



# Etude cinétique des réactions solide-solide sans dégagement gazeux par analyse thermomagnétique

François Ropital

► **To cite this version:**

François Ropital. Etude cinétique des réactions solide-solide sans dégagement gazeux par analyse thermomagnétique. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1984. Français. <tel-00879530>

**HAL Id: tel-00879530**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00879530>**

Submitted on 4 Nov 2013

**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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 42 C. I.

# THESE

présentée par

**François ROPITAL**

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR  
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE

**ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE  
SANS DEGAGEMENT GAZEUX PAR ANALYSE  
THERMOMAGNETIQUE**

Soutenue à St-Etienne , le 13 Décembre 1984,  
devant la Commission d'Examen

MM.

M. BILLY

Président

D. BIDEAU

M. COURNIL

J.C. MUTIN

A. ROSSELO

M. SOUSTELLE

G. THOMAS

Examineurs



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre: 42 C. I.

# THESE

présentée par

**François ROPITAL**

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR  
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE

**ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE  
SANS DEGAGEMENT GAZEUX PAR ANALYSE  
THERMOMAGNETIQUE**

Soutenue à St-Etienne , le 13 Décembre 1984,  
devant la Commission d'Examen

MM.	M. BILLY	Président
	D. BIDEAU	} Examineurs
	M. CURNIL	
	J.C. MUTIN	
	A. ROSSELO	
	M. SOUSTELLE	
	G. THOMAS	



## ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET  
Directeur des Etudes et de la formation : M. J. CHEVALIER  
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

---

### PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

### PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

### DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

### MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
PLA	Jean Marie	Mathématiques
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

### PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. COURNIL	Michel	Chimie
DRIVER	Julian	Métallurgie
MAGNIN	Thierry	Métallurgie
THOMAS	Gérard	Chimie

### PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT ETIENNE

M. VERGNAUD	Jean Marie	Chimie des Matériaux
-------------	------------	----------------------



*Ce mémoire rend compte d'un travail effectué dans le laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Que Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, Directeur de ce Département, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la sollicitude et la confiance qu'il a toujours témoignées à mon égard.*

*Je tiens à remercier très vivement Monsieur G. THOMAS, pour les conseils avisés et le dynamisme avec lesquels il a dirigé cette thèse.*

*Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M. BILLY de l'Université de Limoges qui a bien voulu juger ce travail, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté la présidence de ce jury.*

*Je remercie Monsieur J.C. MUTIN de l'Université de Dijon pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en participant à ce jury de thèse.*

*Que Monsieur D. BIDEAU de l'Université de Rennes trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour sa précieuse collaboration et pour m'avoir initié aux milieux aléatoires.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur A. ROSSELO de la société LCC THOMSON de l'attention qu'il a bien voulu apporter à cette étude en participant à ce jury.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur M. COURNIL de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne pour s'être intéressé à ce travail.*

*Enfin je tiens à adresser à toute l'équipe du Professeur SOUSTELLE mes sincères remerciements pour leur gentillesse et leur amicale collaboration ; qu'ils soient tous remerciés pour le climat agréable qu'ils ont su créer. Ma gratitude va tout particulièrement à Madame ROGER pour son efficace contribution à la réalisation de ce mémoire et à Madame LE THIESSE qui s'est acquittée avec talent du lourd travail de dactylographie.*





## PLAN

### INTRODUCTION

#### Chapitre I : ETUDE GENERALE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

##### A - LES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

- 1) Classification des réactions solide-solide
- 2) Etude des mécanismes réactionnels
  - a) Germination et croissance de l'interface initial
  - b) Croissance de la nouvelle phase
- 3) Paramètres agissant sur les réactions solide-solide
  - a) Facteurs de configuration
  - b) Facteurs physicochimiques

##### B - LES METHODES D'ETUDE

- 1) Etude des paramètres de configuration des poudres
- 2) Caractéristiques physicochimiques des poudres
- 3) Méthode magnétique
  - a) Méthode de Faraday - principe

- b) Description de l'appareillage
  - c) Calcul du degré d'avancement
  - d) Couplage A.T.G.-A.T.M.
  - e) Méthode de traitement et d'analyse des données
- 4) Etude de la validité de la méthode magnétique - couplage A.T.G.-A.T.M. appliqué à la synthèse du molybdate de cobalt  $\text{CoMoO}_4$
- a) Caractéristiques des produits
  - b) Vérification de la loi d'additivité des susceptibilités magnétiques
  - c) Influence du champ magnétique
  - d) Comparaison des courbes A.T.G. et A.T.M.
- 5) Avantages, limites et applications de la méthode magnétique

Chapitre II : INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICOCHEMIIQUES - ETUDE DU SYSTEME  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

A - ETUDE EXPERIMENTALE

- 1) Caractéristiques des produits
- 2) Influence du champ magnétique
- 3) Influence de la nature et de la pression de gaz
- 4) Mise en évidence du transport en phase gazeuse de  $\text{WO}_3$
- 5) Influence de la circulation de gaz sur la synthèse de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$

B - ETUDE DES MECANISMES A L'ETAT SOLIDE

- 1) Description des mécanismes
  - a) Modélisation - symbolisme

- b) Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> possède des défauts prédominants de tungstène
  - c) Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> possède des défauts prédominants de fer
- 2) Lois cinétiques des réactions solide-solide
  - 3) Influence des gaz sur une réaction solide-solide sans dégagement gazeux
    - a) Effet caloporteur
    - b) Effet d'adsorption des gaz
    - c) Diffusion en phase gazeuse
    - d) Effets chimiques

### C - MECANISMES SOLIDE-SOLIDE AVEC PHENOMENES DE SUBLIMATION-CONDENSATION

- 1) Mécanismes avec sublimation-condensation d'un des réactants
- 2) Nouvelles lois cinétiques pour la sublimation et la condensation
- 3) Comparaison des lois cinétiques théoriques et des résultats expérimentaux - influence des gaz
  - a) Sublimation de WO<sub>3</sub>
  - b) Diffusion en phase gazeuse de WO<sub>3</sub>
  - c) Condensation de WO<sub>3</sub>
  - d) Création de la nouvelle phase

## Chapitre III : INFLUENCE DES PARAMETRES DE CONFIGURATION - ETUDE DU SYSTEME NiO-WO<sub>3</sub>

### A - MODELES ET MOYENS D'ETUDE DES EMPILEMENTS GRANULAIRES

- 1) Structure d'un empilement
- 2) Modèle aléatoire de Dodds-Bideau

- 3) Moyens d'étude
- 4) Choix d'un système granulaire
- 5) Synthèse du tungstate de nickel NiWO<sub>4</sub>

## B - APPLICATION AU SYSTEME NiO-WO<sub>3</sub>

- 1) Caractéristiques des réactants
- 2) Mesures de pouvoir thermoélectrique
  - a) Résultats expérimentaux
  - b) Interprétation des résultats
- 3) Analyse thermomagnétique
  - a) Résultats expérimentaux
  - b) Interprétation des résultats

CONCLUSION

## INTRODUCTION

Du fait de leur rôle dans de nombreuses synthèses industrielles, les réactions solide-solide ont été abondamment étudiées. De nombreux travaux se rapportent aux réactions solide-solide avec dégagement gazeux car les études cinétiques sont facilitées par l'utilisation de techniques simples comme l'analyse thermogravimétrique.

Par contre, l'évolution d'un système solide-solide sans variation de masse a été peu abordée. Des réactions sans dégagement gazeux interviennent lors de la formation de spinelles, d'oxydes doubles ou dans l'élaboration de certaines céramiques. La connaissance des mécanismes gouvernant ces synthèses peut permettre l'optimisation des procédés de fabrication. La principale difficulté rencontrée lors de l'étude cinétique est la méthode d'analyse. En effet, l'avancement réactionnel est suivi généralement par dosage après trempe de l'échantillon à 25°C, très peu de mesures continues et in situ étant possibles. C'est pourquoi nous nous sommes proposés de mettre au point une méthode, l'analyse thermomagnétique, permettant de mesurer de façon continue l'avancement des réactions à l'état solide avec ou sans variation de masse et d'étudier la cinétique de telles réactions.

Notre travail sera présenté en trois parties.

La première partie sera consacrée à l'étude générale des réactions solide-solide. Les mécanismes réactionnels seront abordés et nous présenterons les différents paramètres pouvant influencer sur la cinétique d'une réaction à l'état solide. Les méthodes expérimentales correspondantes seront examinées. Une attention particulière sera accordée à l'analyse thermomagnétique : le contrôle d'une réaction avec dégagement gazeux (la synthèse du molybdate de cobalt) nous permettra d'établir la valeur de cette méthode.

