}{\ell} + 1 \right)$ de l'expression (2') peut alors être développé en série et se réduit alors à l'équation suivante :

$$\left(\frac{m \cdot \eta}{\ell} \right)^6 = \frac{16 \gamma \Gamma}{kT} \frac{\delta D_J}{R_0^4} \cdot t$$

La loi de variation des surfaces spécifiques s'écrit dans ce cas :

$$(3) \quad \frac{1}{S} - K' \frac{1}{S_0} = \frac{K'}{S_0} \cdot \left(\frac{96 \gamma \Gamma}{kT} \frac{\delta D_J}{R_0^4} \right)^{1/6} \cdot t^{1/6} = K_J \cdot t^{1/6}$$

Elle indique que le mécanisme de diffusion au joint de grain est prépondérant tout au long du frittage.

b) Si $\ell \ll \eta$

Cette condition est réalisée si $D_J \ll \eta \frac{\pi}{2} \frac{R_0}{\delta} D_V$. La valeur numérique de $\frac{\ell}{\eta}$ est très inférieure à 1. Trois cas sont à envisager selon l'intervalle dans lequel se trouve la valeur de m au cours de sa variation.

$$1) \text{ Tant que } 0 < m \ll \frac{\ell}{\eta} \text{ soit } 0 < \frac{Y}{R} \ll \frac{2}{\pi} \frac{\delta}{R} \frac{D_J}{D_V}$$

La loi de variation des surfaces spécifiques est la même que dans le cas précédent. Le mécanisme de diffusion au joint de grain est prépondérant dans cet intervalle de variation de m .

$$2) \text{ Lorsque } \frac{\ell}{\eta} \ll m < 1 \text{ soit } \frac{2}{\pi} \frac{\delta}{R} \frac{D_J}{D_V} \ll \frac{Y}{R} < 1$$

Dans ce cas l'expression (2') convient mais peut être simplifiée si $m \gg \frac{\ell}{\eta}$. L'équation devient :

$$\frac{m^5 \eta^5}{5} = \frac{8 \pi \gamma \Gamma}{kT} \frac{D_V}{R_0^3} \cdot t$$

La loi de variation des surfaces spécifiques s'écrit :

$$(4) \quad \frac{1}{S} - K' \frac{1}{S_0'} = \frac{K'}{S_0'} \left(\frac{40\pi\gamma\Gamma}{kT} \cdot \frac{D_V}{R_0} \right)^{1/5} \cdot t^{1/5} = K_V \cdot t^{1/5}$$

Elle montre que le mécanisme de diffusion en volume est prépondérant lorsque m atteint des valeurs supérieures à $\frac{\lambda}{\eta}$.

3) Si $m = \frac{\lambda}{\eta}$, les deux mécanismes contribuent à la croissance des "ponts" et à la variation de surface spécifique. C'est une zone transitoire où l'on passe insensiblement d'une loi de variation à l'autre. On peut écrire :

$$\frac{1}{S} - K' \frac{1}{S_0''} = \frac{K'}{S_0''} (K)^{1/n} \cdot t^{1/n}$$

avec $5 < n < 6$.

Remarque

Il faut noter ici que S_0' et S_0'' sont différents de S_0 . En effet, lorsque m a varié de 0 à $\frac{\lambda}{\eta}$ la surface spécifique a changé. Au-delà de $m = \frac{\lambda}{\eta}$, la nouvelle loi qui traduit les variations de la surface spécifique ne peut s'appliquer qu'en faisant un décalage d'origine.

Cas particulier

Mis à part le premier stade du frittage où Y varie de 0 à R_0 , c'est-à-dire où $\frac{Y}{R}$ varie entre 0 et 1, dans tous les cas le rapport $\frac{Y}{R}$ varie entre 1/3 et 1.

Si par conséquent, en plus des conditions générales décrites en b), on a la condition particulière :

$$\frac{2}{\pi} \frac{\delta}{R} \frac{D_J}{D_V} < \frac{1}{3} \quad \text{soit} \quad \frac{2}{\pi} \frac{\delta}{R_0} \frac{D_J}{D_V} < 1$$

On observe alors le changement de régime dans les tous premiers stades du frittage dans un intervalle de temps $0 < t < t_1$ lorsque Y varie entre 0 et R_0 , c'est-à-dire lorsque S varie de $S_0 = 82 \text{ m}^2/\text{g}$ et $S = \frac{82}{3} = 27,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Cet intervalle de temps est d'autant plus petit que la température de frittage

est plus élevée. Il correspond bien souvent à l'intervalle de temps nécessaire à la mise en température isotherme de l'échantillon. La loi apparente de variation des surfaces spécifiques au cours du frittage isotherme, sera dans ce cas, uniquement, la suivante :

$$\frac{1}{S} - K' \frac{1}{S_0} = \left(\frac{40 \pi \gamma \Gamma}{kT} \frac{D_V}{R_0} \right)^{1/5} \cdot t^{1/5}$$

avec généralement $\frac{1}{S_0} \neq \frac{1}{S_0}$.

- si $\frac{2}{\pi} \frac{\delta}{R_0} \frac{D_V}{D_J} = 1$, $\frac{1}{S_0} = \frac{3}{S_0}$

- si $\frac{2}{\pi} \frac{\delta}{R_0} \frac{D_V}{D_J} \ll 1$, alors $\frac{1}{S_0} = \frac{1}{S_0}$

IV.3.3.- EN RESUME :

Les phénomènes de frittage peuvent être analysés physiquement de la façon suivante :

- dans tous les cas, on observe dans les premiers instants, la formation d'un "pont" avec joint de grain. La croissance du pont est alors contrôlée par la diffusion au joint de grain tant que la condition $\frac{Y}{\delta} < \frac{2}{\pi} \frac{D_J}{D_V}$ est remplie.

Si $D_J \gg D_V$, en particulier $D_J > \eta \frac{\pi}{2} \frac{R_0}{\delta} D_V$

Cette condition est toujours remplie. La croissance du "pont" est toujours contrôlée par la diffusion au joint de grain, quel que soit le temps de frittage.

Si $D_J > D_V$ mais avec $\frac{\pi}{2} \frac{R_0}{\delta} D_V < D_J < \eta \frac{\pi}{2} \frac{R_0}{\delta} D_V$

La croissance du "pont" est contrôlée par la diffusion au joint de grain tant que la valeur de $\frac{Y}{\delta}$ est inférieure à $\frac{2}{\pi} \frac{D_J}{D_V}$. Dès que la valeur de $\frac{Y}{\delta}$ est supérieure à $\frac{2}{\pi} \frac{D_J}{D_V}$, la croissance est contrôlée par la diffusion en volume. Selon la valeur du rapport $\frac{Y}{\delta}$, on aura même au cours de la croissance une alternance dans la prédominance de l'un ou l'autre des régimes diffusionnels.

$$\text{Si } D_J > D_V \text{ mais avec } D_J = \frac{\pi}{2} \frac{R_0}{\delta} D_V$$

La croissance du "pont" est contrôlée par la diffusion au joint de grain jusqu'à ce que Y atteigne la valeur R_0 . Au-delà, on observe le régime de diffusion en volume.

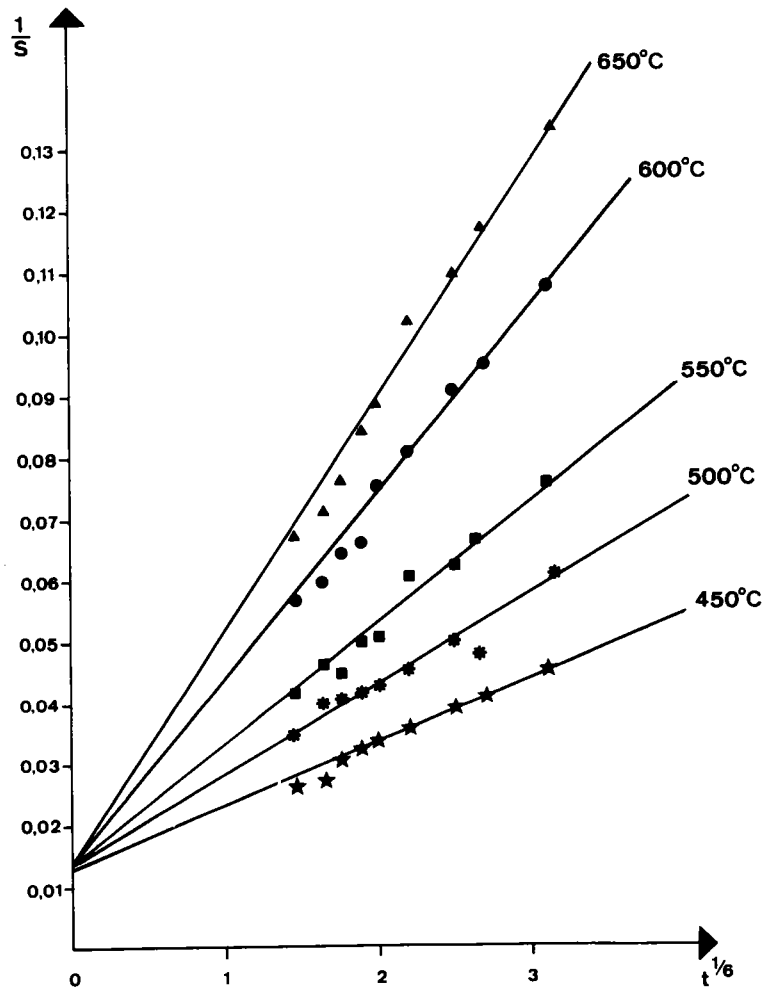
$$\text{Si } D_J > D_V \text{ mais avec } D_J < \frac{\pi}{2} \frac{R_0}{\delta} D_V$$

Le régime de diffusion au joint de grain apparaît pendant un temps très court correspondant à une valeur de Y très inférieure à R_0 . Ce régime n'est pas décelable expérimentalement. La croissance paraît contrôlée dès le début par la diffusion en volume.

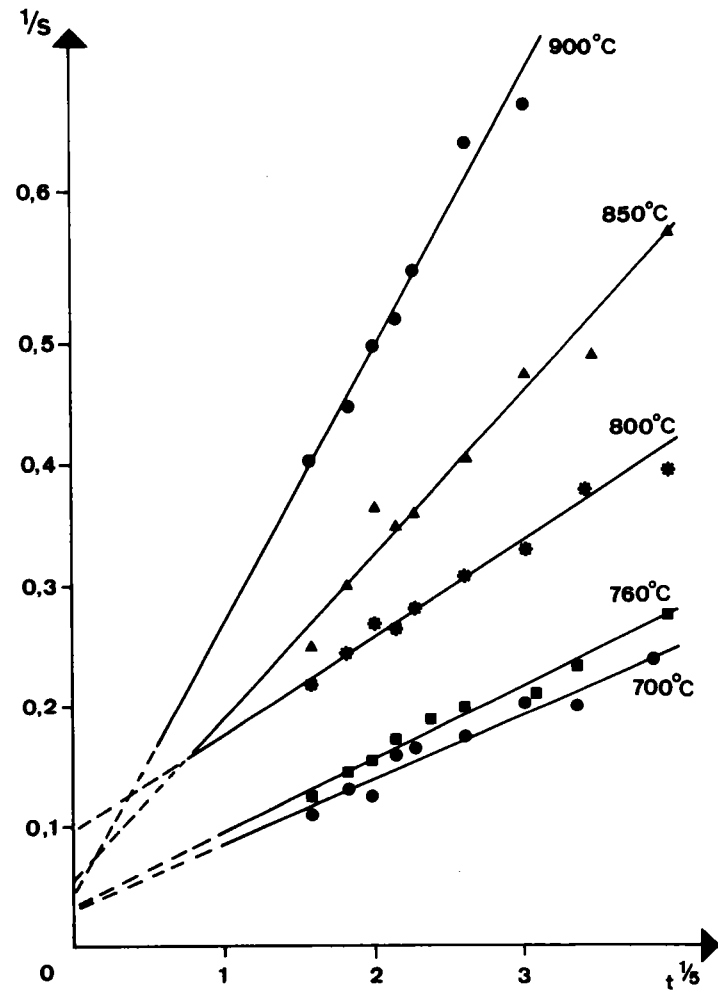
IV.3.4.- DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il est admis que l'énergie d'activation relative à la diffusion en volume est supérieure à l'énergie d'activation relative à la diffusion intergranulaire. Les résultats expérimentaux présentés précédemment ainsi que l'étude théorique effectuée incitent à penser qu'à basse température, la loi de variation des surfaces spécifiques est du type $\frac{1}{S} \approx Kt^{1/6}$. Sur la figure IV_{11a} et IV_{11b} sont par conséquent reportées les valeurs expérimentales de $\frac{1}{S}$ en fonction de $t^{1/6}$ pour les différentes températures de l'expérience. On peut constater sur ces deux figures que l'on obtient dans tous les cas des droites. Ceci montre, compte tenu de la précision des mesures de surfaces, qu'il est difficile de distinguer entre une loi en $t^{1/5}$ et $t^{1/6}$ au cours du frittage. C'est d'ailleurs ce que font remarquer certains auteurs (43) (44). Cependant, à des températures inférieures à 650°C, ces droites présentent toutes pratiquement la même origine $b = \frac{N+1}{N} \cdot \frac{1}{S_0} = 0,0135$, correspondant à une surface spécifique d'origine $S_0 = 80 \text{ m}^2/\text{g}$, qui correspond bien à la valeur mesurée $S_0 = 82 \text{ m}^2/\text{g}$. Tandis qu'à des températures supérieures à 650°C, les droites présentent des ordonnées à l'origine très disparates, certaines étant même négatives, ce qui n'a pas de sens physique.

La loi en $t^{1/6}$ convient donc à des températures inférieures à 650°C, le mécanisme prépondérant étant la diffusion au joint de grain. La loi en $t^{1/5}$ convient plutôt à des températures supérieures à 650°C, le mécanisme prépondérant étant la diffusion en volume (figure IV_{4b}).



a)



b)

Fig. IV₁₁ : Droites obtenues en traçant aux différentes températures $1/S$ en fonction de $t^{1/6}$. $n = 6$ correspond à un mécanisme de diffusion au joint de grains.

On peut d'ailleurs constater, comme le prévoit le modèle théorique, que l'ordonnée à l'origine reste la même tant que la température de frittage reste inférieure à 650°C. Au-delà de cette valeur, par suite du changement de mécanisme, les valeurs expérimentales de $b = \frac{N+1}{N} \cdot \frac{1}{S_0 T}$ augmentent brutalement à partir de 700°C, semblent passer par un maximum, pour décroître ensuite lorsque la température de frittage augmente (figure IV₁₂).

Les valeurs des pentes des droites de la figure IV_{11a} et IV_{11b} sont rassemblées dans le tableau IV₄.

| | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| θ°C | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 |
| 1/T | 0,001383 | 0,001293 | 0,001215 | 0,001145 | 0,001083 |
| K _J | 0,0107 | 0,0155 | 0,0205 | 0,0310 | 0,0445 |
| K' _J = K _J · T ^{1/6} | 0,0320 | 0,0469 | 0,0627 | 0,0958 | 0,1388 |
| log K' _J | -1,49409 | -1,32830 | -1,20234 | -1,01847 | -0,91743 |

| | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| θ°C | 700 | 760 | 800 | 850 | 900 |
| 1/T | 0,001028 | 0,000968 | 0,000932 | 0,000890 | 0,000852 |
| K _V | 0,0548 | 0,0628 | 0,0753 | 0,1283 | 0,2271 |
| K' _V = K _V T ^{1/5} | 0,217 | 0,252 | 0,304 | 0,523 | 0,933 |
| log K' _V | -0,66394 | -0,59877 | -0,51713 | -0,28166 | -0,02993 |

TABLEAU IV₄

Ces valeurs permettent de tracer les deux droites $\log K + \frac{1}{n} \cdot \log T = c^{te} - \frac{\Delta E}{nRT}$ en prenant $n = 6$ et ΔE_{DJ} dans l'intervalle de températures 400 à 650°C, et $n = 5$ et ΔE_{DV} dans l'intervalle de températures 700 à 900°C (figure IV₁₂). Ces deux droites se coupent à 750°C environ, cependant entre 650 et 750°C, les points expérimentaux ne sont sur aucune

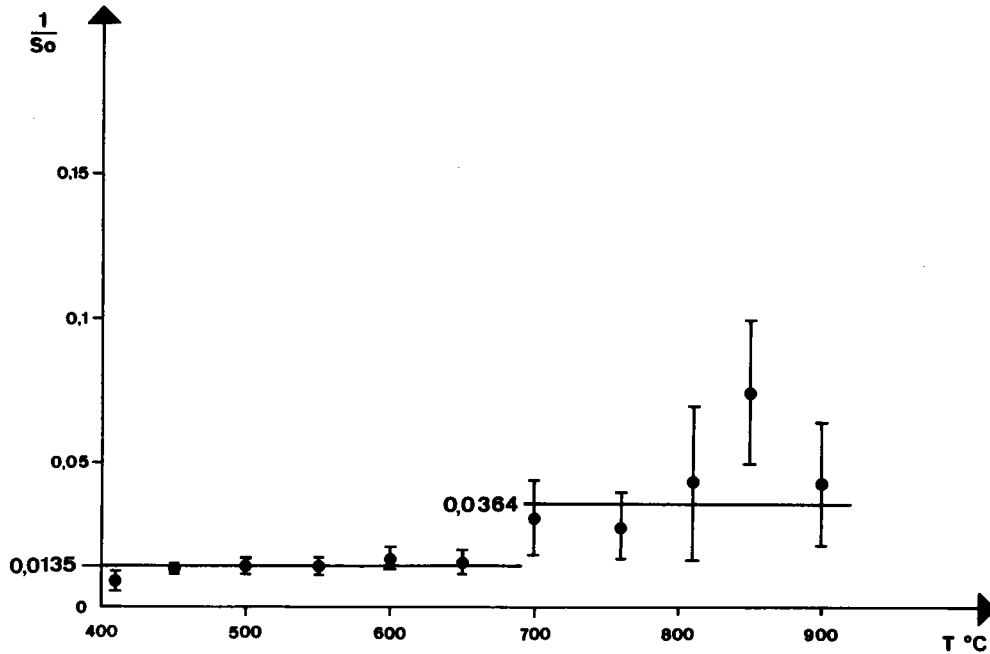


Fig. IV₁₂ : Valeurs de $1/S_0$ extrapolées et tracées en fonction de la température de frittage.

- de 450° à 650° en utilisant $1/S = t^{1/6}$
- de 650° à 900° en utilisant $1/S = t^{1/5}$

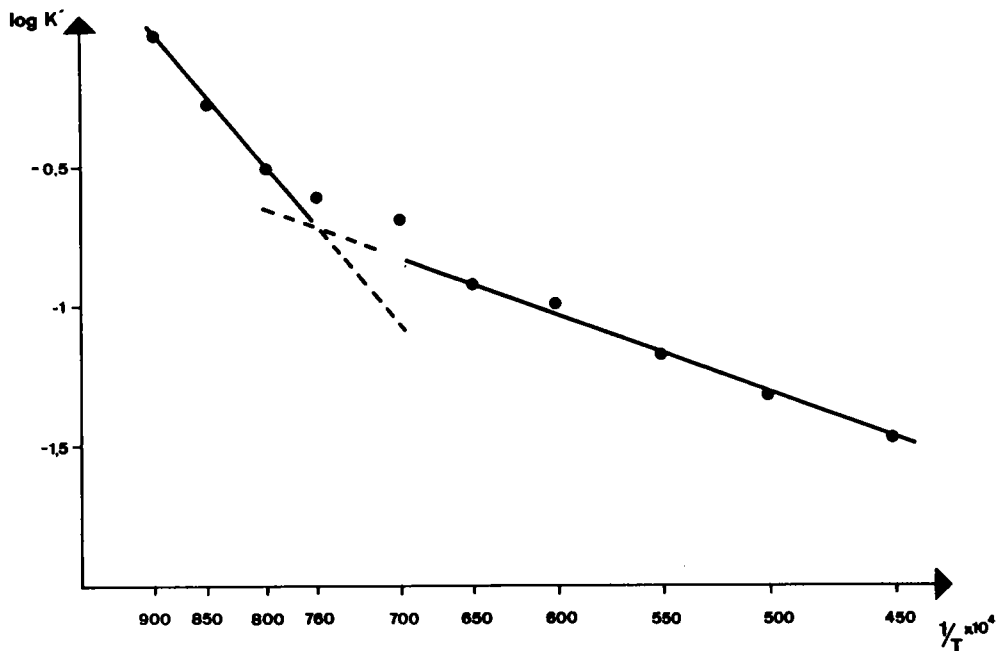


Fig. IV₁₃ : Variation de $\log K'$ en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$

- de 450 à 650° en utilisant $1/S = K't^{1/6}$
- de 650 à 900° en utilisant $1/S = K't^{1/5}$

des deux droites. C'est la zone de transition où les deux mécanismes diffusion en volume et diffusion intergranulaire contribuent simultanément de façon importante à la variation des surfaces.

Les énergies d'activation relatives à chacun des mécanismes sont respectivement :

$$\Delta E_{DJ} = 48 \text{ kcal/mole} \pm 5$$

$$\text{et } \Delta E_{DV} = 117 \text{ kcal/mole} \pm 10$$

Cette dernière valeur $\Delta E_{DV} = 117 \text{ kcal/mole}$ est peu différente de celle trouvée par différents auteurs (45) (46) (47). A. ROZNER trouve $\Delta E_{DV} = 111 \text{ kcal/mole}$ en étudiant le frittage de l'hématite. R. LINDNER trouve $\Delta E_{DV} = 112 \text{ kcal/mole}$ en étudiant la diffusion des ions Fe^{3+} dans les polycristaux d'hématite au moyen de radiotraceurs. Enfin, HIMMEL and all trouvent $\Delta E_{DV} = 108 \text{ kcal/mole}$ en étudiant l'autodiffusion du fer dans l'hématite.

Il semble donc que l'élément diffusant essentiel au cours du frittage de polycristaux d'hématite soit l'ion Fe^{3+} . Quant à l'énergie ΔE_{DJ} , elle est peu inférieure à la moitié de ΔE_{DV} . Ceci est compatible avec les valeurs généralement admises $\Delta E_{DJ} \approx \frac{1}{2} \Delta E_{DV}$.

IV.3.5.- DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Les relations (3) et (4) permettent de calculer les valeurs respectives de D_J et de D_V à partir des valeurs numériques K_J et K_V , des pentes respectives des droites obtenues pour chacun des mécanismes (figures IV_{11a} et IV_{11b}).

$$D_J = \left(\frac{K_J S_0}{K'} \right)^6 \cdot \frac{kTR_0^3}{96} \cdot \frac{R_0}{\delta} \quad (5)$$

$$\text{et } D_V = \left(\frac{K_V S_0}{K'} \right)^5 \cdot \frac{kTR_0^3}{40} \quad (6)$$

$$\text{avec } K' = \frac{13}{12} \quad S'_0 = \frac{S_0}{3} \quad R_0 = \frac{3}{\rho S_0} = 0,0069 \text{ microns}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ ergs/degre} \quad \frac{R_0}{\delta} = 10$$

$$\Gamma = \frac{4}{3} \pi r^3 = 1,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

avec $r = \text{rayon ionique de Fe}^{3+} = 0,64 \text{ \AA}$ (48)

et $\gamma = 1392 \text{ dynes/cm}$ (49)

Les différentes valeurs sont rassemblées dans le tableau IV₅ avec les valeurs calculées correspondantes des facteurs préexponentiels D_{oV} et D_{oJ} .

| | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\theta^\circ\text{C}$ | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 |
| $T^\circ\text{K}$ | 723 | 773 | 823 | 873 | 923 |
| $D_J \text{ cm}^2/\text{s}$ | $1,63 \cdot 10^{-12}$ | $1,61 \cdot 10^{-11}$ | $9,18 \cdot 10^{-9}$ | $1,14 \cdot 10^{-9}$ | $1,00 \cdot 10^{-8}$ |
| $D_{oJ} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $4,24 \cdot 10^2$ | $4,91 \cdot 10^2$ | $4,24 \cdot 10^2$ | $1,00 \cdot 10^3$ | $1,96 \cdot 10^3$ |

| | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| $\theta^\circ\text{C}$ | 700 | 760 | 800 | 850 | 900 |
| $T^\circ\text{K}$ | 973 | 1033 | 1073 | 1123 | 1173 |
| $D_V \text{ cm}^2/\text{s}$ | $5,67 \cdot 10^{-12}$ | $1,21 \cdot 10^{-12}$ | $3,00 \cdot 10^{-11}$ | $4,57 \cdot 10^{-10}$ | $8,28 \cdot 10^{-9}$ |
| $D_{oV} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $7,33 \cdot 10^{14}$ | $4,71 \cdot 10^{13}$ | $1,43 \cdot 10^{13}$ | $1,93 \cdot 10^{13}$ | $3,77 \cdot 10^{13}$ |

TABLEAU IV₅

Les coefficients de diffusion D_J et D_V s'écrivent respectivement :

$$D_J = D_{oJ} e^{-\frac{\Delta E_J}{RT}} = 4,43 \cdot 10^2 \cdot e^{-\frac{48000}{RT}} \quad (7)$$

et

$$D_V = D_{oV} e^{-\frac{\Delta E_V}{RT}} = 3 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{117000}{RT}} \quad (8)$$

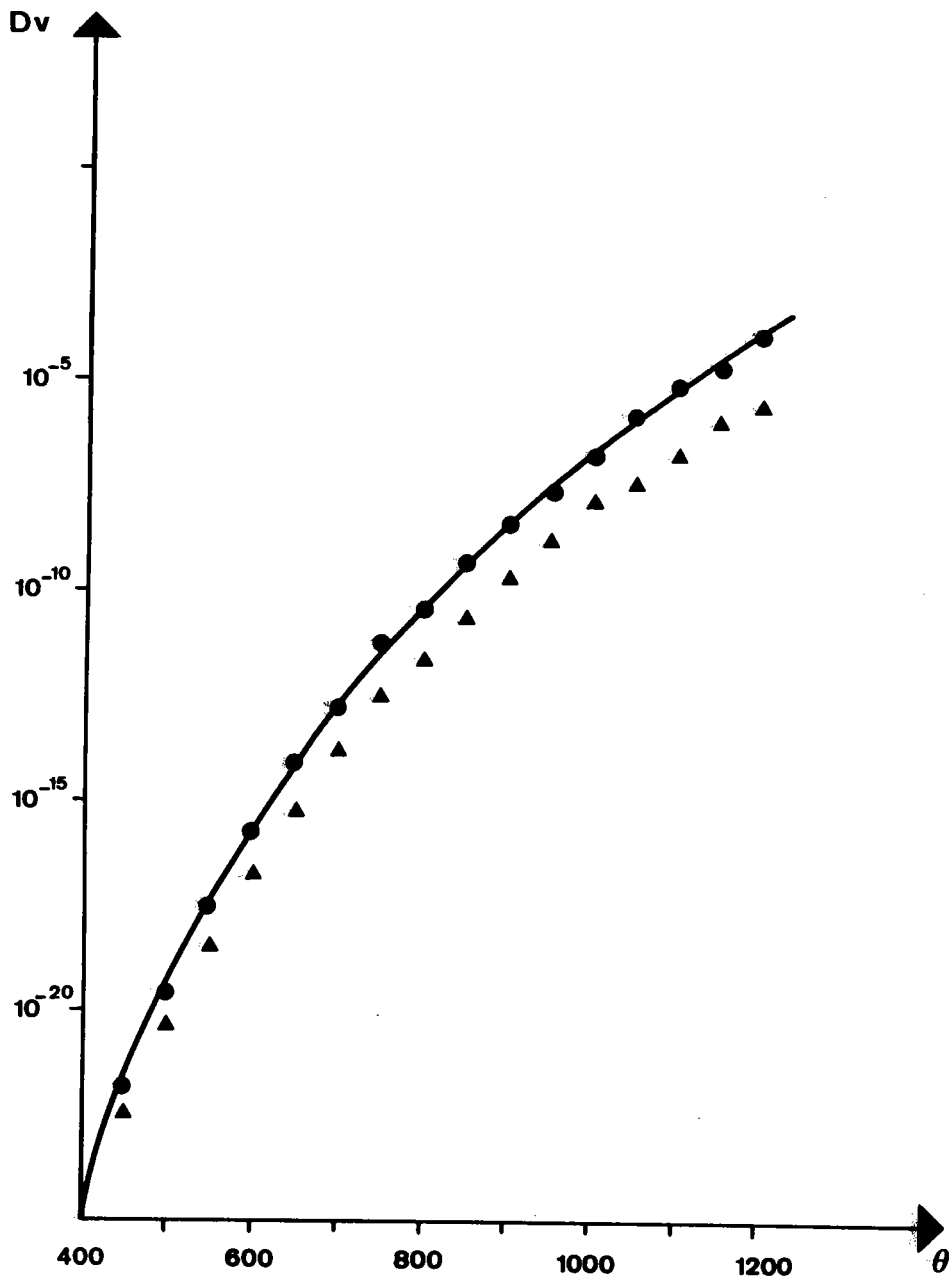


Fig. IV₁₄ : Comparaison des valeurs de Dv de la présente étude aux valeurs trouvées par A. ROZNER et G.C. KUCZINSKI

- valeurs de la présente étude
- ▲ valeurs calculées à partir des résultats de A. ROZNER.

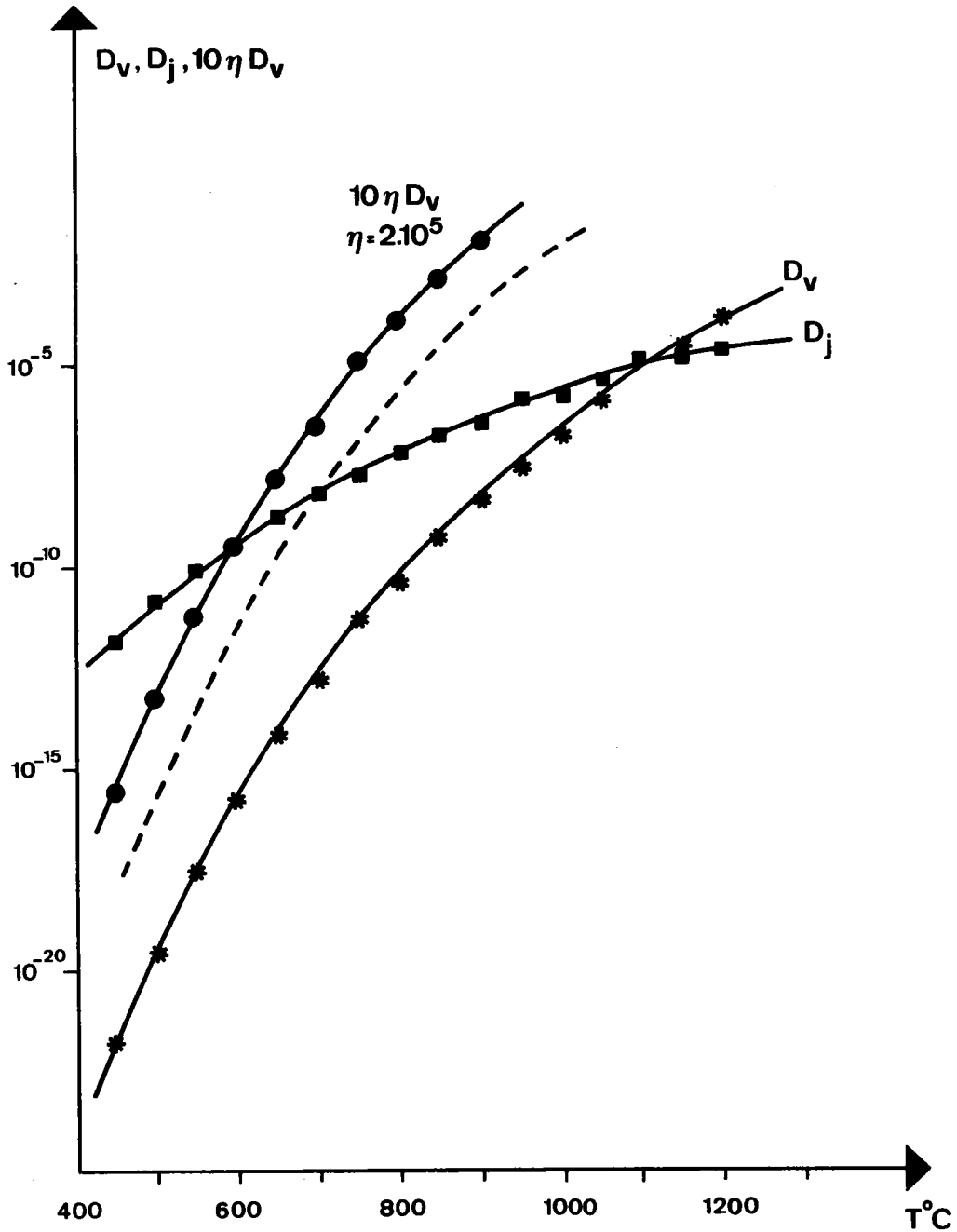


Fig. IV₁₅ : Variation en fonction de la température des coefficients de diffusion D_V , D_J et variation de $10\eta D_V$ indiquant les domaines de températures où les conditions pour l'un ou l'autre des régimes sont satisfaites :

- * variation de D_V
- variation de D_J
- variation de $10\eta D_V$ calculée avec $\eta = 2.10$
- - - variation de $10\eta D_V$ la plus probable
 $2.10^5 < \eta < 2.10^3$

Cette dernière expression est comparable à celle donnée par A. ROZNER :

$$D_V = 10^{11} \cdot e^{-\frac{111000}{RT}}$$

Les valeurs de D_V calculées par ces deux relations sont reportées sur la figure IV₁₄.

Sur la figure IV₁₅ sont reportées les valeurs de D_V , et D_J calculées à partir des relations (7) et (8) en fonction de la température ainsi que les valeurs de $10\eta D_V$ en prenant la valeur théorique $\eta = 2 \cdot 10^5$.

On peut constater que D_J est supérieur à D_V tant que la température est inférieure à 1100°C, valeur déjà proche de la température de fusion de l'hématite (1380°C = fusion non congruante).

D'autre part, D_J est supérieur à $10\eta \cdot D_V$ pour les températures inférieures à 600°C, le mécanisme prédominant est la diffusion au joint de grain. Au-delà de 600°C, D_J est inférieur à $10\eta \cdot D_V$, le mécanisme prépondérant est la diffusion en volume.

En fait, nous avons fait remarquer précédemment que la zone de transition entre les deux mécanismes se situe dans un domaine de températures compris entre 650 et 750°C. Il semble par conséquent que la valeur $\eta = 2 \cdot 10^5$ calculée théoriquement soit trop élevée. Une valeur plus faible $2 \cdot 10^5 < \eta < 2 \cdot 10^3$ paraît mieux adaptée aux résultats expérimentaux, suggérant que même un frittage pendant un temps infini ne permet pas d'obtenir une particule unique, ceci en raison d'une certaine répartition statistique des tailles des particules, de défauts d'empilement et des facteurs de forme dont nous n'avons pas tenu compte.

IV.4.- ÉTUDE STATISTIQUE DE LA TAILLE DES PARTICULES AU COURS DU FRITTAGE

IV.4.1.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Une observation directe au microscope électronique à balayage, de poudre d'hématite, a été effectuée sur des échantillons ayant subi le frittage pendant différents temps à différentes températures (clichés IV₁₆).

Les clichés montrent que les particules peuvent effectivement être assimilées à des sphères plus ou moins accolées les unes aux autres. Une mesure directe des diamètres sur les clichés permet de tracer les histogrammes des tailles de particules (figures IV₁₇ et IV₁₈). On constate, au début un déplacement global de la répartition des tailles vers des valeurs plus élevées. Puis apparaissent des maxima très prononcés, indiquant que les valeurs particulières des rayons ou des diamètres apparaissent avec des fréquences plus importantes au fur et à mesure qu'augmente le temps de frittage. On peut remarquer que ces maxima correspondent chaque fois à des valeurs de R qui sont des multiples de la valeur $3 R_0 = 3 \times 0,0069 = 0,0207 \mu = 207 \text{ \AA}$.

Cette constatation semble confirmer le modèle simplifié d'association des cristallites décrit précédemment.

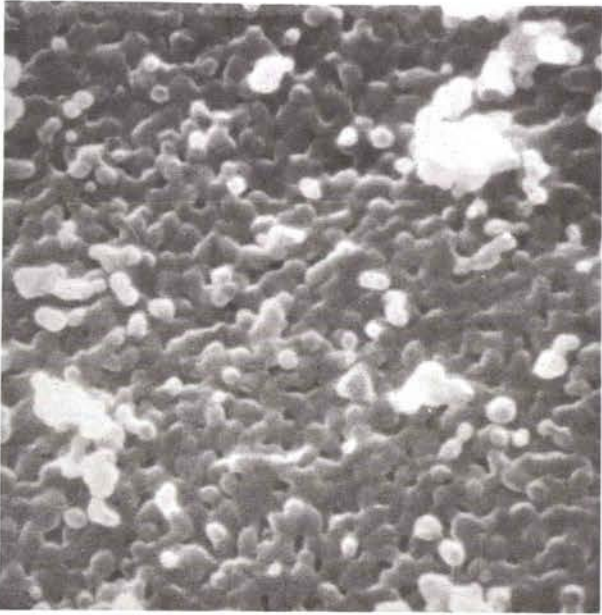
A partir de ces histogrammes, nous avons pu calculer pour chaque échantillon observé, le rayon moyen des particules :

$$R = \frac{\sum N_i R_i}{\sum N_i}$$

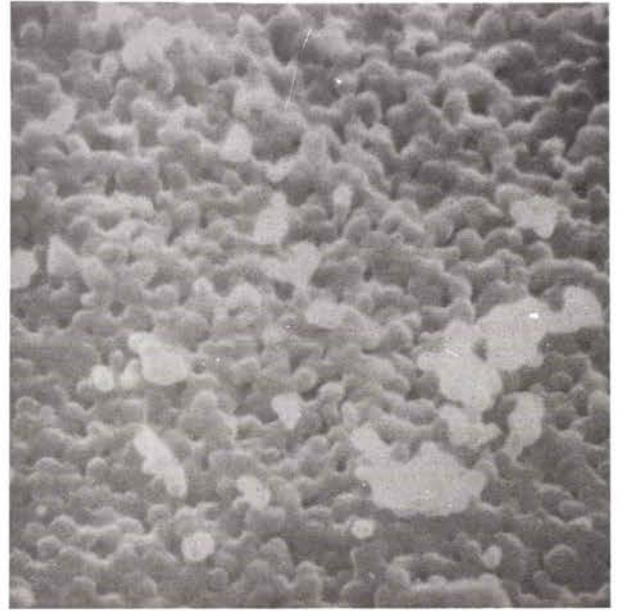
Pour les températures de frittage de 600 à 700°C, les différentes valeurs de R ainsi calculées sont reportées en fonction de $t^{1/5}$. La figure IV₁₉ montre que l'on obtient deux droites. La loi de variation des rayons des particules peut s'écrire :

$$R - R_0 = (Kt)^{1/5}$$

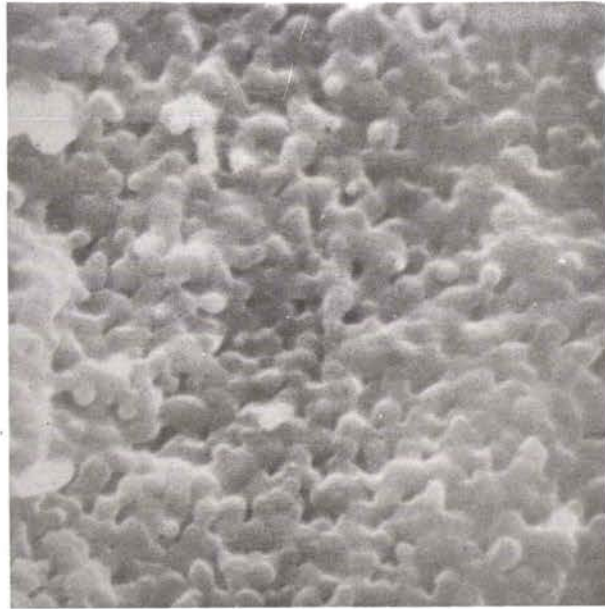
A 600°C, la valeur de R_0 est de $0,0062 \mu$, valeur comparable à celle déduite à partir de la surface spécifique $S_0 = 82 \text{ m}^2/\text{g}$, soit $R_0 = \frac{3}{S_0} = 0,0069 \mu$.



a) 1 H



b) 7 H



c) 14 H

Fig. IV₁₆ : Cliché de poudres d'hématite frittés à 700°C pendant 1H, 7H, 14H. G = X 25000

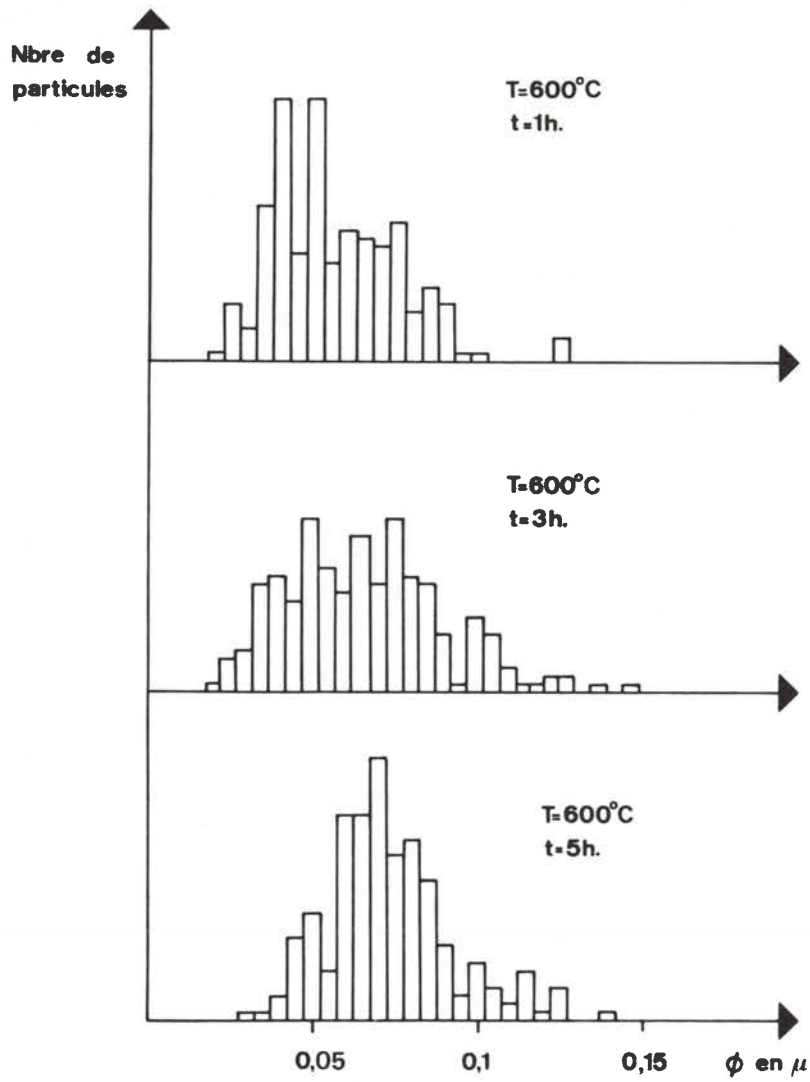


Fig. IV₁₇ : Evolution des histogrammes de taille de particules en fonction de différents temps de frittage à 600°C.