Dans la seconde partie nous étudierons l'influence des paramètres physicochimiques sur la cinétique de la réaction de formation du tungstate de fer :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{WO}_6$ . La température, la pression et la nature de l'atmosphère gazeuse constitueront les principaux facteurs envisagés afin de comprendre les mécanismes gouvernant cette réaction.

La dernière partie se rapportera à l'étude de l'influence de certains paramètres sur l'état d'un empilement réalisé à partir d'un mélange binaire de grains. Nous suivrons l'évolution des propriétés de ce système binaire en fonction du rapport des rayons de grain et de la composition de la poudre, pour une morphologie des solides et un mode de préparation du mélange fixés. L'influence de ces paramètres sera étudiée expérimentalement sur le système oxyde de nickel - trioxyde de tungstène. Le comportement du mélange sera suivi à la température ambiante grâce à des mesures de pouvoir thermoélectrique (P.T.E.) et à haute température par des mesures de vitesse de la réaction intervenant entre les deux oxydes initiaux :  $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$ .

Nous montrerons enfin comment corréler les mesures cinétiques expérimentales et de P.T.E., et les caractéristiques de l'empilement des grains de NiO et de  $\text{WO}_3$  à l'aide de modèles théoriques d'empilement de sphères.

## Chapitre I

### ETUDE GENERALE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

#### A - LES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

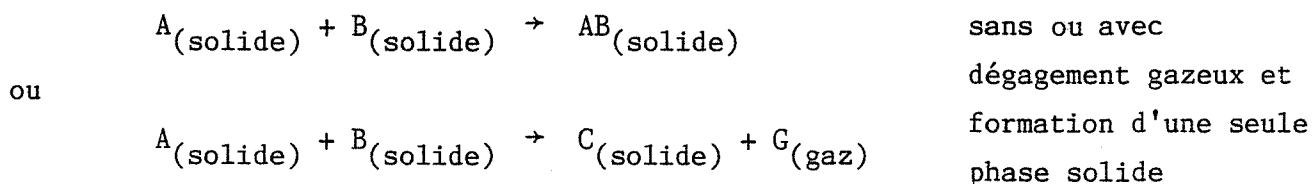
Les réactions solide-solide présentent un grand intérêt industriel. Elles interviennent dans l'élaboration des matériaux suivants (1), (2) :

- les céramiques isolantes ou réfractaires à base de silice, d'alumine, de magnésie, de chromite ou de zircon.
- les matériaux spécifiques à la technologie de l'électronique (ferrites, titanates, silicates) utilisés pour leurs propriétés physiques et électriques.
- les ciments obtenus par réaction entre la silice et la calcite (ciments Portland) ou entre l'alumine et la calcite.

#### 1) Classification des réactions solide-solide

##### a) Les réactions d'addition

Ce sont des réactions du type :

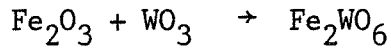


Ce sont les réactions de formation de spinelles (ferrites, chromites etc ...), titanates, silicates, molybdates et tungstates.

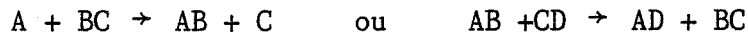
Les travaux antérieurs de l'équipe de réactivité de solides de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne ont porté sur l'étude cinétique des réactions avec dégagement gazeux comme la synthèse du métatitanate de baryum (3) et du molybdate de cobalt (4). Des mécanismes réactionnels et les lois cinétiques



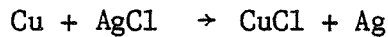
correspondantes ont été élaborés. Les synthèses sans dégagement gazeux et plus particulièrement celles du tungstate de fer ou de nickel étudiées dans ce mémoire appartiennent aussi à la classe des réactions d'addition.



b) Les réactions d'échange



Ce sont par exemple :



Le produit final est alors constitué de deux phases solides.

Ces réactions d'échange sont utilisées pour des purifications à l'état solide dans l'industrie métallurgique (5).

2) Etude des mécanismes réactionnels

Cette étude nécessite la connaissance des phénomènes de transport de matière assurant la création et la croissance de la nouvelle phase.

Les principales étapes du mécanisme sont :

- la germination et la création de l'interface initial,
- la croissance de la nouvelle phase.

a) Germination et création de l'interface initial

L'étape de germination de la nouvelle phase ne peut avoir lieu que si les réactants sont intimement en contact. Il y a contact réel entre les composés lorsque leurs atomes ou molécules superficiels respectifs sont séparés par une distance de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen atomique à la température de réaction (c'est-à-dire de quelques Angstroëm). Lorsque chaque

réactant est pastillé, après accolement des pastilles, un avancement uniforme de la réaction est observé. Or la planéité des surfaces n'est respectée qu'à quelques dizaines de microns près et les zones de contact réel entre les pastilles sont rares. C'est pourquoi Hauffe et Schmalzried (6) (7) envisagèrent des mécanismes de transport en phase gazeuse pour les réactions de formation de spinelles sans toutefois développer les lois cinétiques correspondantes. Certains auteurs pensent que dans toutes les réactions solide-solide l'interface initial se crée par sublimation puis dépôt d'un des réactants (le plus volatil) sur l'autre (8). Des phénomènes de diffusion superficielle peuvent être également à l'origine de l'interface : un des réactants peut se répandre à la surface de l'autre grâce à une diffusion superficielle empruntant "les ponts" constitués par les zones de contact réel.

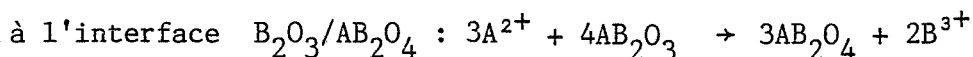
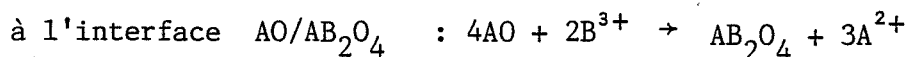
#### b) Croissance de la nouvelle phase

Après la création de la première couche de la nouvelle phase, Wagner (9) (10) a démontré que des processus de diffusion à l'état solide permettaient à la nouvelle phase de se développer. Cette diffusion correspond au transfert d'au moins un des réactants vers l'autre au travers de la couche initiale du produit formé. Il est donc nécessaire de connaître les espèces chimiques qui participent à cette diffusion et leur forme.

Pour une réaction solide-solide d'addition telle que celle conduisant à la formation de spinelles  $AO + B_2O_3 \rightarrow AB_2O_4$ , des techniques de marquage ont montré que le nouveau réseau pouvait s'édifier de plusieurs façons : par croissance simultanée aux interfaces  $AB_2O_4/AO$  et  $AB_2O_4/B_2O_3$ , ou par croissance à un seul interface spinelle-réactant.

ler cas : Elaboration d'un spinelle par contre diffusion cationique (ou mécanisme de Wagner).

Le transport de matière se fait à contre courant de chaque interface vers l'autre (Figure 1-I). Les espèces diffusantes sont les cations ( $A^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ). Les réactions de construction peuvent s'écrire simplement.



2ème Cas : Simple diffusion cationique

Ce cas correspond à un transport de matière dans un seul sens. En plus de la diffusion d'un cation ( $A^{2+}$  ou  $B^{3+}$ ) le transfert d'oxygène d'une interface à l'autre doit être considéré.

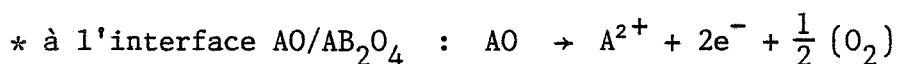
Ce transfert peut se faire de deux façons :

- soit par diffusion à l'état solide des anions d'oxygène qui vont participer à la réaction de construction du spinelle (figure 1-II).

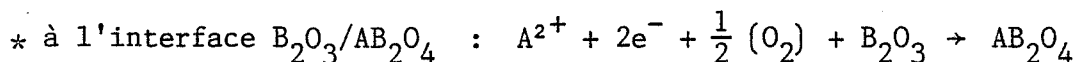
Par exemple si le cation  $A^{2+}$  diffuse, l'anion  $O^{2-}$  réagira à l'interface  $B_2O_3/AB_2O_4$  selon :  $A^{2+} + O^{2-} + B_2O_3 \rightarrow AB_2O_4$

- soit par transport direct de l'oxygène par la phase gazeuse (figure 1-III).

En supposant comme précédemment que le cation  $A^{2+}$  est mobile, on a le processus suivant :



\* diffusion en phase solide du cation  $A^{2+}$  et des électrons, et diffusion en phase gazeuse de l'oxygène



Pour envisager un mécanisme de création de la nouvelle phase, il est nécessaire de savoir sous quelle forme diffusent les anions et les cations dans la couche de produit final.

Il est généralement admis que la diffusion se produit par l'intermédiaire des défauts ponctuels prédominants du produit formé. Ils assurent le transport de matière d'une interface à l'autre. Pour qu'une réaction solide-solide puisse se dérouler, une diffusion d'espèces cationiques est donc nécessaire. Ces défauts cationiques sont des lacunes ou des interstitiels métalliques, tandis que vu l'encombrement des atomes d'oxygène, seule la diffusion de lacunes anioniques peut être envisagée.

Pour déterminer des lois cinétiques, des hypothèses sur le régime

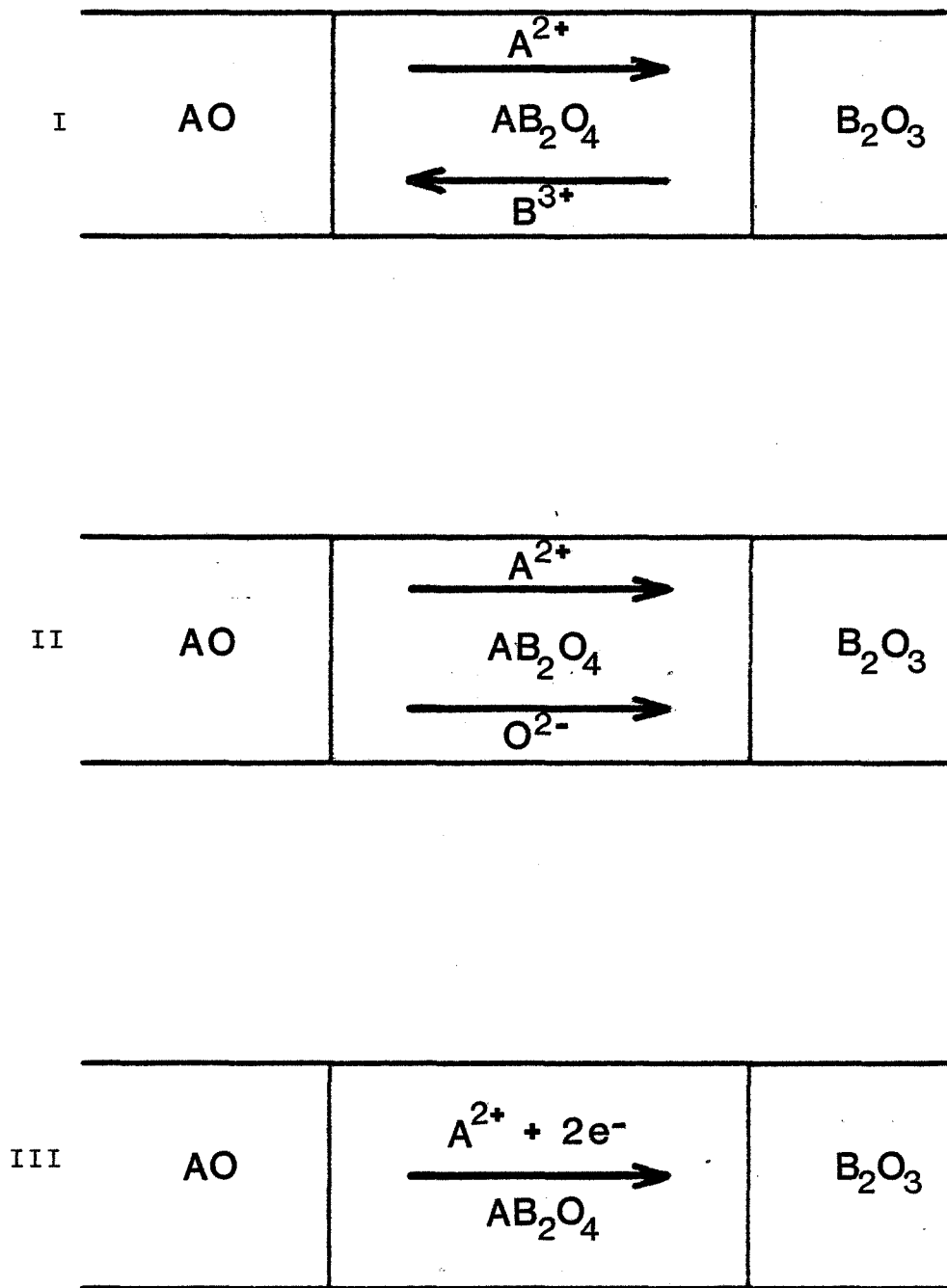


Figure 1 - Elaboration d'un spinelle (d'après Schmalzried [11])

- I - Par contre diffusion cationique
- II - Par simple diffusion cationique sans participation de l'oxygène gazeux
- III - Par simple diffusion cationique avec participation de l'oxygène gazeux

limitant de la réaction solide-solide doivent être émises : en général c'est un processus de diffusion à l'état solide de l'un des défauts de la nouvelle phase. Dans ce cas, des modèles de symétrie plane et sphérique (3) (4) ont été élaborés et les lois cinétiques correspondantes ont été développées.

### 3) Paramètres agissant sur les réactions solide-solide

Les paramètres agissant sur la cinétique des réactions solide-solide peuvent être classés en deux groupes :

- les paramètres de configuration de chaque réactant, qui déterminent l'étendue de l'interface réactionnel et la disposition relative des corps en présence.
- les paramètres physicochimiques qui ont une influence sur les potentiels chimiques de la réaction.

#### a) Les facteurs de configuration

Les paramètres spécifiques à chaque réactant sont principalement, la granulométrie, la géométrie, l'état de surface.

Ceux relatifs au mélange des deux solides sont :

- le mode de mélangeage. Il peut être "doux" et permet de garder les grains intacts. Il peut être "brutal" dans le cas du co-broyage des réactants.
- la compacité du mélange. Une diminution de l'espace intergranulaire multiplie le nombre de contacts entre réactants de nature différente.
- la composition du mélange. En effet, la vitesse et parfois la nature des produits formés sont fonctions de la composition relative du mélange initial.

#### b) Les facteurs physicochimiques

- *La température* influe sur la nature des produits obtenus et sur la vitesse de la réaction.
- *La pression et la composition de l'atmosphère gazeuse.*

Pour des réactions avec dégagement gazeux, les influences thermodynamique et cinétique ont été souvent étudiées. Par contre ces paramètres

sont peu abordés pour celles sans dégagement gazeux mais certains auteurs ont montré que la nature de l'atmosphère gazeuse a des effets sur la cinétique réactionnelle (42), (43), (44).

- *Les impuretés* contenues dans les solides.

Ces impuretés peuvent être incorporées dans le réseau d'un des réactants (dopage) ou être mélangées aux deux réactants de départ.

c) Les facteurs physiques - influence du champ magnétique

Nous regroupons dans cette catégorie des paramètres tels le champ électrique (12) (13), le champ magnétique, l'irradiation photonique (14) (15) qui peuvent influencer sur la cinétique de certaines réactions. Les effets de tels paramètres sont en général peu étudiés car ils semblent jouer rarement un rôle dans les réactions. Mais il doivent être pris en compte.

Dans ce travail la méthode magnétique constitue un des moyens choisis pour l'étude cinétique des réactions solide-solide sans dégagement gazeux. La mesure du degré d'avancement nécessite l'application d'un champ magnétique à l'échantillon afin de connaître sa susceptibilité magnétique. La méthode de mesure pouvant perturber la mesure elle-même, il a été nécessaire d'examiner cette influence sur les synthèses que nous nous proposons d'étudier. La littérature peut cependant déjà nous donner quelques informations sur ce phénomène.

A notre connaissance les travaux antérieurs concernant ce paramètre ont été principalement focalisés sur certaines réductions d'oxydes métalliques et décompositions thermiques d'hydroxydes. Ils montrent que l'influence du champ magnétique est peu fréquente.

Skorski (16), (17), (18) observa que la réduction de l'hématite sous atmosphère d'hydrogène et sous un champ de  $4 \cdot 10^4$  A tours  $m^{-1}$  (500 Oe) était accélérée : à 300°C après 30 minutes de réaction le degré de conversion obtenu sous champ magnétique ( $\lambda_H = 0,65$ ) est triple de celui obtenu sans champ ( $\lambda_{H=0} = 0,19$ ). Rowe étudia par thermogravimétrie ( $H = 0$ ) et thermomagnétisme ( $H \neq 0$ ) la réduction de la magnétite à 385°C et la wüstite à 490°C. Il constata, sans l'expliquer, que celle de  $Fe_2O_3$  était accélérée (après 15 mn  $\lambda_H = 0,9$  et  $\lambda_{H=0} = 0,5$ ) alors que l'effet inverse était obtenu pour FeO (après 30 mn  $\lambda_H = 0,45$  et  $\lambda_{H=0} = 0,95$ ) pour des champs pouvant atteindre 4,2 kOe (19) (20).