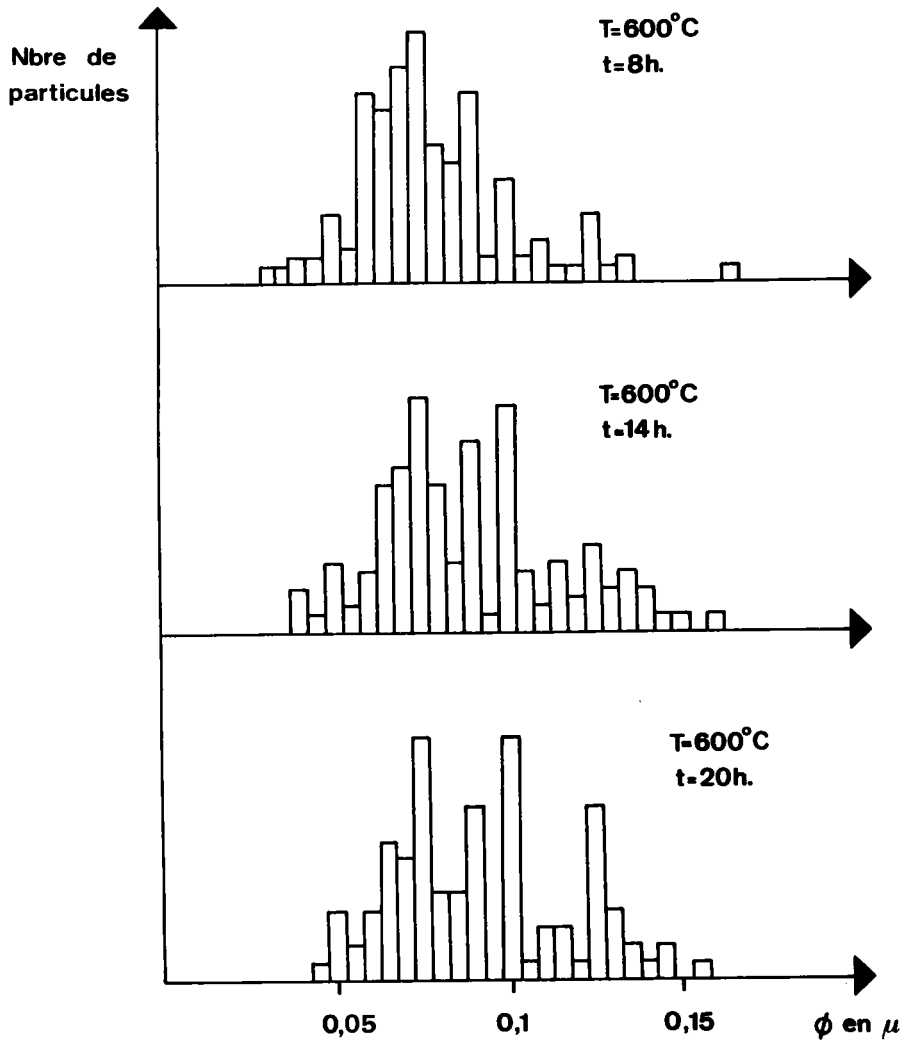


Fig. IV₁₇ : Evolution des histogrammes de taille de particules en fonction de différents temps de frittage à 600°C.

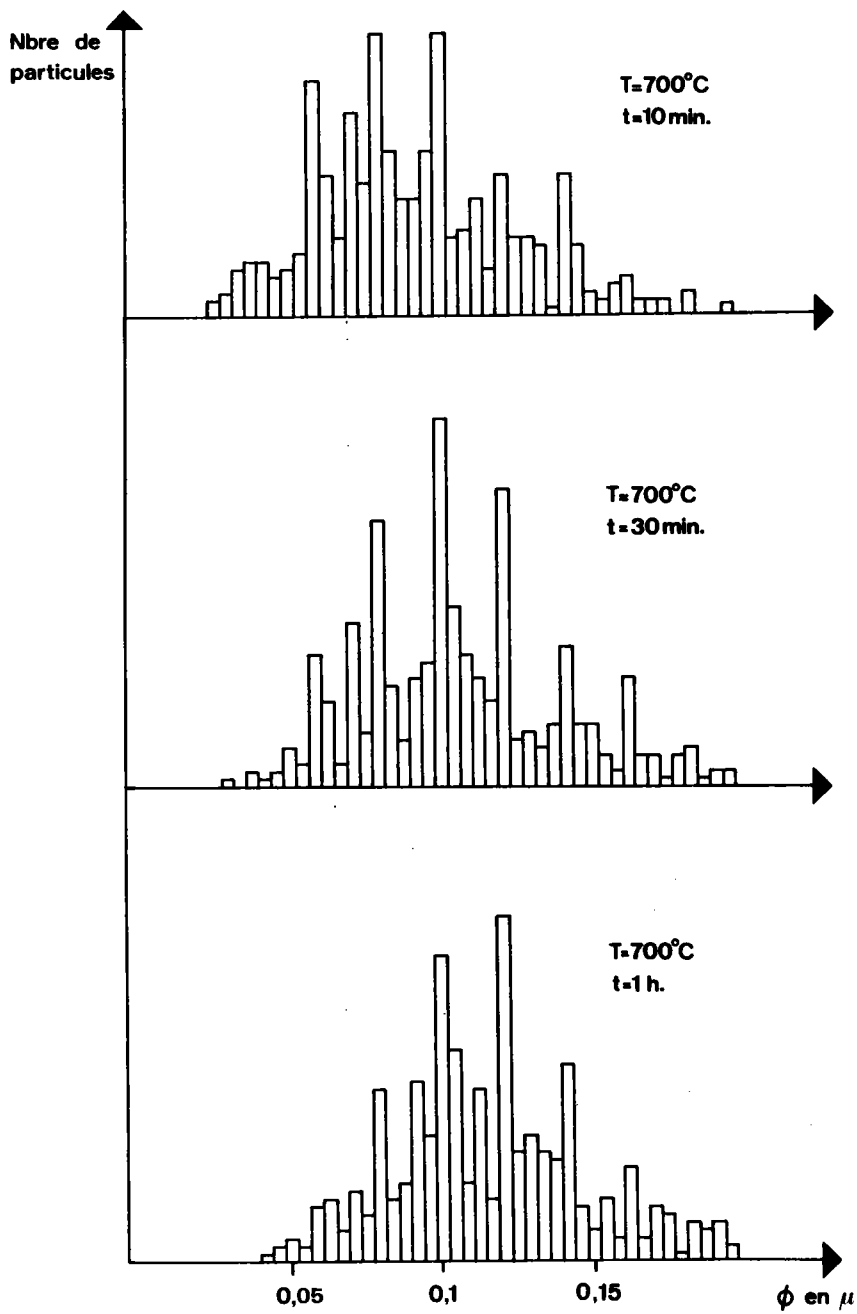


Fig. IV₁₈ : Evolution des histogrammes de taille de particules en fonction de différents temps de frittage à 700°C.

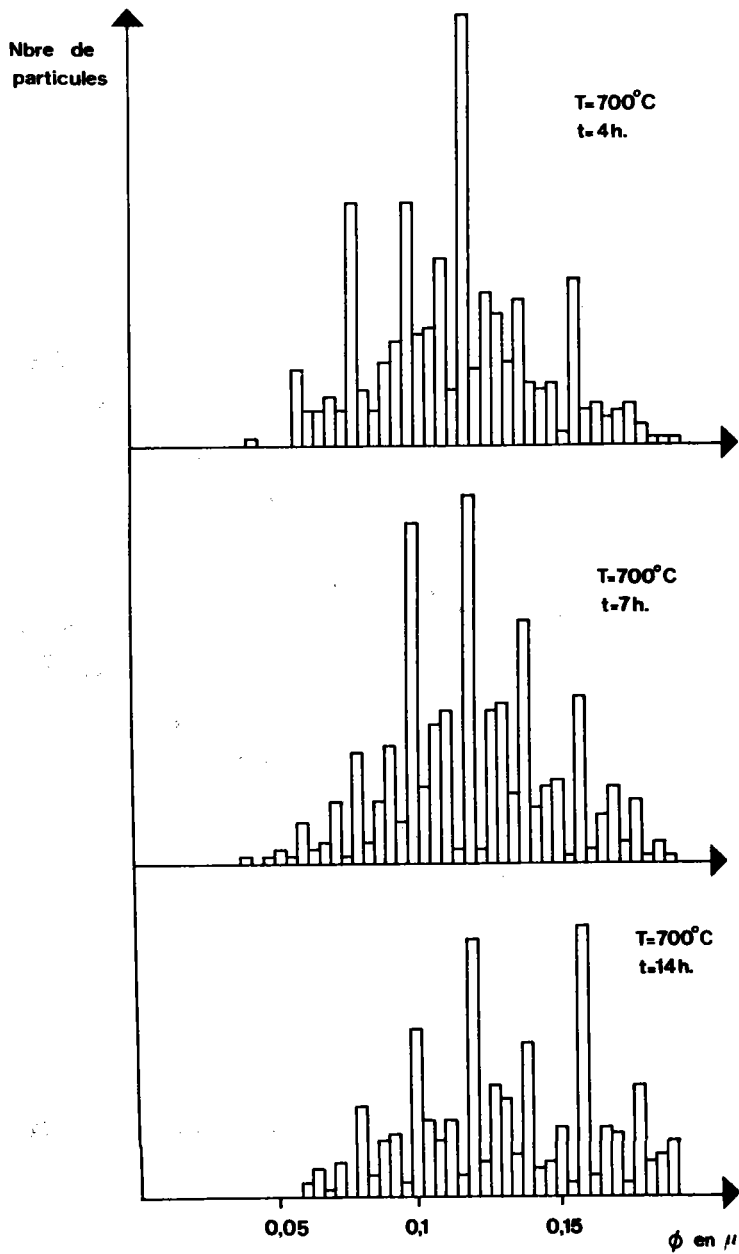


Fig. IV₁₈ : Evolution des histogrammes de taille de particules en fonction de différents temps de frittage à 700°C.

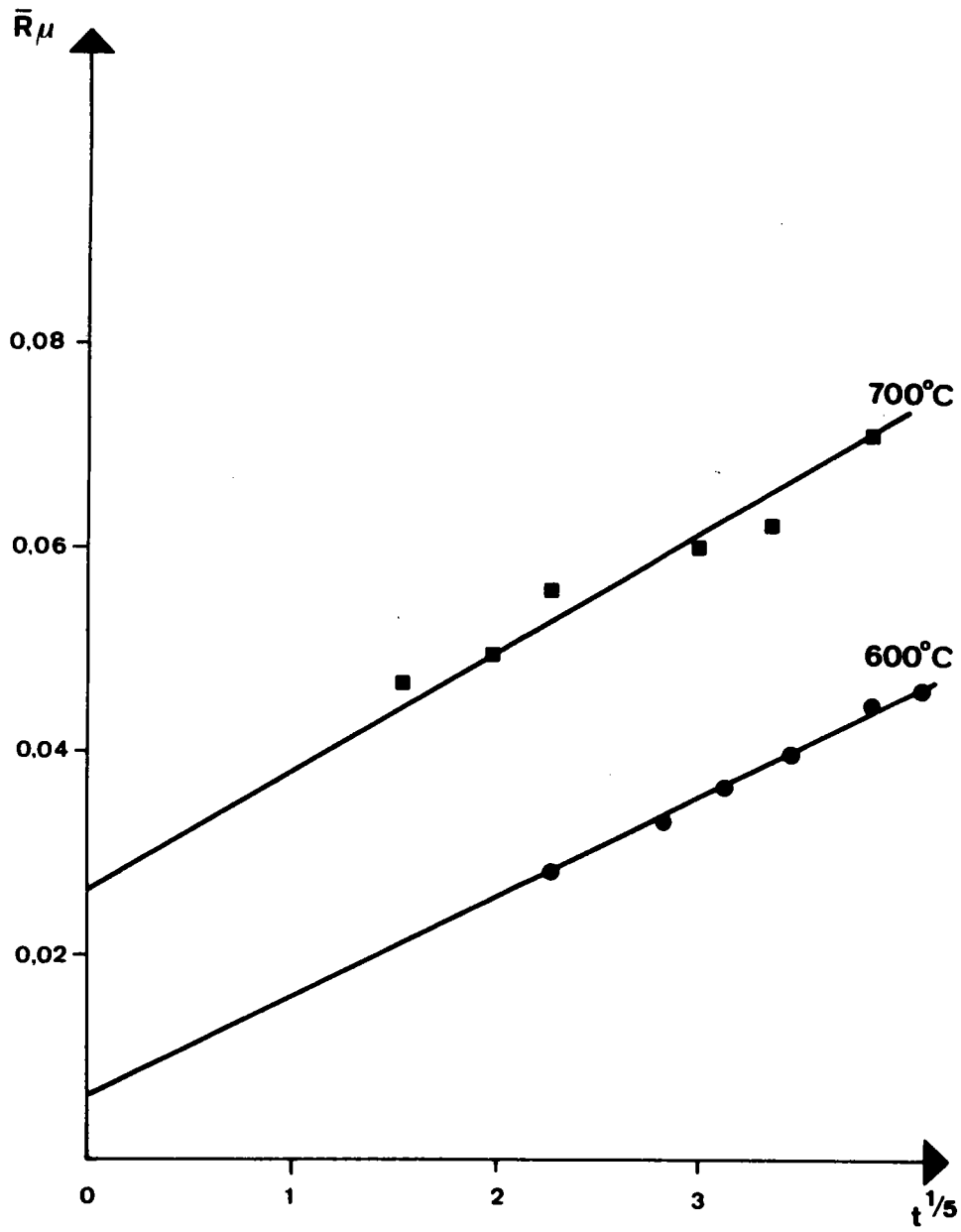


Fig. IV₁₉ : Variation du rayon moyen R des particules en fonction de $t^{1/5}$.

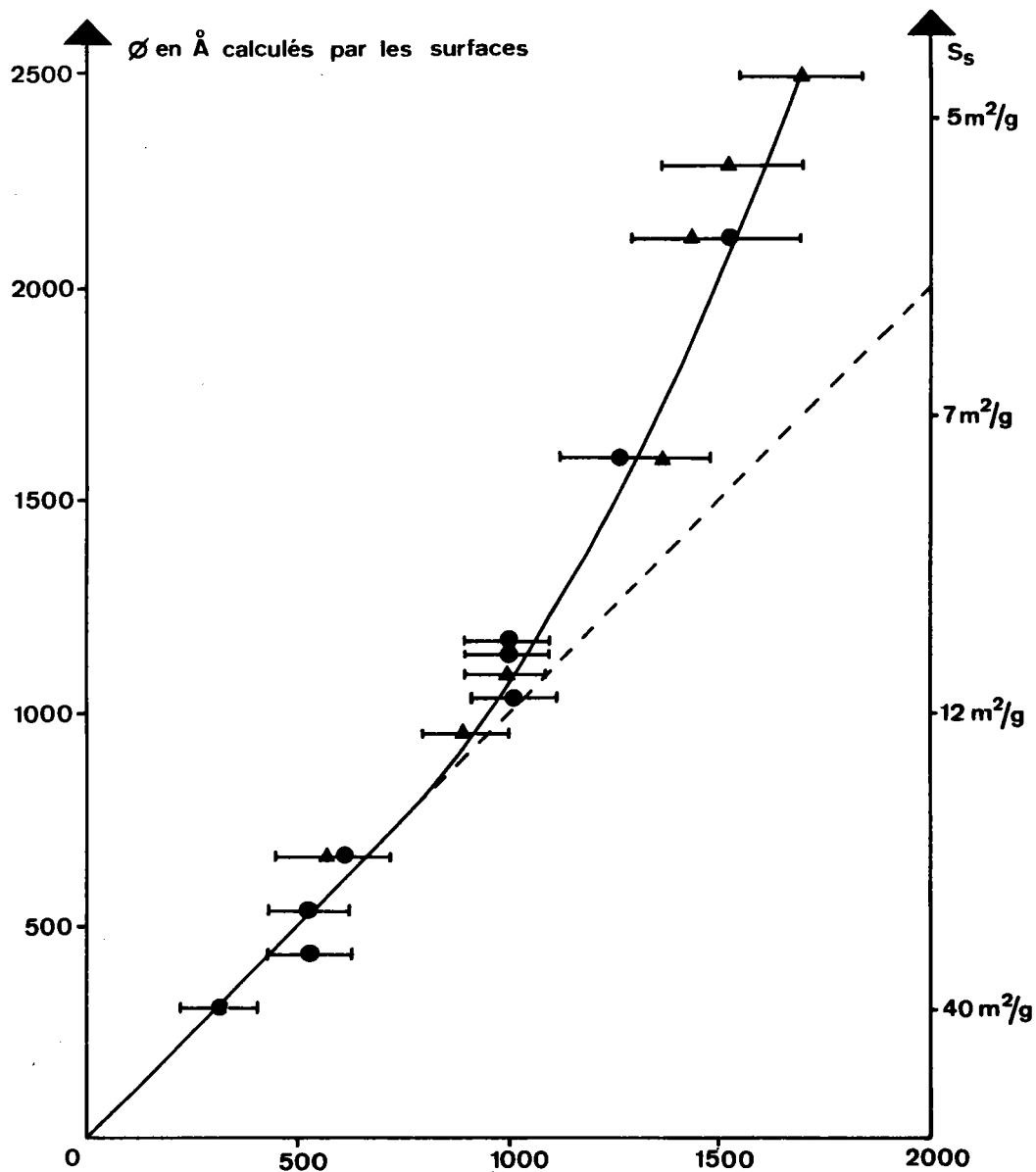


Fig. IV₂₀ : Diamètre moyen des particules calculé à partir des surfaces spécifiques en fonction des diamètres moyens mesurés par microscopie électronique et diffractométrie R.X.

- ▲ diamètre mesuré par microscopie
- diamètre mesuré par diffractométrie R.X.

A 700°C, l'ordonnée à l'origine est légèrement supérieure à la valeur attendue $R'_0 = 3 R_0$.

Cette loi de variation des rayons moyens des particules est en accord avec la loi de variation des surfaces spécifiques. Cependant, la limite de résolution du microscope électronique à balayage n'a pas permis de faire la même étude pour des poudres traitées à des températures inférieures à 600°C, température en-dessous de laquelle le mécanisme de diffusion au joint de grain devient prépondérant. Par cette méthode d'investigation, il n'a par conséquent pas été possible de mettre en évidence le mécanisme de diffusion au joint de grain caractérisé par une loi en $t^{1/6}$.

IV.4.2.- COMPARAISON DES DIAMETRES MOYENS DES PARTICULES MESURES PAR DIFFERENTES METHODES

Les diamètres moyens des particules de poudres d'hématite ayant subi le frittage, ont été mesurés par microscopie électronique et diffractométrie X (50). Les valeurs obtenues sont comparées aux diamètres moyens calculés à partir des valeurs correspondantes des surfaces spécifiques.

Les résultats sont rassemblés sur la figure IV₂₀. La courbe tracée révèle que les valeurs moyennes des diamètres mesurés par diffractométrie X et par microscopie électronique sont toujours inférieures ou égales aux valeurs des diamètres calculés à partir des surfaces spécifiques. Ceci exclut toute porosité notable de ces microcristaux, et est en accord avec l'hypothèse d'une augmentation de la taille des particules par association des cristallites de taille plus petite.

CONCLUSION

Cette étude de la variation des surfaces spécifiques au cours du frittage de poudres d'hématite a permis de montrer que les particules constituant la poudre sont des cristallites assimilables à des sphères. La croissance de la taille des particules se fait par une association des cristallites. Les lois de variation de la surface spécifique liées aux lois d'association révèlent que deux mécanismes interviennent essentiellement

dans la croissance des "ponts" qui se trouvent entre les cristallites : il y a d'une part la diffusion des ions Fe^{3+} au joint de grain et d'autre part la diffusion de ces ions en volume au sein des cristallites. Ces deux mécanismes sont toujours présents et contribuent simultanément à la croissance des "ponts" entre cristallites. Cependant, l'un ou l'autre de ces mécanismes peut, selon les conditions de frittage, être prépondérant. Nous avons pu montrer que pour des températures de frittage inférieures à $600^{\circ}C$, le mécanisme de diffusion au joint de grain est prépondérant, tandis que pour des températures supérieures à $700^{\circ}C$, c'est le mécanisme de diffusion en volume qui détermine la croissance des cristallites. Il en résulte par conséquent que les joints de grain sont toujours présents.

Une poudre de surface spécifique relativement faible est donc formée d'un ensemble de particules indépendantes assimilables à des sphères, ces particules étant constituées par des cristallites de taille nettement plus petite liés entre eux par des joints de grain et formant un agrégat.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

L'étude de la déshydratation de gel d'hydroxyde ferrique et du frittage des poudres d'hématite qui en sont issues, a permis d'expliciter les lois phénoménologiques qui traduisent la variation des surfaces spécifiques de ces poudres au cours de leur élaboration.

Il est désormais possible d'obtenir une poudre d'hématite de surface spécifique fixée par avance, en fixant les modalités de préparation et de traitement thermique de cette poudre. Cependant, ceci n'est possible que dans la mesure où la valeur de la surface spécifique exigée est inférieure à la valeur maximale définie, soit $S = 385 \text{ m}^2/\text{g} \pm 20$.

De plus, la comparaison de nos résultats avec ceux d'un certain nombre de travaux, permet de penser que les modèles mêmes simplifiés que nous avons imaginés, décrivent assez bien la texture des poudres que nous utiliserons pour l'étude de la réduction de l'hématite en magnétite.

Une poudre d'hématite de surface spécifique S , préparée par déshydratation d'un gel d'hydroxyde ferrique, suivie d'un traitement thermique approprié, est constituée par un ensemble de particules assimilables à des sphères. Les particules sont elles-mêmes un agrégat de cristallites liés par des joints de grain dont la structure, mal définie, est cependant très perturbée. Ces joints de grain sont par conséquent des endroits privilégiés pour une diffusion de lacunes et de matières.

DEUXIÈME PARTIE

REDUCTION DE L'HEMATITE $Fe_2O_3\alpha$ EN MAGNETITE Fe_3O_4
PAR L'OXYDE DE CARBONE

CHAPITRE - V -

CINÉTIQUE DE RÉDUCTION DE $Fe_2O_3\alpha$ EN Fe_3O_4

- GERMINATION
- RÉGIME INTERFACIAL
- RÉGIME MIXTE

Le profil thermique du haut-fourneau montre que la réduction de l'hématite en magnétite peut s'effectuer à des températures relativement basses de l'ordre de 200 à 400°C au niveau du gueulard (12).

L'apparition de nouveaux procédés de réduction (pré-réduction, réduction en lit fluidisé, réduction directe ou par étapes successives) le recyclage des gaz, la nécessité d'utiliser au mieux l'énergie thermique, constituent un ensemble d'éléments qui peuvent justifier une étude de la réduction à basse température de l'hématite en magnétite, première étape que l'on rencontre dans l'élaboration du fer à partir d'un minerai de fer.

L'importance de cette première étape se situe essentiellement au niveau des perturbations que peut entraîner l'importante modification de structure cristallographique que l'on observe lors de la réduction de l'hématite $Fe_2O_3^{\alpha}$ (réseau hexagonal $R\bar{3}c$) en magnétite Fe_3O_4 (réseau cubique $Fd\bar{3}m$). On sait en effet que les minerais d'hématite se réduisent mieux que les minerais de magnétite bien que la magnétite soit déjà une forme réduite par rapport à l'hématite (51).

De nombreux travaux de cinétique ont montré que les processus qui peuvent contrôler la cinétique d'une réaction hétérogène sont la réaction à l'interface gaz-solide, la diffusion des gaz ou des ions, et la germination (52). Pour la cinétique de réduction des oxydes et des minerais de fer, certains auteurs ont observé que la réaction évolue entièrement en régime interfacial (6) (7).

Pour d'autres, utilisant des matériaux différents et d'autres conditions opératoires, elle évolue en régime de diffusion pure (8) (9) ou en régime mixte (10).

Enfin, certains auteurs ont tenté d'expliquer les phénomènes observés à basse température (200 à 400°C) par la germination de la magnétite sur l'hématite (53). En général, la réduction est contrôlée simultanément par ces différents régimes ou en régime mixte. L'un des régimes peut néanmoins, dans certains cas être prépondérant par rapport à l'autre ; il est alors le régime apparent de la réaction.

DELMON a montré que si le nombre de germes par unité de surface des particules à réduire est très grand, le régime défini par la germination peut être assimilé théoriquement au régime interfacial. La germination et la croissance des germes peuvent être considérées comme les actes réactionnels élémentaires des réactions hétérogènes. Notons que le nombre de germes par unité de surface peut augmenter dans des proportions importantes avec les défauts et les impuretés du solide réagissant. Il augmente également avec la température.

Selon WEI KAO LU et RIST (54) (55), la vitesse virtuelle de transport par diffusion (ions ou gaz) à travers la couche réduite au cours de l'avancement de la réduction est infinie lorsque l'épaisseur de cette couche est nulle. De ce fait, la vitesse maximale de la réduction interfaciale est plus faible que celle de la diffusion. La vitesse minimale étant celle qui détermine l'avancement de la réaction, c'est le régime interfacial ou la germination qui contrôle alors la réaction globale et qui est le régime apparent. Ceci se produit donc toujours au tout début de la réaction pour un temps relativement court et jusqu'à un avancement de la réaction qui dépend des caractéristiques de l'échantillon et des constantes de diffusion.

Pour mettre en évidence et étudier les différents régimes, il nous faut par conséquent utiliser les oxydes $Fe_2O_3^\alpha$ pulvérulents dont les caractéristiques sont connues, et qui soient aussi purs que possible pour servir de référence. Ainsi, pour mettre en évidence le régime interfacial, il faut que les particules, sans être trop petites en raison de la nécessité d'avoir beaucoup de germes en surface, soient néanmoins de taille relativement faible afin que la quantité d'oxyde réduite en régime interfacial au début de la réaction, représente une fraction importante de la quantité totale à réduire. La surface spécifique inversement proportionnelle au diamètre de ces particules doit donc être relativement grande.

Les lois théoriques de l'avancement de la réduction (voir annexe) montrent qu'il est indispensable d'isoler le régime interfacial et d'en connaître les constantes afin d'étudier le régime mixte et de déterminer les valeurs caractéristiques de ce régime. C'est ce que nous proposons de faire dans ce chapitre, en étudiant la réduction de poudres d'hématite dont les surfaces spécifiques s'échelonnent entre $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ et $15 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui corres-

pond à des diamètres compris entre 60.000 et 400 Å pour des particules supposées sphériques. Les réductions sont effectuées dans un domaine de température compris entre 250 et 350°C tout d'abord, puis entre 350 et 750°C, domaine où apparaissent effectivement le régime interfacial et le régime mixte résultant d'un contrôle par la diffusion.

V.1.- CONDITIONS EXPERIMENTALES

V.1.1.- MODE OPERATOIRE ET PREPARATION DU REACTEUR

La poudre d'hématite est réduite en magnétite par un mélange CO-CO₂ à 5 % de CO, à des températures inférieures à la température de traitement thermique qu'a subi cette poudre. A basse température, inférieure à 350°C, la concentration du mélange réducteur CO-CO₂ est de 10 % en CO, afin que les vitesses de réaction soient suffisamment rapides et compatibles avec un bon enregistrement de la perte de poids. La taille des particules employées, et de ce fait la grande surface de réaction des poudres, imposent des conditions expérimentales particulières. On sait que la forme géométrique du lit imposé par le réacteur peut jouer un rôle considérable sur la vitesse globale de la réduction (56). Un certain nombre de précautions doivent être prises. Il faut que :

- les particules soient indépendantes les unes des autres. De cette façon il est possible d'appliquer sans ambiguïté les lois relatives à la réduction de sphères denses.

- le renouvellement des gaz soit suffisant pour éviter un appauvrissement en gaz réducteur au niveau des particules. La concentration gazeuse peut dans ce cas être considérée comme égale à la concentration du mélange réducteur initial.

- la température de l'échantillon reste constante au cours de la réduction.

Pour satisfaire à ces conditions, une quantité de 100 mg de poudre de Fe₂O₃α environ est dispersée dans de la laine de quartz afin d'éviter dans la mesure du possible l'interaction des particules. L'ensemble est placé dans une nacelle en fil de platine d'environ 1,5 cm³. Ceci doit permettre au gaz réducteur d'accéder en tout point du solide à réduire. La nacelle est placée

dans le tube laboratoire d'une thermobalance (figure V₁). L'échantillon est mis à la température sous un débit d'azote et d'oxygène tel que la température mesurée au niveau de l'échantillon ne subisse pas de variation notable au moment de l'envoi des gaz réducteurs.

V.1.2.- CHOIX DU DEBIT DE GAZ REDUCTEUR

Les débits gazeux employés sont de l'ordre de 50 à 150 l/h selon la valeur des surfaces spécifiques. Pour des poudres de même surface spécifique, des quantités variant entre 50 et 120 mg sont réduites dans les mêmes conditions de température, pression, débit et concentration. On constate sur le tableau V₁ que le temps nécessaire pour atteindre 80 % de la réduction totale, pour des poudres de 9,8 m²/g réduites sous un débit de 100 l/h, est le même aux erreurs de mesure près. Ceci montre que le taux de réduction est indépendant de la quantité globale de l'échantillon et ne dépend par conséquent que des caractéristiques des particules qui le constituent.

| conditions expérimentales | m | t _{80 %} | $\bar{t}_{80 \%}$ | $\frac{\bar{t} - t}{\bar{t}}$ |
|--|-------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| débit : 100 l/h concentration : 5 % CO 95 % CO ₂ T = 380°C S _s = 9,8 m ² /g | 50,1 | 79 sec | 79 | 0 % |
| | 68,0 | 78 | | 1,2 % |
| | 79,2 | 83 | | 5,0 % |
| | 96,1 | 77 | | 2,4 % |
| | 111,3 | 81 | | 2,4 % |

TABLEAU V₁

Les expériences ont montré que le débit de 150 l/h, valeur limite admissible dans la thermobalance, n'est plus suffisant pour considérer la concentration en gaz réducteur comme constante au niveau de l'échantillon lorsque celui-ci a une surface spécifique supérieure à 16 m²/g. Cette valeur limite le domaine de notre étude.

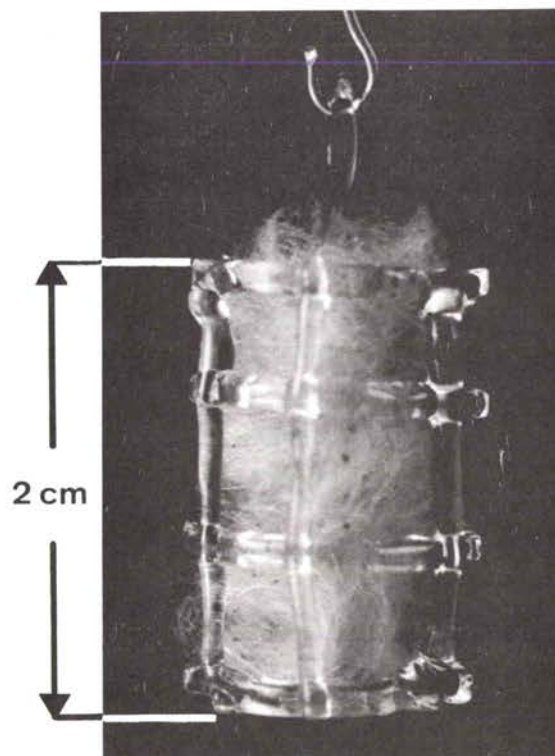


Fig. V₁ Réacteur : poudre dispersée dans de la laine de quartz et placée dans une nacelle.

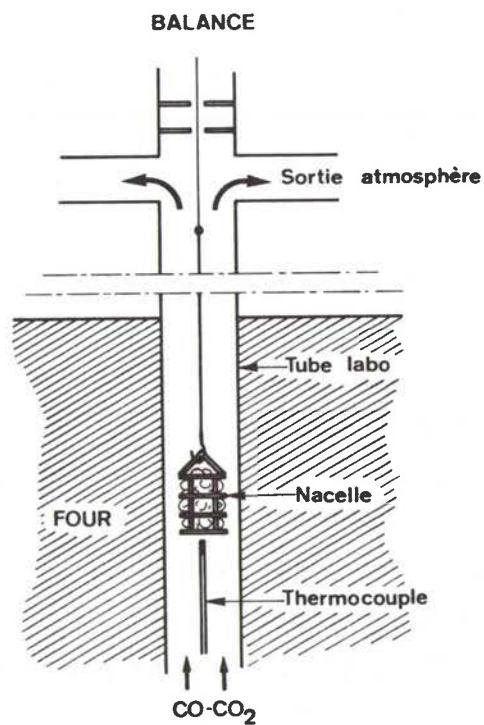


Fig. V₁ : Réacteur dans le tube laboratoire.

Ces différentes constatations montrent que pour les conditions expérimentales ainsi choisies :

- la concentration au voisinage de l'échantillon peut être considérée comme constante et égale à la concentration du mélange gazeux introduit dans le tube laboratoire.
- la poudre dispersée se réduit effectivement comme N particules indépendantes.

V.2.- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

V.2.1.- ANALYSE DES COURBES THERMOGRAVIMÉTRIQUES

Différentes poudres d'hématite ont été réduites à des températures allant de 250° à 350°C. Sur les figures V₂ et V₃ sont tracées, à partir des enregistrements de la perte de poids, plusieurs courbes donnant la variation du degré d'avancement α de la réaction en fonction du temps.

On peut remarquer l'évolution de la forme de ces courbes en fonction de la température de réduction. Pour les températures les plus élevées (320°C par exemple), les courbes présentent pratiquement la même allure que les courbes relatives à un régime interfacial. Cependant, si l'on essaye de tracer, à partir des valeurs expérimentales de α , la transformée $F = 1 - \chi^{1/3} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ en fonction du temps t, on constate dès le début de la réaction que cette fonction s'écarte sensiblement de la droite théorique que l'on doit obtenir (figure V₄). Nous ne sommes pas en présence d'un régime interfacial pur.

Par contre, aux températures les plus basses (255°C par ex.), la courbe $\alpha = f(t)$ présente une allure nettement différente, de forme sigmoïde, montrant que la réaction démarre lentement, pour s'accélérer et passer par une vitesse maximale. Ces courbes laissent supposer a priori qu'au début de la réaction apparaît un effet limitatif, germination de la magnétite ou une diffusion dans la magnétite, qui est d'autant plus important que la réduction s'effectue à plus basse température.

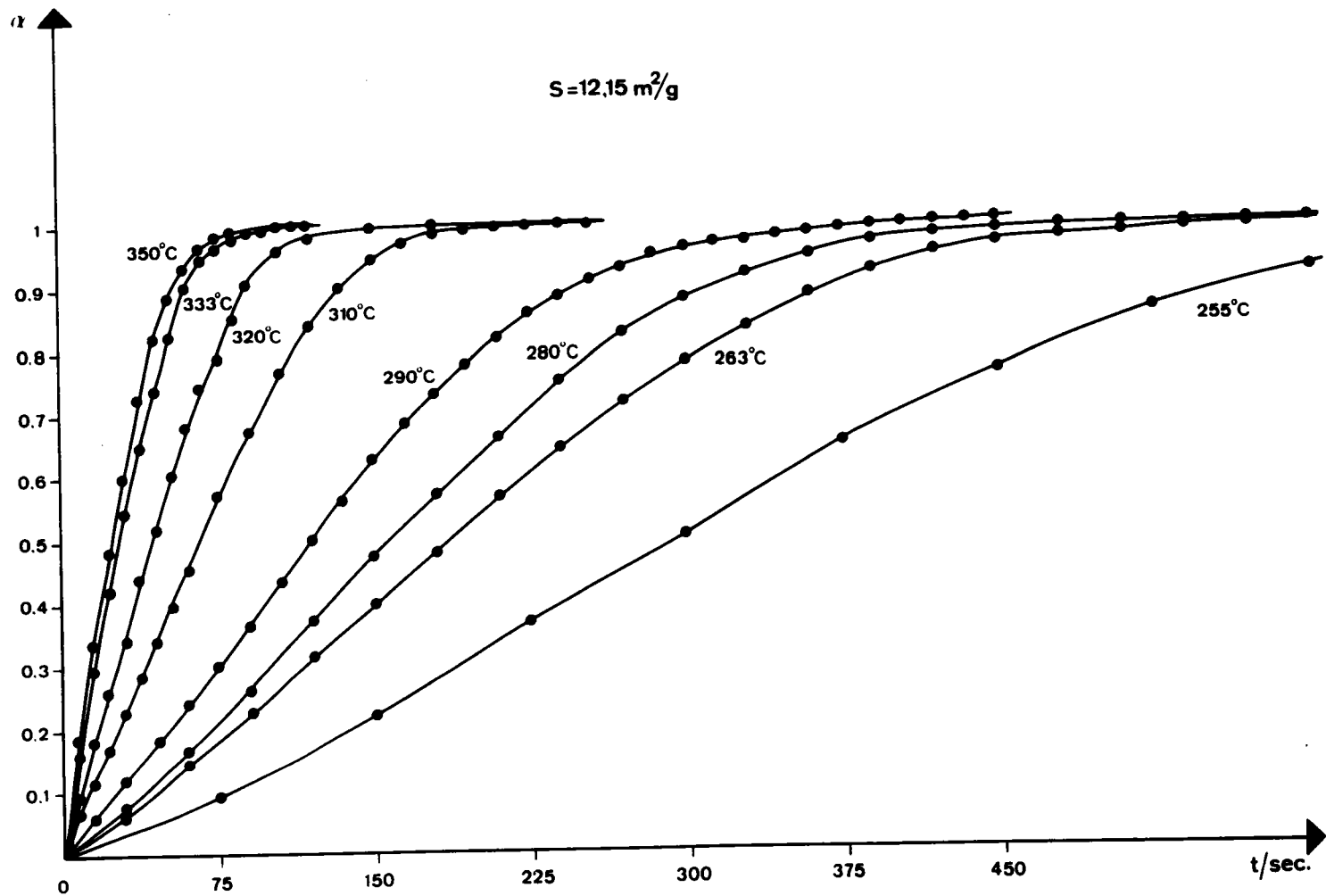


Fig. V₂ : Courbes expérimentales donnant le degré d'avancement α de la réaction en fonction du temps pour un échantillon de surface spécifique $S = 12,15 \text{ m}^2/\text{g}$.

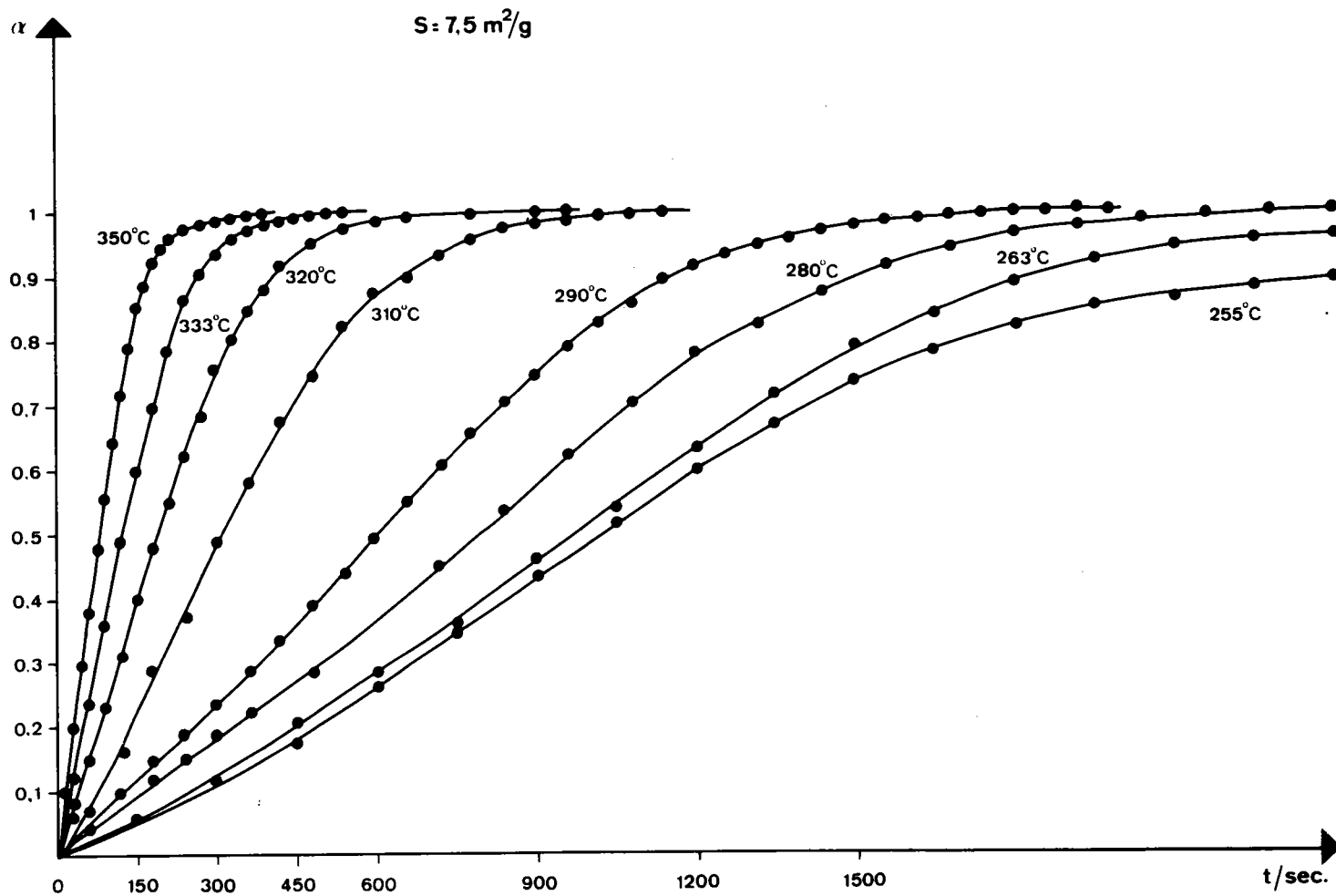


Fig. V₃ : Courbes expérimentales donnant le degré d'avancement α de la réaction en fonction du temps pour un échantillon de surface spécifique $S = 7,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

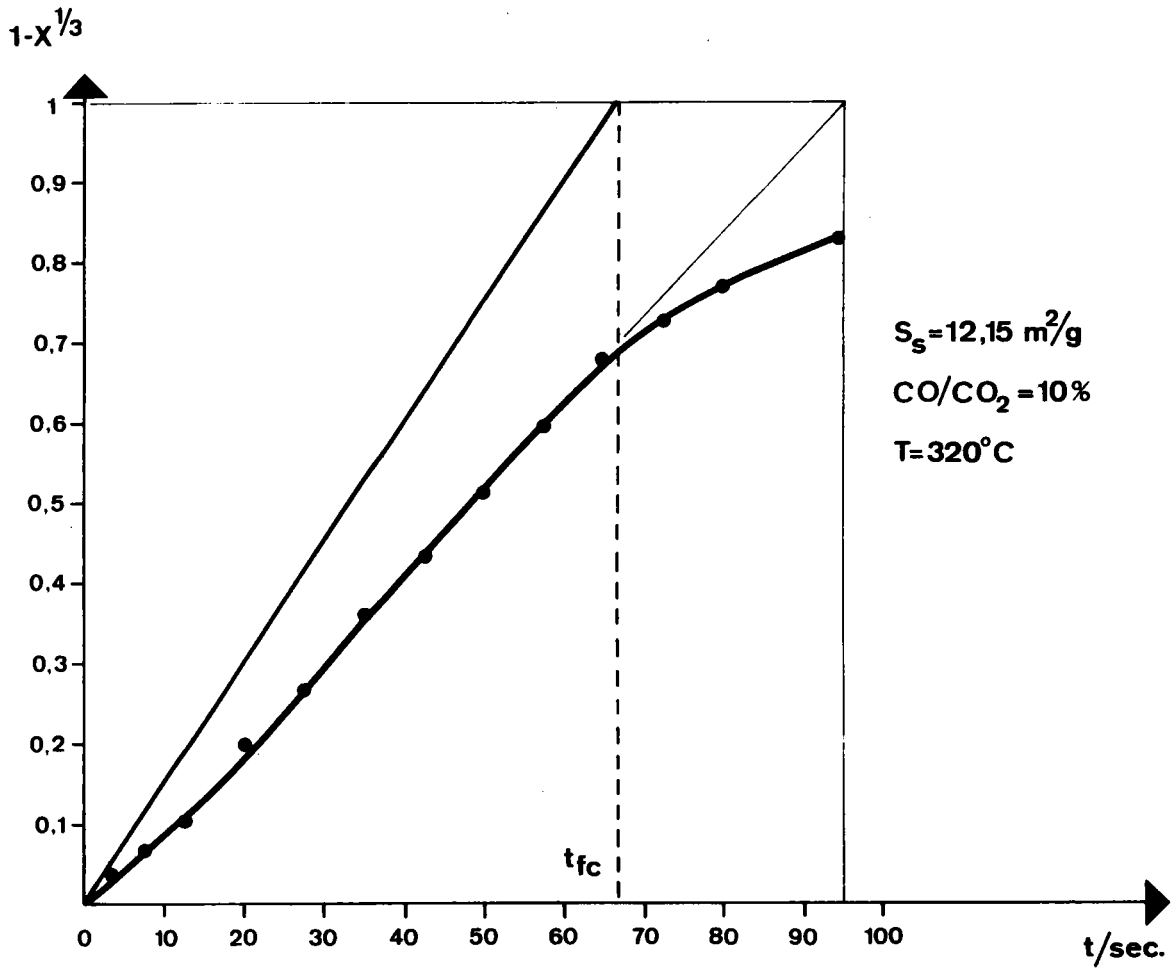


Fig. V₄ : Transformée $F = 1 - X^{1/3}$ en fonction du temps d'une courbe thermogravimétrique pour un échantillon de surface spécifique $S = 12,15 \text{ m}^2/\text{g}$.

V.2.2.- VITESSE DES REACTIONS

Les vitesses expérimentales des réactions sont facilement déterminées à partir des courbes $\alpha = f(t)$. En effet, la vitesse de réaction V_M est définie par :

$$\frac{1}{\Delta P_{Tot}} \cdot V_M = - \frac{dX}{dt} = \frac{d\alpha}{dt}$$

Il suffit donc de déterminer $\frac{d\alpha}{dt}$, dérivée des courbes $\alpha = f(t)$ pour calculer V_M . Ceci est réalisé à l'aide d'un calculateur.

Pour chaque courbe $\alpha = f(t)$, une vingtaine de points expérimentaux au minimum sont pris sur la totalité de chaque courbe entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$. Par une méthode des moindres carrés appliquée à la fonction

$$\alpha = e^{+rt} (At^4 + Bt^3 + Ct^2 + Dt)$$

on détermine, à partir de l'ensemble des différentes valeurs expérimentales du couple degré d'avancement α et temps t , les coefficients A, B, C et D en choisissant la valeur du facteur flottant r telle que la courbe tracée par l'ordinateur passe par l'ensemble des points expérimentaux et se superpose à la courbe expérimentale.

Les valeurs de $V_M \approx \frac{d\alpha}{dt}$ sont immédiatement calculées et tracées en fonction de α . Les figures V_5 , V_6 , V_7 et V_8 montrent quelques exemples de dépouillement pour des réductions faites à différentes températures sur des poudres de surfaces spécifiques différentes.

On constate, pour les surfaces spécifiques les plus élevées ($12,1 \text{ m}^2/\text{g}$) et les températures les plus élevées ($T = 350^\circ\text{C}$ par exemple), que la vitesse est pratiquement maximale pour $\alpha = 0$. Cette vitesse décroît ensuite régulièrement au fur et à mesure que α augmente de 0 à 1. Les courbes expérimentales de vitesse présentent approximativement l'allure des courbes théoriques de vitesse que l'on obtient lorsque la réaction se fait en régime interfacial.

Par contre pour des températures plus basses ($T = 263^\circ\text{C}$) et des surfaces spécifiques plus petites ($S = 7,5 \text{ m}^2/\text{g}$), la courbe des vitesses présente une allure assez différente. La vitesse augmente, passe par une valeur maximale pour des valeurs de $\alpha \neq 0$, puis décroît régulièrement et s'annule pour $\alpha = 1$.

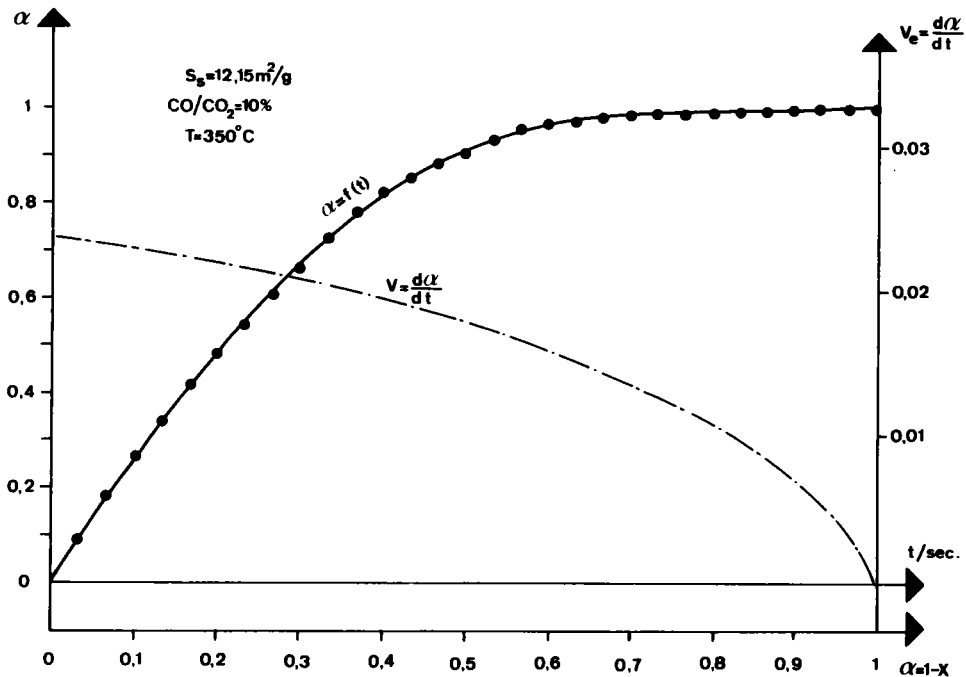


Fig. V₅ : Courbe $\alpha = f(t)$ tracée à l'ordinateur à partir des valeurs expérimentales et courbe correspondante de la vitesse V_M de la réaction tracée en fonction de $\alpha = 1 - X$.

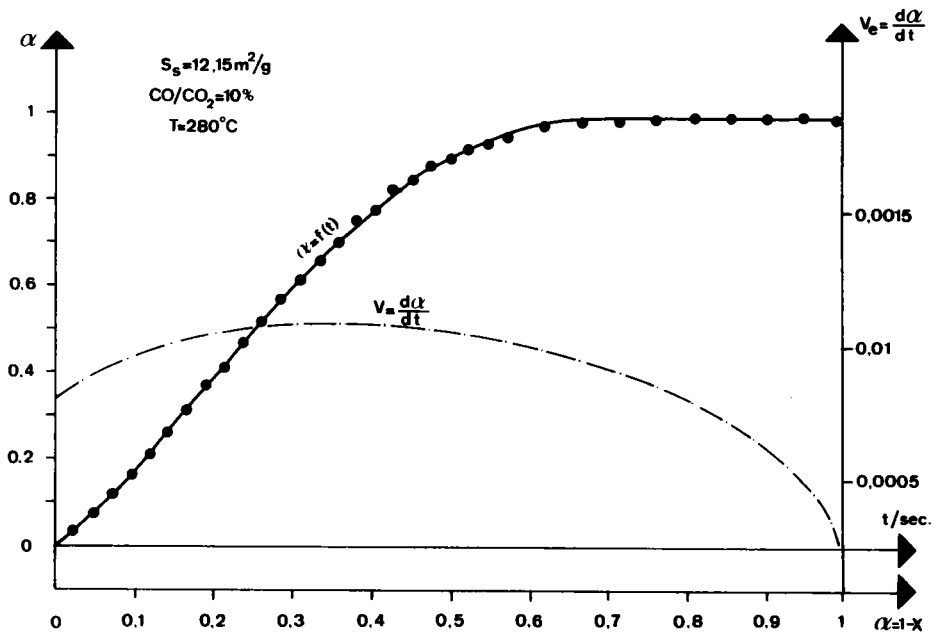


Fig. V₆ : Courbe $\alpha = f(t)$ tracée à l'ordinateur à partir des valeurs expérimentales et courbe correspondante de la vitesse V_M de la réaction tracée en fonction de $\alpha = 1 - X$.
 $S = 12,15 \text{ m}^2/\text{g}$ et $T = 280^\circ\text{C}$.

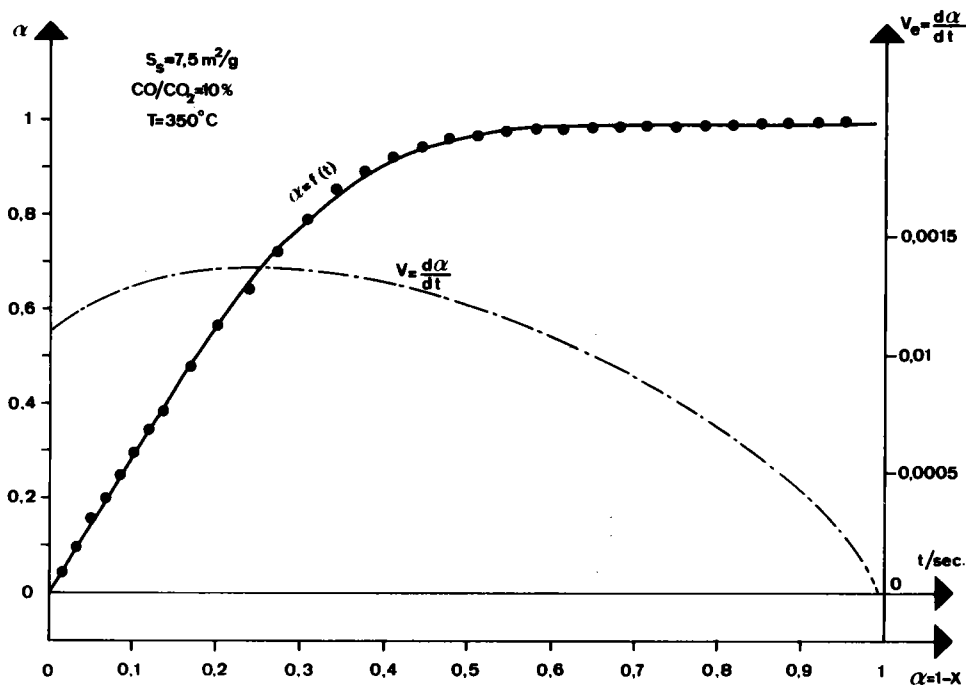


Fig. V₇ : Courbe $\alpha = f(t)$ tracée à l'ordinateur à partir des valeurs expérimentales et courbe correspondante de la vitesse V_M de la réaction tracée en fonction de $\alpha = 1 - X$.
 $S = 7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et $T = 350^\circ\text{C}$.

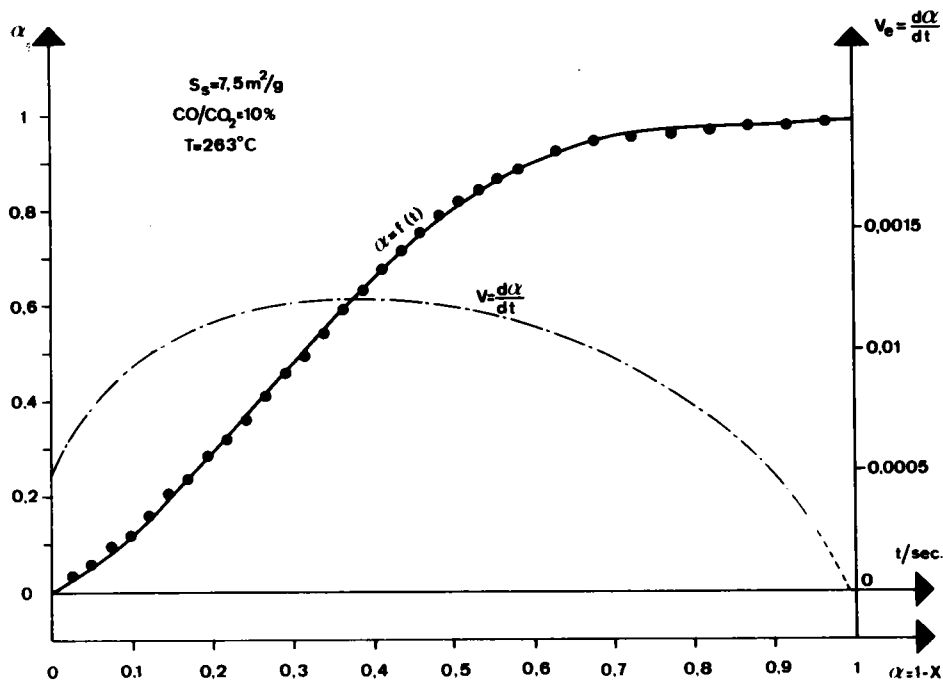


Fig. V₈ : Courbe $\alpha = f(t)$ tracée à l'ordinateur à partir des valeurs expérimentales et courbe correspondante de la vitesse V_M de la réaction tracée en fonction de $\alpha = 1 - X$.
 $S = 7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et $T = 263^\circ\text{C}$.

Ces différentes constatations nous montrent qu'un phénomène particulier apparaît dans la réduction à basse température.

V.2.3.- INCREMENT THERMIQUE

Pour analyser ce phénomène, il convient tout d'abord d'essayer de déterminer la valeur de l'incrément thermique pour différentes valeurs du degré d'avancement de la réaction. Sur les figures V_9 et V_{10} sont reportées les valeurs de $\log V_M$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs du degré d'avancement α .

On remarque :

- d'une part, quel que soit le degré d'avancement, on obtient toujours deux droites de pentes différentes indiquant que, selon le domaine de température, le mécanisme régulateur de la cinétique est différent. Aux températures de réduction les plus élevées correspond l'incrément thermique le plus faible ΔE_1 . Aux températures de réduction les plus faibles correspond l'incrément thermique le plus élevé ΔE_2 . La zone de transition entre les deux processus est très nette. La température à laquelle s'effectue le changement est comprise entre 330°C et 350°C ; cette valeur est inférieure à celle donnée par certains auteurs (53).

- d'autre part, l'incrément thermique varie sensiblement avec le degré d'avancement de la réaction. Les tableaux V_2 et V_3 donnent les différentes valeurs de ΔE_1 et ΔE_2 en fonction de l'avancement α de la réaction.

| $S_{\text{spéc.}} = 12,15 \text{ m}^2/\text{g}$ | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{CO-CO}_2 = 10 \%$ | | | | | | | | | | |
| α | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| ΔE_1 Kcal/mole | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ΔE_2 Kcal/mole | 26,3 | 23,5 | 22,0 | 21,0 | 20,3 | 19,8 | 19,5 | 20,8 | 19,4 | 20,2 |

TABLEAU V_2

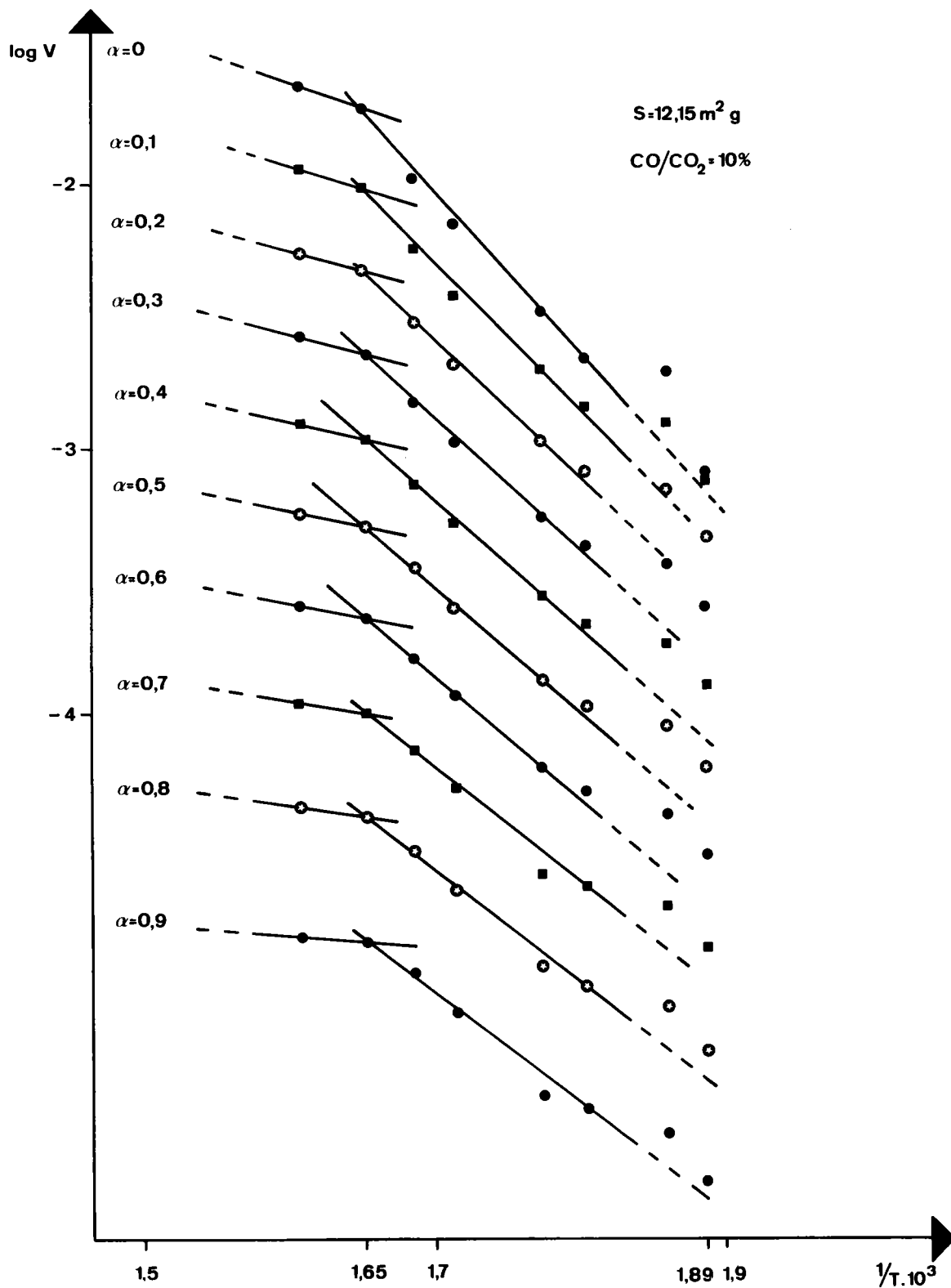


Fig. V₉ : Courbe d'Arrhénus $\log V_M = f(1/T)$ pour différentes valeurs du degré d'avancement α de la réaction
S = 12,15 m²/g.

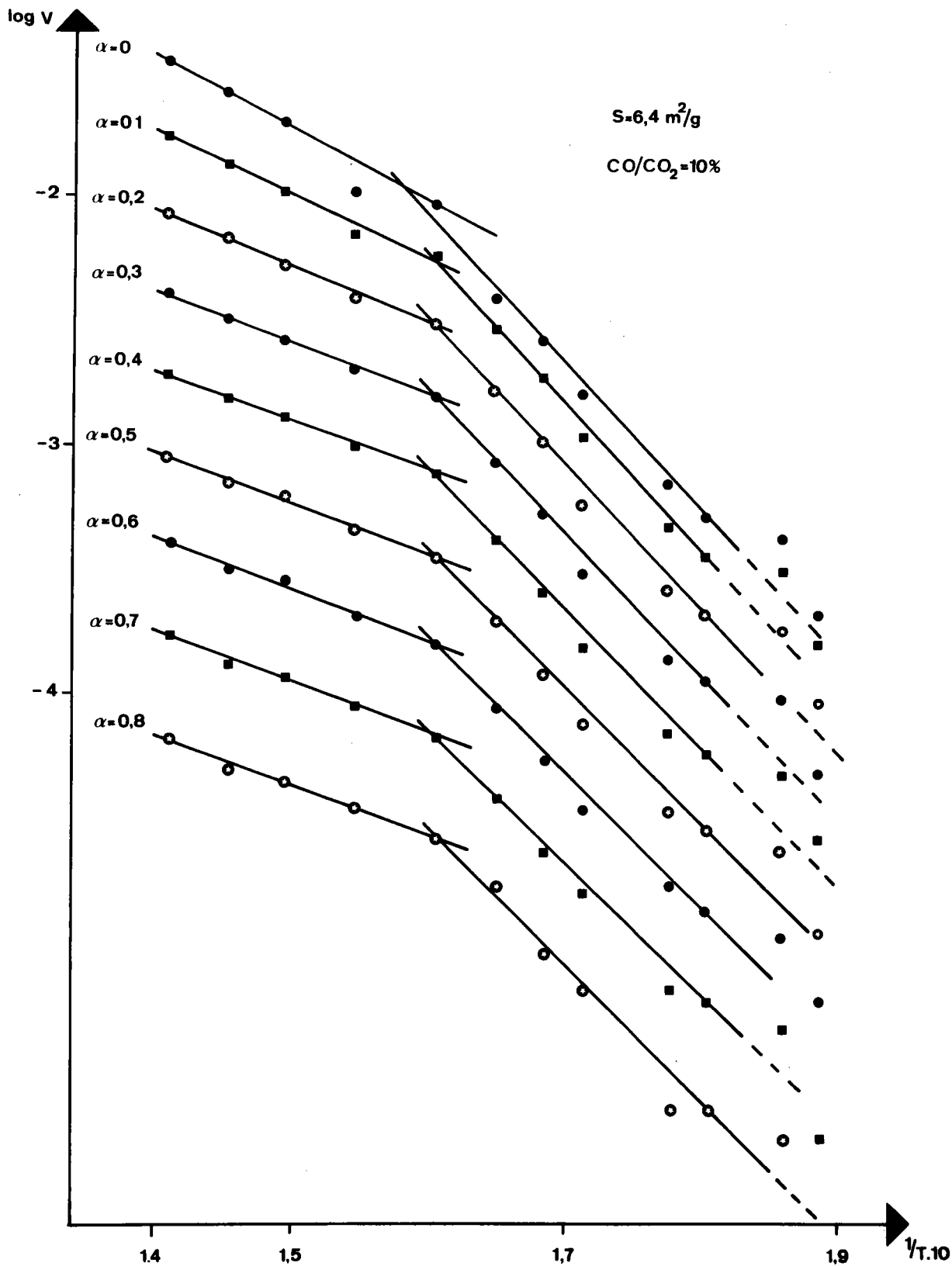


Fig. V₁₀ : Courbe d'Arrhénius $\log V_M = r(1/T)$ pour différentes valeurs du degré d'avancement α de la réaction.
 $S = 6,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

| | | $S_{\text{spéc.}} = 6,4 \text{ m}^2/\text{g}$ | | | | | $\text{CO CO}_2 \quad 10 \%$ | | | | |
|---------------------------|--|---|------|------|------|------|------------------------------|------|------|------|-----|
| α | | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| ΔE_1 Kcal/mole | | 12,1 | 10,7 | 9,3 | 8,8 | 8,7 | 8,7 | 8,8 | 8,9 | 8,7 | - |
| ΔE_2 Kcal/mole | | 25,1 | 24,9 | 24,9 | 24,3 | 23,8 | 23,3 | 22,9 | 22,7 | 22,9 | - |

TABLEAU V₃

- enfin, on constate que les valeurs de ΔE_1 sont proches de la valeur $\Delta E_C = 9,0 \text{ kcal/mole}$ et que les valeurs de ΔE_2 sont proches de la valeur $\Delta E_D = 23 \text{ kcal/mole}$ (10) (53) données par différents auteurs.

Ces différentes remarques nous laissent supposer que nous sommes en présence de deux régimes réactionnels compétitifs. Au-delà de 350°C , le régime tend vers le régime interfacial. Cependant, le fait qu'à l'instant initial, la vitesse de la réaction soit inférieure à V_0 , vitesse du régime interfacial à $t = 0$, et qu'elle n'ait pas une valeur maximale, implique que les hypothèses de WEI KAO LU et RIST ne sont plus vérifiées et que la loi de SETH et ROSS ne peut pas être appliquée à basse température.

Remarque

Il faut cependant noter qu'à l'instant initial pour $\alpha = 0$, il n'est pas possible d'attribuer une valeur sûre à la vitesse de la réaction étant donné que :

- *d'une part à basse température, il n'est pas possible d'obtenir une droite passant par l'origine pour la transformée $F = 1-x^{1/3}$ tracée en fonction du temps t .*
- *d'autre part, une certaine incertitude sur les mesures à l'instant initial existe par suite des contraintes du mode opératoire.*

V.3.- INTERPRÉTATION - HYPOTHÈSE D'UN PROCESSUS DE GERMINATION

La forme sigmoïde des courbes $\alpha = f(t)$, bien que nous n'ayons pas décelé de temps de latence, nous oriente vers une interprétation des phénomènes observés par un processus de germination de la magnétite qui se produit lors de l'attaque superficielle des particules sphériques d'hématite.

V.3.1.- RAPPEL DES LOIS - GERMINATION A LA SURFACE D'UN SOLIDE

Selon DELMON (53), deux types de germination peuvent être envisagés :

a) la germination instantanée ou artificielle, caractérisée par l'apparition dans un intervalle de temps très court, d'un nombre γ_0 de germes, soit :

$$\int_0^t g(\theta, v_0) d\theta = \gamma_0$$

où γ_0 est la densité ou concentration des germes à l'instant initial. Dans ce cas, l'expression de l'avancement de la réaction s'écrit :

pour $0 \leq \tau \leq 1$

$$\alpha = 1 - (1-\tau)^3 - 3 \int_0^\tau (1-\xi)^2 \exp\left(-B_{S(i)} \frac{\tau^2 - \xi^2}{1-\xi}\right) d\xi$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 6B_{S(i)} \int_0^\tau \tau(1-\xi) \exp\left(-B_{S(i)} \frac{\tau^2 - \xi^2}{1-\xi}\right) d\xi$$

pour $1 \leq \tau \leq 2$

$$\alpha = 1 - (\tau-1)^3 \exp(-4B_{S(i)}) - 3 \int_0^{2-\tau} (1-\xi)^2 \exp\left(-B_{S(i)} \frac{\tau^2 - \xi^2}{1-\xi}\right) d\xi$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 6B_{S(i)} \int_0^{2-\tau} \tau(1-\xi) \exp\left(-B_{S(i)} \frac{\tau^2 - \xi^2}{1-\xi}\right) d\xi$$

pour $\tau \geq 2$

$$\alpha = 1 - \exp(-4B_{S(i)})$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0$$

où :

$$\tau = \frac{t}{t_{fc}} = \frac{ki}{R_0} . t \text{ est le temps réduit}$$

t_{fc} = temps total pour réduire une particule sphérique de rayon R_0 lorsque la réaction s'effectue en régime interfacial pur.

$B_{S(i)}$ = $\pi v_0 R_0^2$ correspond au quart du nombre moyen de germes présents sur chaque particule de rayon R_0 , v_0 étant la densité initiale de germes potentiels.

k_i = vitesse d'avancement de l'interface ou vitesse de croissance isotrope des germes.

b) la germination à vitesse constante ou naturelle, caractérisée par la superposition d'amorçage et d'avancement de l'interface, soit :

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_\theta = g(\theta, v_0) = k' g_0$$

où γ = nombre de germes par unité de surface ou de volume

$k' g_0$ = constante spécifique de germination à vitesse constante. Dans ce cas, l'expression de l'avancement de la réaction s'écrit :

pour $0 \leq \tau \leq 1$:

$$\alpha = 1 - (1-\tau)^3 - 3 \int_0^\tau (1-\xi)^2 \exp\left(-\frac{A_{S(0)}}{12} \cdot \frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{1-\xi}\right) d\xi$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3A_{S(0)}}{4} \int_0^\tau (1-\xi)(\tau^2 - \xi^2) \exp\left(-\frac{A_{S(0)}}{12} \cdot \frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^2}{1-\xi}\right) d\xi$$

pour $1 \leq \tau \leq 2$

$$\alpha = 1 - 3 \int_0^{2-\tau} (1-\xi)^2 \exp\left(-\frac{A_{S(0)}}{12} \cdot \frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{1-\xi}\right) d\xi -$$

$$- 3 \exp(-A_{S(0)}\tau) \int_{2-\tau}^1 (1-\xi)^2 \exp\left[\frac{A_{S(0)}}{3} (\xi^2 - 2\xi + 4)\right] d\xi$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3A_{S(0)}}{4} \int_0^{2-\tau} (1-\xi)(\tau^2 - \xi^2) \exp\left(-\frac{A_{S(0)}}{12} \cdot \frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{1-\xi}\right) d\xi +$$

$$+ 3A_{S(0)} \exp(-A_{S(0)}\tau) \int_{2-\tau}^1 (1-\xi)^2 \exp\left[\frac{A_{S(0)}}{3} (\xi^2 - 2\xi + 4)\right] d\xi$$

pour $\tau \geq 2$

$$\alpha = 1 - 3 \exp(-A_{S(0)} \tau) I(A_{S(0)})$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 3 A_{S(0)} \exp(-A_{S(0)} \tau) I(A_{S(0)})$$

où $A_{S(0)} = \frac{4\pi R_0^3 k' g_0}{k_i}$ correspond au nombre fictif de germes qui naissent en moyenne sur chaque particule dans l'intervalle de temps compris entre $t = 0$ et $t = t_{fc} = \frac{R_0}{k_i}$.

V.3.2.- APPLICATION AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ces expressions analytiques de l'avancement de la réaction ne peuvent être appliquées directement aux résultats expérimentaux car on ne connaît pas a priori les valeurs de $B_{S(i)}$ ou de $A_{S(0)}$.

Néanmoins, elles permettent pour différentes valeurs numériques de $B_{S(i)}$ ou de $A_{S(0)}$ de tracer des abaques donnant le degré d'avancement α en fonction du temps réduit $\tau = \frac{k_i}{R_0} \cdot t$ et de comparer ces abaques aux courbes expérimentales. Une évaluation approximative de $B_{S(i)}$ ou de $A_{S(0)}$ est alors possible, mais ceci implique que l'on connaisse avant tout la constante k_i , constante qui caractérise l'avancement de la réaction en régime interfacial correspondant au cas limite où $B_{S(i)}$ et $A_{S(0)}$ ont des valeurs très grandes ou infinies.

Il est cependant possible de contourner cette difficulté et d'évaluer les paramètres $B_{S(i)}$ ou $A_{S(0)}$ en transformant les abaques précédents $\alpha = f(\tau)$ en abaques $\alpha = f\left(\frac{t}{t_{0,5}} = \frac{\tau}{\tau_{0,5}}\right)$ par exemple, où $t_{0,5}$ représente le temps nécessaire pour atteindre le degré d'avancement $\alpha = 0,5$.

Enfin, pour caractériser totalement la germination, il faut néanmoins connaître la constante k_i , qui définit également la vitesse de croissance isotrope de chaque germe. Pour ce faire, il faudra rechercher les conditions expérimentales qui permettent de faire évoluer la réaction en régime interfacial (le nombre de germes par unité de surface et de temps est infini ; la vitesse d'avancement de la réaction est alors égale à la vitesse de croissance des germes).

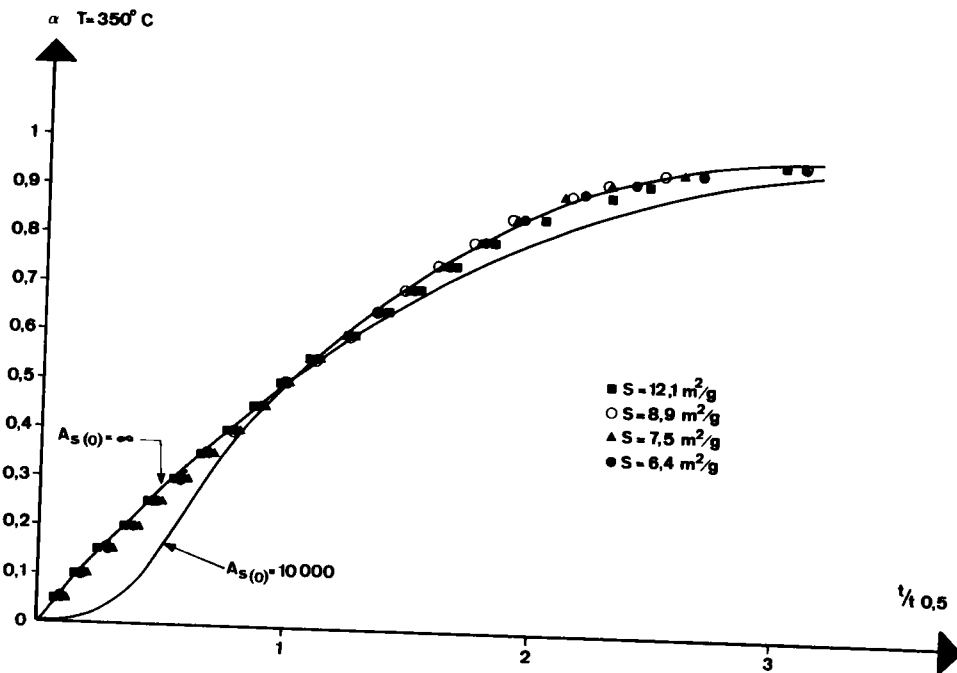
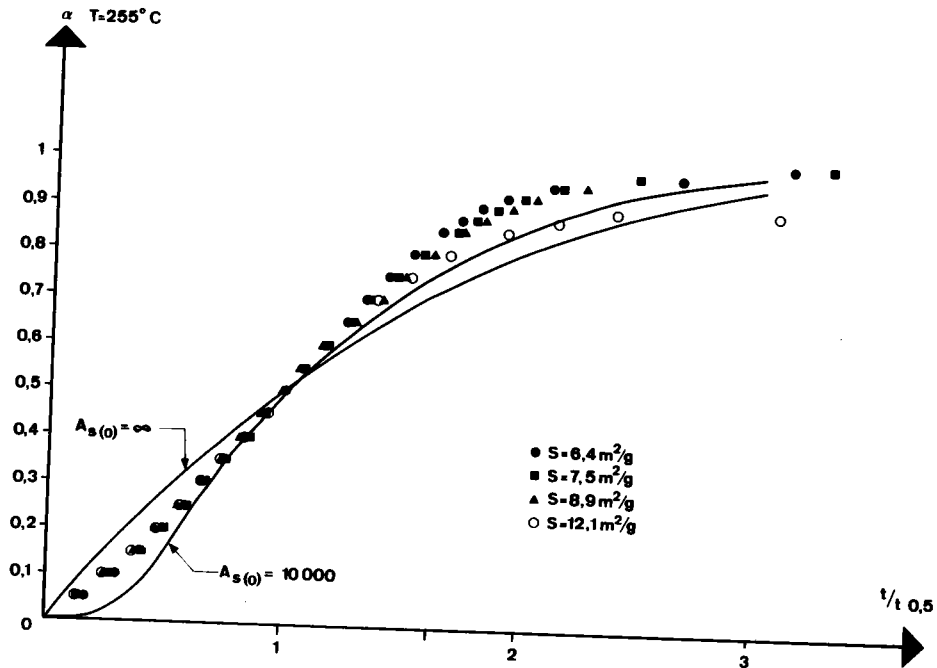


Fig. V₁₁ : Courbes théoriques de l'avancement α pour $A_{S(0)} = 10.000$.
Les points sont expérimentaux.

La réduction de l'hématite en magnétite par le mélange CO-CO₂ est une transformation naturelle. Nous avons choisi l'hypothèse d'une germination à vitesse constante caractérisée par $A_{S(0)} = \frac{4\pi R_0^3 k' g_0}{k_i}$.

Sur la figure V₁₁ sont représentées les courbes donnant le degré d'avancement α en fonction de la quantité réduite $t/t_{0,5}$ pour deux valeurs $A_{S(0)} = \infty$. Les points expérimentaux, correspondant à des réductions de différentes poudres d'hématite, y sont également représentés pour les températures de réduction de 255°C et de 350°C. On constate :

- d'une part, qu'entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 0,5$ les points correspondant aux réductions faites à 255°C, se situent entre les deux courbes théoriques de $A_{S(0)} = 10.000$ et $A_{S(0)} = \infty$. On estime $A_{S(0)} = 100.000$ environ. Cependant, il faut remarquer, en particulier pour $t > t_{0,5}$ que l'accord n'est pas satisfaisant et la réaction évolue comme si le nombre $A_{S(0)}$ diminuait au cours de l'avancement. Ceci nous incite à penser qu'à basse température inférieure à 350°C, la germination n'est pas le seul phénomène régulateur de l'avancement.

- d'autre part, pour les mêmes échantillons, lorsque la température de réaction s'élève, les points expérimentaux se déplacent et se rapprochent de la courbe théorique correspondant à la valeur de $A_{S(0)} = \infty$. L'accord entre la courbe théorique et les points expérimentaux à 350°C est satisfaisant sauf en fin de réaction.

Lorsque les réductions de l'hématite en magnétite se font à une température supérieure à 350°C, la réaction tend à évoluer en régime interfacial.

Il devient alors possible de déterminer les paramètres qui caractérisent ce régime et de calculer en appliquant la loi $1 - (1-\alpha)^{1/3} = k_i t$ la constante cinétique du régime interfacial.

V.4.- ÉTUDE DU RÉGIME INTERFACIAL

V.4.1.- METHODE D'ANALYSE DES COURBES THERMOGRAVIMÉTRIQUES

Les conclusions précédentes nous permettent d'utiliser les lois cinétiques relatives à la réduction de sphères denses. La vitesse de la réaction en régime interfacial V_c (voir annexe) peut s'écrire :

$$V_c = - \frac{dX}{dt} \cdot \Delta P_{tot} = B(C_0 - C^*) 4\pi X^{2/3} R_0^2$$

soit

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

avec C_0 = concentration extérieure du gaz réducteur
 C^* = concentration à l'équilibre avec l'hématite et la magnétite
 B = constante dépendant de la température
 R_0 = rayon initial de la particule
 t_{fc} = temps nécessaire pour obtenir la réduction totale
 $X = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{tot}}$ = rapport du poids d'oxygène restant à enlever au temps t au poids total d'oxygène à enlever soit $X = 1 - \alpha$.

Après intégration, la loi d'avancement de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$F = 1 - X^{1/3} = \frac{B(C_0 - C^*)}{R_0 m q} \cdot t = \frac{t}{t_{fc}} \quad (1)$$

où F est la transformée en fonction de X de la courbe thermogravimétrique.
 m est la masse de l'atome d'oxygène
 q est le nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume

La fonction F , calculée à partir des valeurs expérimentales de X , est tracée en fonction du temps. C'est une droite tant que le régime interfacial règle à lui seul la réduction. La valeur t_{fc} est obtenue par extrapolation de cette droite. Elle représente la durée théorique d'une réduction évoluant entièrement en régime interfacial.

A partir des valeurs de t_{fc} , nous pouvons calculer la valeur théorique de la vitesse en régime interfacial et comparer cette vitesse calculée à la

vitesse de la réaction déterminée par dérivation des courbes thermogravimétriques.

V.4.2.- ANALYSE DES COURBES EXPERIMENTALES OBTENUES

Suivant les caractéristiques des poudres utilisées, nous avons pu mettre en évidence deux cas :

- pour des poudres de surfaces spécifiques supérieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, la transformée F tracée en fonction du temps est linéaire durant toute la réduction. La droite représentatrice de cette fonction passe par l'origine des temps (figure V_{12}). La réaction est contrôlée du début jusqu'à la fin par le régime interfacial. La vitesse calculée et la vitesse mesurée sont reportées sur la figure V_{13} en fonction de l'avancement de la réaction. On peut constater qu'il y a un bon accord entre ces deux valeurs.

- pour des échantillons de surfaces spécifiques inférieures ou de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, la cinétique de réduction n'est contrôlée par le régime interfacial qu'en début de la réaction (fig. V_{14}). Les points expérimentaux de la fonction F s'écartent de la droite du régime interfacial pour tendre vers une nouvelle droite de pente inférieure à la pente de la droite du régime interfacial pur.

Il faut remarquer que plus la taille des particules formant les échantillons est importante, plus l'ordonnée à l'origine de cette droite se rapproche de l'origine des coordonnées car la durée du régime interfacial pur diminue. A la limite, cette deuxième droite, qui peut être considérée comme représentatrice d'un régime pseudo-interfacial, introduit une confusion entre deux régimes différents qui sont souvent difficiles à bien séparer. Sur la figure V_{15} on peut constater que la vitesse calculée en régime interfacial est identique à la vitesse expérimentale tant que le régime interfacial pur règle l'avancement de la réaction.

V.4.3.- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES GAZ REDUCTEURS ET DE LA SURFACE SPECIFIQUE.