Pour un autre oxyde de fer, le sesquioxyde, Gallagher ne nota aucun effet du champ (21). D'autres travaux ont mis en évidence l'accélération de la réduction de  $\text{CoO}$  par l'hydrogène sous champ magnétique (au bout de 10 mm à  $200^\circ\text{C}$   $\lambda_H = 0,95$  avec  $H = 4,2$  kOe et  $\lambda_{H=0} = 0,75$ ) (19) (20) mais aucun effet du champ lors des réductions de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou de l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  (19) (21) (22).

Parmi les décompositions thermiques d'hydroxydes qu'il étudia Mackenzie remarqua qu'une relation structurale entre les atomes de fer et le groupement à éliminer semble être une condition nécessaire à une éventuelle influence du champ magnétique sur la cinétique (23) (24). Lors d'une décomposition thermique il semblerait que le champ intervienne dans l'étape de désorption. Si l'influence du champ magnétique sur la cinétique de certaines réactions a été établie, aucune interprétation suffisamment générale pouvant appréhender et expliquer tous les phénomènes expérimentaux observés n'a été émise.

## B - METHODES D'ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale des réactions solide-solide sans dégagement gazeux nécessite l'emploi de deux catégories de méthodes :

- les techniques d'étude de la morphologie et des paramètres de configuration des solides.
- les techniques de caractérisation et de mesure de l'évolution des paramètres physicochimiques du système.

### 1) Etude des paramètres de configuration des poudres

#### Tamisage

Il est possible d'isoler des tranches granulométriques en faisant passer les poudres sur une surface comprenant des vides calibrés. Cette technique peut être utilisée en milieu liquide ou à sec. Nous avons employé cette dernière méthode pour tamiser l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  et le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  destinés à l'étude de l'influence des paramètres géométriques sur la synthèse du tungstate de nickel  $\text{NiWO}_4$ .

#### Granulométrie laser

La diffraction d'une onde électromagnétique cohérente et monochromatique

par les contours de particules en suspension dans un liquide permet de déterminer la taille de ces particules et la distribution granulométrique de la poudre.

L'appareil utilisé est un granulomètre à laser "MALVERN 2200/3300" (photographie n°1). Ses parties principales sont :

- le laser à gaz hélium-néon qui fournit un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda = 0,63 \mu\text{m}$ .
- la cellule porte échantillon : l'échantillon est mis en suspension dans l'eau ou l'alcool.
- une série de détecteurs photoélectriques concentriques recueille la lumière après diffraction. Les mesures de l'intensité lumineuse des anneaux de diffraction sont ensuite traitées par un micro-ordinateur grâce à des logiciels fondés sur la comparaison avec des modèles de répartition granulométrique.

#### Mesure de surface spécifique B.E.T.

La mesure de surface spécifique est obtenue avec un appareil "MICROMERITICS 2100 D". Cette mesure utilise la méthode B.E.T. afin de déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche adsorbée à la surface de l'échantillon. Le gaz adsorbé employé est le krypton pour les surfaces inférieures à  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ou l'azote dans le cas contraire.

#### Microscopie optique et électronique

La microscopie permet de visualiser la forme, l'état de surface, l'empilement des grains. Pour cela, nous avons utilisé un microscope optique bino-culaire "WILD MPS 20" et un microscope électronique à balayage M.E.B. "CAMECA MEB 07".

#### Mélange des poudres

Le mélange de deux poudres peut être réalisé de plusieurs façons :

- par malaxage "doux" grâce à un mélangeur "TURBULA". Le flacon contenant les deux réactants pulvérulents est assez lentement agité : ainsi la morphologie des grains n'est pas modifiée. Ce type de mélangeage a été utilisé lors de l'étude des empilements de grains  $\text{NiO-WO}_3$ .



- par malaxage dur dans un broyeur de type planétaire. Les poudres sont alors cobroyées et leur état granulométrique est modifié.

## 2) Caractéristiques physicochimiques des poudres

### Pouvoir thermoélectrique (P.T.E.)

L'installation utilisée est celle du Groupe d'Electronique et de Physique des Matériaux de L'Université de Rennes (25).

Fondées sur l'effet Seebeck, les mesures de P.T.E. consistent à créer entre deux faces opposées de l'échantillon une faible différence de température  $\Delta T$  et à mesurer l'accroissement  $\Delta E$  de la force électromotrice qui en résulte. Le P.T.E. est donné par :

$$S = - \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

Un thermocouple constitué de deux métaux A et B est placé en contact électrique et thermique avec chaque extrémité d'un échantillon M (figure 2). L'une des extrémités est maintenue à température constante  $T_0$ . Un élément chauffant permet de faire varier lentement la température de l'autre extrémité. On mesure alors les variations respectives  $\Delta E_1$  et  $\Delta E_2$  des fem  $E_1$  entre les fils A, et  $E_2$  entre les fils B ; le P.T.E. du couple "échantillon M-métal A" est alors déduit par la relation :

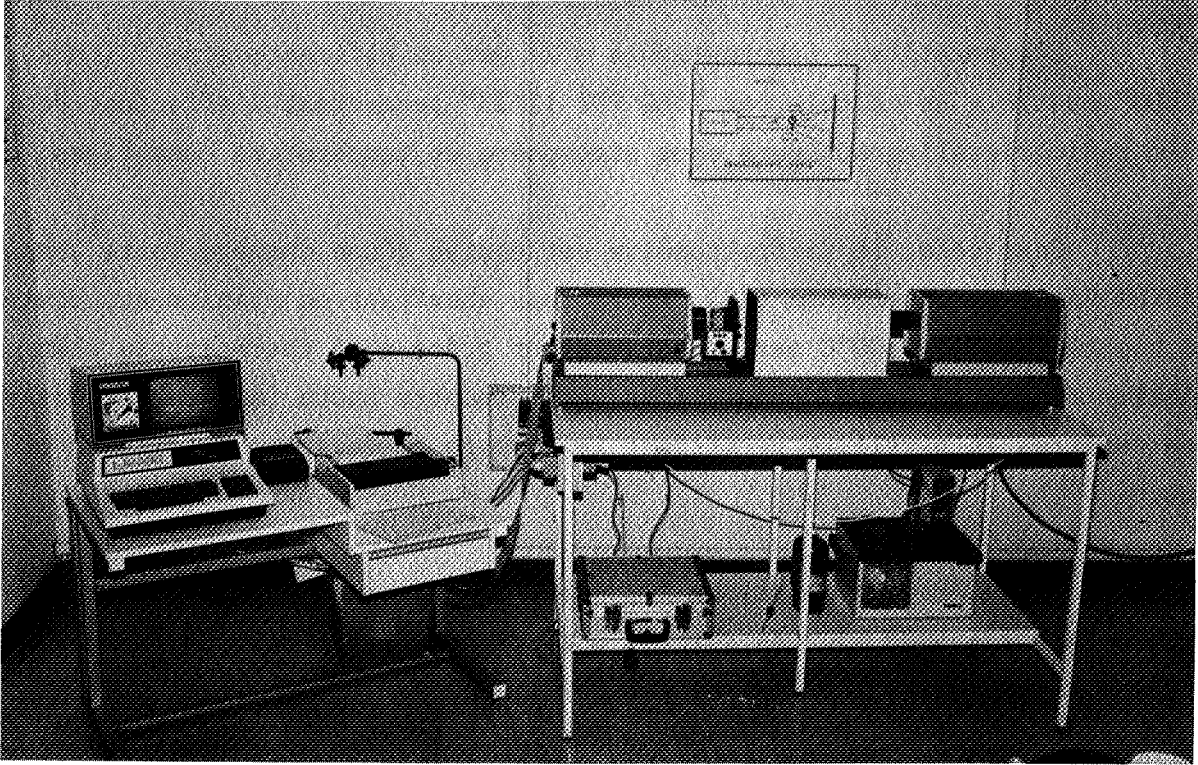
$$S_{M/A} = \frac{\Delta E_1}{\Delta E_1 + \Delta E_2} S_{B/A}$$

$S_{B/A}$  étant le P.T.E. du thermocouple de mesure.

Pour réduire les résistances thermiques de contact, des feuilles d'indium recouvrent les électrodes de cuivre contenant les fils du thermocouple (cuivre - constantan).

### Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'analyseur thermique "PERKIN - ELMER DTA 1700" possède un élément chauffant permettant d'atteindre des températures voisines de 1500°C, (la



Photographie 1 : Granulomètre à laser

cellule de mesure est munie de thermocouples Pt-Pt 10 % Rh). L'alumine anhydre est utilisée comme référence, du fait de son inertie dans l'intervalle de température considéré. Un système de vide, d'introduction de gaz et de balayage permet de travailler sous atmosphère contrôlée.

#### Diffraction X à haute température

L'appareillage (photographie n°2) est un diffractomètre "SIEMENS D 500" couplé à un ordinateur "DEQ PDP 11/23" permettant d'effectuer des clichés radiocristallographiques sous atmosphère et température contrôlées.

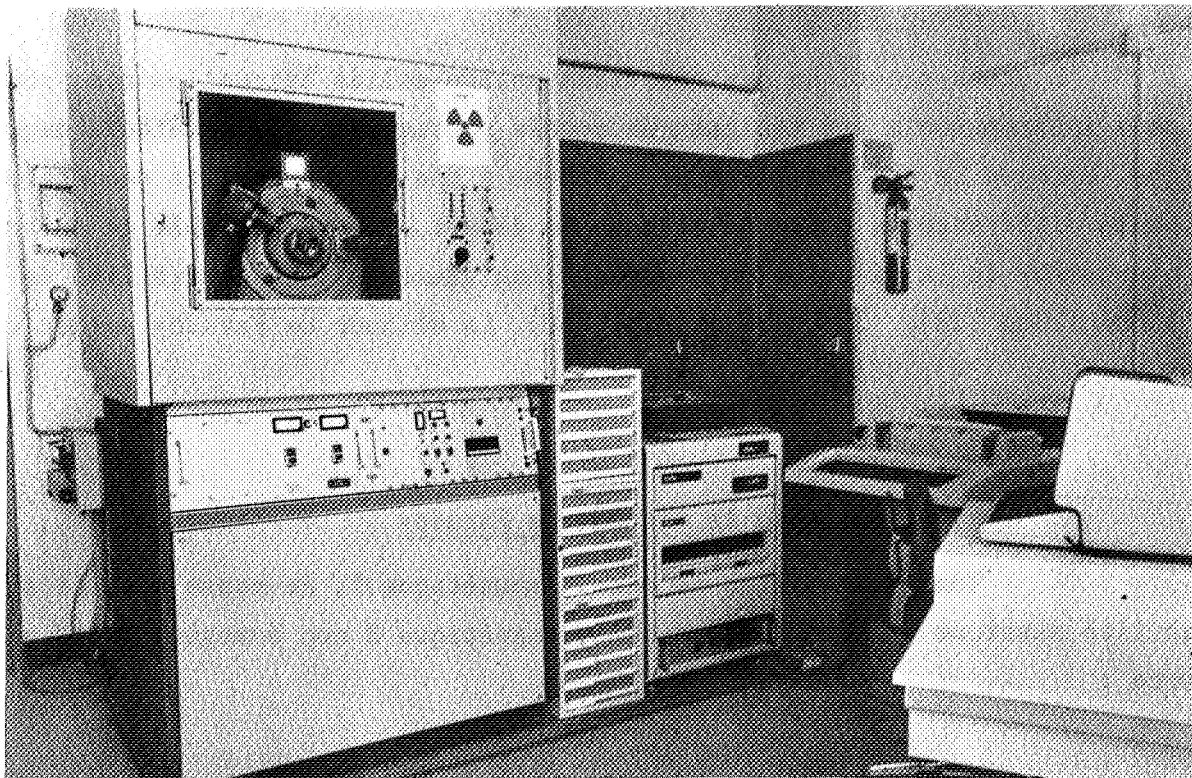
Pour cela, le diffractomètre est équipé d'une chambre haute température "ANTON PAAR" (photographie n°3). Le barreau chauffant en platine est commandé et régulé jusqu'à 1500°C par le ordinateur grâce à un thermocouple platine - platine rhodié 10 %. Le couvercle de cette chambre haute température possède des fenêtres en béryllium permettant le passage du faisceau X incident et diffracté.

Le générateur de rayons X possède un tube scellé à anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les clichés sont obtenus par réflexion (méthode de Bragg - Brentano).

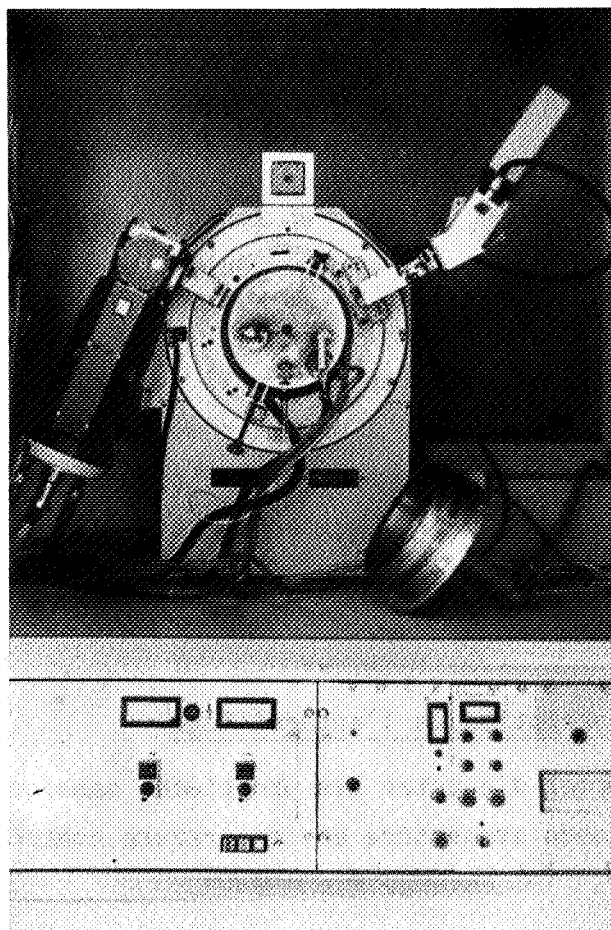
Un système de vide composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile permet d'atteindre une pression limite de 10 Pa au niveau de l'échantillon.

Deux types de programme sont disponibles pour piloter l'installation :

- un programme permettant d'effectuer des clichés à 25°C. Il fournit pour chaque pic la distance réticulaire et l'intensité diffractée correspondantes. Des dosages dans les systèmes polyphasés sont alors possibles à partir de ce type de programme.
- un programme pilotant le four et le goniomètre. Des séries de clichés sont obtenues soit en isotherme (pour suivre continuellement des cinétiques de réaction (26) (27)) soit selon des pas de température successifs (pour déterminer des températures de transition ou de début de réaction).



Photographie 2 : Diffractomètre automatisé - vue générale



Photographie 3 : Chambre haute température  
du diffractomètre

### 3) Méthode magnétique

L'étude cinétique des réactions solide-solide auxquelles nous nous sommes intéressées a été réalisée en grande partie grâce à la méthode magnétique. Lorsque le produit final de synthèse a une susceptibilité magnétique globale différente de celle du mélange de départ, il est possible de suivre l'avancement de la réaction en mesurant continuellement la susceptibilité de l'échantillon (28), (29), (30), (31), (32). La méthode de Faraday permet cette mesure (33), (34), (35).

#### a) Principe de la méthode de Faraday

Tout échantillon de moment magnétique  $M$ , de masse  $m$  et de susceptibilité massique  $\chi$  placé dans un champ magnétique  $H$  non homogène subit une force :