La vitesse spécifique initiale $V_{0c} / \Delta P_{\text{tot}}$ définie comme étant la vitesse V_{0c} en régime interfacial pur rapportée à l'unité de perte de poids, a pour expression :

$$\frac{V_{0c}}{\Delta P_{\text{tot}}} = \frac{3}{t_{fc}} \quad (2)$$

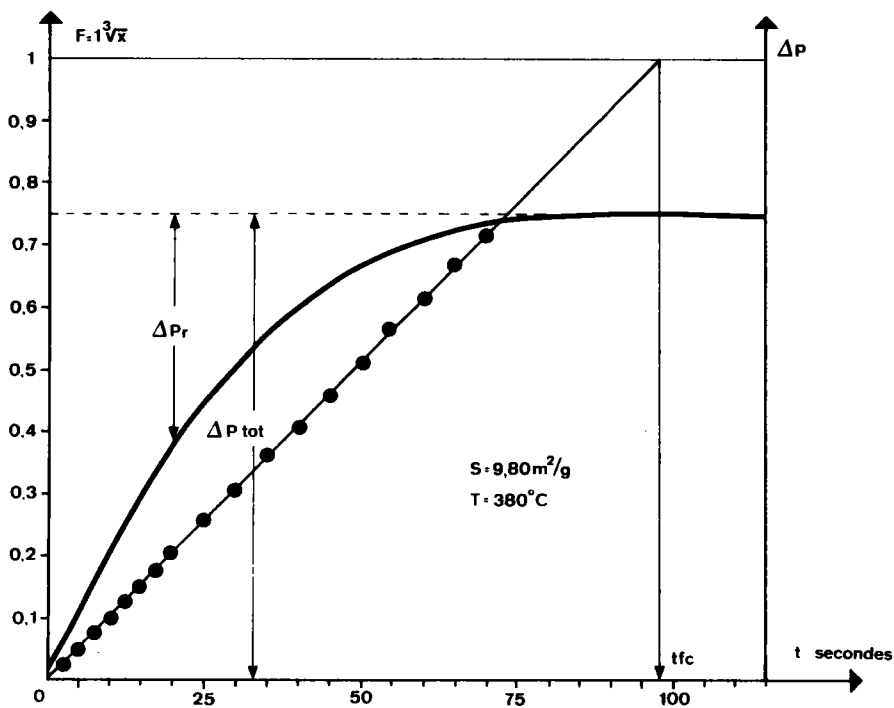


Fig. V₁₂ : Courbe thermogravimétrique et sa transformée F en fonction du temps pour un échantillon de surface spécifique supérieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

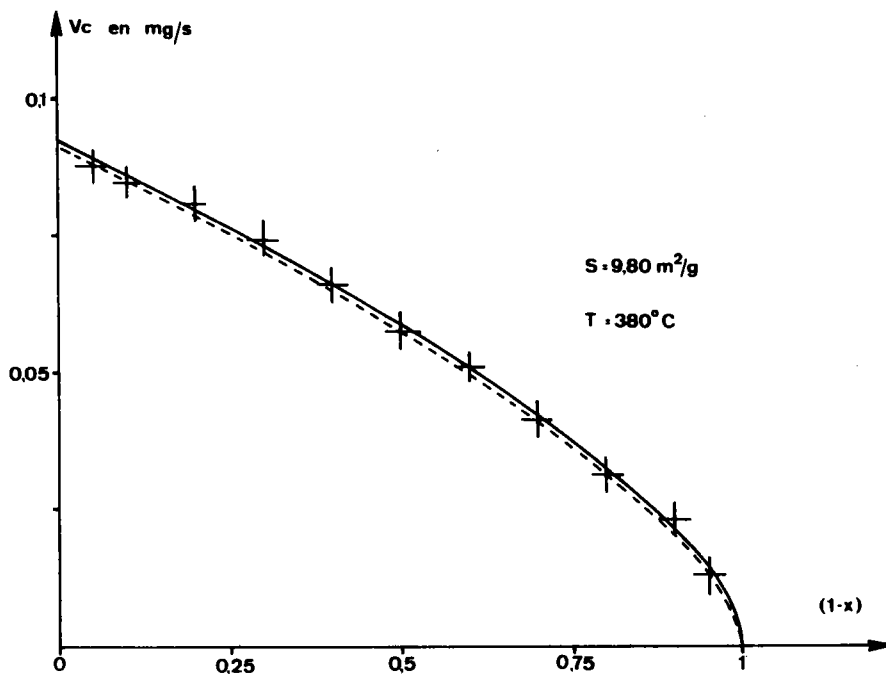


Fig. V₁₃ : Vitesse expérimentale et vitesse calculée, en fonction de l'avancement de la réduction.

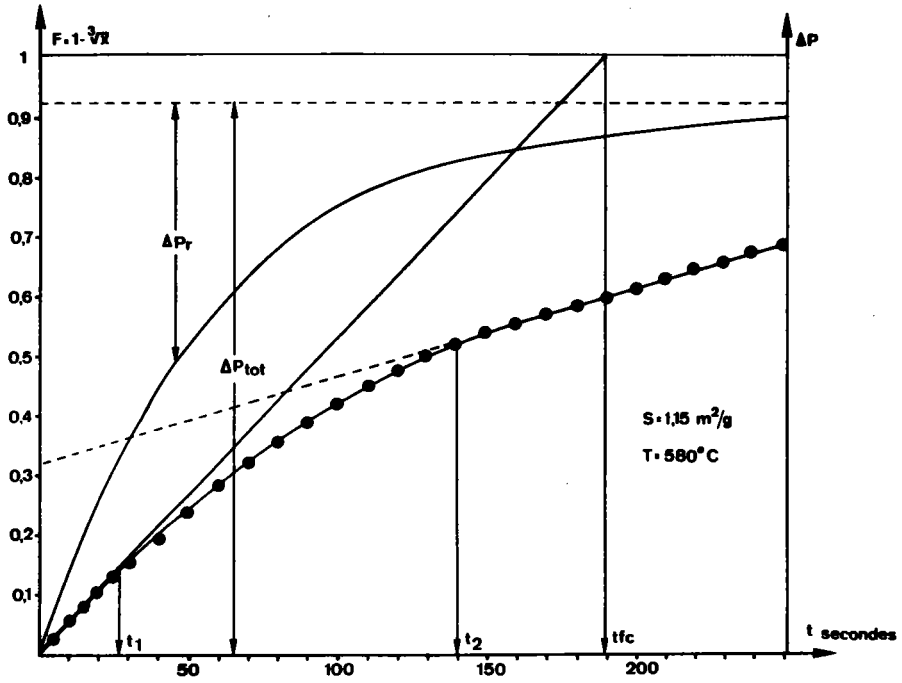


Fig. V₁₄ : Courbe thermogravimétrique et sa transformée F en fonction du temps.

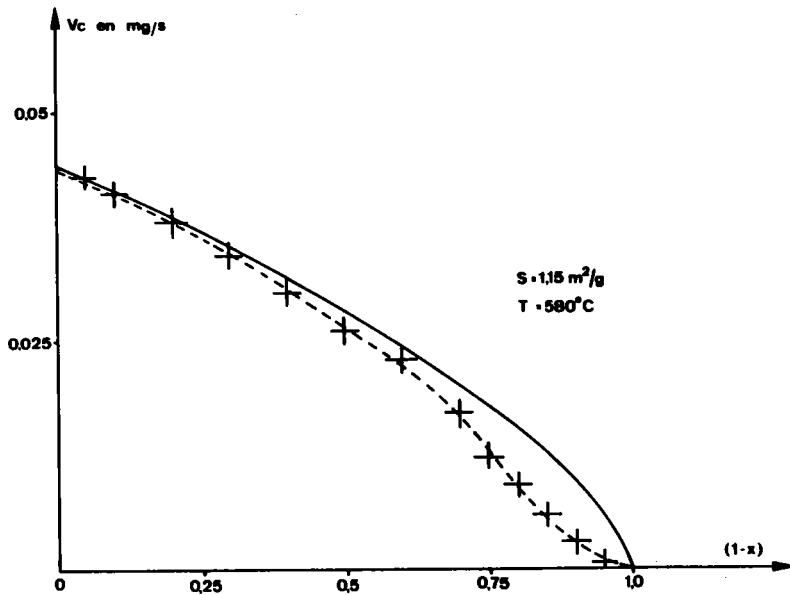


Fig. V₁₅ : Vitesse expérimentale et vitesse calculée en fonction de l'avancement de la réduction.

En réduisant une série d'échantillons de même surface spécifique à température donnée, il a été montré que cette vitesse est proportionnelle à la concentration du gaz réducteur (figure V₁₆).

L'étude de cette vitesse en fonction de la surface spécifique des échantillons montre qu'elle est également proportionnelle à la surface spécifique (figure V₁₇) ; la vitesse de la réaction en régime interfacial est directement proportionnelle à la surface réactionnelle.

V.4.4.- DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE ET DE L'INCREMENT THERMIQUE.

Le fait que la vitesse de réaction soit proportionnelle à la surface de l'interface et à la concentration, confirme la validité de l'expression théorique de la vitesse.

$$V_c = - \frac{d \Delta P}{dt} = - \frac{dX}{dt} \cdot \Delta P_{tot} = B(C_0 - C^*)^4 X^{2/3} R_0^2$$

Cette expression peut encore s'écrire sous la forme :

$$\frac{V_c}{\Delta P_{tot}} = B(C_0 - C^*) S_s \frac{\rho}{mq} X^{2/3}$$

où S_s est la surface spécifique de l'échantillon et ρ la masse spécifique de $Fe_2O_3\alpha$.

La vitesse spécifique initiale a pour expression :

$$\frac{V_{0c}}{\Delta P_{tot}} = kRT (C_0 - C^*) S_s \frac{\rho}{mq} \quad (3)$$

où le terme $RT(C_0 - C^*)$ représente la pression partielle du gaz réducteur. Les réductions étant effectuées à pression constante dans l'enceinte de la thermobalance, ce terme est constant quelle que soit la température de réaction pour un mélange donné de gaz réducteurs.

A partir des données expérimentales de la figures V₁₇, il est dès lors possible de calculer les valeurs des constantes k et B aux différentes tempé-

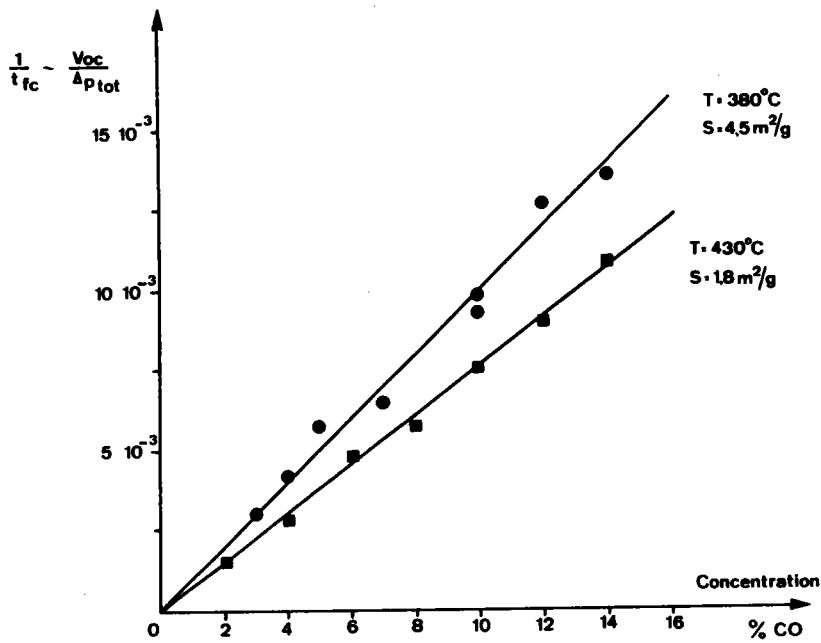


Fig. V₁₆ : Vitesse spécifique en fonction de la concentration du mélange réducteur.

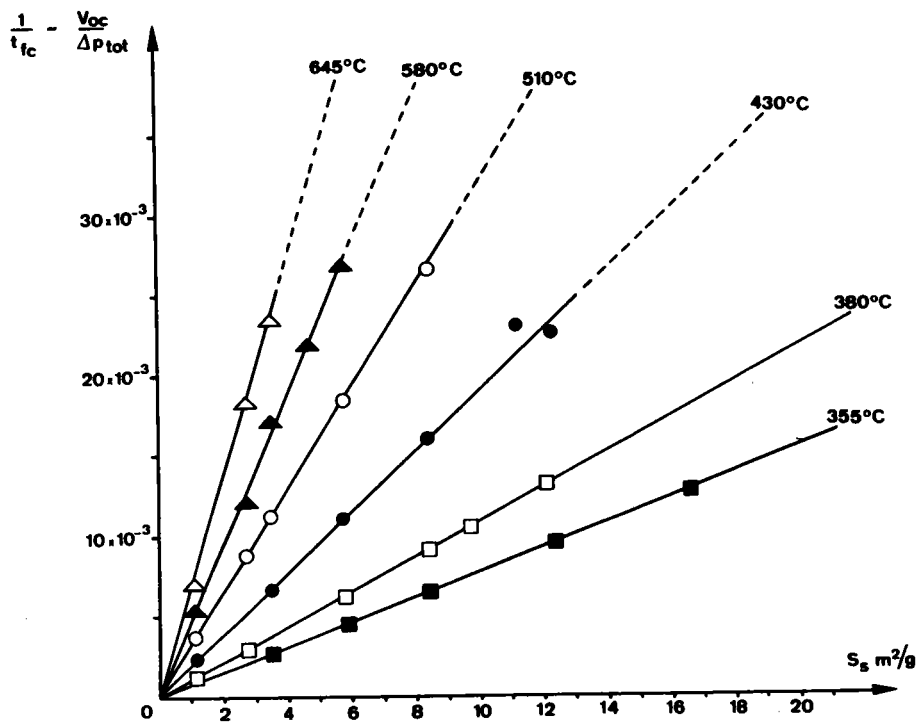


Fig. V₁₇ : Vitesse spécifique en fonction de la surface spécifique S.

ratures (tableaux V₄ et V₅) ainsi que la constante d'avancement du front de réduction B'.

| conditions expériment. | T°C | t _{fc} | S _s cm ² /g | k | B cm/s | \bar{k} | \bar{B} |
|---|-----|-----------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| P = 1 atm CO = 5 % CO ₂ = 95 % | 355 | 357 | 3,54.10 ⁴ | 1,02.10 ⁻⁸ | 5,22.10 ⁻⁴ | 0,99.10 ⁻⁸ | 5,05.10 ⁻⁴ |
| | | 222 | 3,54.10 ⁴ | 0,97.10 ⁻⁸ | 4,97.10 ⁻⁴ | | |
| | | 147 | 8,5 .10 ⁴ | 1,0 .10 ⁻⁸ | 5,12.10 ⁻⁴ | | |
| | | 103 | 12,3.10 ⁴ | 0,99.10 ⁻⁸ | 5,10.10 ⁻⁴ | | |
| | | 79 | 16,6.10 ⁴ | 0,95.10 ⁻⁸ | 4,88.10 ⁻⁴ | | |

TABLEAU V₄

| conditions expériment. | T°C | \bar{k} | \bar{B} | $B' = \frac{B(C_0 - C^*)}{mq}$ |
|---|-----|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| 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 | 4,00.10 ⁻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 |

TABLEAU V₅

La constante de vitesse k peut se mettre sous la forme (figure V₁₈) :

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{\Delta E_C}{RT} \right)$$

avec $k_0 = 7,75.10^{-6}$ mole.sec⁻¹.atm⁻¹.cm⁻² et l'incrément thermique du régime interfacial est :

$$\Delta E_C = 8.200 \text{ cal/mole} \pm 500$$

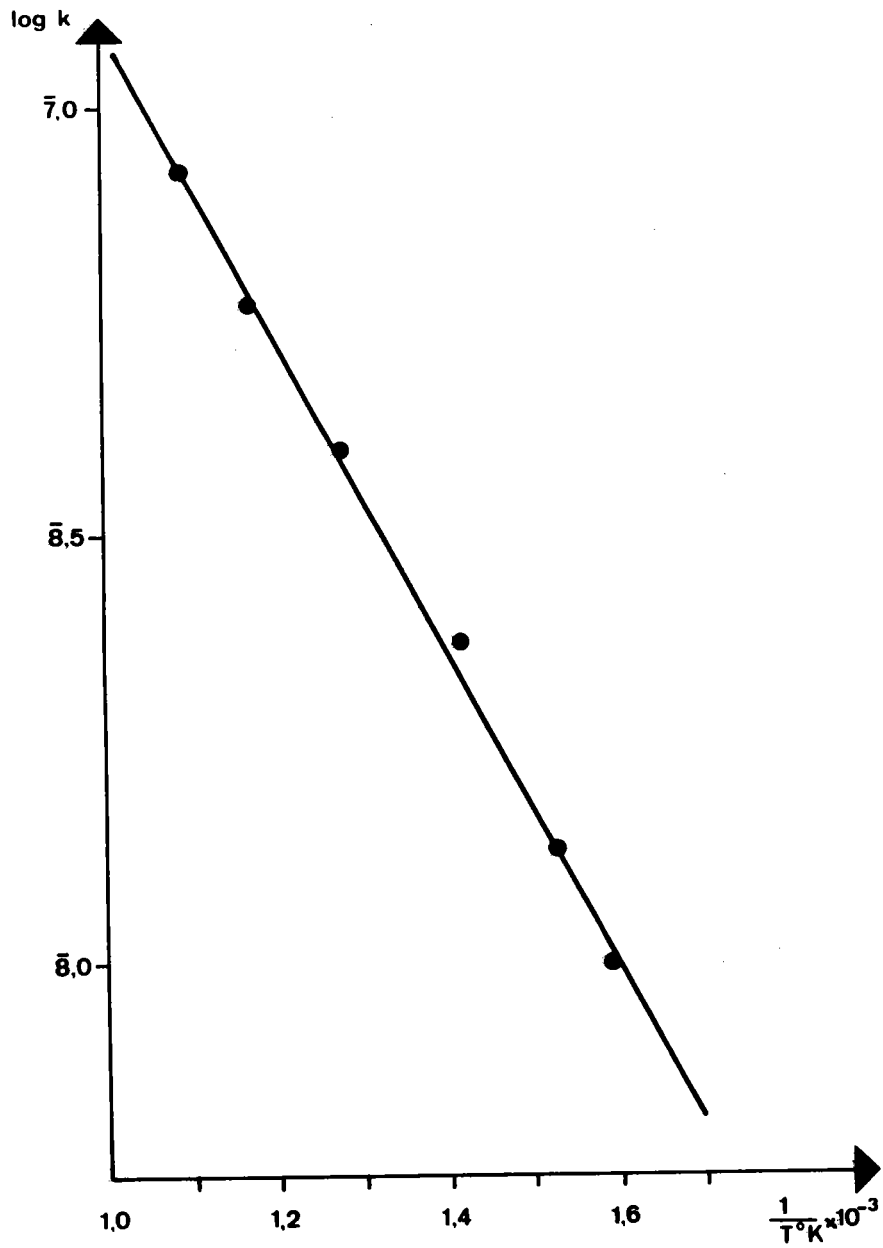


Fig. V₁₈ : Variation en fonction de la température de la constante de vitesse k.

V.4.5.- COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES

Les valeurs de B' calculées dans la présente étude (tableau V₆) sont comparées avec celles données par HANSEN et al (6).

| T°C | T°C réf (1) | B' | B'(1) 15 % CO | B'(1) 5 % CO | $R = \frac{B'(1)}{B'}$ |
|-----|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| 380 | 377 | $6,15 \cdot 10^{-8}$ | $3,11 \cdot 10^{-5}$ | $1,03 \cdot 10^{-5}$ | 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 |

TABLEAU V₆

Comme le signale aussi BOGDANDY (12) pour les travaux de MAC KEWAN, les valeurs données par HANSEN et al semblent trop élevées pour le régime interfacial. En effet, la surface réactionnelle considérée par ces auteurs n'est pas représentative de la surface réactionnelle effective surtout si les boulettes présentent une porosité importante. Pour avoir des valeurs comparables, il faudrait admettre une surface réactionnelle égale à environ 100 fois la surface extérieure de la boulette, soit la valeur de 0,05 m²/g. Cette valeur est fréquemment rencontrée pour les boulettes de Fe₂O₃ frittées. De plus, les boulettes étant de taille importante, il se peut que le régime interfacial ait été confondu avec le régime mixte par suite de l'imprécision sur l'ordonnée à l'origine.

Il s'avère donc indispensable d'étudier le régime mixte en utilisant les valeurs acquises ci-dessus si l'on veut en particulier comparer les valeurs de l'incrément thermique données par HANSEN et al à celles du régime interfacial, du régime mixte et du régime de diffusion.

V.5.- ÉTUDE DU RÉGIME MIXTE

Nous avons vu que si des particules de rayon supérieur à 4000 Å sont réduites dans les mêmes conditions que précédemment, des écarts notables par rapport à la loi du régime interfacial apparaissent. La diffusion ou le transport de matière dans la couche réduite apparaît comme un phénomène limitatif de la cinétique de réduction.

Deux processus simultanés contrôlent la vitesse de réduction :

- la réaction à l'interface réactionnel caractérisé par la vitesse V'_c
- le transport de matière dans la couche de magnétite formée caractérisé par la vitesse de transport V'_D .

Il s'établit un régime mixte dans le cas de la réduction des poudres de $Fe_2O_3\alpha$. Les résultats expérimentaux sont analysés en considérant que très rapidement un régime permanent s'établit et en caractérisant la diffusion par un coefficient de diffusion moyen constant dans la couche de magnétite formée. Ainsi les relations employées (voir annexe) sont-elles analogues à celles utilisées par SETH et ROSS (57). La valeur du coefficient de diffusion que l'on calcule à l'aide de ces relations pour un avancement donné, ne représente par conséquent que le coefficient de diffusion moyen dans la couche de magnétite comprise entre l'interface réactionnel et la surface externe de la particule (58).

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 interfacial pur et la cinétique réelle. Il existe effectivement une zone de transition où l'influence de la diffusion sur l'avancement de la réaction n'est pas décelable avec suffisamment de précision.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

V.5.1.- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES GAZ REDUCTEURS

Une étude de l'influence de la concentration des gaz a été faite pour des échantillons de même surface spécifique à une température donnée. La surface est telle que l'on observe l'influence de la diffusion.

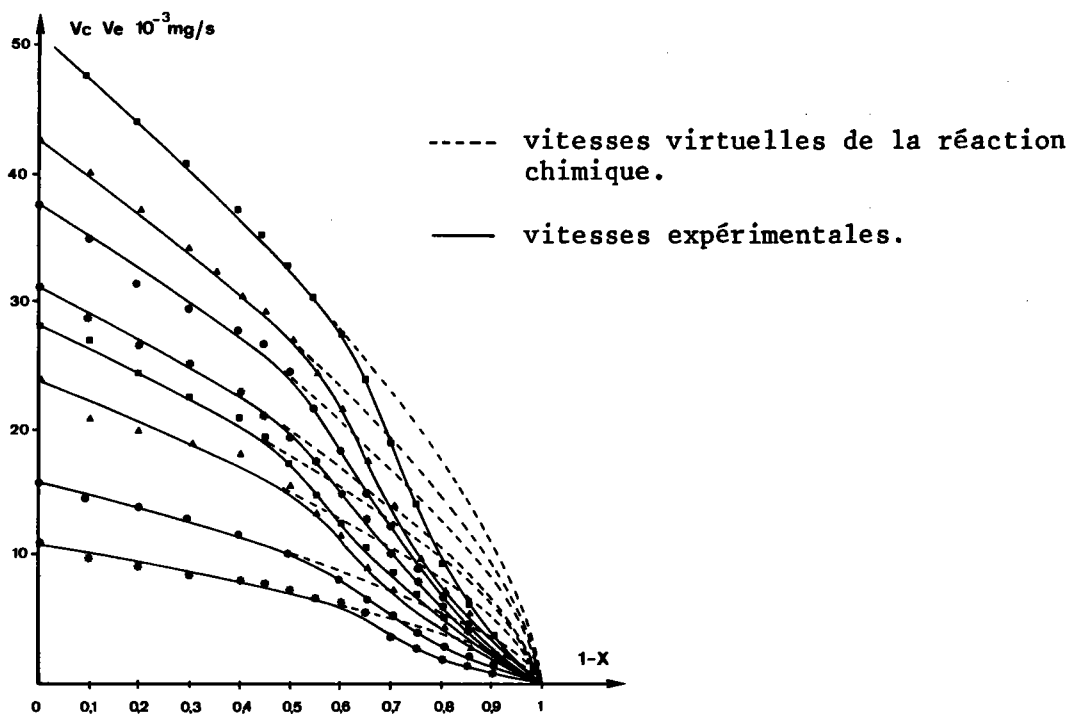


Fig. V₁₉ : Vitesse de réduction en fonction de l'avancement à diverses concentrations du mélange réducteur.

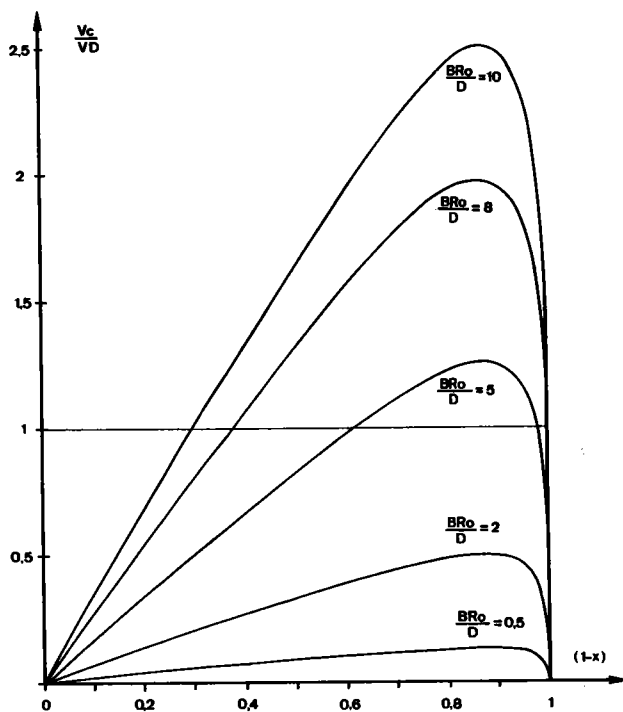


Fig. V₂₀ : Rapport $\frac{V_c}{V_D}$ des vitesses virtuelles de la réaction chimique et de la diffusion en fonction de l'avancement de la réduction pour diverses valeurs de la constante BR_0/D .

La vitesse de réaction est mesurée par dérivation des courbes thermogravimétriques. Les vitesses sont reportées en fonction de l'avancement (figure V₁₉), et sont comparées aux vitesses de la réaction interfaciale calculées pour chaque valeur de l'avancement à partir des valeurs correspondantes de t_{fc}.

On peut voir que les vitesses expérimentales V_e concordent bien, au début de la réduction, avec les vitesses V_c et que le rapport V_e/V_c est à peu près constant pour un avancement X donné. La vitesse V_c étant proportionnelle à la concentration, il en résulte que la vitesse V_e est elle aussi proportionnelle à la concentration.

Ce résultat permet de supposer que nous sommes en présence de diffusion gazeuse dans la couche de magnétite et d'utiliser les relations théoriques que nous allons discuter.

V.5.2.- ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE LE REGIME DE DIFFUSION ET LE REGIME INTERFACIAL

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

$$\frac{BR_0}{6D} (2X - 2X^{2/3} + 1) - X^{1/3} + 1 = \frac{B(C_0 - C^*)}{R_0 m q} \cdot t \quad (4)$$

La vitesse de la réaction a pour expression :

$$V_M = \frac{3X^{2/3} D \cdot B(C_0 - C^*) \Delta P_{tot}}{R_0 m q D + BR_0 (X^{1/3} - X^{2/3})} = \frac{V_c \cdot V_D}{V_c - V_D} \quad (5)$$

avec D = coefficient de diffusion

V_c = vitesse virtuelle en régime interfacial

V_D = vitesse virtuelle en régime de diffusion.

Si l'on effectue le rapport des deux vitesses virtuelles, on obtient :

$$\frac{V_c}{V_D} = \frac{BR_0}{D} (X^{1/3} - X^{2/3}) = \frac{BR_0}{D} \cdot \beta$$

où $\frac{BR_0}{D}$ 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 V₂₀. 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.

Si $\frac{V_C}{V_D} < 1$, l'influence du régime interfacial est prédominante.

Si $\frac{V_C}{V_D} > 1$, l'influence de la diffusion est prédominante.

On peut constater d'après les courbes obtenues que théoriquement, pour une particule sphérique, la réduction doit toujours être contrôlée en début et en fin de réaction par le régime interfacial.

V.5.3.- INCREMENT THERMIQUE RELATIF AU REGIME MIXTE

Il résulte de la discussion précédente que l'incrément thermique apparent qui peut être déduit des vitesses expérimentales mesurées à un avancement X donné, dépend de l'incrément thermique de chacun des deux processus et de l'avancement X lui-même.

Si ΔE_C est l'incrément thermique relatif à V_C et ΔE_D l'incrément thermique relatif à V_D , l'incrément thermique apparent de la réaction ΔE_a a pour expression (voir annexe) :

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_C \cdot D + (\Delta E_D - RT) BR_0 (X^{1/3} - X^{2/3})}{D + BR_0 (X^{1/3} - X^{2/3})} \quad (6)$$

avec R = constante des gaz parfaits.

Il résulte de cette expression, quel que soit l'avancement X , que :
pour $D \gg BR_0$, on observe le régime interfacial pur et l'on a
 $\Delta E_a = \Delta E_C$

pour $D \ll BR_0$, on observe le régime de diffusion et l'on a
 $\Delta E_a = \Delta E_D - RT.$

L'incrément thermique relatif au régime mixte, régime qui est le plus fréquent, peut par conséquent varier dans de larges proportions entre les valeurs de ΔE_C et $\Delta E_D - RT$ selon le degré d'avancement, et ne peut être considéré comme une valeur caractéristique des processus réactionnels.

V.5.4.- DETERMINATION DU COEFFICIENT MOYEN DE DIFFUSION

La fonction $F = 1 - \chi^{1/3}$, calculée à partir des valeurs expérimentales de X s'écarte de la droite représentative du régime interfacial dès que l'influence de la diffusion n'est plus négligeable (figure V₂₁). L'écart de cette fonction à la droite du régime interfacial correspond au terme :

$$\frac{BR_0}{6D} (2X - 3X^{2/3} + 1) \text{ de l'équation (4)}$$

Connaissant la constante B et le rayon R_0 de la particule, cet écart permet de calculer à tout instant le coefficient de diffusion.

| Conditions expériment. | $\frac{6D}{BR_0}$ | T°C | B _{cm/s} | BR ₀ cm ² /s | \bar{D} cm ² /s fin de réaction |
|--|-------------------|-----|-----------------------|------------------------------------|--|
| S _s = 0,28 m ² /g CO = 5 % CO ₂ = 95 % P = 1 atm $\chi^{1/3} = 0,3$ | 4,5 | 750 | 119.10 ⁻⁴ | 242.10 ⁻⁸ | 181.10 ⁻⁸ |
| | 3 | 700 | 92,5.10 ⁻⁴ | 189.10 ⁻⁸ | 95.10 ⁻⁸ |
| | 1,35 | 650 | 69.10 ⁻⁴ | 141.10 ⁻⁸ | 32,0.10 ⁻⁸ |
| | 0,95 | 600 | 50,5.10 ⁻⁴ | 103.10 ⁻⁸ | 16,5.10 ⁻⁸ |
| | 0,75 | 550 | 36,6.10 ⁻⁴ | 74.10 ⁻⁸ | 8,6.10 ⁻⁸ |
| | 0,50 | 500 | 24,5.10 ⁻⁴ | 50.10 ⁻⁸ | 4,15.10 ⁻⁸ |

TABLEAU V₇

Nous remarquons que le coefficient de diffusion ainsi déterminé n'est pas constant durant la réduction (figure V₂₂). On peut admettre, néanmoins, que les lois établies précédemment restent applicables en première approximation (58). Le coefficient de diffusion ainsi déterminé ne représente qu'un coefficient de diffusion moyen de l'espace compris entre

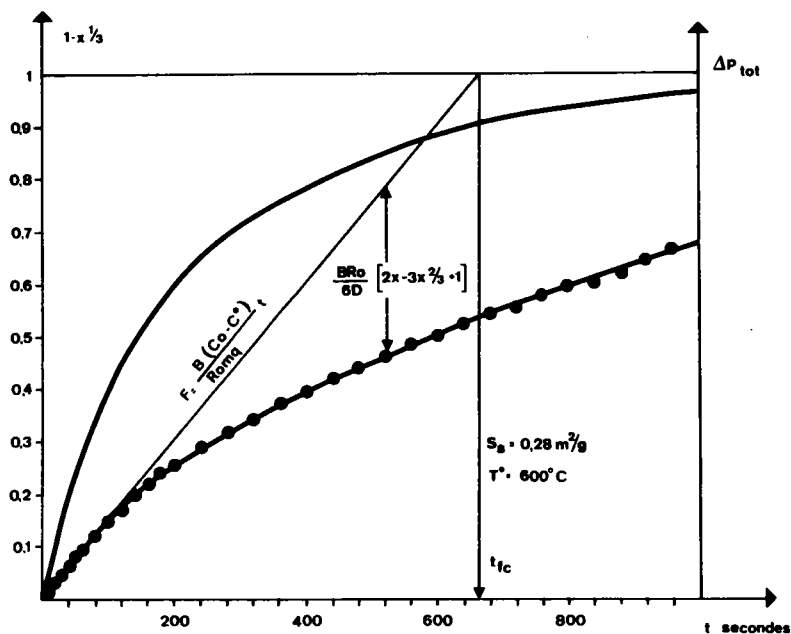


Fig. V₂₁ : Courbe thermogravimétrique et sa transformée en fonction du temps. Droite du régime chimique de pente $B(C_0 - C^*)R_0 m_0$.

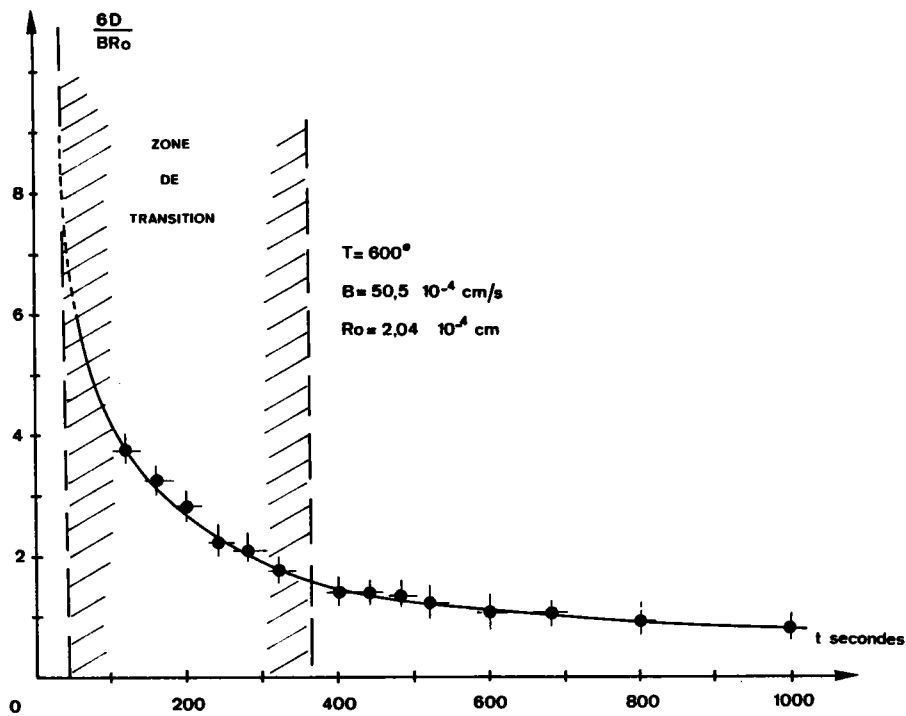


Fig. V₂₂ : Variation du coefficient de diffusion en fonction du temps.

la surface externe de la particule et l'interface réactionnel.

La figure V₂₂ montre également que le coefficient de diffusion passe rapidement d'une valeur très supérieure au produit BR₀ à une valeur pratiquement constante \bar{D} , du même ordre de grandeur que BR₀. Nous passons donc rapidement du régime interfacial initial à un régime mixte caractérisé par un rapport BR₀/6D approximativement constant. La valeur du coefficient de diffusion moyen \bar{D} est fonction de la température. Les valeurs de \bar{D} déterminées en fin de réduction pour un avancement donné, ainsi que les valeurs de BR₀ relatives à une série de réductions pour une poudre de 0,28 m²/g de surface spécifique, sont reportées dans le tableau V₅.

La courbe de la figure V₂₃ qui représente $\log \bar{D} = f(1/T)$, nous permet de calculer l'incrément thermique de la diffusion dans l'intervalle de température 500 à 750°C. Cet incrément thermique a pour valeur

$$\Delta E_D = 26.000 \pm 2.000 \text{ cal/mole}$$

V.5.5.-DETERMINATION DE L'INCREMENT THERMIQUE EXPERIMENTAL

L'incrément thermique expérimental 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.

Nous avons effectué deux séries de manipulations avec des échantillons de surfaces spécifiques différentes pour évaluer les incréments thermiques apparents de la réaction. La première série d'échantillons de 0,28 m²/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 m²/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 donné, sont reportés en fonction de l'in-

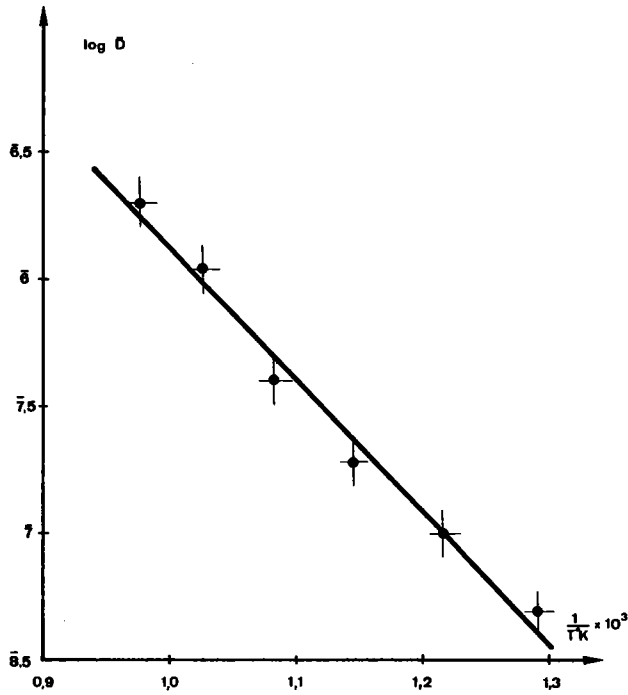


Fig. V₂₃ : Variation du coefficient de diffusion moyen D en fonction de la température.

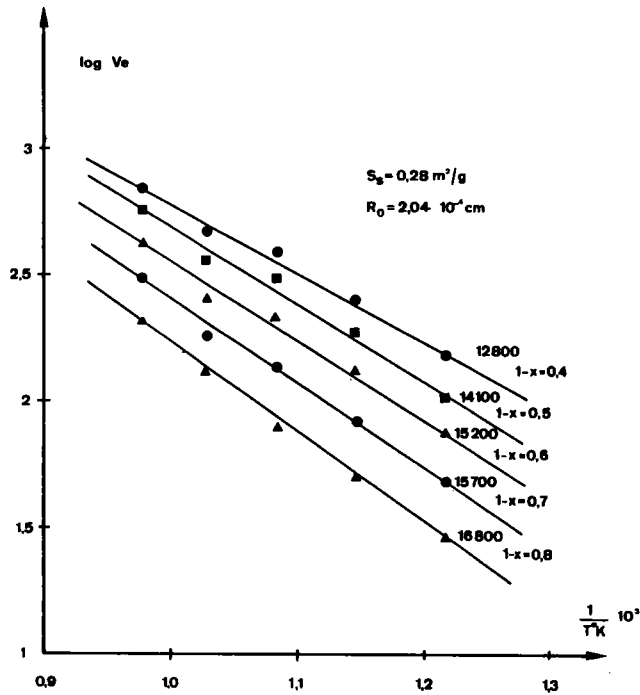


Fig. V₂₄ : Vitesse de réduction en fonction de la température pour divers avancements de la réaction.

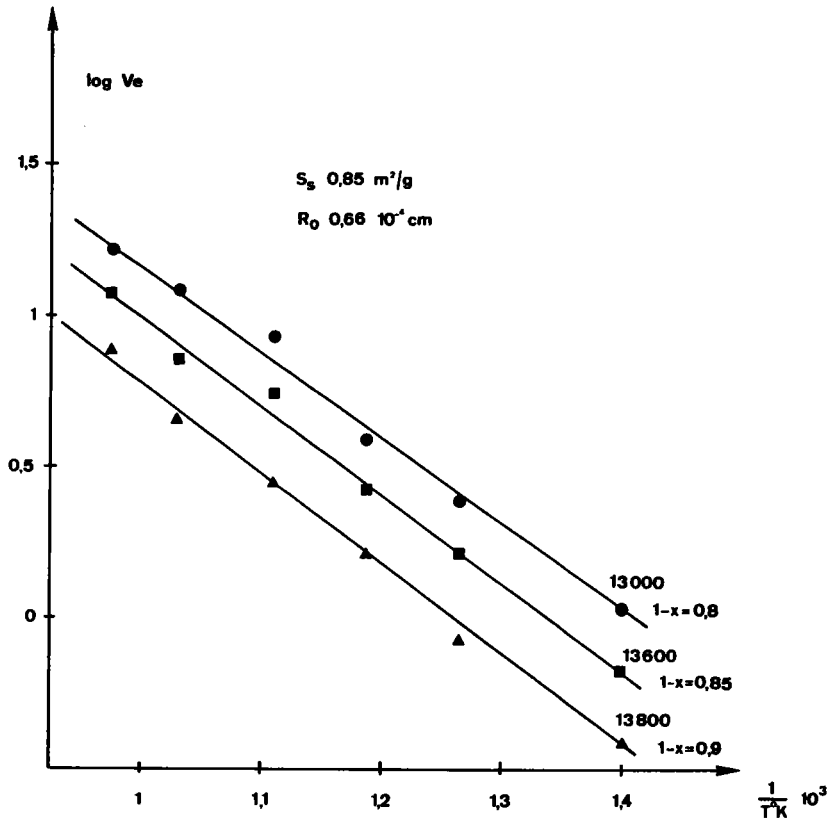


Fig. V₂₅ : Vitesse de réduction en fonction de la température pour divers avancements de la réaction.