$$F = \text{grad} (MH)$$

$$\text{or } M = m \chi H$$

d'où l'expression suivante de la force

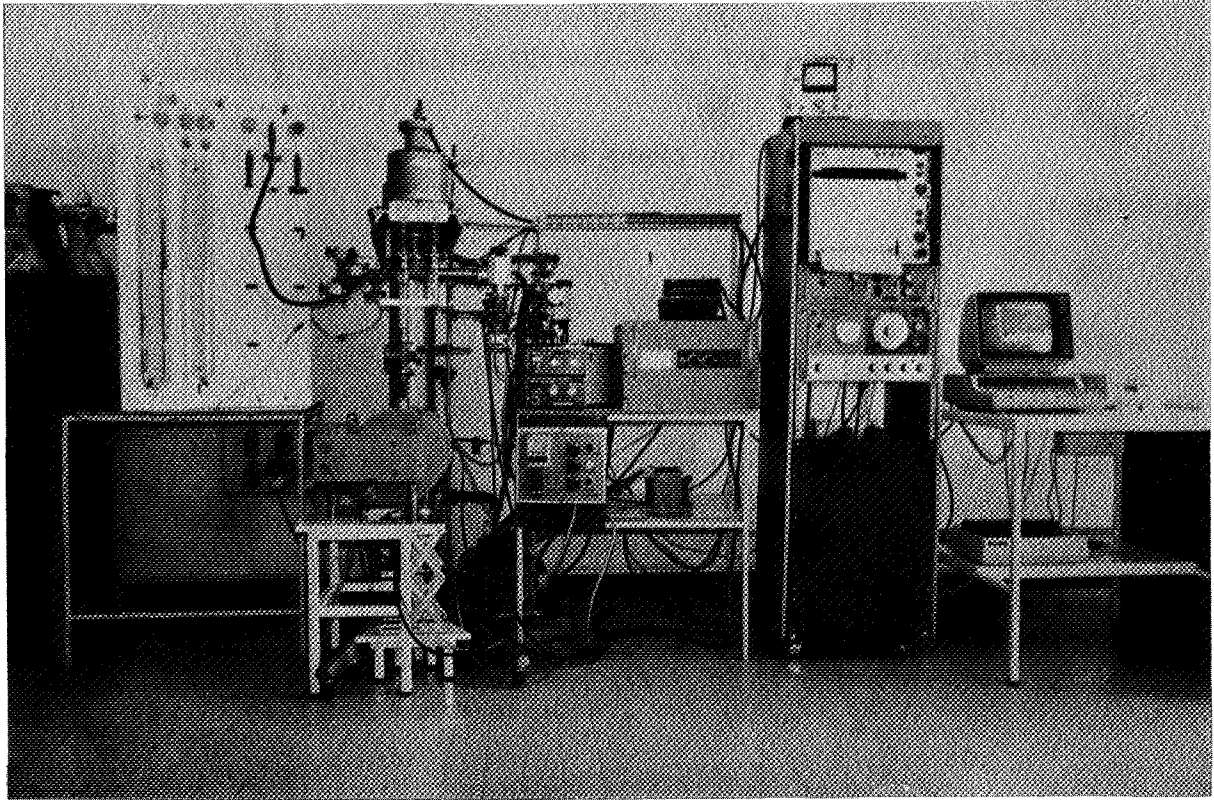
$$F = m \chi H \frac{\partial H}{\partial x} \quad \text{en fonction du champ } H$$

$$\text{ou encore } F = m \frac{\chi}{\mu_0^2} B \frac{\partial B}{\partial x} \quad \text{en fonction de l'induction } B \text{ et de la perméabilité } \mu_0 \text{ du milieu}$$

Deux pièces polaires du profil spécial (profil de Weiss) permettent d'obtenir un volume dans l'entrefer où le produit  $H \frac{\partial H}{\partial x}$  est constant (figure 3). Dans cette région la susceptibilité massique de l'échantillon est proportionnelle à la force magnétique et une telle force est facilement détectable à l'aide d'une microbalance.

#### b) Description de l'appareillage

Il permet d'étudier les propriétés massiques et magnétiques d'échantillons placés sous atmosphère et température contrôlées (photographie n°4).



Photographie 4 : Balance magnétique

c) Application de l'A.T.M. à l'étude cinétique des réactions solide-solide - calcul du degré d'avancement

Considérons la réaction solide-solide avec dégagement gazeux suivante :



où  $\nu_i$  représente le coefficient stoechiométrique du composé i.

L'application d'un champ magnétique H fait subir à l'échantillon une force :

$$F = \frac{m \chi}{\mu_0^2} B \frac{\partial B}{\partial x} \quad (1)$$

La mesure de cette force permet de déterminer la susceptibilité de l'échantillon et le degré d'avancement de la façon suivante :

Soient  $\chi_A, \chi_B, \chi_C$  les susceptibilités magnétiques massiques respectives des composés A, B et C.

Soient  $x_A, x_B, x_C$  les fractions massiques respectives des composés A, B et C.

En admettant les lois d'additivité des susceptibilités magnétiques, il est possible d'exprimer la susceptibilité globale du mélange à l'instant t par la relation :

$$\chi(t) = x_A(t) \chi_A + x_B(t) \chi_B + x_C(t) \chi_C \quad (2)$$

Considérons un mélange solide constitué de  $n_A^0$  moles de A et  $n_B^0$  moles de B au départ, dans lequel le composé B peut être en excès. L'espèce A sera totalement consommée en fin de réaction. Dans ces conditions, il est possible d'écrire les expressions des nombres de moles des composés A, B, C à un instant t où le degré d'avancement est  $\lambda$  :

$$n_A = n_A^o (1 - \lambda)$$

$$n_B = n_B^o - \lambda n_A^o \frac{\nu_B}{\nu_A} = n_A^o (n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A})$$

$$n_C = \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} n_A^o$$

$n = \frac{n_B^o}{n_A^o}$  représente la composition initiale du mélange.

Ces relations permettent d'exprimer les fractions massiques de chaque composé :

$$x_A = \frac{(1 - \lambda) M_A}{(1 - \lambda) M_A + (n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A}) M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C} \quad (3)$$

$$x_B = \frac{(n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A}) M_B}{(1 - \lambda) M_A + (n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A}) M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C} \quad (4)$$

$$x_C = \frac{\lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C}{(1 - \lambda) M_A + (n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A}) M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C} \quad (5)$$

(où  $M_X$  représente la masse molaire du composé X).

La relation (2) devient :

$$X = \frac{(1 - \lambda) M_A X_A + (n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A}) M_B X_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C X_C}{(1 - \lambda) M_A + (n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A}) M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C}$$



d'où l'expression du degré d'avancement suivante :

$$\lambda = \frac{X - X_0}{\left(\frac{v_G M_G}{v_A (M_A + n M_B)}\right) X - \left(\frac{v_A^M X_A + v_B^M X_B - v_C^M X_C}{v_A (M_A + n M_B)}\right)} \quad (6)$$

La susceptibilité  $\chi_0$  du mélange initial est définie par la relation :

$$\chi_0 = \frac{M_A \chi_A + n M_B \chi_B}{M_A + n M_B}$$

Pour un mélange de départ stoechiométrique, nous avons :

$$n = \frac{v_B}{v_A} = \frac{n_B^0}{n_A^0}$$

et le degré d'avancement peut s'écrire :

$$\lambda = \frac{X(t) - \chi_0}{\chi_C - \chi_0} \frac{m(t)}{m_\infty} \quad (6')$$

car 
$$m(t) = n_A^0 (1 - \lambda) M_A + n_A^0 \frac{v_B}{v_A} (1 - \lambda) M_B + \lambda \frac{v_C}{v_A} M_C n_A^0$$

et 
$$m_\infty = m_{C_\infty} = \frac{v_C}{v_A} n_A^0 M_C \quad (\text{masse du mélange final})$$

Pour des réactions solide-solide sans dégagement gazeux, l'expression (II 6') se simplifie en :

$$\lambda = \frac{X - \chi_0}{\chi_C - \chi_0}$$

d) Couplage des méthodes d'analyse gravimétrique et magnétique

La balance magnétique permet de suivre de manière quasiment continue l'évolution de la masse du système et de la force magnétique (en appliquant de façon périodique le champ magnétique). La figure 4 montre la séquence de mesure qui permet d'obtenir les signaux  $S_1$  et  $S_2$ .  $S_1 = \Delta m(t)$ , (variation de masse) et  $S_2(t) = k_2 m(t) \chi(t)$  (force magnétique).

Pour une réaction avec dégagement gazeux, il est possible de déduire de ces signaux les courbes cinétiques  $\lambda_m(t)$  et  $\lambda_\chi(t)$ .

$$\lambda_m(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0}$$
$$\lambda_\chi(t) = \frac{\chi(t) - \chi_0}{\chi_C - \chi_0} \frac{m(t)}{m_\infty}$$

On dispose ainsi de deux mesures couplées du degré d'avancement en opérant sur un échantillon unique placé dans des conditions données de température et de pression, nous permettant de contrôler soigneusement la validité de la méthode magnétique et d'obtenir des renseignements sur le régime cinétique de la réaction (36).

e) Méthode de traitement et d'analyse des données

Nous avons développé des logiciels pour corriger le signal et visualiser à tout instant l'avancement de la réaction ainsi que pour mémoriser et mettre en forme les différentes courbes cinétiques.

Pour calculer la susceptibilité magnétique d'un échantillon il est nécessaire de soustraire à la force agissant sur l'échantillon la force  $F_v$  due à la nacelle pour la même température. Nous avons donc enregistré les courbes d'étalonnage  $F_v = f(T)$  en choisissant pour induction magnétique la valeur avec laquelle les mesures de susceptibilités sont effectuées ( $B = 0,64 \text{ Wb m}^{-2}$  ou  $B = 0,826 \text{ Wb m}^{-2}$ ).

Une seconde correction du signal est également effectuée : une variation du signal de masse d'un échantillon des oxydes utilisés est enre-

gistrée dans des conditions isobare isotherme. Cette variation est due au rééquilibrage des oxydes avec l'oxygène gazeux au cours du temps. Le signal de masse est donc corrigé à chaque instant en fonction des quantités d'oxyde présentes dans la nacelle.

4) Etude de la validité de la méthode magnétique - couplage

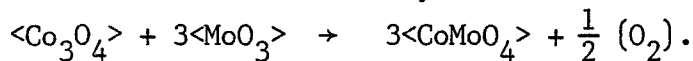
A.T.G.-A.T.M. Application à la synthèse du molybdate de cobalt  $\text{CoMoO}_4$

Nous avons choisi l'étude d'une réaction solide-solide avec dégagement gazeux pour appliquer et vérifier la validité de cette méthode de mesure. L'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire pour de telles réactions est généralement admise mais ne peut pas toujours être vérifiée directement par les moyens de mesure habituels. Notre étude va montrer que dans le cas particulier de la synthèse du molybdate de cobalt, une telle vérification est possible.

a) Caractéristiques des produits étudiés

Conditions opératoires de la synthèse de  $\text{CoMoO}_4$

Le molybdate de cobalt est obtenu par la réaction



Les oxydes de départ utilisés sont des produits "MERCK" pro analysi de grande pureté.

La cinétique réactionnelle a été suivie pour un mélange stoechiométrique d'oxyde de cobalt dont les grains ont une taille de l'ordre du micromètre, et d'oxyde de molybdène de granulométrie comprise entre 36 et 50  $\mu\text{m}$ . Ces produits ont subi un malaxage doux de deux fois deux heures dans un mélangeur "TURBULA".

L'échantillon placé dans la nacelle de la balance magnétique décrite précédemment subit une montée en température à la vitesse de  $0,17^\circ\text{C s}^{-1}$ . Puis il est maintenu à 460 ou 485°C dans les conditions normales de pression. A ces températures, seule la variété (a) de  $\text{CoMoO}_4$  peut être obtenue (37).

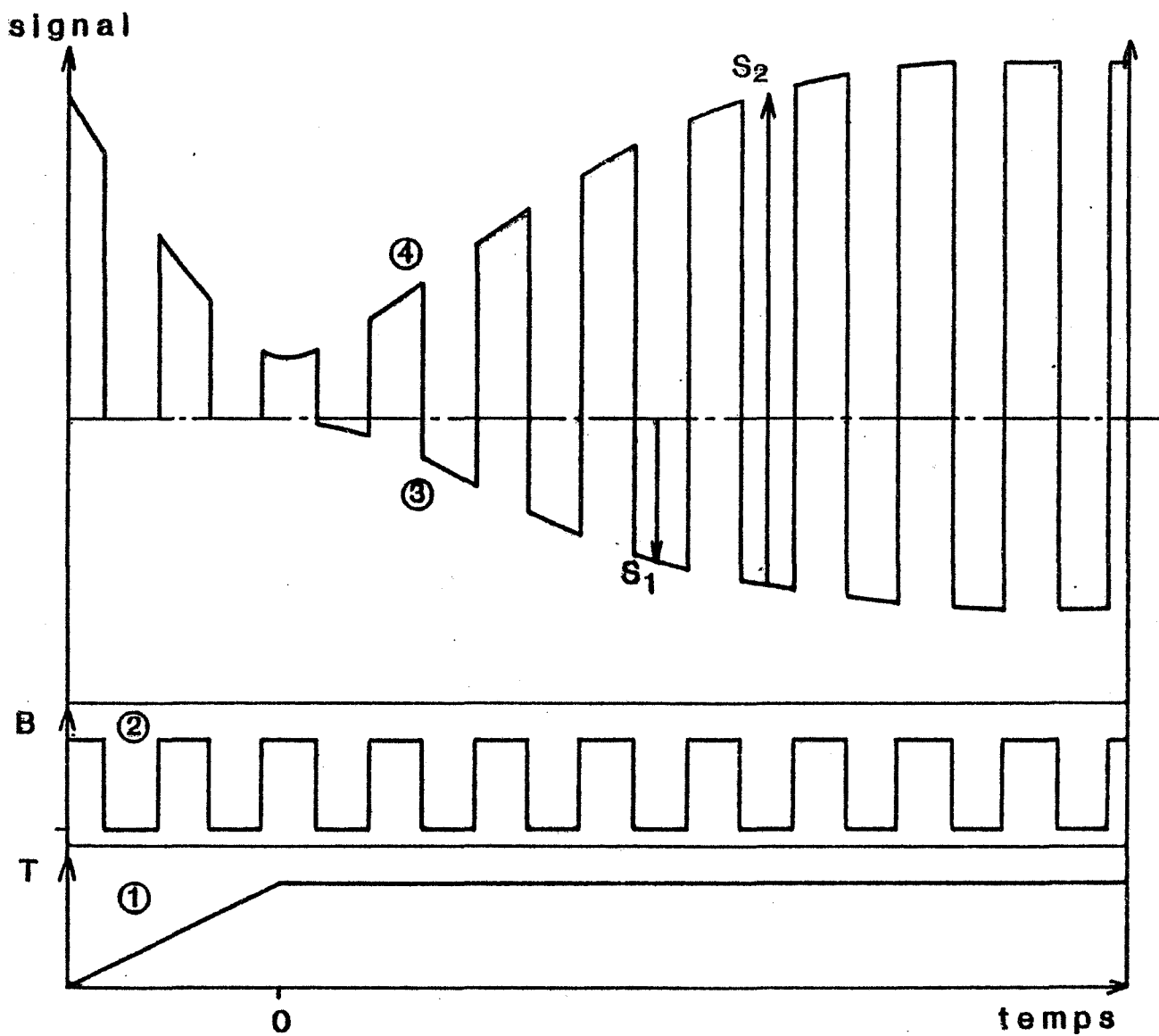


Figure 4 - Séquence de mesures

- 1 - Programmation de la température  $T$  de l'échantillon en fonction du temps
- 2 - Programmation du champ magnétique
- 3 - Signal de perte de masse  $S_1$  (à  $B = 0$ )
- 4 - Signal de force magnétique  $S_2$  (à  $B$  non nulle et constante)

Propriétés magnétiques des composés réactionnels

\* Etude du trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$

$\text{MoO}_3$  ayant une susceptibilité magnétique très faible, nous n'avons pu étudier les variations de cette dernière en fonction de la température.

A  $25^\circ\text{C}$  nous avons mesuré  $\chi = 6,3 \cdot 10^{-10}$  uem MKS  $\text{kg}^{-1}$  (soit  $0,051 \cdot 10^{-6}$  uem CGS  $\text{g}^{-1}$ ).  $\text{MoO}_3$  est très faiblement paramagnétique (38). Comme  $\chi$  diminue quand la température augmente,  $\chi_{\text{MoO}_3}$  sera négligée dans le calcul du degré d'avancement.

\* Etude de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Nous avons enregistré la courbe  $\chi = f(T)$  avec une vitesse de montée en température de  $0,067^\circ\text{C s}^{-1}$ .

En traçant l'inverse de la susceptibilité molaire ( $\chi^{-1}$  molaire) en fonction de la température absolue (figure 5) nous constatons que l'oxyde de cobalt a un comportement paramagnétique. A  $25^\circ\text{C}$ , sa susceptibilité est assez importante  $\chi = 3,55 \cdot 10^{-7}$  uem MKS  $\text{kg}^{-1}$  (soit  $28,30 \cdot 10^{-6}$  uem CGS  $\text{g}^{-1}$ ). Il suit la loi de Curie-Weiss entre 25 et  $500^\circ\text{C}$ .

$$\chi_{\text{molaire}}^{-1} = \frac{T + 166}{3,89 \cdot 10^{-5}}$$

\* Etude du molybdate de cobalt  $\text{CoMoO}_4$  (a)

Le produit étudié, de la forme haute température (a) est obtenu après un traitement thermique de 24 heures à  $520^\circ\text{C}$ .