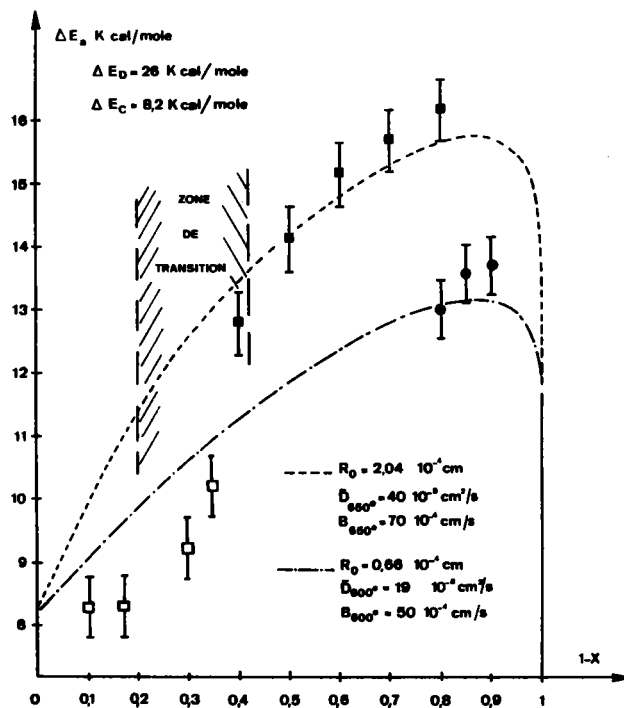


Fig. V₂₆ : Energie d'activation apparente de la réduction en régime mixte en fonction de l'avancement.

verse de la température (figures V_{24} et V_{25}). 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 ΔE_a varie peu avec la température dans les domaines des températures considérées,
- d'autre part, l'incrément thermique de la diffusion a une valeur très différente de l'incrément thermique de la réaction interfaciale.

A partir des valeurs de ΔE_D et du coefficient de diffusion que nous avons déterminé dans le paragraphe précédent, nous pouvons calculer, pour tout avancement X , l'incrément thermique apparent de la réaction à une température donnée (figure V_{26}). 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 interfacial et le régime mixte correspondant au passage d'une valeur élevée du coefficient de diffusion à une valeur faible pratiquement constante (figures V_{22} et V_{26}).

Le modèle 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.

CONCLUSION

Ce travail confirme les hypothèses formulées par RIST (55) et WEI KAO LU (54). Le régime interfacial contrôle toujours le début de la réduction. La surface spécifique est par conséquent un paramètre important car ce paramètre caractérise la surface réactionnelle de l'échantillon.

L'importance relative de ce régime dépend de la taille des particules. Si le rayon des particules est inférieur à 4.000 Å environ, les particules se réduisent entièrement en régime interfacial. Si le rayon est plus important, elles ne se réduisent qu'initialement en régime interfacial. A ce régime, succède rapidement un régime mixte qui résulte de la superposition des deux processus réactionnels suivants : la réaction interfaciale et le transport de matière.

L'étude du régime mixte a permis de montrer que dans l'intervalle de température de 500 à 800°C, les valeurs limites du coefficient de diffusion D sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-8} cm²/s, et l'incrément thermique relatif à la diffusion est $\Delta E_D = 26.000$ cal/mole.

Les valeurs des coefficients de diffusion sont trop faibles et l'incrément thermique trop élevé pour que l'on puisse les attribuer à une diffusion gazeuse dans les pores de la magnétite formée au cours de la réduction (55) (12).

Par contre, le coefficient de diffusion est trop élevé pour que l'on puisse l'attribuer à une diffusion des ions fer dans la magnétite vers les sites vacants de l'hématite, ou à une diffusion des ions oxygène dans la couche de magnétite formée. Pour la diffusion des ions fer, les travaux d'EDSTROM (8) et ceux de HIMMEL, MEHL et BIRCKENALL (47) ont conduit à des valeurs du coefficient de diffusion beaucoup plus faibles que celles de la présente étude.

Les travaux de E.W. ROBERTS et J.P. ROBERTS (59) sur la perméabilité aux gaz des oxydes denses signalent des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur que ceux du présent travail. Les valeurs des incréments thermiques 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. Disloca-

tions et joints de grains peuvent favoriser la diffusion du mélange gazeux en jouant le rôle de court-circuit de diffusion (60) (61).

Cette étude a également mis en évidence que le régime mixte est caractérisé par un incrément thermique, 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 BR_0/D , on peut observer un régime mixte mais avec une influence prédominante du régime interfacial. La réaction peut alors, en première approximation, sembler évoluer en régime interfacial et la valeur de ΔE_a que l'on déterminera, aura une valeur proche de ΔE_c , 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 (6) à la réaction qu'ils avaient étudiée en la considérant comme soumise à la loi du régime interfacial.

CHAPITRE - VI -

PROPOSITION D'UN MODÈLE RÉACTIONNEL DE RÉDUCTION
À HAUTE TEMPÉRATURE $T > 350^{\circ}\text{C}$

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le régime mixte de réduction en considérant un coefficient moyen constant pour caractériser les phénomènes de transport dans la couche de magnétite formée. L'application aux résultats expérimentaux de la loi relative au régime mixte a montré que le coefficient de diffusion varie considérablement en début de la réduction. La loi de SETH et ROSS traduit donc d'une manière approximative et imparfaite la cinétique de réduction. Aussi proposons-nous dans ce chapitre de décrire un modèle réactionnel simple susceptible de rendre compte de la cinétique réelle de réduction, compte tenu des observations qui ont été faites précédemment.

VI.1.- DESCRIPTION DU MODÈLE

Les constatations faites dans le chapitre précédent impliquent les remarques suivantes :

- la structure de la magnétite issue immédiatement de la réduction de l'hématite au voisinage du front réactionnel est fortement perturbée. Le coefficient de diffusion y est très élevé.

- au cours du temps, et en fonction de la température, cette structure va évoluer. La magnétite se réorganise progressivement. Il en résulte que plus on s'éloigne du front réactionnel, plus la couche de magnétite est réorganisée, et plus elle constitue une barrière qui s'oppose au transport de matière.

Ces remarques conduisent alors à un modèle réactionnel simple qui peut être décrit de la façon suivante :

- à un degré d'avancement donné de la réaction, une particule est constituée d'un coeur d'hématite non réduite.

- le front réactionnel sépare l'hématite de la magnétite.

- une couche de magnétite fortement perturbée d'épaisseur e pratiquement constante est contiguë au front réactionnel.

- le reste de la magnétite est réorganisée. Nous supposons que le coefficient de diffusion y est constant et très inférieur au coefficient de diffusion de la couche d'épaisseur e .

La couche de magnétite fortement perturbée représente donc une fraction du rayon initial de la particule. Nous posons $e = \epsilon R_0$. Dès que l'avancement de la réaction, caractérisé par $X = \frac{R_i^3}{R_0^3}$ est tel que l'épaisseur de magnétite formée est supérieure à e , la couche de magnétite peut être considérée comme formée de deux zones concentriques (figure VI₁) :

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

- l'autre, d'épaisseur $R_0 - (R_i + e)$ adjacente à la surface externe de la particule de rayon R_0 , dans laquelle le coefficient de diffusion est constant.

VI.2.- LOI CINÉTIQUE RELATIVE À CE MODÈLE

VI.2.1.- VITESSE DE REACTION

Soit C_0 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 : $C'_i = C_i$. La figure VI₂ représente schématiquement le profil des coefficients de diffusion et des concentrations.

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

$$V'_D = - \frac{dx}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = \frac{4\pi R_0 (R_i + e)}{R_0 - (R_i + e)} \cdot D(C_0 - C_i)$$

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

$$V'_D = \frac{4\pi (X^{1/3 + \epsilon}) R_0 D (C_0 - C_i)}{1 - (X^{1/3 + \epsilon})}$$

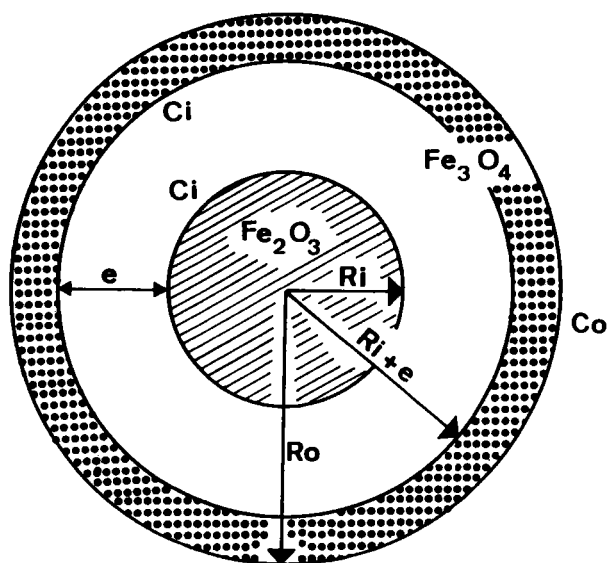


Fig. VI₁ : Modèle réactionnel

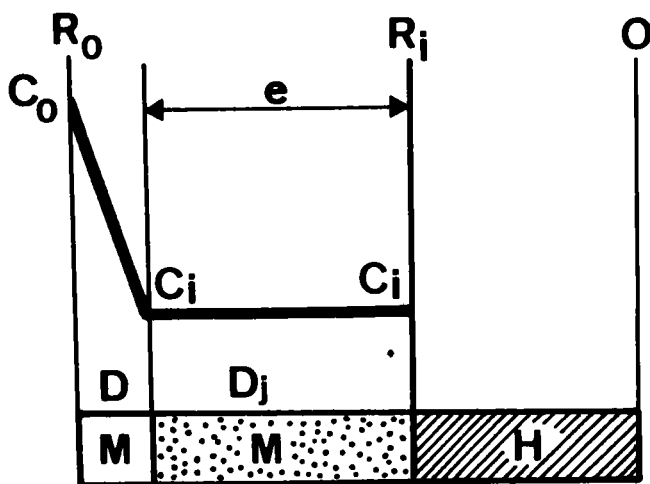


Fig. VI₂ : Variation de la concentration dans la couche de magnétite.

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

$$V'_M = \frac{3D(C_i - C^*) X^{2/3}}{R_o m q} \cdot \Delta P_{tot}$$

$$= \frac{3D(C_o - C_i)(X^{1/3 + \epsilon})}{R_o^2 m q |1 - (X^{1/3 + \epsilon})|} \cdot \Delta P_{tot}$$

De cette égalité, on déduit l'expression de la concentration C_i à l'interface. En la reportant dans l'une des deux expressions de la vitesse V'_M on obtient :

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

Nous remarquons que, dans le cas où l'épaisseur de magnétite perturbée ϵR_o est nulle, cette expression est identique à celle de la vitesse en régime mixte définie dans le chapitre précédent.

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 interfacial.

VI.2.2.- LOI CINÉTIQUE

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

$$\frac{BR_o}{6D} \left\{ 2(X + \epsilon^3) - 3(X^{2/3} - \epsilon^2) - 6 \epsilon \left[\epsilon \text{Log}(X^{1/3 + \epsilon}) + 1 - X^{1/3} \right] + 1 \right\} + 1 - X^{1/3} = \frac{B(C_o - C^*)}{R_o m q} t$$

- pour $0 < t < t' = \epsilon t_{fc}$, c'est-à-dire $R_0 - R_i < \epsilon R_0$, le coefficient de diffusion est très élevé et cette loi se ramène à la loi cinétique du régime interfacial pur puisque $\frac{BR_0}{6D} \neq 0$;

L'expression :

$$\Delta = \frac{BR_0}{6D} \left\{ 2(X + \epsilon)^3 - 3(X^{2/3} - \epsilon^2) - 6\epsilon \left| \epsilon \log(X^{1/3} + \epsilon) + 1 - X^{1/3} \right| + 1 \right\}$$

représente par conséquent l'écart de la fonction $F = 1 - X^{1/3}$ à la droite du régime interfacial de pente $\frac{B(C_0 - C^*)}{R_{0mq}}$. La détermination expérimentale de ϵ et de cet écart permet de calculer pour toutes les valeurs de X la valeur du rapport $BR_0/6D$ et d'en déduire le coefficient de diffusion D (figure VI₃).

VI.2.3.- INCREMENT THERMIQUE APPARENT DE LA REACTION

En dérivant l'expression logarithmique de la vitesse V'_M de la réaction par rapport à la température, nous pouvons déterminer l'expression de l'incrément thermique apparent de la réaction en fonction de l'avancement (52) :

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

avec $k = \frac{B}{RT}$

D = coefficient de diffusion apparent

$$\gamma = X^{2/3} \left| 1 - (X^{1/3} - \epsilon) \right|$$

L'incrément thermique aura pour expression, en tenant compte des incréments de chacun des processus réactionnels :

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_c \cdot D(X^{1/3} + \epsilon) + BR_0 \gamma (\Delta E_D - RT)}{BR_0 \gamma + D(X^{1/3} + \epsilon)}$$

avec B = constante cinétique relative au régime interfacial

R_0 = rayon initial de la particule

Nous constatons d'après cette expression que :

- pour $D \gg BR_0$, quel que soit l'avancement : $\Delta E_a \neq \Delta E_c$
- pour $X = 0$, c'est-à-dire en fin de réaction : $\Delta E_a = \Delta E_c$
- pour $(1 - \epsilon)^3 < X < 1$, la valeur du coefficient de diffusion est très élevée : $\Delta E_a = \Delta E_c$
- pour toute autre valeur de l'avancement X , ΔE_a sera fonction de l'avancement et sera toujours comprise entre ΔE_c et $(\Delta E_D - RT)$

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

VI.3.- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

VI.3.1.- EVALUATION DE L'ÉPAISSEUR ϵR_0 DE LA MAGNÉTITE PERTURBÉE

L'épaisseur de la couche de magnétite perturbée est évaluée à partir de la transformée : $F = 1 - X^{1/3}$ des courbes thermogravimétriques tracées en fonction du temps. La valeur

$$\epsilon = \frac{R_0 - R_i}{R_0} = 1 - X^{1/3}$$

correspond à la valeur de la fonction F pour laquelle cette fonction quitte la droite du régime interfacial (figure VI₃). 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 (3500 à 4500 Å), quel que soit le rayon initial de la particule (figure VI₄). Cette valeur confirme le fait que les particules dont le rayon est inférieur à 4000 Å soient entièrement réduites en régime interfacial.

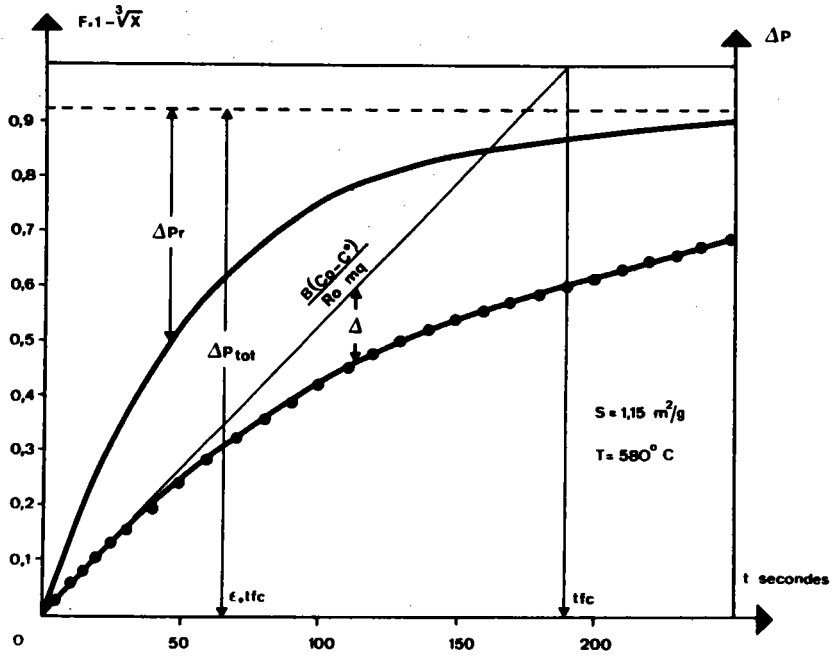


Fig. VI₃ : Courbe thermogravimétrique et sa transformée $F = 1 - X^{1/3}$ en fonction du temps.

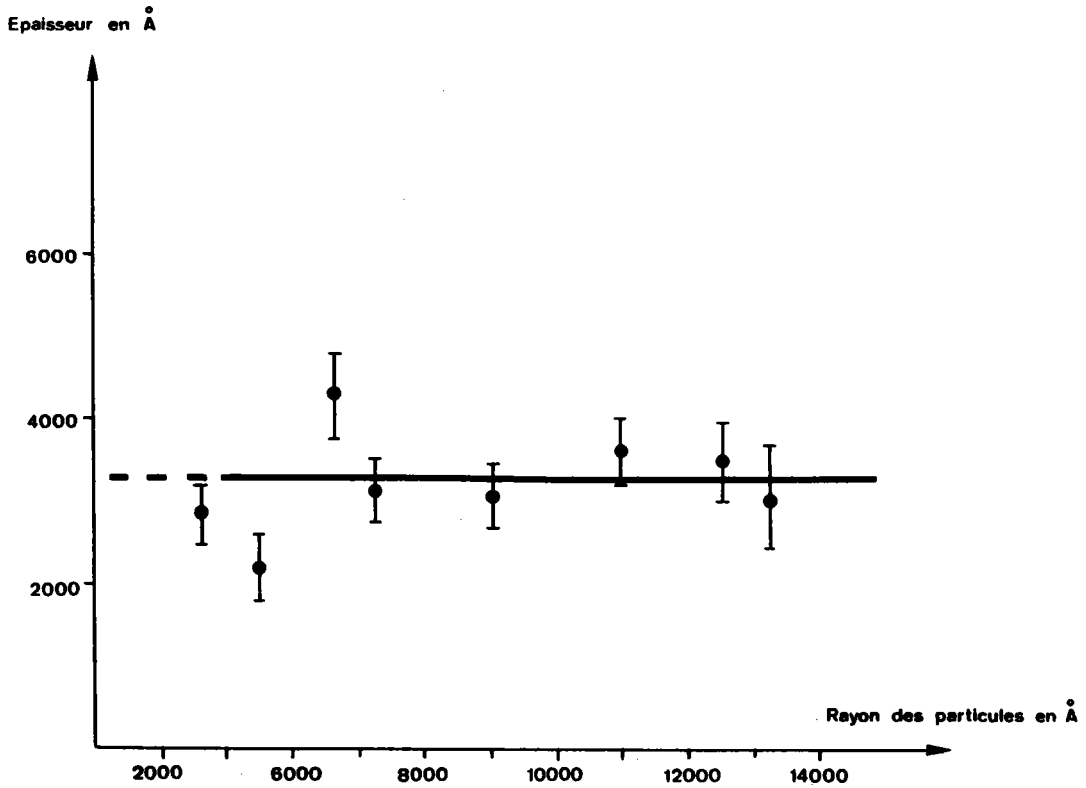


Fig. VI₄ : Epaisseur de la couche de magnétite perturbée en fonction du rayon de la particule.

VI.3.2.- DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS LA COUCHE DE MAGNETITE REORGANISEE

Il est possible de déterminer ce coefficient de diffusion en mesurant l'écart entre la fonction $F = 1 - X^{1/3}$ et la droite du régime interfacial de pente connue $\frac{B(C_0 - C^*)}{R_{0mq}}$ (figure VI₃). Cet écart, dû à l'influence perturbatrice de la diffusion sur la réaction interfaciale, a pour expression :

$$\Delta = \frac{BR_0}{6D} \left\{ 2(X + \epsilon^3) - 3(X^{2/3} - \epsilon^3) - 6\epsilon \left| \epsilon \log(X^{1/3} + \epsilon) + 1 - X^{1/3} \right| + 1 \right\}$$

| Conditions expérimentales | $R_0 = 2,04 \text{ cm}$ $C_0 = 5\% \text{ CO} - 95\% \text{ CO}_2$ $B = 50,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ $P = 1 \text{ atm}$ $\epsilon = 0,16$ | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|---|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | $t/10^2 \text{ s}$ | 2 | 2,4 | 2,8 | 3,6 | 4,4 | 5,2 | 6 | 6,8 | 7,6 | 8,4 | 9,2 |
| $10^3 X$ | 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 précédente | $16,5 \cdot 10^{-8}$ | | | | | | | | | | | |

TABLEAU VI₁

La constante du régime interfacial 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 $t > \epsilon t_{fc}$, calculer le coefficient de diffusion D dans la couche de magnétite réorganisée (tableau VI₁) à partir de l'expression Δ .

La valeur ϵ déterminée par mesure directe sur la courbe des transformées $(1 - X^{1/3}) = f(t)$, est ajustée de façon à ce que les valeurs du coefficient de diffusion, calculées à partir de Δ , soient les plus proches possible d'une valeur constante. Ce réajustement de la valeur de ϵ n'excède jamais 10 % de la valeur initiale qui lui était attribuée.

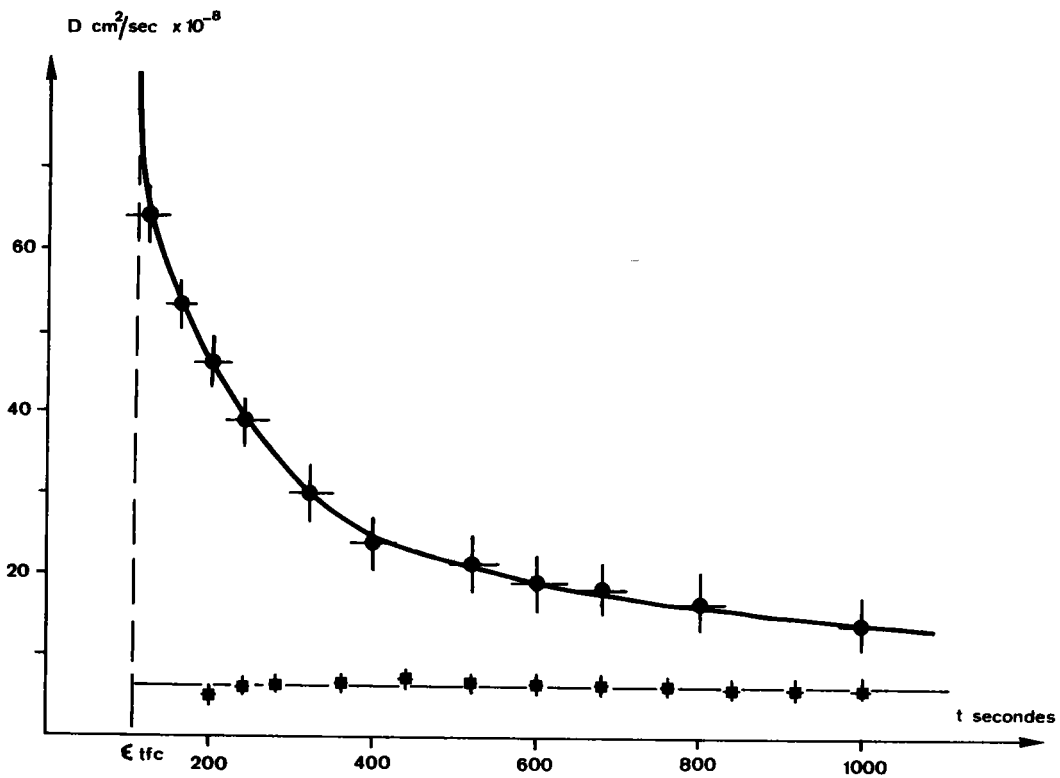


Fig. VI₅ : ● coefficient de diffusion moyen
■ coefficient de diffusion dans la couche de magnétite réorganisée.

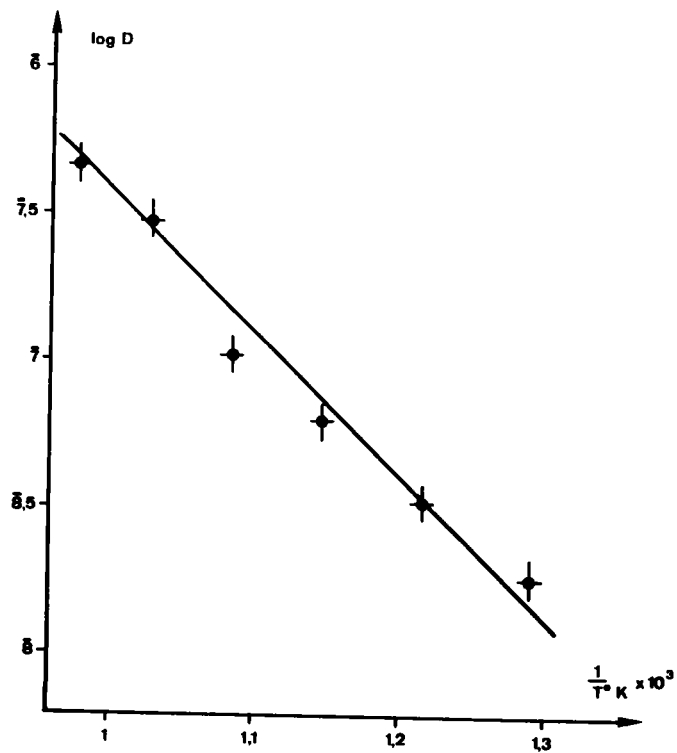


Fig. VI₆ : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température.

On constate (figure VI₅) que le coefficient de diffusion ainsi déterminé est constant à partir du moment où $t = \epsilon t_{fc}$, jusqu'en fin de réduction, ce qui confirme la validité du modèle réactionnel proposé.

Le coefficient de diffusion a une valeur deux à trois fois plus faible que celle déterminée à partir des lois cinétiques relatives à un coefficient de diffusion constant.

VI.3.3.- INCREMENT THERMIQUE DE LA DIFFUSION

La valeur du coefficient de diffusion est fonction de la température. Les valeurs de D dans la couche de magnétite réorganisée et de ϵ , relatives à une série de poudres de 0,28 m²/g de surface spécifique, sont reportées dans le tableau VI₂. La courbe de la figure VI₆ qui représente $\log D = f(1/T)$ nous permet de calculer l'incrément thermique de la diffusion dans l'intervalle de température 500 à 750°C.

| conditions expérimentales | T°C | BR ₀ cm ² /s | ϵ | $\frac{6D}{BR_0}$ | D cm ² /s | \bar{D} cm ² /s |
|--|-----|------------------------------------|------------|-------------------|-----------------------|------------------------------|
| S = 0,28 m ² /g C ₀ = 5 % CO 95 % CO ₂ P = 1 atm | 750 | 242.10 ⁻⁸ | 0,22 | 1,14 | 46,0.10 ⁻⁸ | 181.10 ⁻⁸ |
| | 700 | 189.10 ⁻⁸ | 0,17 | 0,96 | 30,2.10 ⁻⁸ | 95.10 ⁻⁸ |
| | 650 | 141.10 ⁻⁸ | 0,20 | 0,45 | 10,5.10 ⁻⁸ | 32.10 ⁻⁸ |
| | 600 | 103.10 ⁻⁸ | 0,16 | 0,37 | 6,30.10 ⁻⁸ | 16,5.10 ⁻⁸ |
| | 550 | 74.10 ⁻⁸ | 0,16 | 0,27 | 3,33.10 ⁻⁸ | 8,6.10 ⁻⁸ |
| | 500 | 50.10 ⁻⁸ | 0,145 | 0,23 | 1,92.10 ⁻⁸ | 4,15.10 ⁻⁸ |

TABLEAU VI₂

La valeur calculée de l'incrément thermique de la diffusion est : $\Delta E_D = 23.000 \pm 2.000$ cal/mole. Cette valeur recouvre la valeur trouvée dans le chapitre précédent, compte tenu de la précision des mesures.

VI.3.4.- INCREMENT THERMIQUE APPARENT DE LA REACTION

L'incrément thermique expérimental 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_0 de la couche de magnétite perturbée. Son expression :

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_c D(X^{1/3} + \epsilon) + BR_0\gamma(\Delta E_D - RT)}{BR_0\gamma + D(X^{1/3} + \epsilon)}$$

avec

$$\gamma = X^{2/3} \left| 1 - (X^{1/3} + \epsilon) \right|$$

permet, à partir des valeurs du coefficient de diffusion, de l'épaisseur de magnétite perturbée ϵR_0 et de l'incrément thermique de la diffusion déterminé précédemment, de calculer, pour tout avancement X de la réduction, l'incrément thermique apparent ΔE_a de la réaction à une température donnée.

Nous avons calculé les valeurs de ΔE_a (figure VI₇) 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.

Au début de la réduction et jusqu'à l'avancement $X = (1 - \epsilon)^3$, ΔE_a est égal à ΔE_c , car le coefficient de diffusion de la magnétite est très élevé ; au-delà de cet avancement, ΔE_a 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 ΔE_a de chacune des deux séries de manipulations (figure VI₇) 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, et au profil de concentration que nous avons choisi. En effet, dans ce modèle, la valeur du coefficient de diffusion

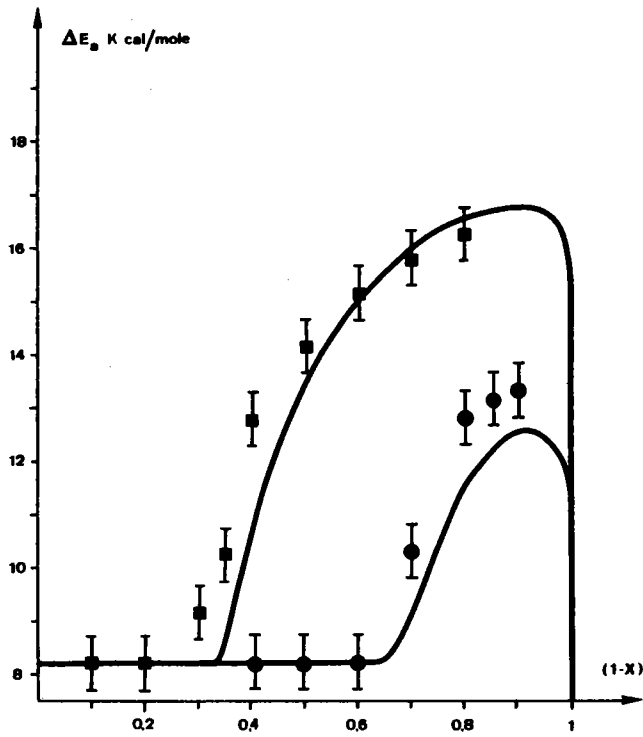


Fig. VI₇ : Energie d'activation apparente de la réduction en régime mixte en fonction de l'avancement : courbes théoriques et points expérimentaux :
■ $0,28 \text{ m}^2/\text{g}$.
● $0,85 \text{ m}^2/\text{g}$.

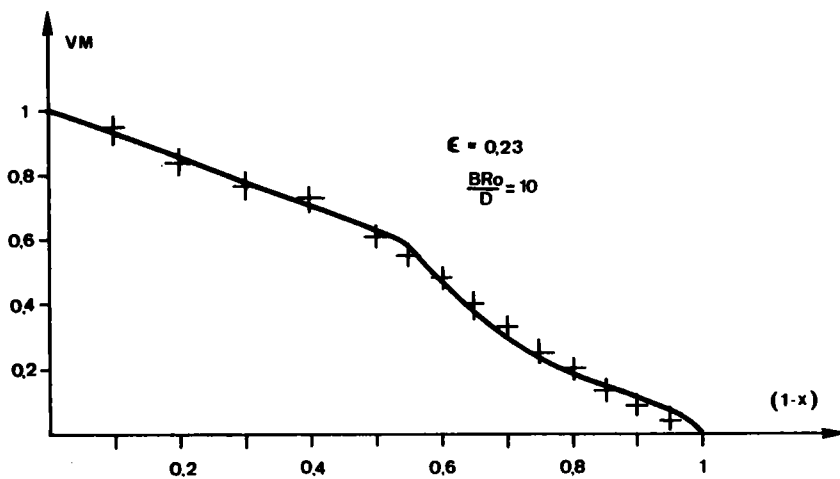


Fig. VI₈ : Vitesses théoriques et expérimentales de la réduction en fonction de l'avancement pour un échantillon de $0,30 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique réduit à 550°C .

passer 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. Ceci ne représente qu'un schéma simplifié de la réalité. Un modèle plus complexe, tenant compte de l'évolution rapide mais progressive de ce coefficient de diffusion, donnerait certainement des courbes théoriques plus proches de la réalité du phénomène.

VI.3.5.- VITESSE DE REACTION

La vitesse de réaction a pour expression

$$V_M = \frac{3B(C_0 - C^*)X^{1/3+\epsilon}X^{2/3}}{\frac{BR_0}{D} X^{2/3} \left| 1 - (X^{1/3+\epsilon}) \right| + X^{1/3+\epsilon}} \Delta P_{\text{tot}}$$

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. On compare cette vitesse théorique à la vitesse expérimentale obtenue par dérivation des courbes thermogravimétriques.

La figure VI₈ 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 m²/g de surface spécifique réduit à 550°C. On constate qu'il y a bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

CONCLUSION

Le découpage de la couche de magnétite formée au cours de la réduction de l'hématite, en deux zones concentriques dont l'une d'épaisseur approximativement constante se déplace en restant contiguë au front réactionnel et présente une structure très désordonnée, est certes très schématique.

Cependant, l'accord entre les valeurs expérimentales de la vitesse et les valeurs théoriques calculées à partir de ce modèle simple faisant

état d'une évolution de la structure de la magnétite formée, montre l'importance que peut avoir la texture du solide résultant d'une réaction solide-gaz sur l'évolution de cette réaction.

Le transport de matière ayant un effet limitatif sur la cinétique de réduction, on a intérêt à avoir une valeur très élevée du coefficient de diffusion, de façon que le rapport $BR_0/6D$ soit le plus petit possible. Nous avons montré que ceci se produit essentiellement lorsque la température de réduction est élevée. On remarque d'ailleurs à ce moment-là que la valeur de e , épaisseur de magnétite peu organisée, augmente avec la température, ce qui est en faveur d'une augmentation de la vitesse de réduction de cette première étape. Ceci n'est valable que lorsque les particules élémentaires constituant l'échantillon d'hématite sont de taille importante, supérieure à 4000 Å.

Cependant, la couche externe de magnétite organisée se réorganise d'autant mieux que la température de réduction est plus élevée. Il y a donc un compromis entre : réorganisation de la magnétite qui tend à diminuer la valeur du coefficient de diffusion, et augmentation de la température qui tend au contraire à augmenter la valeur du coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion que nous avons déterminé, est en fait représentatif du résultat de la contribution simultanée de ces deux effets. Il en résulte que pour une réduction de l'hématite jusqu'au fer par étapes successives, on n'a peut être pas intérêt à avoir une couche de magnétite trop réorganisée dont l'effet limitatif sur la réduction de la magnétite en wüstite par exemple serait important.

Une réduction, à basse température, de l'hématite en magnétite bien que défavorable pour la cinétique de la première étape, peut au contraire être très favorable à la seconde étape.

CHAPITRE - VII -

PROPOSITION D'UN MODÈLE RÉACTIONNEL DE RÉDUCTION
À BASSE TEMPÉRATURE $T < 350^{\circ}\text{C}$

La mise en évidence du régime interfacial lors de la réduction de l'hématite en magnétite à des températures supérieures à 350°C a permis de déterminer la constante $k_i = B' = \frac{B(C_0 - C^*)}{mq}$ qui caractérise la vitesse d'avancement de l'interface réactionnel ou la vitesse de croissance isotrope des germes lorsque la réaction est contrôlée par un mécanisme de germination à vitesse constante.

La connaissance de cette constante et de sa variation avec la température doit permettre désormais de confirmer si la germination est le mécanisme régulateur de la cinétique lorsque la réduction s'effectue à basse température. Elle permet entre autre de caractériser totalement cette germination car la connaissance simultanée de $A_{S(0)}$ et de k_i conduit à la détermination de la vitesse de germination $k'g_0$.

VII.1.- INTERPRÉTATION DE LA RÉDUCTION PAR LA GERMINATION

A partir des valeurs de k_i et du rayon R_0 des particules, il est possible de calculer en fonction du temps t , la valeur du temps réduit $= \frac{k_i}{R} \cdot t$ dans l'hypothèse d'une croissance isotrope des germes. Les courbes expérimentales $\alpha = f(t)$ peuvent être remplacées par des courbes $\alpha = f(\tau)$. La figure VII₁ représente un exemple de courbes expérimentales $\alpha = f(\tau)$ pour différentes températures. En superposant les courbes théoriques (fig. VII₂ et VII₃) aux transformées des thermogrammes expérimentaux (figure VII₁), on constate qu'entre $\tau = 0$ et $\tau = 2$, ni la germination à vitesse constante, ni la germination instantanée avec croissance isotrope des germes ne conviennent pour décrire l'avancement de la réaction.

Tout se passe comme si, au début de la réaction, le nombre de germes fictifs, représenté par la valeur de $A_{S(0)}$ était très grand. L'attaque est alors uniforme en surface, la vitesse doit être maximale. Puis ce nombre décroît très rapidement en fonction de l'avancement pour atteindre une valeur constante au-delà de $\tau = 2$. On devrait donc observer une diminution de la vitesse. Or, nous avons observé le contraire (chapitre V).

Par ailleurs, en comparant les courbes des figures VII₂ et VII₁ pour $\tau = 2$, on peut déterminer approximativement les valeurs de $A_{S(0)}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles données dans le tableau IV₃ de l'annexe.

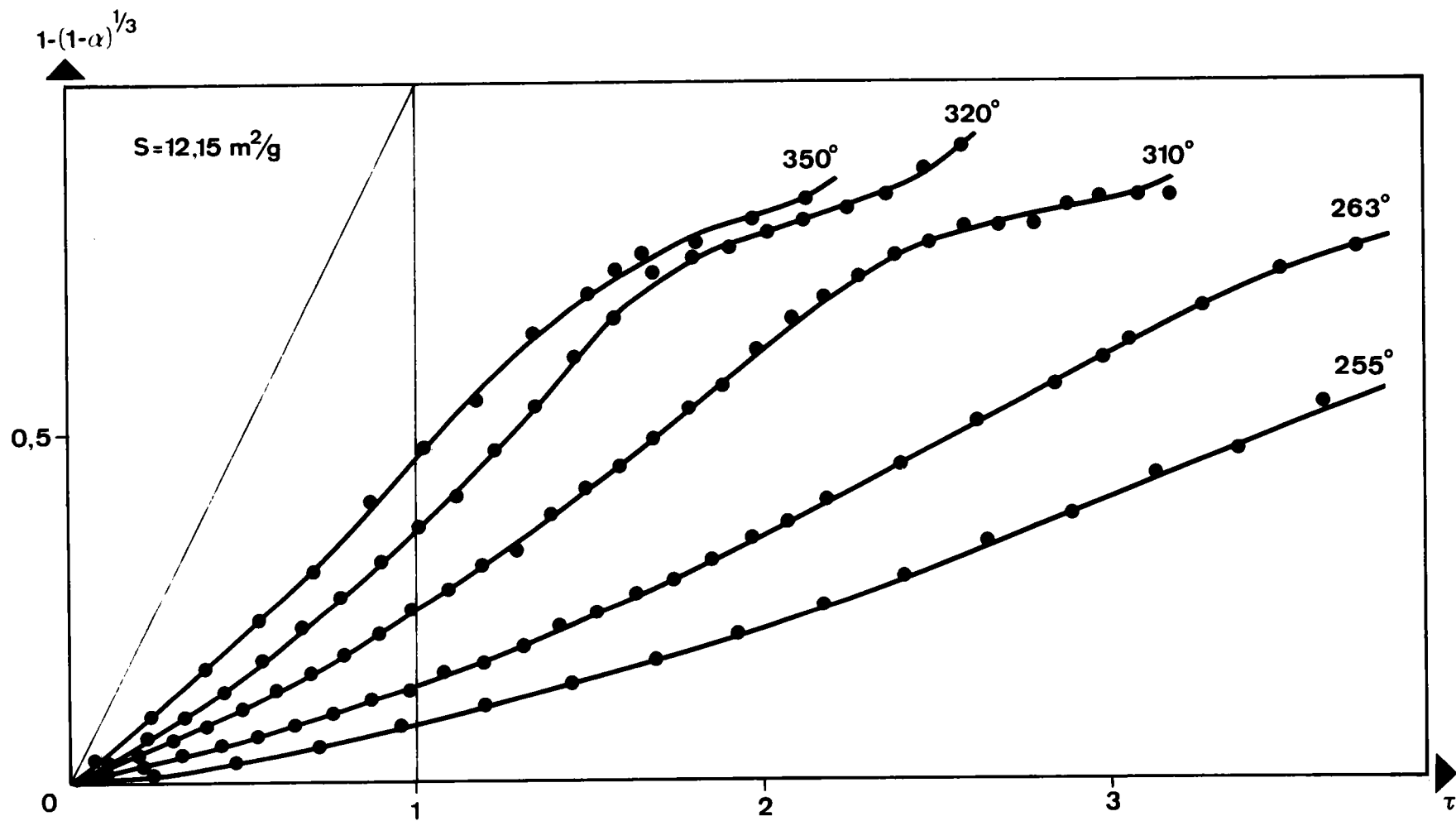


Fig. VII₁ . Transformées $F = 1 - X^{1/3}$ pour différentes températures tracées en fonction du temps réduit τ à partir des valeurs expérimentales du degré d'avancement α .

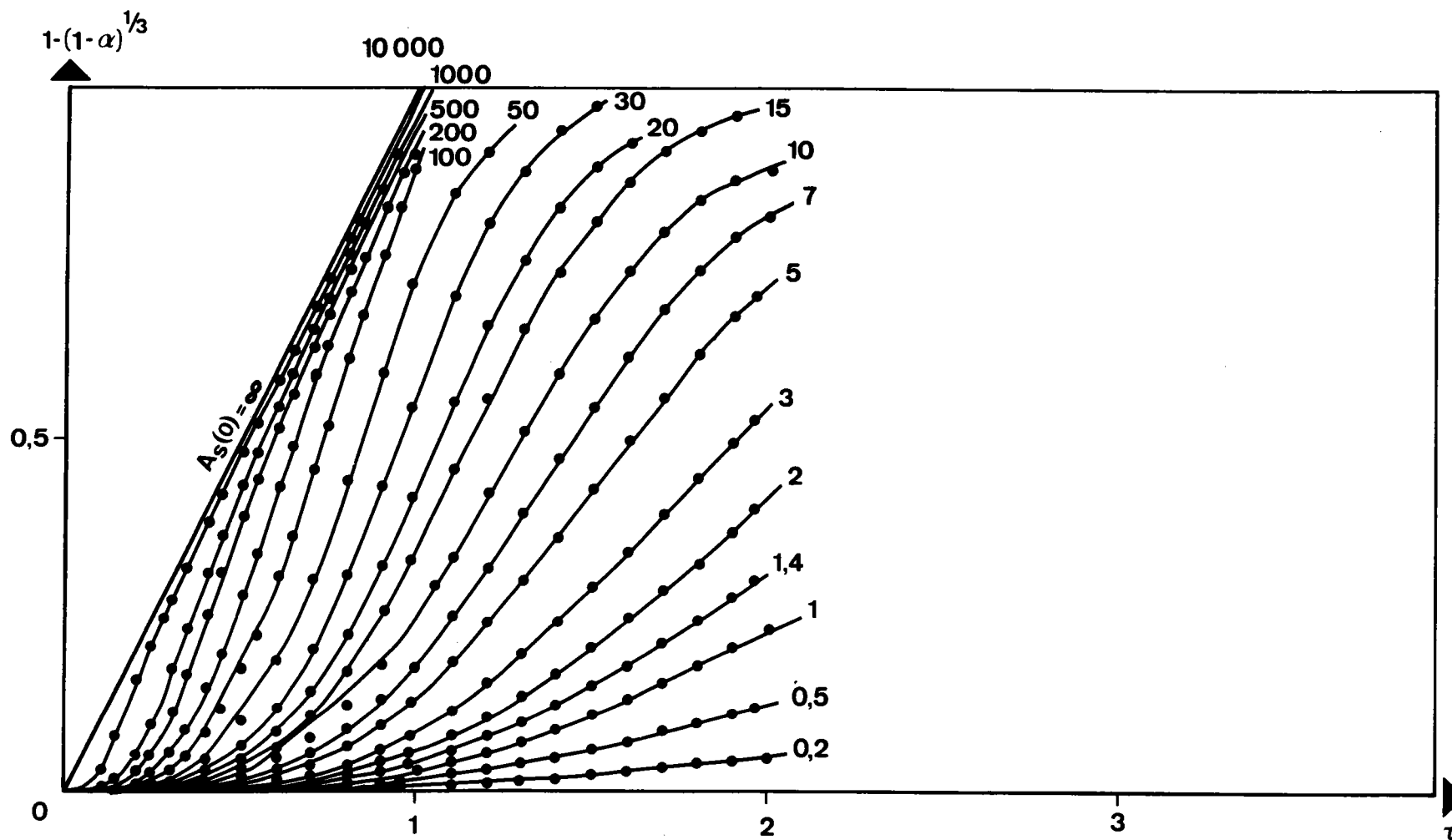


Fig. VII₂ : Abaqués selon B. DELMON représentant la transformée $F = 1 - X^{1/3} = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$ en fonction du temps réduit τ pour différentes valeurs de $A_{S(0)}$ (germination à vitesse constante).

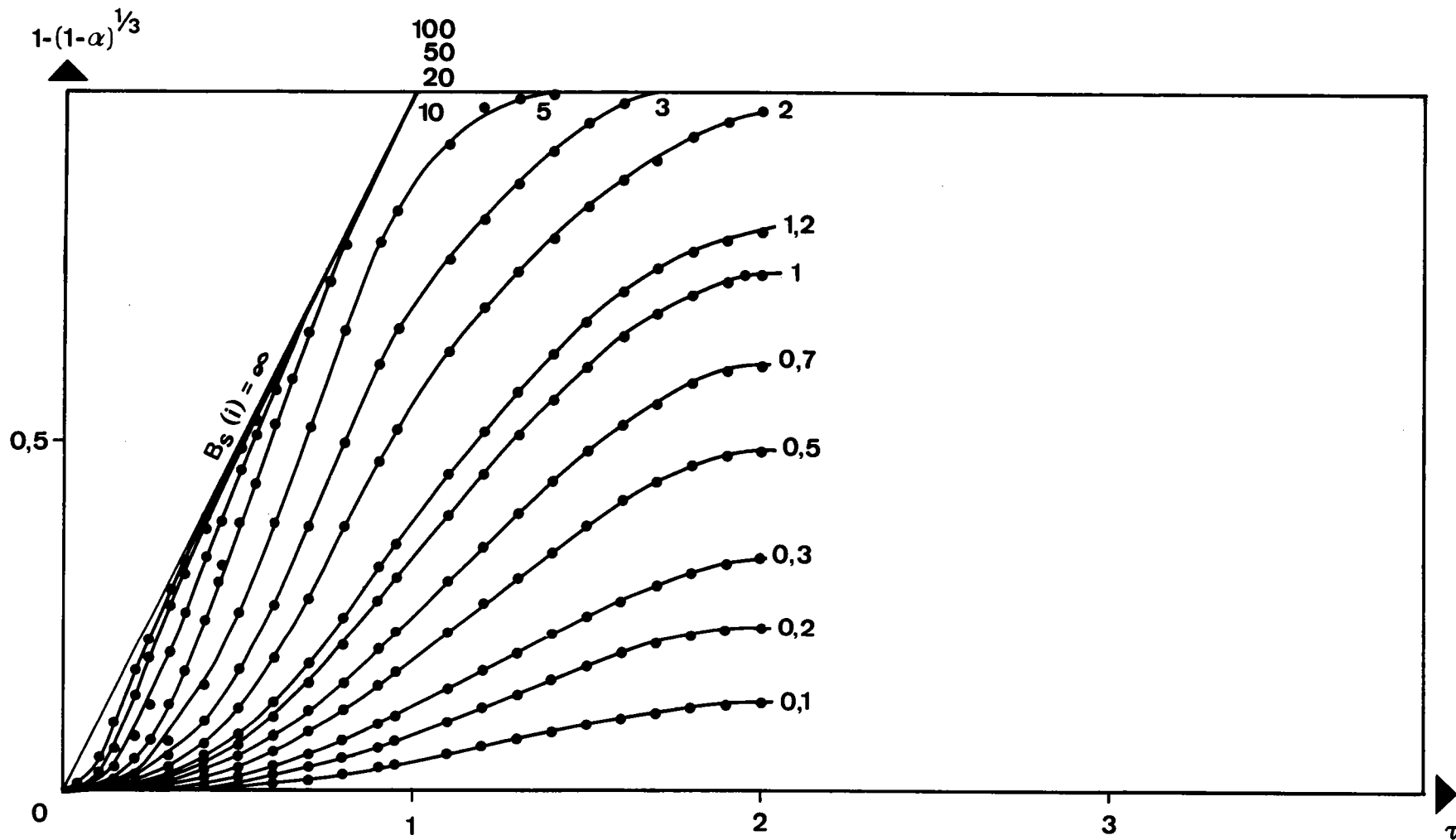


Fig. VII₃ : Abaques selon B. DELMON représentant la transformée $F = 1 - X^{1/3} = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$ en fonction du temps réduit τ pour différentes valeurs de $B_{S(i)}$ (germination instantanée).

Dans cette annexe, nous présentons les résultats obtenus en considérant que la germination ne contrôle véritablement la réaction qu'en fin de réduction. Dans ce cas, la loi d'avancement de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$\text{pour } \tau \geq 2 \\ \log (1-\alpha) = A_{S(0)} \cdot \tau = \frac{4\pi R_0^3 k'g_0}{k_i} \cdot t$$

Cependant, ces valeurs de $A_{S(0)}$ sont faibles et incompatibles avec la valeur estimée dans le chapitre V.

Les valeurs de la vitesse kg_0 déterminées en appliquant cette loi, montrent une variation notable de cette vitesse de germination en fonction de la taille des particules des différents échantillons, alors que l'on s'attend pour des conditions expérimentales identiques à avoir des valeurs de k_i et kg_0 constantes.

De plus, lorsque la température de réduction est inférieure à 350°C, l'incrément thermique, quel que soit le degré d'avancement, a une valeur proche de 26 kcal/mole. Or, nous avons montré que cette valeur est caractéristique d'un processus de transport de matière dans la couche de magnétite formée (chapitres V et VI).

Il n'est donc pas impossible de concevoir que la diffusion intervienne à basse température sur la vitesse de croissance des germes. La croissance des germes à partir de la surface des particules ne peut plus être considérée comme isotrope. En effet, le long de la surface, la vitesse de croissance est égale à k_i (vitesse de transport infinie), tandis que suivant le rayon de la particule, elle est égale à une vitesse $k_D < k_i$, vitesse variant avec la taille du germe car elle dépend du transport de matière. Ceci est compatible avec les observations faites dans les chapitres précédents. En effet lorsque la température s'élève, la valeur de k_D augmente plus rapidement que celle de k_i et devient supérieure à k_i . Au-delà de 350°C, la vitesse k_i étant alors la plus lente, la vitesse de croissance des germes est réglée uniquement par k_i . Si le nombre de germes est suffisamment grand, l'avancement de la réaction suit alors la loi du régime interfacial. C'est ce qui est effectivement observé.

Les lois rigoureuses à allure sigmoïde, décrivant les réactions à basse température, compte tenu de la croissance anisotrope des germes, restent à établir et en tout état de cause, seraient trop complexes pour être appliquées aux valeurs expérimentales.

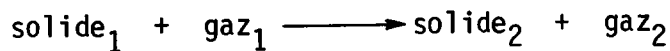
Les abaques qui pourraient en être déduits, devraient être tracés en fonction de valeurs τ dépendant à la fois de k_j et de k_D . Ceci suppose que l'on connaisse a priori la valeur du coefficient de diffusion D qui règle le transport de matière dans les germes de magnétite formée.

C'est pourquoi, nous avons cherché à représenter l'avancement de cette réaction par une loi phénoménologique en faisant des hypothèses simples.

VII.2.- INTERPRÉTATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE LA RÉDUCTION À BASSE TEMPÉRATURE.

VII.2.1.- GENERALITES ET HYPOTHESES

Si au cours d'une réaction :



Le concept de formation de germes au cours de la transformation peut être facilement admis, il n'en reste pas moins qu'il soulève un certain nombre de questions.

- quel est le nombre de sites de germination par particule pour un échantillon donné ?
- quelles sont les orientations cristallographiques des germes par rapport au substrat dont ils sont issus ?
- les germes peuvent-ils croître ou quelle est leur taille limite compte tenu des conditions thermodynamiques de la réaction, du nombre de sites de germination par rapport à la taille des particules, des orientations cristallographiques des germes et des contraintes mécaniques entre les deux solides ?
- quelle est la vitesse de croissance d'un germe, est-elle isotrope ou non ?
- quelles sont les caractéristiques chimiques et cristallographiques du germe ; y-a-t-il possibilité de transport de matière à travers le germe ou entre les germes ?

Autant de questions auxquelles il est difficile de répondre, ce qui ne permet pas de décrire exactement les mécanismes qui interviennent au cours de la réduction.

C'est pourquoi, nous avons tenté de décrire la réduction à basse température par une loi phénoménologique en nous appuyant sur les hypothèses suivantes :

- la germination est la succession de deux étapes :

- a) d'une part, un processus de formation d'une solution solide ayant la structure de la phase initiale $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$, mais qui contient un grand nombre de défauts ponctuels donnant localement la composition de la phase finale Fe_3O_4 .
Cette étape est caractérisée par une variation d'enthalpie libre ΔG_C , nécessairement négative, correspondant à la formation de lacunes qui accompagnent le départ d'atomes d'oxygène (62).
- b) d'autre part, une précipitation spontanée des défauts pour former des germes de Fe_3O_4 à la surface de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$. Cette étape est caractérisée par une variation d'enthalpie libre $\Delta G_{1,2}$ correspondant à la disparition d'une lacune (62).

VII.2.2.- MODELE REACTIONNEL

Au cours de la réduction à basse température, un interface d'épaisseur e est constitué par des cristallites de magnétite. La couche ainsi formée, présente soit une perméabilité au gaz réducteur, soit un nombre de défauts suffisamment important pour assurer le transport de matière nécessaire à la poursuite de la réaction.

En raison de la forme sphérique des particules, cette couche de magnétite formée est soumise à des contraintes. Ces contraintes sont d'autant plus grandes que le rayon de la fraction restante d'hématite devient plus petit lorsque l'interface réactionnel progresse.

Ces contraintes provoqueront, au cours de la progression de l'interface une dislocation progressive de la couche de magnétite formée, la rendant ainsi plus perméable. Le coefficient de diffusion caractérisant le transport de matière à travers la couche de magnétite augmentera par conséquent en

fonction de l'avancement de la réaction.

En conséquence, en un point donné de la couche de magnétite, le coefficient de diffusion varie au cours du temps. Il en résulte une variation du coefficient de diffusion dans toute l'épaisseur de la couche de magnétite formée, sa valeur étant la plus faible au voisinage de l'interface réactionnel.

La vitesse de réaction à l'interface réactionnel dépend du transport de matière à travers toute la couche de magnétite d'épaisseur $R_0 - R_i$ (figure VII₄). En conséquence, comme dans le chapitre V, la variation de vitesse observée dépend de la variation du coefficient moyen de diffusion.

La loi de variation du coefficient de diffusion réel ne pouvant être connu en fonction du lieu et du temps, nous avons supposé, pour simplifier, que la couche de magnétite est scindée en deux couches distinctes. L'une contigüe au front réactionnel, peu disloquée, d'épaisseur e , dans laquelle le coefficient de diffusion est constant et égal à D_i , l'autre d'épaisseur $R_0 - (R_i + e)$, de plus en plus perturbée permettant un transport plus facile de matière, dans laquelle le coefficient de diffusion D_j est supérieur à D_i .

Ceci revient à remplacer une variation continue du coefficient de diffusion par une variation discontinue, les coefficients D_i et D_j étant les valeurs moyennes de coefficients de diffusion dans chacune des couches de magnétite.

VII.3.- LOI CINÉTIQUE RELATIVE AU MODÈLE

La figure VII₄ décrit le modèle réactionnel à basse température et donne le profil des concentrations.

Vitesse de réaction

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

$$\begin{aligned} J &= V_D' = 4\pi \frac{(R_i + e)R_i}{e} \cdot D_i \cdot (C_i' - C_i) \\ &= 4\pi \frac{R_0(R_i + e)}{R_0 - (R_i + e)} \cdot D_j (C_0 - C_i') \end{aligned}$$

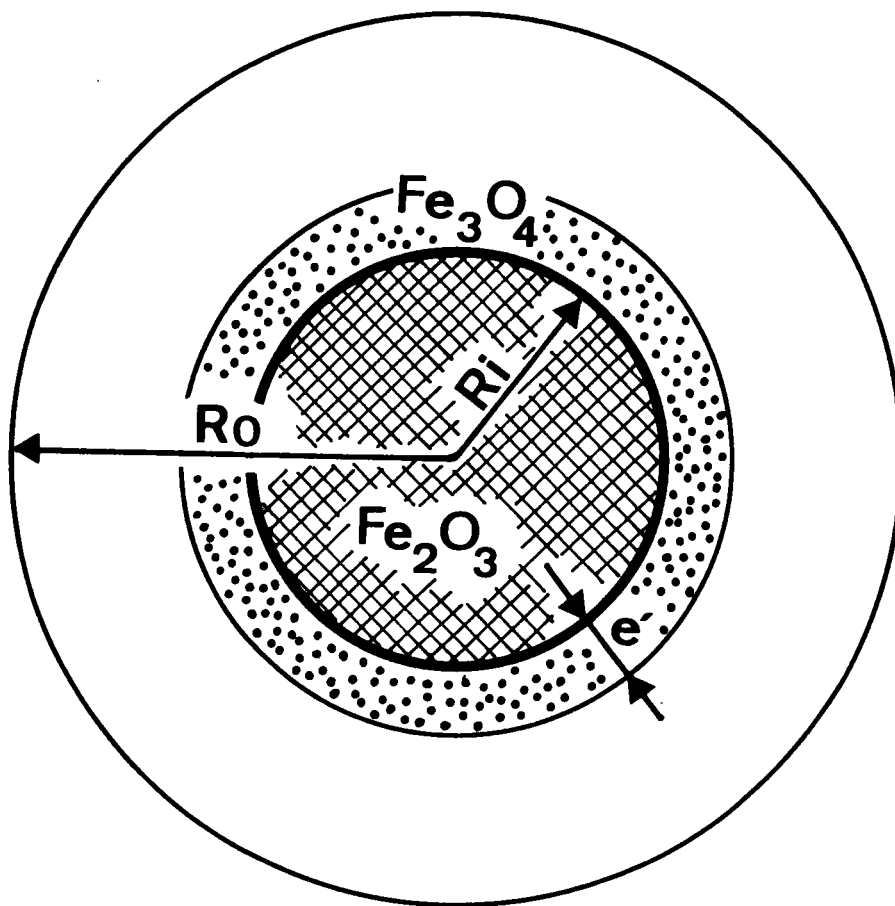


Fig. VII₄ : Modèle réactionnel à basse température.

d'où nous déduisons que :

$$J = V_D' = 4\pi \frac{R_i(R_i+e)}{e} \cdot D_i \frac{(C_o - C_i)}{1 + \frac{D_i}{D_j} x^{1/3} \left[\frac{R_o(1-x^{1/3})-e}{e} \right]}$$

En régime mixte permanent, la vitesse globale de la réaction a pour expression puisque $V_C' = V_D' = V_M$

$$V_M = V_C \cdot \frac{1}{1 + \frac{BR_o}{D_i} \frac{x^{1/3}(1+N)e}{R_o x^{1/3} + e}} \quad (1)$$

avec

$$N = \frac{D_i}{D_j} x^{1/3} \left[\frac{R_o(1 - x^{1/3}) - e}{e} \right]$$

Cette expression peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{V_M \cdot \beta}{V_C - V_M} = \frac{D_i}{BR_o} A(1-x^{1/3}) \quad (2)$$

avec

$$A = \frac{R_o x^{1/3} + e}{e} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D_i}{D_j} x^{1/3} \left[\frac{R_o(1-x^{1/3})-e}{e} \right]}$$

Pour obtenir cette expression, nous avons choisi un modèle dans lequel une variation continue du coefficient de diffusion est remplacée par une variation discontinue.

La valeur de l'épaisseur e est arbitraire et dépend des valeurs de D_i et D_j . La variation de D_j n'étant pas connue il nous est impossible de déterminer e .

L'expression (2) ne permet de déterminer expérimentalement que la valeur de $\frac{D_i \cdot A}{BR_o}$, c'est-à-dire, si l'on connaît BR_o , de calculer le coefficient de diffusion $D_o = D_i \cdot A$ qui n'est que le coefficient de diffusion

apparent et non le coefficient de diffusion réel dans la couche de magnétite.

Nous pouvons écrire :

$$\frac{V_M \cdot \beta}{V_C - V_M} = \frac{D_0}{BR_0} (1 - X^{1/3}) \quad (3)$$

VII.4.- APPLICATION AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

En utilisant la relation (3), il est possible à partir des valeurs de V_C calculées au moyen des résultats du chapitre V et à partir des valeurs expérimentales de V_M de calculer les valeurs de $\frac{V_M \cdot \beta}{V_C - V_M}$ pour différentes valeurs du degré d'avancement α de la réaction.

Ces valeurs sont reportées en fonction de $X^{1/3} = (1-\alpha)^{1/3}$. Les figures VII₅ et VII₆ montrent que $\frac{V_M \cdot \beta}{V_C - V_M}$ varie linéairement entre 1 et 0,6 environ, ce qui correspond à des valeurs de α comprises entre 0 et 0,75.

La loi phénoménologique établie décrit donc correctement la cinétique de réduction à basse température tant que le degré d'avancement de la réaction est inférieur à des valeurs de 0,70 à 0,80 selon la température et la taille des particules à réduire.

Cependant, on observe que les droites ne passent dans aucun cas par la valeur $X^{1/3} = 1$. La quantité $\frac{V_M \cdot \beta}{V_C - V_M}$ s'annule pour $X^{1/3} = 1 - \frac{1}{\epsilon}$

La loi expérimentale est donc :

$$\frac{V_M \cdot \beta}{V_C - V_M} = \frac{D_0}{BR_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - X^{1/3}\right)$$

VII.4.1.- DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION D_0

La pente des droites obtenues sur les figures VII₅ et VII₆ est égale au rapport $\frac{D_0}{BR_0}$. Les valeurs de B sont connues (chapitre V) ; celles de R_0 , rayon moyen des particules que l'on réduit sont calculées à partir des valeurs des surfaces spécifiques. On peut donc facilement déterminer à partir des mesures faites, le coefficient de diffusion D_0 dans la couche de magnétite

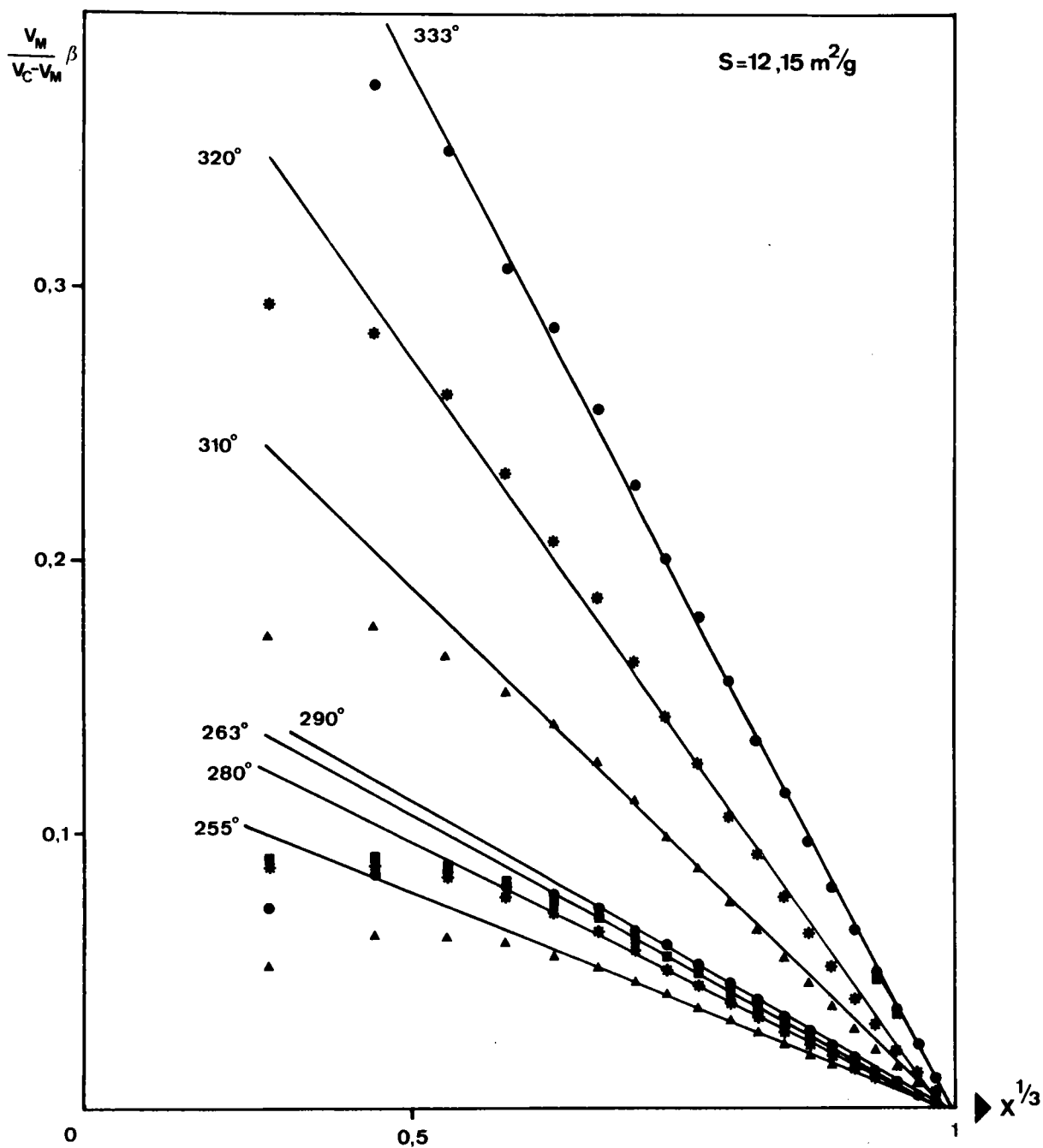


Fig. VII₅ : Variation du rapport $\frac{V_M \cdot \beta}{V_C - V_M}$, calculé à partir des valeurs expérimentales V_M et des valeurs V_C , vitesse en régime interfacial et reporté en fonction de $X^{1/3}$.
Echantillon : $S = 12,15 \text{ m}^2/\text{g}$.

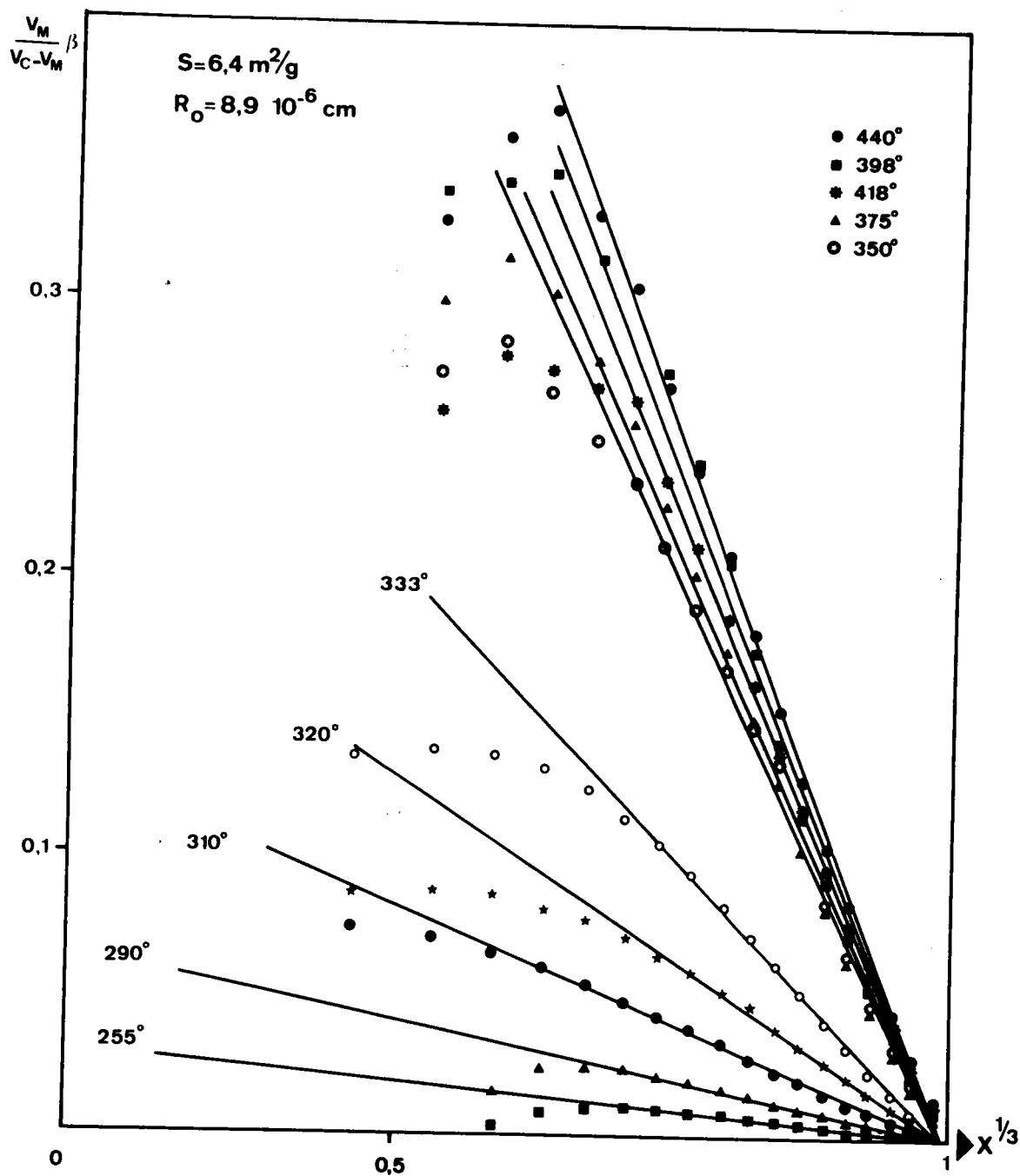


Fig. VII₆ : Variation du rapport $\frac{V_M \cdot \beta}{V_C - V_M}$, calculé à partir des valeurs expérimentales de V_M et des valeurs V_C , vitesse en régime interfacial et reporté en fonction de $X^{1/3}$.

Echantillon : $S = 6,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

adjacente à l'interface hématite - magnétite. On peut également déterminer les valeurs de la constante ϵ' .

En effet, le fait que le rapport $\frac{V_{M \cdot \beta}}{V_C - V_M}$ varie linéairement en fonction de $X^{1/3}$ pour la presque totalité de la réaction montre que l'hypothèse consistant à admettre que le coefficient D_j est très supérieur à D_i par suite d'une dégradation de la magnétite au fur et à mesure de sa formation, est vérifiée. Le terme N de l'expression (1) est en ce cas négligeable.

L'expression (2) s'écrit alors :

$$\frac{V_{M \cdot \beta}}{V_C - V_M} = \frac{D_i}{BR_0} \cdot \frac{R_0 X^{1/3 + e}}{e(1 - X^{1/3})}$$

On constate qu'il faut de plus admettre que $e = \epsilon R_i = \epsilon R_0 X^{1/3}$, c'est-à-dire que e décroît au cours de l'avancement avec le rayon du front réactionnel. Ceci est en accord avec l'augmentation de la vitesse observée à basse température lorsque la réaction évolue en régime mixte et vérifie l'hypothèse que l'épaisseur de la couche de magnétite contigüe au front réactionnel dépend de la variation d'enthalpie libre $\Delta G_{1,2}$, variation liée à la tension superficielle entre les deux solides hématite et magnétite. La tension superficielle est elle-même liée au rayon R_i de l'interface. L'expression (2) devient :

$$\frac{V_{M \cdot \beta}}{V_C - V_M} = \frac{D_i}{BR_0} \cdot \frac{1 + \epsilon}{\epsilon} (1 - X^{1/3}) = \frac{D_0}{BR_0} (1 - X^{1/3})$$

Le tableau VII₅ donne deux exemples de détermination des coefficients de diffusion D_0 et de ϵ' pour différentes valeurs de la température de réduction.

| Echantillon | | Surf. spéc. = $12,15 \text{ m}^2/\text{g}$ | | | | | | | $R_o = 4,69 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ |
|--|------------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| T°C | 350 | 333 | 320 | 310 | 290 | 280 | 263 | 255 | |
| D_o/B_{Ro} | -0,673 | -0,781 | -0,563 | -0,397 | -0,232 | -0,203 | -0,219 | -0,165 | |
| $\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon'} \frac{D_o}{B_{Ro}}$ | 0,672 | 0,775 | 0,554 | 0,385 | 0,229 | 0,199 | 0,215 | 0,162 | |
| ϵ' | / | 136 | 63,3 | 69 | 71 | 61 | 65 | 56 | |
| B_{Ro}/D_o | 1,486 | 1,281 | 1,777 | 2,558 | 4,301 | 4,921 | 4,560 | 6,043 | |
| B | $5,5 \cdot 10^{-4}$ | $4,4 \cdot 10^{-4}$ | $3,75 \cdot 10^{-4}$ | $3,25 \cdot 10^{-4}$ | $2,45 \cdot 10^{-4}$ | $2,10 \cdot 10^{-4}$ | $1,65 \cdot 10^{-4}$ | $1,45 \cdot 10^{-4}$ | |
| D_o | $17,35 \cdot 10^{-10}$ | $16,11 \cdot 10^{-10}$ | $9,89 \cdot 10^{-10}$ | $6,05 \cdot 10^{-10}$ | $2,67 \cdot 10^{-10}$ | $2,00 \cdot 10^{-10}$ | $1,69 \cdot 10^{-10}$ | $1,12 \cdot 10^{-10}$ | |

| Echantillon | | Surf. spéc. = $6,4 \text{ m}^2/\text{g}$ | | | | | | | $R_o = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ |
|--|------------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| T°C | 350 | 333 | 320 | 310 | 290 | 280 | 263 | 255 | |
| D_o/B_{Ro} | -0,8626 | -0,4237 | -0,259 | -0,174 | -0,0883 | -0,0847 | -0,0839 | -0,0404 | |
| $\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon'} \frac{D_o}{B_{Ro}}$ | 0,8508 | 0,4184 | 0,2572 | 0,1718 | 0,0871 | 0,0834 | 0,0829 | 0,0401 | |
| ϵ' | 73,5 | 78,7 | 117,5 | 64,5 | 78,7 | 64,5 | 86,9 | 134 | |
| B_{Ro}/D_o | 1,159 | 2,360 | 3,855 | 5,730 | 11,330 | 11,809 | 11,912 | 24,74 | |
| B | $5,5 \cdot 10^{-4}$ | $4,4 \cdot 10^{-4}$ | $3,75 \cdot 10^{-4}$ | $3,25 \cdot 10^{-4}$ | $2,45 \cdot 10^{-4}$ | $2,10 \cdot 10^{-4}$ | $1,65 \cdot 10^{-4}$ | $1,45 \cdot 10^{-4}$ | |
| D_o | $42,21 \cdot 10^{-10}$ | $16,6 \cdot 10^{-10}$ | $8,65 \cdot 10^{-10}$ | $5,05 \cdot 10^{-10}$ | $1,92 \cdot 10^{-10}$ | $1,58 \cdot 10^{-10}$ | $1,23 \cdot 10^{-10}$ | $0,52 \cdot 10^{-10}$ | |

TABLEAU VII₅

Dans le tableau VII₆ les valeurs de D_0 sont rassemblées à différentes températures pour des échantillons de surfaces spécifiques différentes.

| T \ S | 12,15 | 10,05 | 8,9 | 7,5 | 6,4 |
|-------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 350 | $17,35 \cdot 10^{-10}$ | $32 \cdot 10^{-10}$ | $36,4 \cdot 10^{-10}$ | $34,8 \cdot 10^{-10}$ | $42,2 \cdot 10^{-10}$ |
| 320 | $9,89 \cdot 10^{-10}$ | $10,6 \cdot 10^{-10}$ | $8,5 \cdot 10^{-10}$ | $9,8 \cdot 10^{-10}$ | $8,6 \cdot 10^{-10}$ |
| 280 | $2,00 \cdot 10^{-10}$ | $2,32 \cdot 10^{-10}$ | $1,97 \cdot 10^{-10}$ | $1,93 \cdot 10^{-10}$ | $1,58 \cdot 10^{-10}$ |
| 255 | $1,12 \cdot 10^{-10}$ | $1,08 \cdot 10^{-10}$ | $1,08 \cdot 10^{-10}$ | $0,73 \cdot 10^{-10}$ | $0,52 \cdot 10^{-10}$ |

TABLEAU VII₆

Ce tableau montre que le coefficient de diffusion D_i ne dépend pas des caractéristiques physiques des échantillons, mais uniquement de la température de réduction. Sur la figure VII₇ sont tracées les valeurs de $\log D_i$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$. La pente de la droite obtenue permet de calculer l'incrément thermique de la diffusion.

$$D_0 = D_{0_0} e^{-\frac{\Delta E_{D_0}}{RT}}$$

avec $\Delta E_{D_0} = 26.000 \pm 2000 \text{ cal/mole}$

et $D_{0_0} = 3,68$

De plus, on peut constater que les valeurs de ϵ' sont légèrement fluctuantes autour d'une valeur moyenne pour chaque échantillon. Ceci tient à l'imprécision sur la détermination de l'ordonnée à l'origine des droites des figures VII₅ et VII₆.

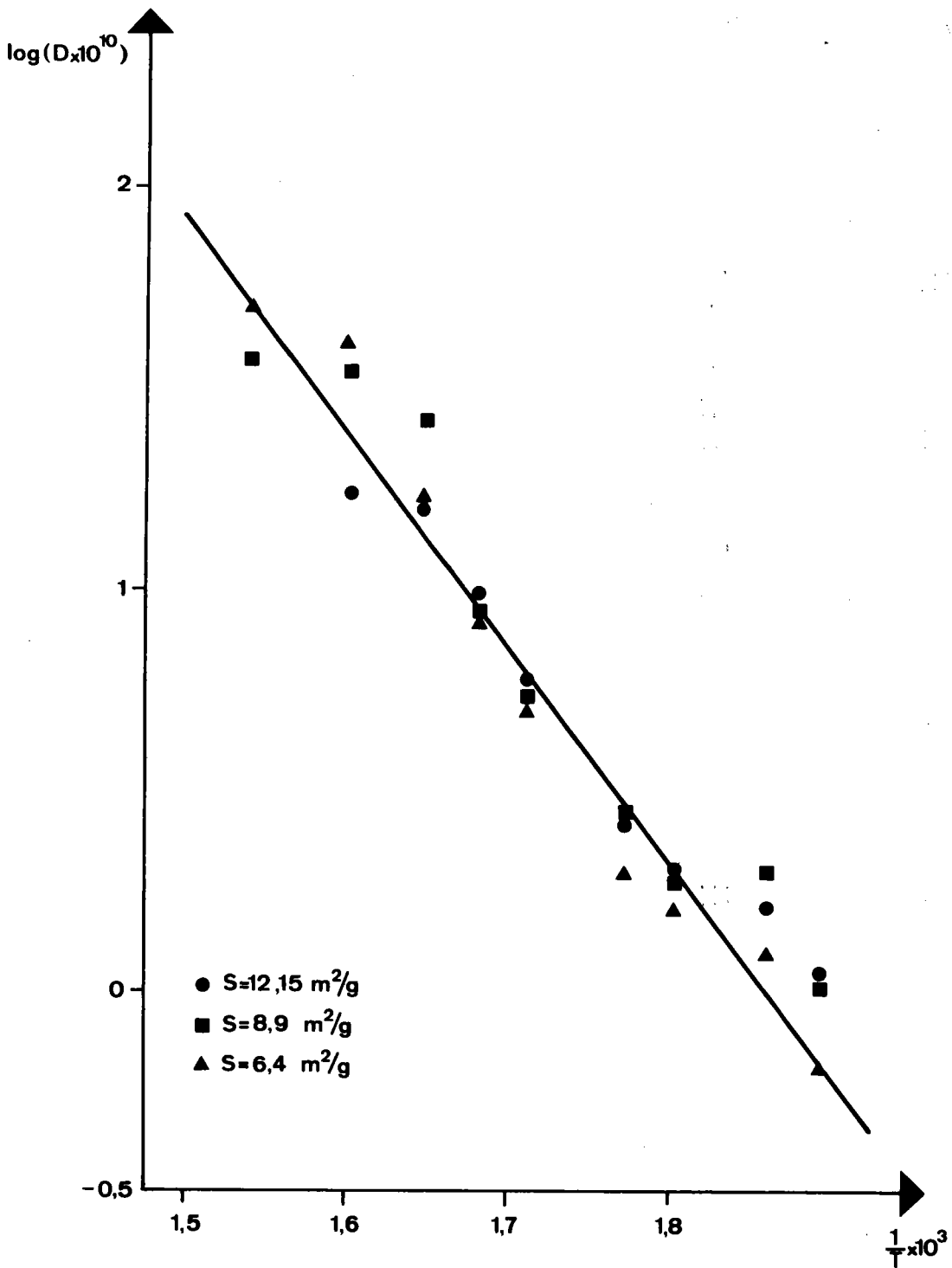


Fig. VII₇ : Droite d'Arrhénus représentant la variation de $\log D_i$ en fonction de l'inverse de la température $T^\circ\text{K}$ pour différents échantillons.

Le tableau VII₇ donne les valeurs moyennes de ϵ' pour chaque échantillon réduit.

| | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-----|-----|-----|
| S m ² /g | 12,15 | 10,05 | 8,9 | 7,5 | 6,4 |
| ϵ' | 71 | 79 | 82 | 80 | 87 |

TABLEAU VII₇

On peut noter que la valeur de ϵ' diminue faiblement lorsque la surface spécifique augmente.

VII.4.2.- VARIATION DE L'INCREMENT THERMIQUE APPARENT

En dérivant l'expression logarithmique de la vitesse V_M par rapport à la température, nous pouvons déterminer l'expression de l'incrément thermique apparent de la réaction en fonction de l'avancement (voir annexe).

L'expression de l'incrément thermique en tenant compte des incréments thermiques de chacun des processus réactionnels est :

$$\frac{\Delta E_A \left[\frac{1}{\epsilon'} - 1 + X^{1/3} \right] - \frac{BRo}{Dt} \beta \left[E_D - RT \right]}{\left[\frac{1}{\epsilon'} - 1 + X^{1/3} \right] - \frac{BRo}{Dt} \beta} \quad (4)$$

Nous constatons d'après cette expression que :

pour $X^{1/3} = 0$ $\Delta E_A = \Delta E_C$ en fin de réaction

pour $X^{1/3} = 1$ $\Delta E_A = \Delta E_C$ en début de réaction

pour $X^{1/3} = 1 - \frac{1}{\epsilon}$ $\Delta E_A = \Delta E_D - RT$, c'est l'incrément thermique lorsque la couche de magnétite se forme.

En prenant la température moyenne 300°C à l'intervalle des températures de réduction et ϵ' la valeur moyenne des valeurs calculées soit

$\epsilon' = 80$, on peut à partir de la relation (4) tracer la courbe de variation des incréments thermiques apparents de la réaction en fonction de son avancement α . Sur la figure VII₈, une telle courbe est comparée aux valeurs expérimentales qui ont été calculées à partir des droites de la figure VII₅. On peut constater que l'accord est satisfaisant.

Cependant, si l'on utilise le domaine des températures de réductions supérieures à 350°C, on note que les points expérimentaux s'écartent notablement de la courbe théorique (fig. VII₉). De plus, les courbes théoriques $\Delta E_a = f(\alpha)$ que l'on peut tracer pour différentes valeurs de la température, ne laissent pas prévoir une variation de ΔE_a aussi brutale que celle qui a été mise en évidence sur les courbes de la figure V₁₀.

Ceci tient en fait à plusieurs raisons :

- d'une part, lorsque l'on porte $\log V_M$ en fonction de $1/T$, les courbes obtenues ne sont en fait pas rigoureusement des droites. Les valeurs de ΔE_a , qui en résultent, peuvent par conséquent présenter des écarts notables avec la valeur vraie.
- d'autre part, les imprécisions sur les mesures peuvent entraîner des erreurs importantes au niveau de la détermination expérimentale de ΔE_a .

Enfin, le manque de précision sur les mécanismes élémentaires, création de lacunes, formation des germes..., qui caractérisent la réduction ne permettait pas d'explicitier la constante ϵ' et de la lier spécifiquement à des grandeurs caractérisant ces mécanismes.

L'utilisation d'une valeur moyenne de ϵ' peut être abusive et avoir des conséquences non négligeables sur les courbes théoriques de variation de ΔE_a .

De plus, le modèle simplifié choisi ne peut rendre exactement compte de la loi d'évolution de la couche de magnétite formée. La valeur du coefficient D_j n'est par conséquent qu'une valeur moyenne.

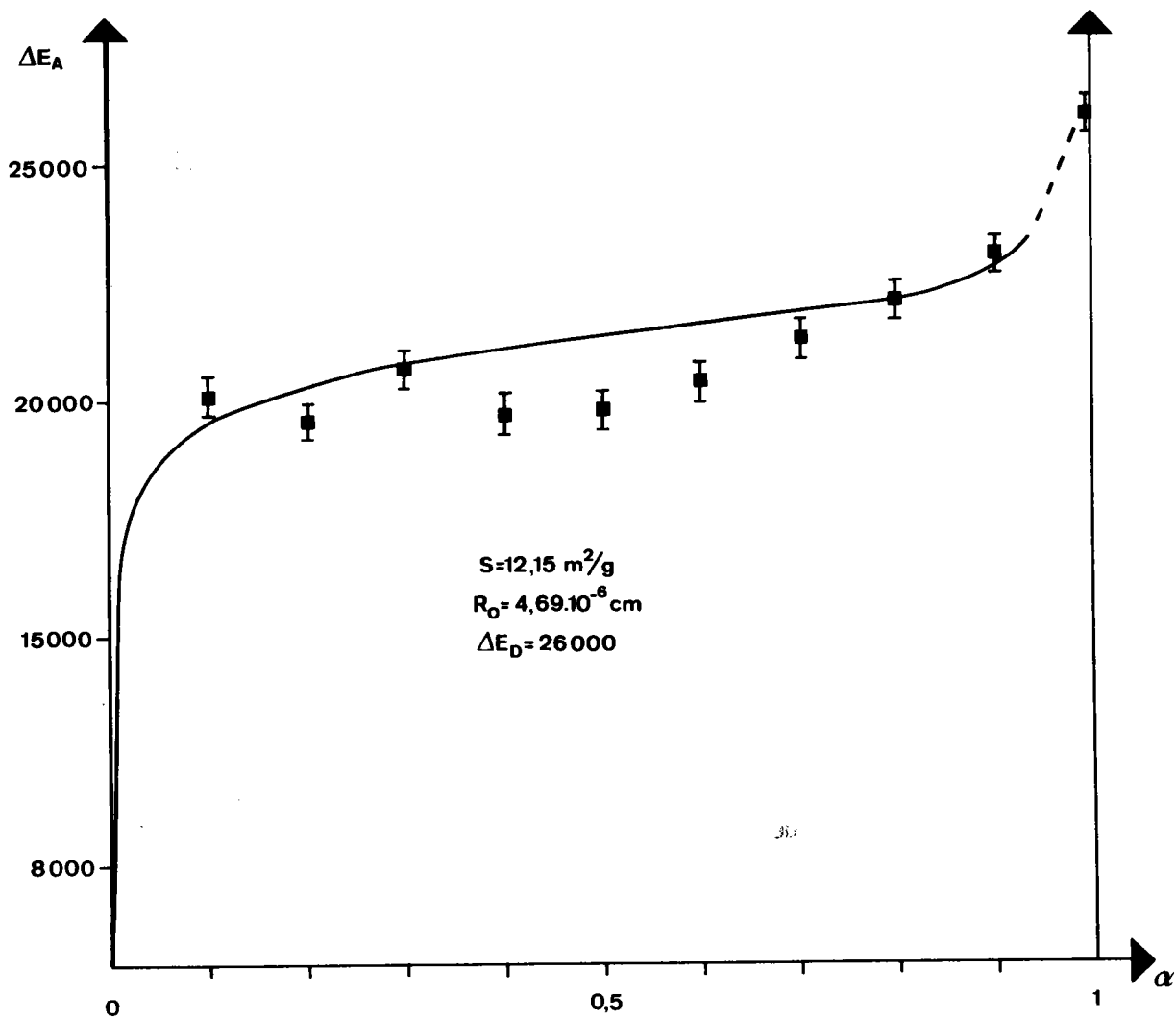


Fig. VII₈ : Courbe théorique de variation de l'incrément thermique ΔE_a et points représentant les valeurs expérimentales en fonction de l'avancement α de la réaction.

$S = 12,15 \text{ m}^2/\text{g}$

$\Delta E_c = 8200 \text{ cal/mole}$ et $\Delta E_D = 26000 \text{ cal/mole} - \epsilon' = 80$.

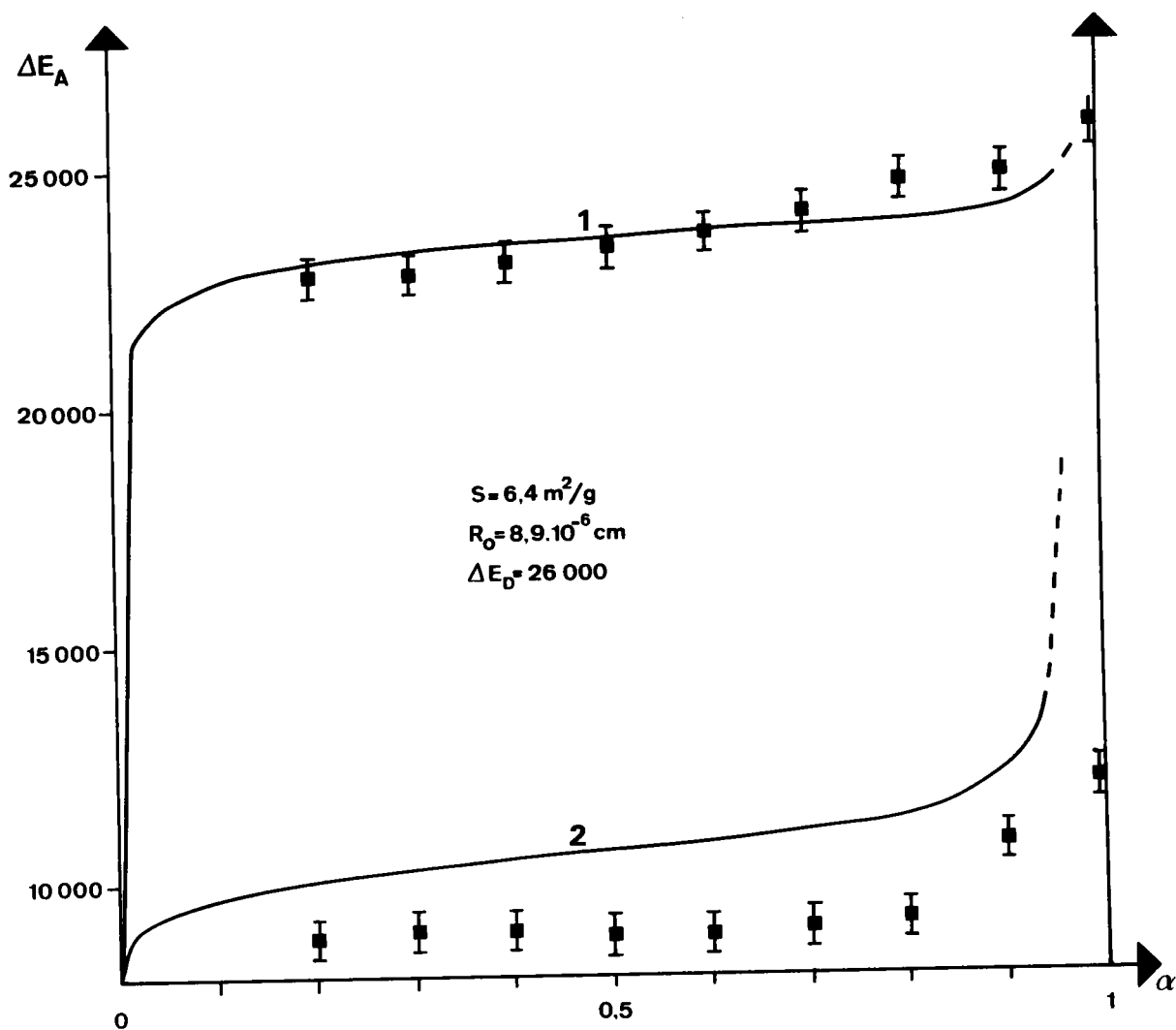


Fig. VII₉ : Courbes théoriques de variation de l'incrément thermique ΔE_A et points représentant les valeurs expérimentales en fonction de l'avancement α de la réaction.

$S = 6,4 \text{ m}^2/\text{g}$ et $\epsilon' = 80$

(1) courbe pour l'intervalle de température 255-330°C

(2) courbe pour l'intervalle de température 330-440°C

CONCLUSION

Cette étude a montré que la germination de la magnétite est l'un des mécanismes qui intervient au cours de la réduction de l'hématite en magnétite. Cependant, elle ne règle la cinétique de cette transformation qu'en fin de réaction.

Elle n'est donc pas le seul mécanisme, la vitesse de germination n'ayant pas une influence prépondérante sur la vitesse apparente de transformation tant que le degré de transformation est inférieur à 0,85.

La formation de germes dans une couche de magnétite contigüe à l'interface réactionnel permet d'expliquer l'importance que joue la diffusion dans le transport de matière à travers cette couche, compte tenu du fait qu'elle se dégrade au fur et à mesure que l'interface réactionnel s'en éloigne.

Le modèle simplifié qui en résulte rend compte de l'évolution de la cinétique à basse température. Les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion D_0 qui ont été calculées à partir de ce modèle, montre que dans la couche de magnétite contigüe à l'interface, la diffusion apparente est néanmoins environ dix fois plus grande que dans la couche de magnétite réorganisée qui apparaît à haute température. Ceci explique pourquoi, l'influence du transport de matière sur la cinétique globale de la réduction à basse température se manifeste de façon si différente.

Enfin, la valeur de l'incrément thermique relatif au coefficient de diffusion D_0 , $\Delta E_{D_0} = 26.000$ kcal/mole est aux erreurs de mesure près de même grandeur que celui calculé à haute température pour la diffusion dans la couche de magnétite réorganisée.

Ceci laisse supposer que la diffusion dans les deux cas peut relever d'un même processus élémentaire, soit diffusion du gaz réducteur, soit diffusion d'ions oxygène.

CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE

Dans cette étude, nous avons mis en évidence l'importance d'une bonne caractérisation des échantillons à réduire. En isolant le processus interfacial des processus diffusionnels, nous avons en particulier montré l'influence de la surface spécifique sur la cinétique de transformation d'une poudre d'hématite en magnétite. Ceci a permis de déterminer les constantes cinétiques relatives au régime interfacial lors de la progression du front de réduction.

Enfin, il a été montré que selon la température de réduction, deux processus diffusionnels peuvent perturber la progression du front de réduction. La figure VII₁₀ résume l'influence de ces deux effets sur le profil des concentrations fictives.

A basse température, une couche de magnétite naissante, en voie de de disloquer et contigüe à l'interface, constitue un obstacle à l'avancement du front réactionnel. L'épaisseur de cette couche tend à diminuer avec l'avancement de la réaction. Le coefficient de diffusion D_j y est sensiblement constant et inférieur à celui de la couche de magnétite disloquée produite après avancement du front réactionnel.

Lorsque la température augmente, le mécanisme de formation et d'avancement de l'interface est toujours le même. Cependant, plus la température de réduction augmente, plus l'influence perturbatrice de la couche de magnétite en formation et contigüe à l'interface devient faible sur la cinétique apparente de réduction. En effet, le coefficient de diffusion D_j augmente plus vite que la constante cinétique B en fonction de la température. Ceci favorise alors l'apparition du régime interfacial.

Mais plus la température s'élève, plus la couche externe de magnétite disloquée produite, va alors avoir tendance à se réorganiser rapidement et à se mieux réorganiser. Le coefficient de diffusion D dans cette couche en voie de réorganisation diminuera donc d'autant plus vite que la température sera plus élevée, pour tendre vers une valeur limite fonction uniquement de la température.

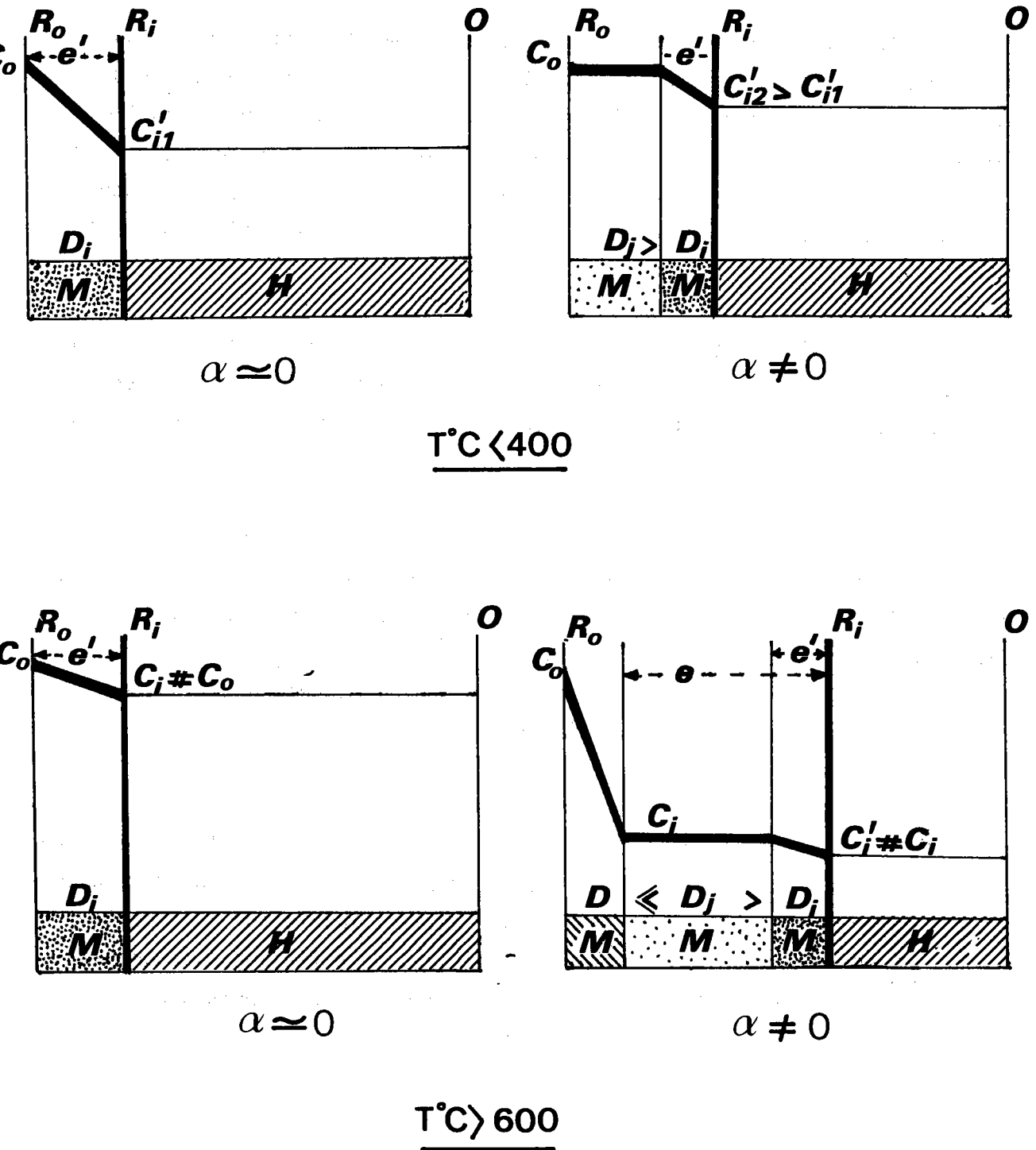


Fig. VII₁₀ : Schéma présentant dans les différentes couches de magnétite, la variation fictive des concentrations dans le cas d'une réduction à basse température et dans le cas d'une réduction à haute température.

Ce coefficient de diffusion $D \ll D_j$ deviendra également inférieure à D_j . C'est alors l'effet limitatif de la couche de magnétite réorganisée qui deviendra prépondérant sur la courbe cinétique de réduction.

Les résultats qui nous ont conduit à cette conclusion, confirment les différentes hypothèses qui ont été avancées. Toutefois, il convient d'étayer ces hypothèses en examinant en particulier l'aspect cristallographique de cette transformation hématite-magnétite (63) (64).

TROISIÈME PARTIE

ASPECT CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA REDUCTION

CHAPITRE - VIII -

RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE L'HÉMATITE ET LA MAGNÉTITE
QUI EN EST ISSUE PAR RÉDUCTION À BASSE TEMPÉRATURE

On sait qu'au cours de la transformation d'un solide S_1 en un solide S_2 , il existe généralement entre les deux solides cristallins des relations de structure.

Ces relations dépendent des réseaux cristallins et des structures de chacun des solides. Elles peuvent être des relations à courte distance, mais elles peuvent également, selon les compatibilités, être conservées à plus ou moins longue distance de l'interface de transformation. Ces relations se traduisent par des orientations particulières des cristallites du solide S_2 par rapport au solide S_1 .

De plus, la taille des cristallites, pour des raisons de compatibilité de réseau, dépend partiellement de ces orientations mais aussi des conditions physiques dans lesquelles se fait la transformation. On conçoit donc l'importance de l'aspect cristallographique de la transformation sur la cinétique de cette transformation.

Aussi, dans le but d'étayer les hypothèses formulées dans la deuxième partie du présent travail, nous nous proposons de comparer les relations topotaxiques connues de la transformation hématite-magnétite à haute température avec les relations topotaxiques de cette même transformation à basse température.

VIII.1.- MODE OPÉRATOIRE

Il serait vain de vouloir déterminer des relations de structure entre deux corps, dont l'un est issu de l'autre, en utilisant une poudre constituée de cristallites qui présentent toutes les orientations et toutes les faces cristallines possibles.

C'est pourquoi, l'étude des relations topotaxiques entre hématite et magnétite a été effectuée sur des monocristaux d'hématite naturels. Ces monocristaux sont réduits dans les mêmes conditions expérimentales que les poudres (voir chapitres V et VII).

Les orientations des cristallites de magnétite qui se forment sur une face cristalline d'hématite, sont déterminées par diffractométrie X en

utilisant la méthode de SCHULZ (65). Cette méthode consiste, en utilisant un goniomètre de texture, à explorer l'échantillon en assurant au plan limitant cet échantillon un mouvement tel que le pôle correspondant décrive une spirale sur la figure de pôle.

Ceci est possible en faisant varier de manière synchrone les angles d'inclinaison ψ et d'azimut ϕ lorsque pour un plan réticulaire donné $[h,k,l]$ la condition de Bragg ($\theta, 2\theta$) est respectée.

L'intensité $I_{hkl} = F(\psi, \phi)$ est fonction du nombre de cristallites qui se trouvent en position telle que la relation de Bragg est satisfaite pour une orientation ϕ, ψ du plan de l'échantillon.

L'enregistrement de $I_{hkl} = F(\psi, \phi)$ est effectué :

- soit de façon linéaire ; ce qui permet rapidement d'analyser qualitativement le rapport des intensités de différentes orientations.
- soit à l'aide d'un enregistreur "Texturex" (66) qui par un mouvement synchrone trace immédiatement les lignes de niveaux $I(\phi, \psi)$ sur la figure de pôle. Les orientations sont ainsi facilement déterminées.

VIII.2.- RAPPEL DES RELATIONS TOPOTAXIQUES CONNUES

BLACKMAN et KAYE (67) ont montré qu'il existe une orientation préférentielle de la magnétite sur le plan (00.1) de l'hématite en étudiant au microscope électronique la réduction sous vide de l'hématite.

KEELING et WICK (68) trouvent une deuxième orientation, moins importante en étudiant la réduction de l'hématite en magnétite par l'oxyde de carbone.

HEIZMANN et al (64, 69, 70) confirment la présence de ces deux orientations préférentielles au cours de la réduction de l'hématite en magnétite par le mélange CO-CO₂ à température supérieure à 500°C.

Ils montrent en particulier que :

- la première orientation est double et apparaît sur les faces réduites (01.2), (01.4), (11.3) et (00.1) d'un cristal d'hématite.

$$\text{Orientation A} \quad \left\{ \begin{array}{l} (111)_M // (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M // (10.0)_H \end{array} \right.$$

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

- la deuxième orientation, simple, n'apparaît que sur la face réduite (00.1) d'un cristal d'hématite.

$$\text{Orientation B} \quad \left\{ \begin{array}{l} (112)_M // (00.1)_H \\ (1\bar{1}0)_M // (10.0)_H \end{array} \right.$$

- la transformation hématite-magnétite présente une réversibilité cristallographique liée à une certaine stabilité de l'édifice cristallin. En considérant les plans d'oxygène $(00.1)_H$ et $(111)_M$ et le passage d'un empilement AB, AB..., de ces plans à un empilement ABC, ABC, ils montrent que la transformation engendre des distorsions quasi-périodiques dans le réseau de la magnétite. La distance L de ces ruptures de périodicité est calculée à l'aide des paramètres des deux réseaux :

$$L = n a = (n + 1) b = \frac{a b}{a-b} = 250 \text{ \AA}$$

- le nombre de cristallites qui présentent l'orientation B décroît lorsque la température de réduction augmente. Ceci prouve que la couche de magnétite formée ne présente pas les mêmes caractéristiques lorsque la température de réduction s'élève. Une étude de la désorientation d'inclinaison et de la désorientation azimutale des cristallites autour des valeurs idéales, effectuée lors d'un traitement thermique sous argon de la couche de magnétite formée, montre que celle-ci s'ordonne au cours du temps.

Ces résultats confirment l'hypothèse avancée pour le modèle de réduction à haute température (chap. VI) : la couche externe de magnétite se réorganise ; ce qui se traduit par une décroissance du coefficient de diffusion.

Signalons enfin les travaux de MOINEAU et al (71) qui ont montré que, lors d'une réduction de l'hématite sous vide à 1200°C, l'orientation B, relativement à l'orientation A, est plus importante que dans le cas d'une réduction par le mélange CO-CO₂.

Ceci vient étayer l'hypothèse émise dans le chapitre VII, que les énergies de surface des interfaces solide-gaz jouent un rôle important sur la formation et l'orientation des cristallites.

VIII.3.- RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE L'HÉMATITE ET LA MAGNÉTITE QUI EN EST ISSUE À BASSE TEMPÉRATURE (63).

Une face (00.1) d'un monocristal naturel d'hématite Fe₂O₃^α est réduite par un mélange CO-CO₂ à 10 % à une température de 300°C.

Les relations de structure ont été recherchées en visant le plan (400) de la magnétite. La figure VIII₁ donne l'enregistrement linéaire $I(400)_M = F(\psi, \phi)$ de la figure de pôle.

On y distingue nettement cinq groupes de pics de diffraction, dont trois répartis autour de 35°, 55° et 65° environ, sont identifiés aux orientations connues AA' et B.

Les deux autres, à 15° et 27° environ, peuvent être attribués à deux orientations nouvelles en superposant la figure de pôles enregistrée, à la projection stéréographique théorique de la magnétite pour laquelle le plan (100) équivalent à (400) est placé au centre de la projection (figures VIII₂ et VIII₃).

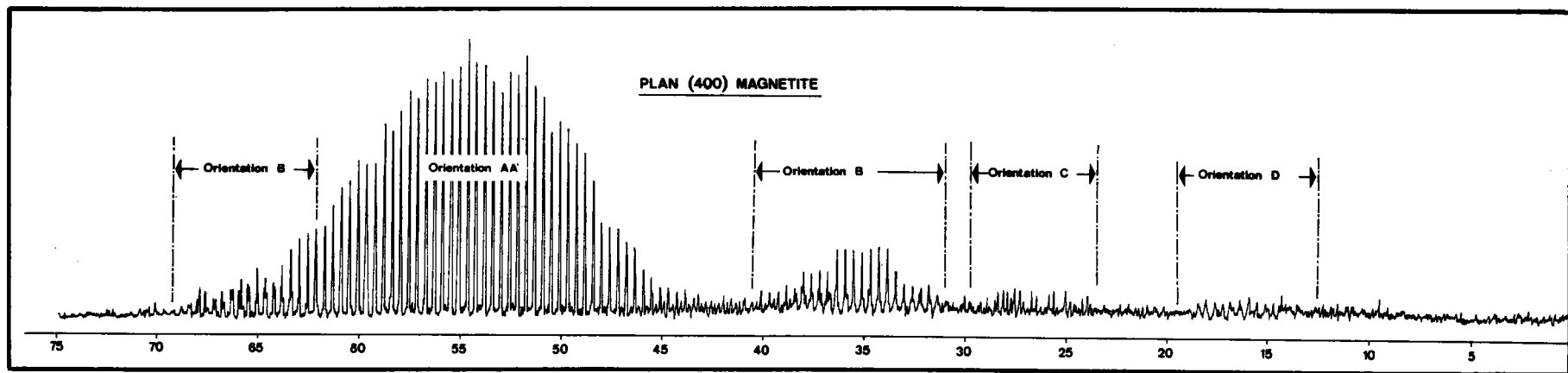
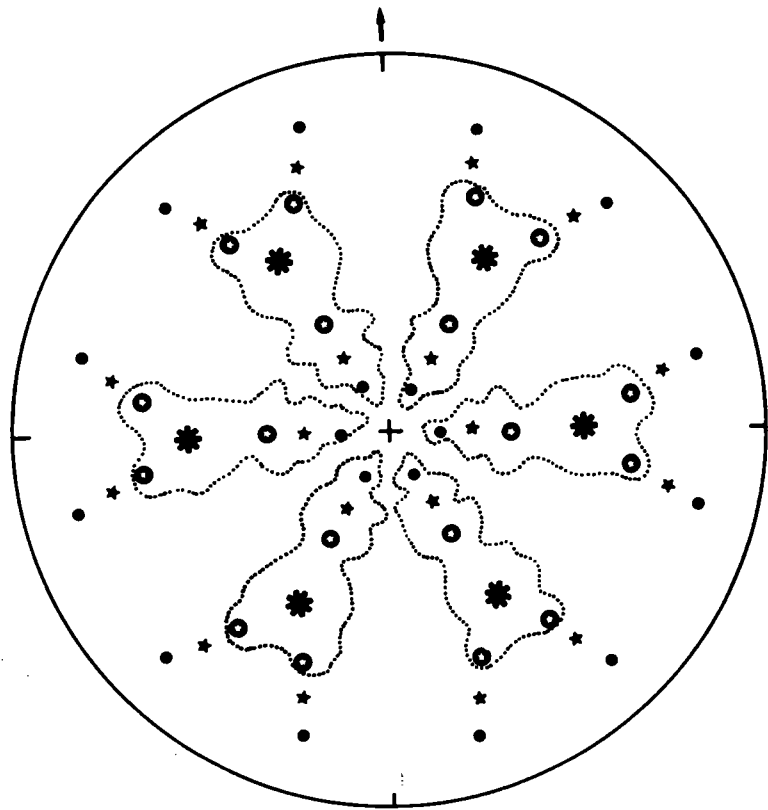


Fig. VIII₁ : Enregistrement linéaire $I(400)_M = F(\psi, \phi)$ de la figure de pôles effectuée sur une face $(00.1)_H$ d'un monocristal d'hématite partiellement réduit.



* Orientations AA' ● Orientation B
 ★ Orientation C ● Orientation D

Fig. VIII₂ : Projection stéréographique théorique du plan $(400)_M$ de la magnétite regroupant les différentes orientations idéales AA', B, C et D.

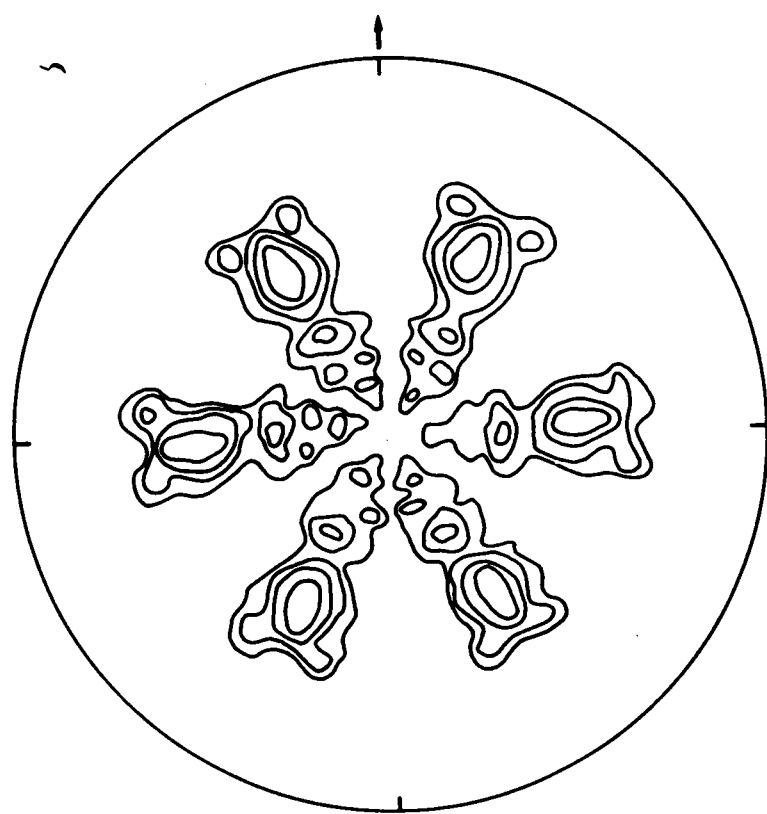


Fig. VIII₃ : Figure de pôle expérimentale des plans $(400)_M$ sur une face $(00.1)_M$ réduite ; figure tracée à l'aide du H "Texturex" en unité arbitraire.

Ces nouvelles orientations sont :

$$\begin{array}{l} \text{Orientation C} \\ \text{Orientation D} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} (113)_M // (00.1)_H \\ (110)_M // (10.0)_H \\ (115)_M // (00.1)_H \\ (110)_M // (10.0)_H \end{array} \right.$$

Il faut cependant remarquer que l'orientation C est en fait une orientation double. Sur la figure de pôle expérimentale (figure VIII₃) on peut voir sans pour autant l'expliquer, la présence de deux taches situées de part et d'autre de l'orientation idéale à 8° environ.

L'enregistrement linéaire (figure VIII₁) montre par ailleurs que les orientations B, C et D sont relativement faibles par rapport à l'orientation double AA'.

Cependant, les orientations nouvelles C et D ne sont pas négligeables par rapport à l'orientation B, bien que l'orientation D soit la plus faible et la plus difficile à mettre en évidence.

D

VIII.4.- ÉVOLUTION DE L'ORIENTATION C AVEC L'AVANCEMENT DE LA TRANSFORMATION.

Pour confirmer ces orientations et pour étudier qualitativement l'évolution des orientations en fonction de l'avancement de la réduction, nous avons effectué des figures de pôles sur une face (00.1)_H d'un monocristal d'hématite en visant cette fois le plan (113)_M de la magnétite.

Le même monocristal est réduit à 300°C successivement jusqu'à 0,5 %, puis 1 %, 2,5 % etc.. jusqu'à 7 % environ. Les figures de pôles sont enregistrées dans chacun de ces cas en gardant les mêmes réglages du montage diffractométrique. Les figures VIII_{4a}, b et c et les figures VIII_{5a} et b montrent l'évolution des différentes orientations en fonction du degré d'avancement de la transformation hématite-magnétite.

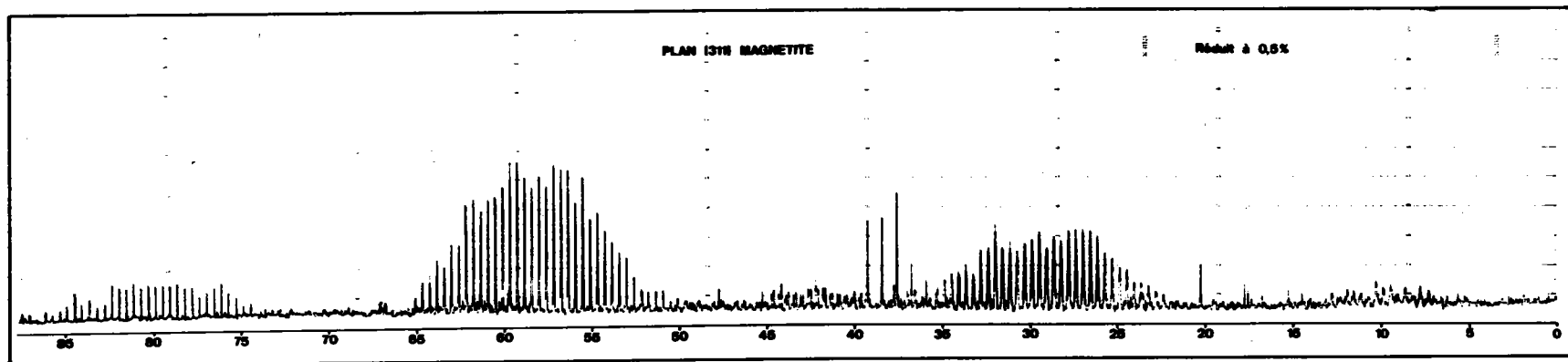


Fig. VIII_{4a} : Enregistrement linéaire $I(113)_M = F(\psi, \phi)$ de figure de pôles effectuée sur une face $(00.1)_H$ d'un monocristal d'hématite pour différentes valeurs du degré d'avancement de la réduction : $\alpha = 0,5 \%$.

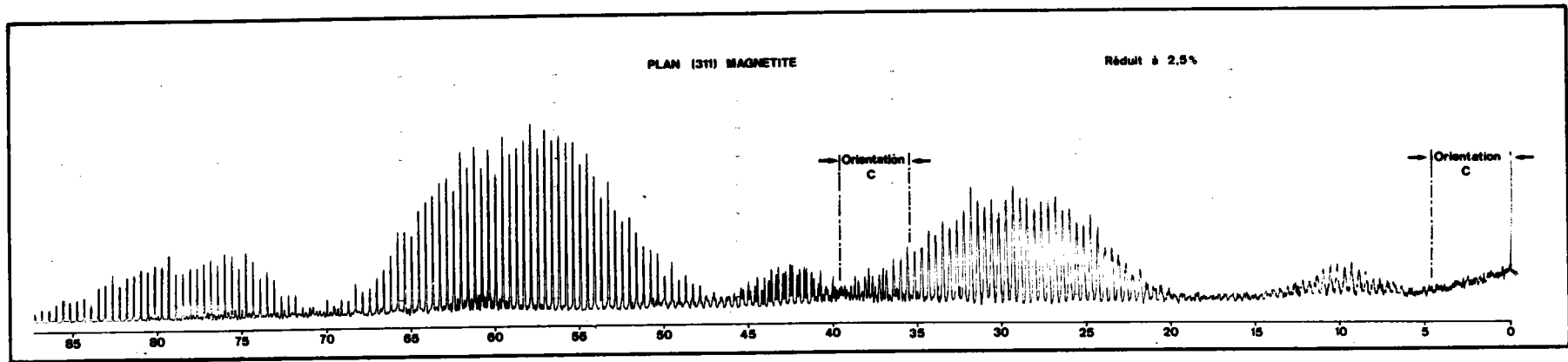


Fig. VIII_{4b} : Enregistrement linéaire $I(113)_M = F(\psi, \phi)$ de figure de pôles effectuée sur une face $(00.1)_H$ d'un monocristal d'hématite pour différentes valeurs du degré d'avancement de la réduction : $\alpha = 2,5 \%$.

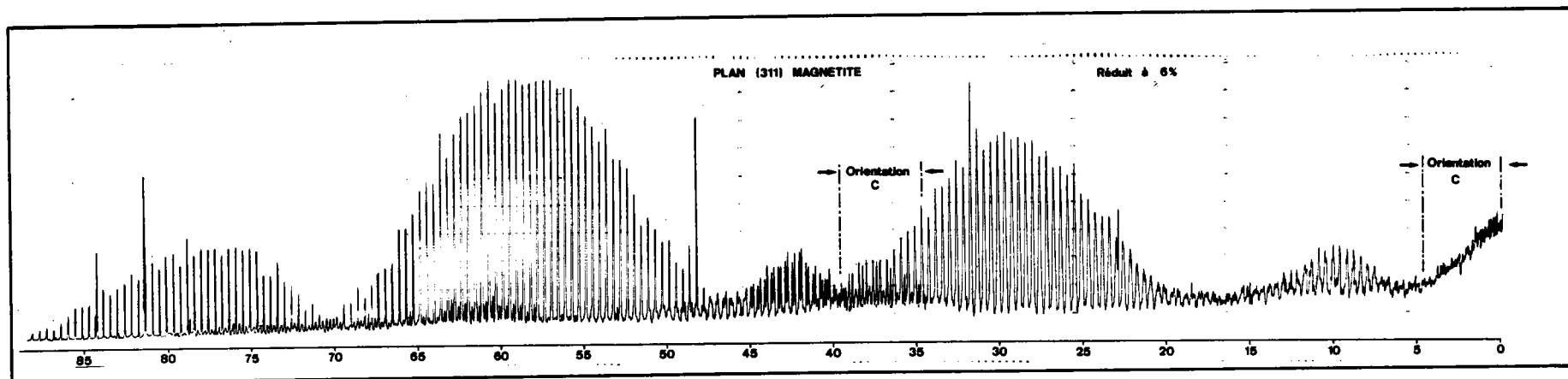


Fig. VIII_{4c} : Enregistrement linéaire $I(113)_M = F(\psi, \phi)$ de figure de pôles effectuée sur une face $(00.1)_H$ d'un monocristal d'hématite pour différentes valeurs du degré d'avancement de la réduction : $\alpha = 6 \%$.

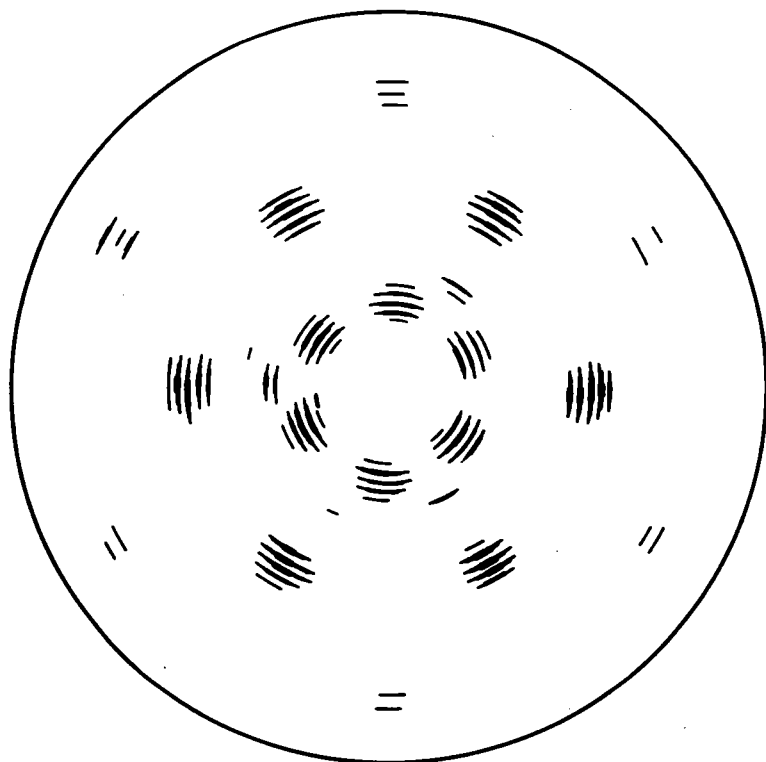


Fig. VIII_{5a} : Figure de pôles expérimentale
correspondante pour $\alpha = 0,5 \%$

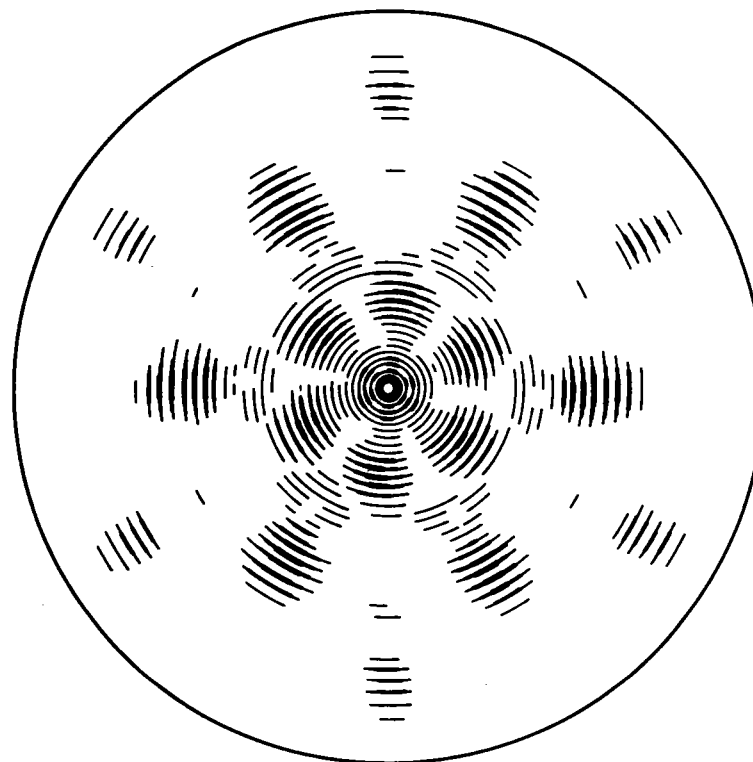


Fig. VIII_{5b} : Figure de pôles expérimentale
correspondante pour $\alpha = 6 \%$.

L'orientation C, caractérisée par $(113)_M // (00.1)_H$ doit se traduire sur ces figures par un pic de diffraction au centre de la figure de pôle.

On constate sur la figure VIII_{4a} que ce pic est pratiquement inexistant pour un degré de transformation de 0,5 %.

Sur les figures VIII_{4b} et VIII_{4c} au contraire, ce pic est très nettement apparent et l'on voit qu'il augmente par rapport au pic correspondant de l'orientation AA'.

Au contraire, la proportion de l'orientation B reste sensiblement la même par rapport à l'orientation AA'. Le rapport $\frac{I_{AA'}}{I_B} \approx 0,25$ est sensiblement le même que celui trouvé lorsque la réduction a été faite à 500°C (64).

De plus, la figure VIII_{4c} montre très nettement un groupe de pics aux environs de 37° correspondant à l'orientation C. Ces pics viennent s'intercaler entre les pics de l'orientation AA' et l'orientation B.

CONCLUSION

Cette étude cristallographique de la transformation hématite - magnétite, bien qu'incomplète et qualitative, montre une différence très nette entre la réduction à haute et basse température.

Elle permet de confirmer, qu'à basse température, la couche de magnétite subit une évolution progressive en fonction de l'avancement de la réaction. Cette évolution se traduit par l'apparition progressive d'orientations nouvelles de cristallites de magnétite, pouvant entraîner une plus grande perméabilité de la couche de magnétite formée.

La disparition, à haute température des orientations C et D, la diminution de l'orientation B avec la température et le temps, montrent que la couche de magnétite, après avoir été disloquée, subit une réorganisation qui tend alors à diminuer la perméabilité de la magnétite.

Dislocation puis réorganisation de la couche de magnétite s'effectuant au cours de l'avancement de la réaction ont par conséquent, selon les vitesses qui les caractérisent des influences antagonistes sur la cinétique de réduction.

CONCLUSION GENERALE

Après avoir défini des conditions standard de préparation d'un gel d'hydroxyde ferrique, une étude cinétique de la déshydratation de ce gel, complétée par une étude cinétique du frittage des petites particules sphériques d'hématite qui en résultent, a permis de bien caractériser les poudres d'hématite de synthèse pour la réduction de l'hématite en magnétite.

Ces poudres sont constituées de particules approximativement sphériques dont le diamètre selon le traitement qu'elles ont subi, est compris entre 100.000 Å et 500 Å. Ces particules sont formées par une association de particules sphériques plus petites, liées entre elles par des joints de grains. Elles sont denses et ne présentent pas de porosité notable. La surface spécifique est par conséquent l'une des principales caractéristiques de ces poudres d'hématite.

En étudiant à haute température, la réduction de ces poudres d'hématite en magnétite et compte tenu de leur caractéristique, nous avons pu mettre en évidence le régime interfacial (progression linéaire du front réactionnel), préciser les conditions requises pour observer ce régime et déterminer les constantes cinétiques qui le caractérisent.

Cependant, dans le cas général, cette réaction évolue en régime mixte, c'est-à-dire que les processus physiques (transport de matière) interviennent comme effet limitatif ou perturbateur de la cinétique de réduction. Deux effets limitatifs ont été mis en évidence :

- l'un à basse température dans le domaine 200 à 350°C,
- l'autre à haute température dans le domaine 500 à 900°C.

La connaissance des constantes cinétiques relatives au régime interfacial a permis d'analyser ces deux effets. A basse température, l'effet limitatif apparaît immédiatement au début de la réaction. Il est attribué à une diffusion à travers la couche de magnétite en formation (germination ou formation de petites cristallites) contigüe au front réactionnel. Le coefficient de diffusion dans cette couche est constant $D_0 = 3,68 e^{-\frac{26000}{RT}}$

Cette couche, lorsque le front réactionnel s'en éloigne, subit une dégradation progressive, entraînant une forte augmentation du coefficient de diffusion. L'effet limitatif est donc uniquement apparent dans cette couche

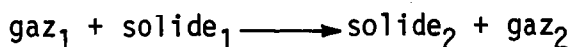
d'épaisseur e contigüe au front réactionnel.

Lorsque la température augmente, cet effet limitatif devient de moins en moins important car le coefficient de diffusion D_0 augmente plus rapidement que la constante cinétique B du régime interfacial. Le régime interfacial, dont la vitesse est alors la plus lente, devient apparent et ce régime devrait être le seul régime observé à haute température.

En fait, la couche de magnétite perturbée qui s'est progressivement formée, subit sous l'effet de la température une réorganisation qui sera d'autant plus importante et d'autant plus rapide que la température sera plus élevée. Ceci se produit essentiellement sur la couche de magnétite la plus externe de la particule. Le coefficient de diffusion D dans cette partie de la magnétite décroît rapidement pour tendre vers une valeur qui dépend de la température uniquement.

Un nouvel effet limitatif de la cinétique de réduction plus important que le précédent, apparaît progressivement. Il est caractérisé par le coefficient de diffusion $D = 0,038 e^{-\frac{23000}{RT}}$, soit D environ dix fois plus petit que D_0 .

Ces constatations montrent désormais qu'il faut accorder davantage d'importance aux processus physiques qui interviennent sur la cinétique de réduction de l'hématite en magnétite et de façon plus générale sur la cinétique d'une transformation :



Une telle démarche risque d'être très fructueuse si l'on s'engage dans une voie non traditionnelle qui pourrait prolonger ce travail et qui consisterait à relier les processus physiques aux changements de structures cristallographiques qui accompagnent les transformations. En effet, l'étude par goniométrie de texture des relations topotaxiques entre la magnétite et l'hématite dont elle est issue, a révélé des différences entre les orientations des cristallites de magnétite formés au cours de la réduction à basse température et les orientations des cristallites formés au cours de la

réduction à haute température.

Il apparaît dès lors de première importance d'étudier quantitativement l'évolution de ces orientations en fonction des conditions dans lesquelles se fait la transformation si l'on veut décrire correctement les différents processus qui règlent la cinétique de transformation.

De plus, au cours d'une transformation par étapes successives, comme celle qui consiste à réduire l'hématite jusqu'au fer en passant par l'intermédiaire de la magnétite et de la wüstite, il est important de bien connaître la texture des corps intermédiaires formés. On peut en effet déjà partiellement juger du parti que l'on peut tirer d'une réduction de l'hématite en magnétite à basse température. Bien que la vitesse de la réaction soit faible, la magnétite formée présente une plus grande réactivité. Il en résultera un gain appréciable pour la cinétique de transformation des étapes suivantes magnétite-wüstite et wüstite-fer.

Une étude cinétique systématique de ces deux étapes en fonction des conditions de transformation de l'hématite en magnétite, un bilan énergétique tenant compte du meilleur recyclage possible des gaz, devrait permettre de bien juger de l'intérêt qu'il pourrait y avoir d'élaborer le fer à partir de l'hématite en procédant par étapes successives dans des procédés tels que : lit fluidisé, four à cuve ou charge stationnaire.

ANNEXE -I-

CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN FONCTION DU RAYON Y DU "COL FORME" LORS DU FRITTAGE (figure IV).

$$S = \frac{4\pi R_0^2(N+1) - 4\pi R_0^2 - 4\pi R_0 Y N - \pi Y^2 N}{\frac{4\pi}{3} R_0^3 (N+1)\rho}$$

$$= \frac{3 \left[1 - \frac{Y}{R_0} - \frac{Y^2}{4R_0^2} \right]}{R_0(N+1)\rho}$$

$$S \# \frac{3}{\rho R_0} \frac{N}{N+1} \left[1 - \frac{Y}{R_0} \right] = \frac{N}{N+1} S_0 \left[1 - \frac{Y}{R_0} \right]$$

$$\text{soit } \frac{1}{S} \# \frac{1}{S_0} \cdot \frac{N+1}{N} \left[1 + \frac{Y}{R_0} \right]$$

$$\text{d'où } \frac{1}{S} - K \frac{1}{S_0} = K \frac{1}{S_0} \frac{Y}{R_0}$$

$$\text{avec } K = \frac{N+1}{N}$$

N = nombre de particules qui entourent la particule centrale

ρ = masse volumique de l'hématite

R_0 = rayon des particules

$S_0 = \frac{3}{\rho R_0}$ = surface spécifique initiale

LOI DE VARIATION DU RAYON Y DU "COL" EN FONCTION DU TEMPS DE FRITTAGE.

Volume de matière déplacée pour former le "col" :

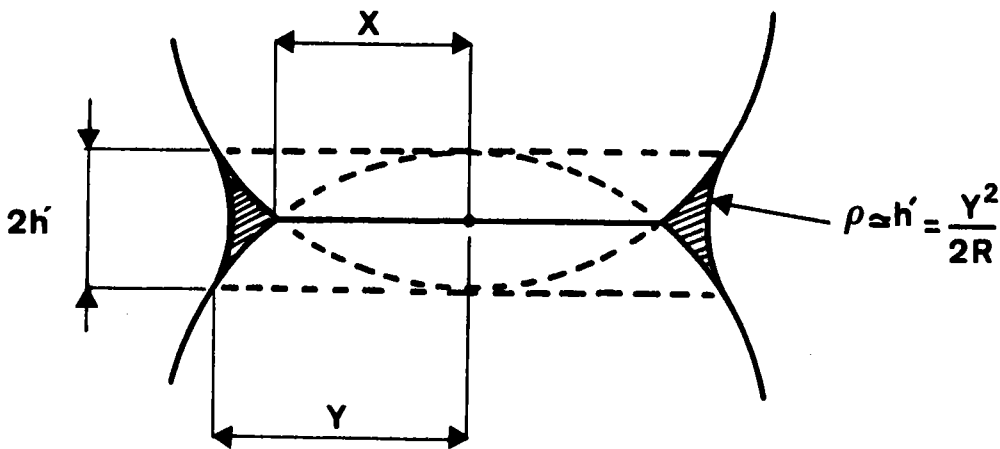
$$V = \pi h' \left(Y^2 - \frac{1}{3} h'^2 - X^2 \right)$$

avec $h' = 1/2$ hauteur du "col" $\# \frac{Y^2}{4R}$

Le volume de matière déplacée pour former le col provient du volume des deux segments sphériques lorsque les deux sphères s'interpénètrent :

Il en résulte que : $Y^2 = 2(X^2 + \frac{1}{3} h'^2)$

d'où $V = \frac{1}{2} \pi h' Y^2 = \frac{1}{8} \pi \frac{Y^4}{R}$



La variation de volume s'écrit alors :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{4\pi}{8R} Y^3 \frac{dY}{dt} = \frac{\pi}{2R} Y^3 \frac{dY}{dt}$$

Cette variation de volume correspond au volume de matière transportée par diffusion au joint de grain et par diffusion en volume.

Selon CABRERA et KINGERY nous pouvons écrire :

$$\frac{\pi Y^3 dY}{2R dt} = \frac{\pi^2 D_V \gamma \Gamma Y^3}{4 kT \rho^2 R} + \frac{2\pi b D_j \gamma \Gamma}{kT \rho}$$

où $\rho \approx h' = \frac{Y^2}{2R}$ désigne le rayon de courbure du "col".

L'intégration de cette équation différentielle conduit à l'expression de Y pour un temps t donné.

$$\frac{Y^5}{5} - \frac{AY^4}{4} + \frac{A^2 Y^3}{3} - \frac{A^3 Y^2}{2} + A^4 Y - A^5 \text{Log}\left(\frac{Y}{A} + 1\right) = \frac{8\pi \gamma \Gamma}{kT} R^2 D_V \cdot t$$

ANNEXE - II -

RAPPEL DES LOIS CINÉTIQUES DANS LE CAS DE SPHÈRES D'OXYDES DENSES

- Soit R_0 : 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 ,

$$\Delta P = \Delta P_{\text{tot}} - \Delta P_r = m q \frac{4}{3} \pi R_0^3 - m q \frac{4}{3} \pi R_i^3$$

$$X = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{\text{tot}}} = \frac{R_i^3}{R_0^3}$$

C_0 : la concentration extérieure du gaz

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

C_i : la concentration à l'interface

REACTION CHIMIQUE

Si la réaction chimique suit une loi cinétique du premier 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 et de R_0 , on obtient la relation suivante :

$$-\frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = B(C_i - C^*) 4\pi X^{2/3} R_0^2 \quad (1)$$

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

$$1 - X^{1/3} = \frac{B(C_i - C^*)}{R_0 m q} t \quad (2)$$

Dans le cas où $C_i = C_0$ on définit le régime interfacial.

Si la réaction évolue entièrement en régime interfacial, le temps t_{f_c} nécessaire pour obtenir la réduction totale, soit $X = 0$ sera :

$$t_{f_c} = \frac{R_0 m q}{B(C_0 - C^*)}$$

La loi cinétique en régime interfacial pourra alors s'écrire :

$$1 - X^{1/3} = \frac{t}{t_{f_c}} \quad (3)$$

L'expression de la vitesse de réaction se calcule à partir de la relation :

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

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 dif-

fusion en fonction de R_i :

$$J = \frac{4 \pi R_o \cdot R_i}{R_o - R_i} \cdot D(C_o - C_i) = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{tot} \quad (5)$$

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

$$1 - 3 X^{2/3} + 2 X = k't \text{ avec } k' = \frac{6 D(C_o - C_i)}{R_o^2 m q} \quad (6)$$

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 :

$$t_{fD} = \frac{R_o^2 m q}{6D(C_o - C^*)} \quad (7)$$

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

$$1 - 3 X^{2/3} + 2 X = \frac{t}{t_{fD}} \quad (8)$$

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

$$V_D = \frac{X^{1/3} \cdot \Delta P_{tot}}{2 t_{fD} (1 - X^{1/3})} \quad (9)$$

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 $\frac{t}{t_{fD}}$ quand la réaction chimique règle la réduction.

La fonction $G = 1 - 3 X^{2/3} + 2 X$ calculée à partir des valeurs de X et tracée en fonction du temps est représentée par une droite de pente $\frac{1}{t_{fD}}$ 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 (2) et (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.

REGIME MIXTE

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

$$V'_c = V'_D = V_M$$

d'où :

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

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

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

or $V_M = V'_c$ 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 :

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

pour $BR_o \ll D$, le terme $\frac{BR_o}{6D}$ est négligeable, nous retrouvons la loi du régime interfacial.

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 :

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

La loi cinétique peut encore s'écrire :

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

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

Remarque : Dans l'équation (10) le terme $\frac{BR_0}{6D} (2X - 3X^{2/3} + 1)$ représente l'écart de la fonction F à la droite du régime interfacial. 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 (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 - III -

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 :

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

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'incrément thermique apparent 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 $\Delta E_a \approx \Delta E_D - RT$

ANNEXE - IV -

INTERPRETATION DE LA REDUCTION A BASSE TEMPERATURE EN UTILISANT LA FORME DEGENEREE DE LA LOI D'AVANCEMENT DANS LE CAS D'UNE GERMINATION A VITESSE CONSTANTE.

En reportant, à partir des valeurs expérimentales de α , les valeurs de $\log(1-\alpha)$ en fonction du temps, on constate que pour $t > 2t_{fc}$, on obtient des droites de pentes négatives (fig. A IV₁ et A IV₂). Ceci montre que si la germination est le processus régulateur de l'avancement de la réaction, la germination ne peut se produire qu'à vitesse constante.

La détermination des pentes des droites ainsi obtenues permet de calculer les paramètres caractéristiques $A_{S(0)}$ et $k'g_0$ de la germination à vitesse constante. Dans les tableaux A IV_{1,2,3} sont reportées les différentes valeurs calculées pour différents cas d'expérience.

| Echantillon de surface spécifique $S = 12,15 \text{ m}^2/\text{g}$ ($R_0 = 4,69 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$) | | | | | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T°C | 255 | 263 | 280 | 290 | 310 | 320 | 333 | 350 |
| $k'g_0 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ | $2,7 \cdot 10^7$ | $4,9 \cdot 10^7$ | $4,3 \cdot 10^7$ | $7,2 \cdot 10^7$ | $14,5 \cdot 10^7$ | $19,4 \cdot 10^7$ | $41 \cdot 10^7$ | $41 \cdot 10^7$ |
| $A_{S(0)}$ | 1,18 | 1,87 | 1,31 | 1,91 | 2,98 | 3,60 | 5,35 | 6,46 |
| kg_0 | $2,66 \cdot 10^{16}$ | $2,98 \cdot 10^{16}$ | $1,88 \cdot 10^{16}$ | $2,20 \cdot 10^{16}$ | $2,26 \cdot 10^{16}$ | $2,20 \cdot 10^{16}$ | $2,01 \cdot 10^{16}$ | $1,90 \cdot 10^{16}$ |

soit $\overline{kg_0} = 22,6 \cdot 10^{15}$

TABLEAU A IV₁

| Echantillon de surface spécifique $S = 8,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ($R_0 = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$) | | | | | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| T°C | 255 | 263 | 280 | 290 | 310 | 320 | 333 | 350 | 375 |
| $k'g_0 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ | $7,6 \cdot 10^6$ | $12 \cdot 10^6$ | $17,5 \cdot 10^6$ | $27 \cdot 10^6$ | $42 \cdot 10^6$ | $53 \cdot 10^6$ | $119 \cdot 10^6$ | $162 \cdot 10^6$ | $184 \cdot 10^6$ |
| $A_{S(0)}$ | 0,84 | 1,17 | 1,34 | 1,81 | 2,19 | 2,99 | 4,8 | 5,42 | 4,79 |
| kg_0 | $8,53 \cdot 10^{15}$ | $9,79 \cdot 10^{15}$ | $7,58 \cdot 10^{15}$ | $8,23 \cdot 10^{15}$ | $5,50 \cdot 10^{15}$ | $7,19 \cdot 10^{15}$ | $9,06 \cdot 10^{15}$ | $7,53 \cdot 10^{15}$ | - |

soit $\overline{kg_0} = 8,06 \cdot 10^{15}$

TABLEAU A IV₂

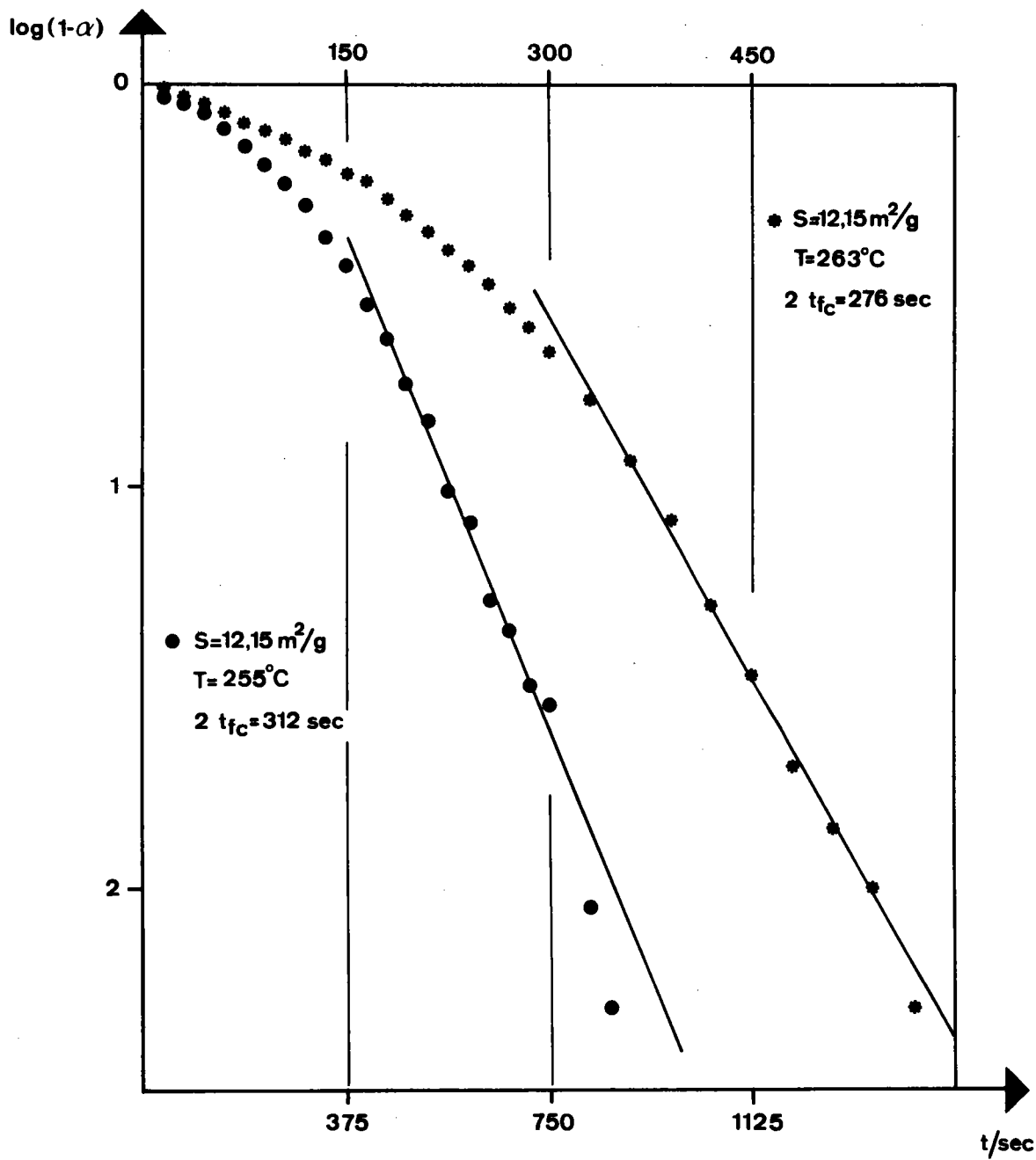


Fig. A IV₁ : Courbes $\log (1 - \alpha) = f(t)$ tracées pour différentes températures de réduction.
 $S = 12,15 \text{ m}^2/\text{g}$.

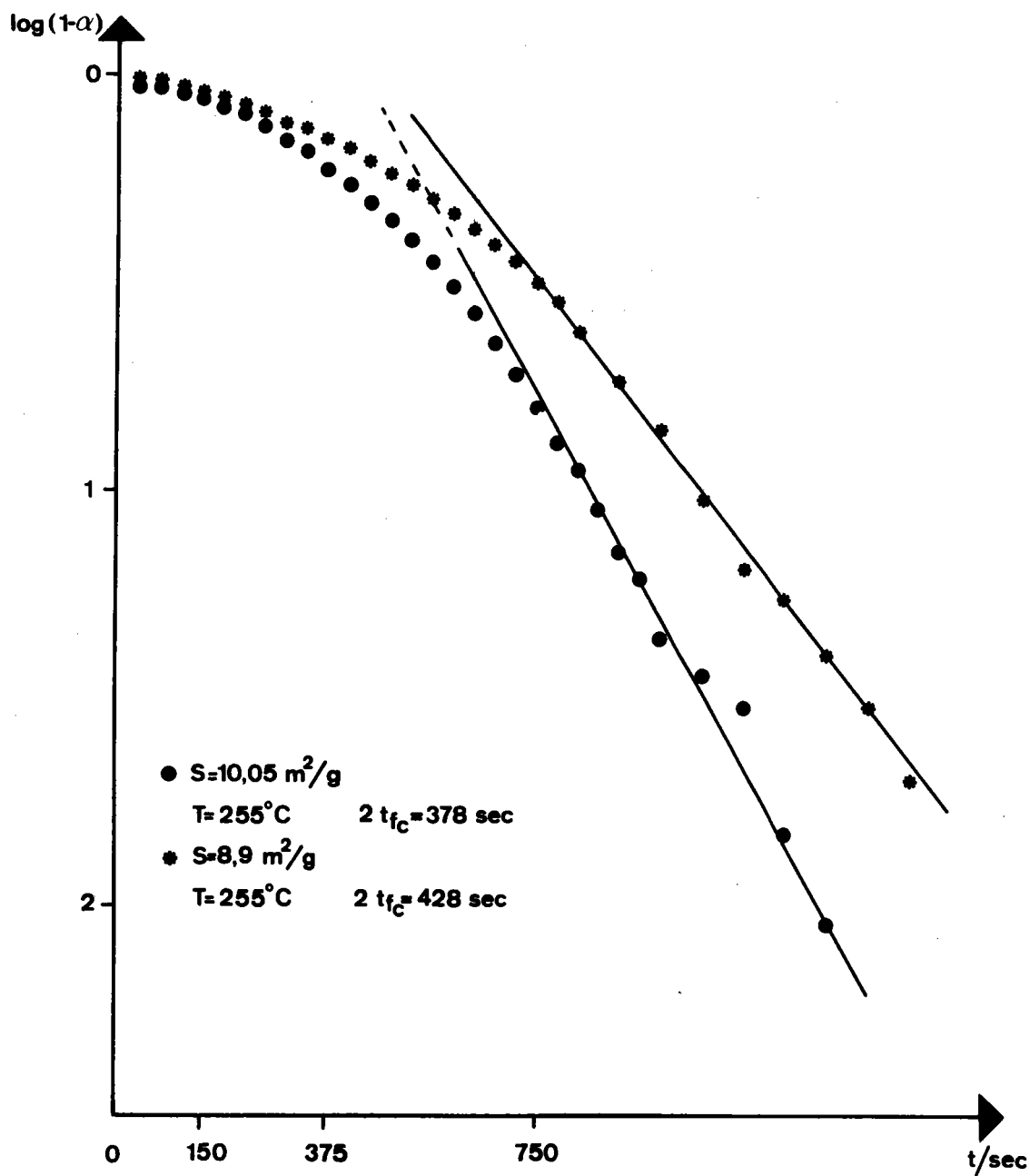


Fig. A IV₂ : Courbes $\log(1 - \alpha) = f(t)$ tracées pour des poudres de surfaces spécifiques différentes.
 $T = 255^\circ\text{C}$.

| Echantillon de surface spécifique $S = 6,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ($R_0 = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$) | | | | | | | | | |
|---|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| T°C | 255 | 263 | 280 | 290 | 310 | 320 | 333 | 350 | 375 |
| $k'_g \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ | $6,9 \cdot 10^5$ | $17,8 \cdot 10^5$ | $20,4 \cdot 10^5$ | $22,4 \cdot 10^5$ | $96,1 \cdot 10^5$ | $131 \cdot 10^5$ | $231 \cdot 10^5$ | $462 \cdot 10^5$ | $462 \cdot 10^5$ |
| $A_{S(0)}$ | 0,21 | 0,46 | 0,43 | 0,40 | 1,35 | 1,66 | 2,48 | 4,14 | 3,22 |
| kg_0 | $7,8 \cdot 10^{14}$ | $14,4 \cdot 10^{14}$ | $8,8 \cdot 10^{14}$ | $6,83 \cdot 10^{14}$ | $14,9 \cdot 10^{14}$ | $14,8 \cdot 10^{14}$ | $17,6 \cdot 10^{14}$ | $21,8 \cdot 10^{14}$ | — |

soit $\overline{kg_0} = 1,34 \cdot 10^{15}$

TABLEAU A IV₃

Les valeurs de k'_g données dans ce tableau sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par B. DELMON (52) au cours de la réduction naturelle par l'hydrogène de particules de NiO de 0,4 microns de rayon.

On peut constater que les valeurs de k'_g varient avec les deux paramètres suivant :

- d'une part, avec la température à laquelle s'effectue la réduction. Sur la figure A IV₃ sont reportées les valeurs de $\log k'_g$ en fonction de $1/T$. Les droites obtenues permettent de calculer l'incrément thermique ΔE_G relatif à la constante k'_g caractérisant la germination à vitesse constante. Les différentes valeurs sont rassemblées dans le tableau A IV₄ suivant :

| | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|------|------|------|
| S_s | 12,15 | 10,05 | 8,9 | 7,5 | 6,4 |
| $\Delta E_G \text{ kcal/mole}$ | 22,0 | 17,9 | 21,9 | 21,5 | 28,7 |

TABLEAU A IV₄

soit $\Delta E_G = 22 \text{ kcal/mole}$

avec $k'_g = kg_0 e^{-\frac{\Delta E_G}{RT}}$

Il apparaît cependant que les valeurs expérimentales de k'_g ne varient pratiquement plus au-delà d'une température de 350°C qui marque précisément le changement de régime déjà signalé précédemment.

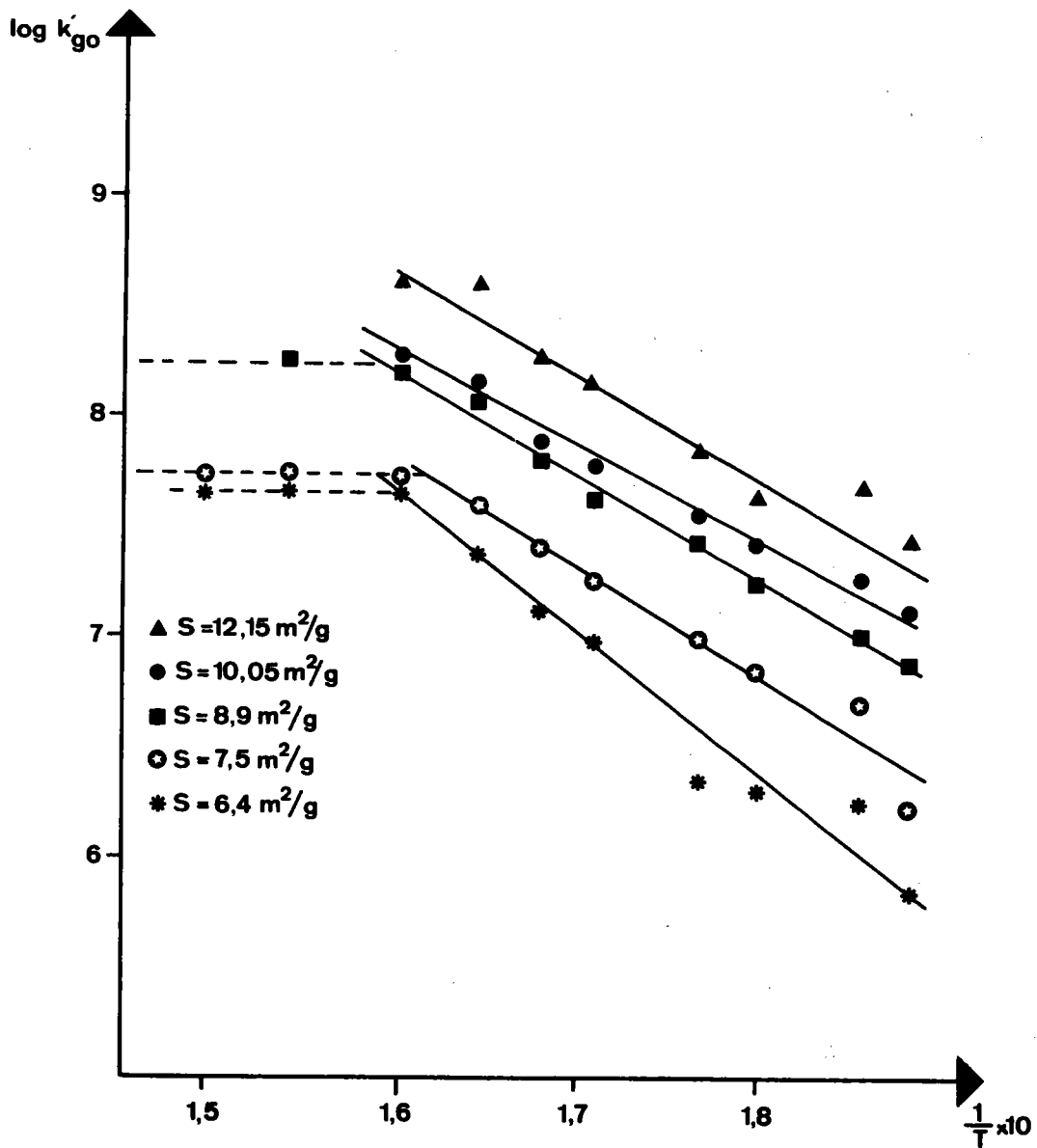


Fig. A IV₃ : Courbes d'Arrhénius $\log k'_{g_0} = f(1/T)$ représentant la variation de la constante de germination à vitesse constante en fonction de la température de réduction.

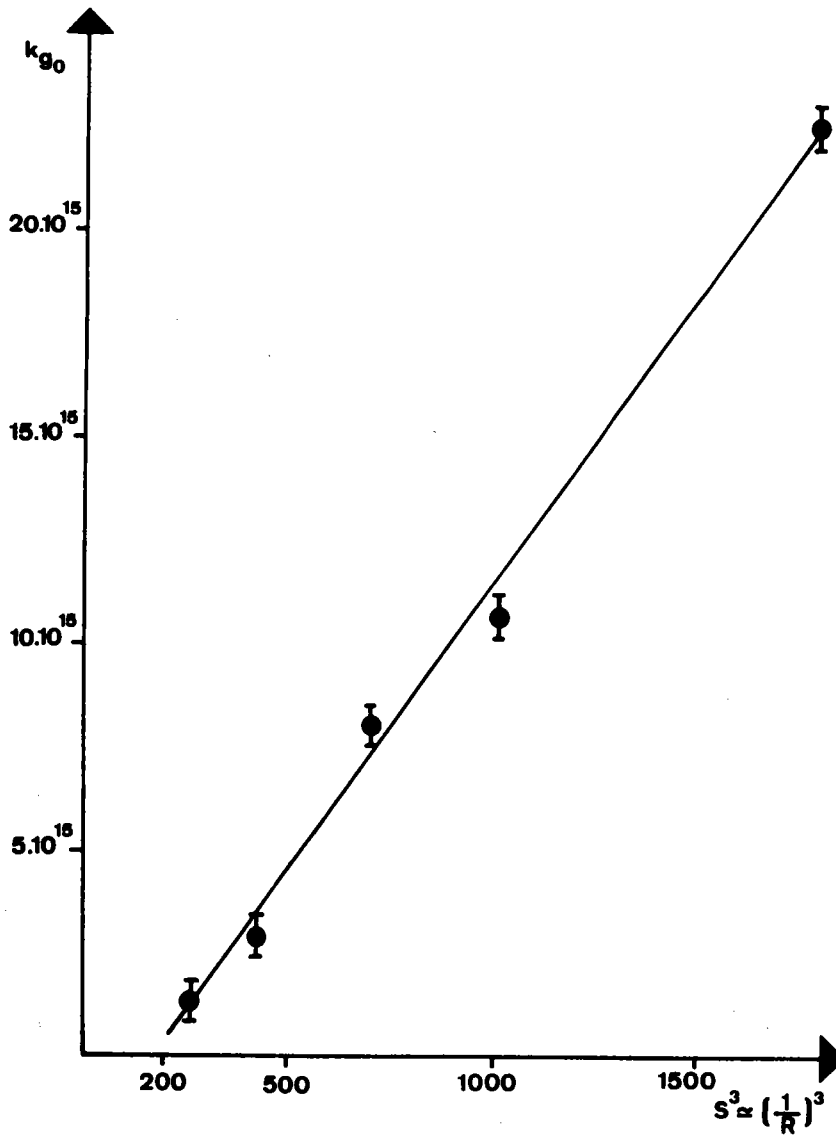


Fig. A IV₄ : Droite donnant la variation de la constante préexponentielle kg_0 de la germination \hat{a} vitesse constante en fonction de $S^3 \approx \left(\frac{1}{R}\right)^3$.

- d'autre part, avec la taille des particules. Plus la taille des particules que l'on réduit est grande (surface spécifique plus petite), plus les valeurs de $k'g_0$ sont faibles. On peut constater sur la figure A IV₄ que kg_0 varie linéairement en fonction de $S^3 \simeq \left(\frac{1}{R}\right)^3$, c'est-à-dire que kg_0 est inversement proportionnel au volume moyen V_0 des particules.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Ce dernier résultat est inattendu car dans les mêmes conditions expérimentales de réduction, les vitesses k_i et $k'g_0$ doivent rester constantes. Il peut cependant s'expliquer par le fait que les poudres de surfaces spécifiques différentes utilisées dans le présent travail sont constituées de grains résultant d'une agglomération plus ou moins importantes de particules élémentaires plus petites. Si les particules élémentaires prises individuellement présentent initialement en surface un nombre v_0 de sites potentiels de germination, il est évident qu'au cours du frittage, ce nombre diminue. Un calcul simple montre que la valeur kg_0 s'annule lorsque la surface spécifique des poudres d'hématite est égale à 5,4 m²/g. Des valeurs kg_0 négatives, n'ayant pas de sens physique, ceci signifierait que, pour des poudres dont la surface spécifique est inférieure à 5,4 m²/g, il ne peut y avoir réduction par un mécanisme de germination à vitesse constante.

Pourtant, nous avons pu constater que des réductions effectuées sur des poudres de surfaces spécifiques inférieures à 5 m²/g sont possibles à basse température. Les courbes présentent également une forme sigmoïde et sont caractérisées par le fait que la transformation n'est pas totale, le degré d'avancement α de la réaction ne dépassant pas 90 % pour des échantillons de surface spécifique inférieure à 3 m²/g. Un mécanisme de germination instantanée pourrait dès lors être pris en considération. Il est cependant difficile d'être affirmatif car en fin de réaction, la vitesse d'avancement de la réaction est alors très faible et les erreurs de mesure très importantes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. ASTIER
Revue de Métallurgie - Mémoires Techniques, mars 1960
- 2) J. ASTIER
Préréduction is it the total ausver ?, Journal of metals, march 1973.
- 3) K.S. GOTO and S. EKETORP
Scand. Journal of Metallurgy, 3, p. 1-10 (1974).
- 4) J. MACKENZIE
Journal of Iron and Steel Inst. (1969), 207, 765-771.
- 5) H.P. MISHRA and N.M. BHUYAN
J. Ins. Eng. (India) (1973), 53, n° 21, p. 72-75.
- 6) P. HANSEN, G. BITSIANES et T.L. JOSEPH
Coke Oven and Rau Materials Conf. AIME, (1960), 19, 185.
- 7) W.H. MACKEWAN
Trans AIME, (1960), 218, 2.
- 8) J.O. EDSTROM
Jernk. Ann. (1957), 141, 809.
- 9) A.J. WILHELEM, G.R. ST PIERRE
Trans AIME, (1961), 221, 1267.
- 10) B.B.L. SETH
J. of Iron Institute (1969) 1104.
- 11) N.J. THEMELIS et W.H. GAUVIN
Thesis - oct. 1961, Pulp and Paper research Institute of Canada,
Montreal, Technical report n° 254.
- 12) L. VON BOGDANDY, H.J. ENGEL
The reduction of Iron ores, Scientific Basis and Technology,
Springer-Verlag (1971), p. 239.
- 13) J. BERETKA, B. MOLONY, M.J. RIDGE
Aust. Chem. and Eng., 20, 10, p. 16-20 (1967).
- 14) S.J. GREGG, K.J. HILL
J. Chem. Soc. 807, p. 3945 (1953).
- 15) J.F. GOODMAN, S.J. GREGG
J. Chem. Soc. 696, p. 3612 (1956).
- 16) P. BECKER, R. BARO
J. de Chimie Phys. 67, n° 1, p. 195 (1970).

- 17) COTTON, WILKINSON
"Advanced Inorganic Chemistry" 2^o édition, p. 858 (1966).
- 18) G.Y. ONODA, Jr and P.L. DE BRUYN
Surface Science 4, 48-63 (1966).
- 19) R.S. BRADBEER and A.C.D. CHAKLADER
"Sintering and Related Phenomena" edited by G.C. KUCZYNSKI, Plenum Press New-York, London, vol. 6, p. 395-408 (1973).
- 20) M. BERNIER
Rev. Hautes Tempér. et Réfract., t. 1, p. 239-260 (1964)
- 21) J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI
Chimie Physique des Phénomènes de Surfaces, MASSON et Cie, p. 319 (1971).
- 22) D. DOLLIMON et P. SPOONER
Trans. of the Faraday Soc., 67, n° 585, p. 2750 (1971).
- 23) G. PANNETIER, P. SOUCHAY
Cinétique chimique, Edit. MASSON, p. 160 (1964).
- 24) W.L. DEKEYSER
Belg. Chem. Ind., T34 n° 11, p. 969 (1969).
- 25) G. MOUGIN, J.P. LARPIN et Mme A. SOREL-THIERR
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 278 (1974).
- 26) I. AMATO and D. MARTORANA
Mater. Sci. Eng., 9 , p. 87-95 (1972).
- 27) R.C. MACKENZIE
The differential Thermal Investigation of Clays (R.C. Mackenzie Editor) Mineralogical Society London, p. 299 (1957).
- 28) V.S. RAMACHANDRAN and S.K. BHATTACHARYYA
J. Sci. Industr. Res., vol. 13B, p. 882-884 (1954).
- 29) P. BECKER, J.J. HEIZMANN et R. BARO
Frittage de l'hématite (à paraître).
- 30) D. BERNACHE - ASSOLLANT et G. THOMAS
J. de Chimie Physique, 72 n° 11-12, p. 1241 (1975).
- 31) A.C. ZETTMLOYER
"Nucleation" M. Dekker, Inc New-York, p. 110 (1969).
- 32) V. PONEC, Z. KNOR et S. CERNY
"Absorption on Solids" 1st Edit. Butterworth and Co, p. 328 (1974).
- 33) S.J. GREGG
" The Surface Chemistry of Solids" 2nd Edition Chapman and Hall LTD London, p. 319 (1961).

- 34) G.C. KUCZYNSKI
J. Appl. Phys. (1949), 20, 1160.
- 35) W.D. KINGERY et M. BERG
J. Appl. Phys. (1955), 26, 1205.
- 36) G.C. KUCZYNSKI
Powder Métallurg. Ed. W. Lezynski, Interscience, N.Y., (1961) p. 11.
- 37) R.L. COBLE
J. Amer. Cer. Soc. (1958), 41, 55.
- 38) N. CABRERA
Trans. AIME, (1950), 188, 667.
- 39) P. VERGNON et F. JUILLET
Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract., t3, (1966), p. 421-428.
- 40) G. CIZERON, R. DESSIEUX et G. BARREAU
Ann. Chim. (1974), t9, n° 4-5-6, p. 306-321.
- 41) M. ASTIER
Thèse de Spécialité, Lyon (1969).
- 42) V. LEVY
Interfaces et Surfaces en Métallurgie, Chap. X, p. 245,
Trans. Tech. Publications (1975).
- 43) G.C. KUCZYNSKI, HOOTON and GIBBON
Sintering and Related Phenomena, Edited By Gordon and Breach Science,
Publishers Inc. New-York 1967 .
- 44) G.C. KUCZYNSKI
Sintering and Related Phenomena, Plenum Press New-York, London 1973.
- 45) A. ROZNER
Ph. D. Thèse Univ. of Notre Dame (1960).
- 46) B. LINDNER
Arkiv. Chemi., (1952), 4, 381.
- 47) L. HIMMEL, R.F. MEHL et C.E. BIRCHENALL
Trans. AIME (1953), 1253, p. 197.
- 48) R.T. SANDERSON
Inorganic Chemistry, Reinhold Chemistry Textbook Series (1967).
- 49) WAWRA
Rev. Radex-Randshu, (1973), 4, p. 602.
- 50) N.F.M. HENRY, H. LIPSON et W.A. WOOSTER
The interpretation of X-Ray Diffraction Photographs, Macmillon et Co
LTD New-York, St Martin's Press (1961).

- 51) G. BITSIANES and T.L. JOSEPH
Trans AIME 203, p. 639 (1955).
- 52) B. DELMON
Introduction à la cinétique hétérogène (1969), Editions Technip. Paris.
- 53) I. GABALLAH
Thèse Ing. Docteur, Université Nancy (1971) n° CNRS Ao 5974.
- 54) WEI-KAO-LU
Trans AIME (1963), 227, 203.
- 55) D. DUTILLOY, P.C. GHOSH et A. RIST
Mém. Scient. Rev. Métall. (1964), 12, 1063.
- 56) P. BARRET, L. BONNETAIN
Bull. Soc. Chimique (1961), 576.
- 57) B.B.L. SETH and H.H. ROSS
Trans AIME (1965), 223, 180-185.
- 58) J. CRANK
The Mathematics of diffusion, University Press OXFORD (1957).
- 59) E.W. ROBERTS et J.P. ROBERTS
Bull. Soc. Fr. Ceram. (1967), 77, 3-13.
- 60) R. HERCHL, N.N. KHOI, T. HOMMA and W.W. SMELTZER
Oxydation of Metals (1972), 4, n° 1, 35, Plenum Publishing Corporation
227 West 17th Street N.Y. 10011.
- 61) J. FRIEDEL
Dislocations - Pergamon Press, Oxford (1964).
- 62) J.J. GRUFFAT et M. SOUSTELLE
Ann. Chim. (1974), t.9, p. 277-289.
- 63) P. BECKER, J.J. HEIZMANN et R. BARO
J. Appl. Cryst. (1977), 10, 77-78.
- 64) J.J. HEIZMANN
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Metz (1973) n° CNRS A 08301.
- 65) L.G. SCHULZ
J. Appl. Phys. 20, p. 1030 (1949).
- 66) R. BARO et D. RUER
J. of Phys. E : Sci. Instrum. 3, p. 541 (1970).
- 67) M. BLACKMAN and G. KAYE
Proc. Phys. Soc., London 55, p. 364 (1970).

- 68) R.O. KEELING Jr and D.A. WICK
Science, 141, p. 1175 (1963).
- 69) J.J. HEIZMANN, P. BECKER et R. BARO
Arch Eisenhüttenwes, 45 n° 11, p. 765 (1974).
- 70) J.J. HEIZMANN, P. BECKER et R. BARO
Mém. Sc. Rev. Métall. 72, 4, p. 285 (1975).
- 71) H. MOINEAU et R. BARO
Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. 94, p. 444 (1971).