La courbe  $\chi_{\text{molaire}}^{-1} = f(T)$  (figure 6) obtenue pour la vitesse de montée en température de  $0,067^\circ\text{C s}^{-1}$  montre que  $\text{CoMoO}_4$  a un comportement paramagnétique entre  $25^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  et qu'il suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_{\text{molaire}}^{-1} = \frac{T - 46}{3,55 \cdot 10^{-5}}$$

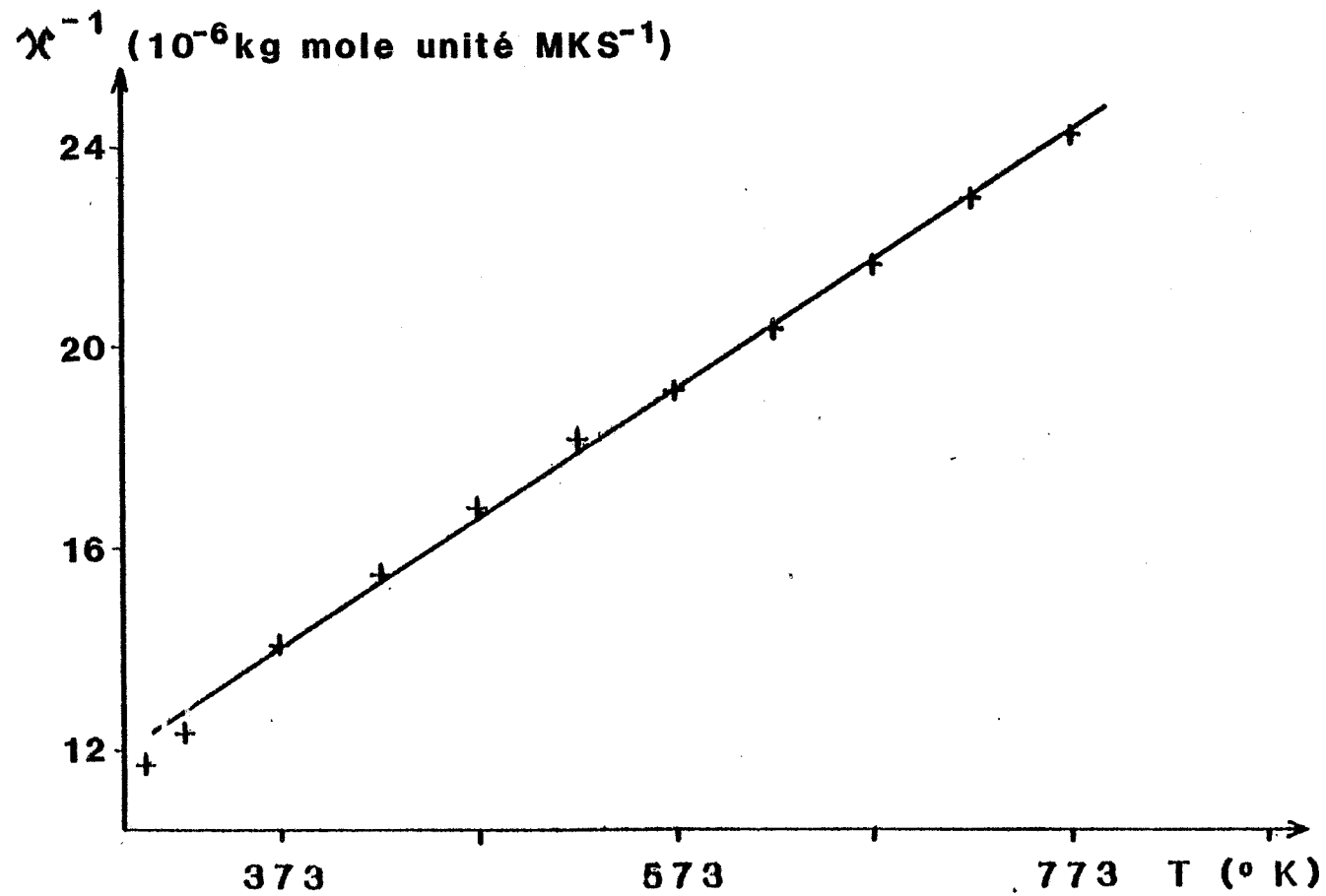


Figure 5 - Variation de l'inverse de la susceptibilité molaire de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température

b) Vérification de la loi d'additivité des susceptibilités magnétiques dans le cas de mélanges binaires  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$

Dans un mélange A-B, soit  $x_A$  la fraction massique de A et  $x_B$  celle de B.

Si  $\chi_A$  et  $\chi_B$  sont les susceptibilités massiques des composés A et B, les lois d'additivité des susceptibilités magnétiques permettent d'écrire la susceptibilité  $\chi_{AB}$  du mélange :

$$\chi_{AB} = x_A \chi_A + x_B \chi_B$$

ou encore 
$$\chi_{AB} = x_A (\chi_A - \chi_B) + \chi_B \quad (7)$$

La validité de cette loi d'additivité a été vérifiée grâce à des mélanges étalons  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$  de composition connue et dont nous avons mesuré la susceptibilité magnétique. Cette dernière a été ensuite comparée à la valeur calculée grâce à l'équation (7).

Les valeurs des  $\chi$  calculées et mesurées pour les différents mélanges à 25°C sont comparées dans le tableau 1.

$\chi_A$	0,69	0,358	0,218	0,058
$\chi_{AB} \cdot 10^8 \text{ MKS kg}^{-1}$ calculée	24,6	12,7	7,79	2,10
$\chi_{AB} \cdot 10^8 \text{ MKS kg}^{-1}$ mesurée	25,2	13,5	7,56	2,14

TABLEAU 1

La loi d'additivité n'est suivie qu'à 3 % près. Ceci constitue une première limitation de notre méthode.

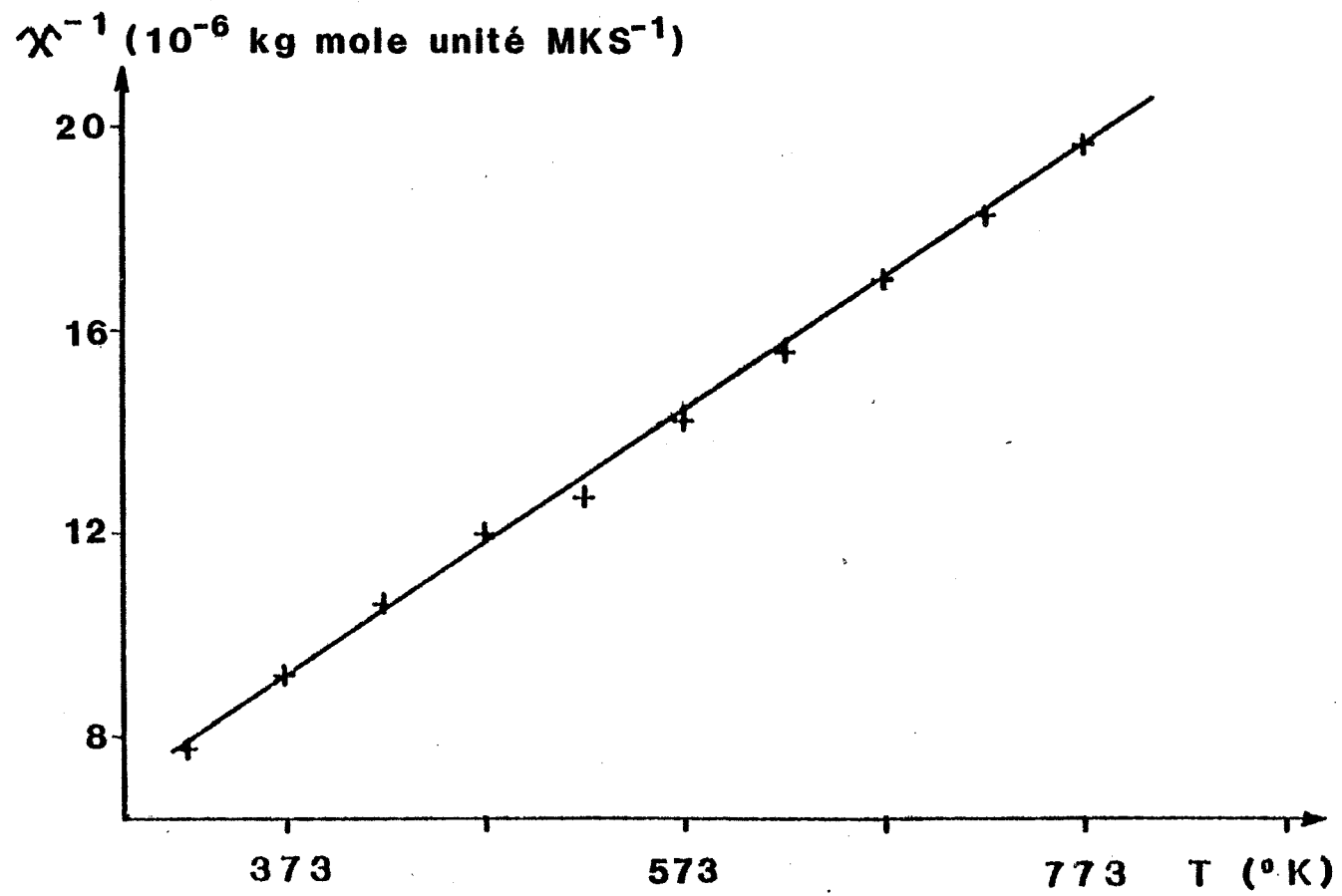


Figure 6 - Variation de l'inverse de la susceptibilité molaire de  $\text{CoMoO}_4$   
(a) en fonction de la température



Pour ces mêmes mélanges, il a été vérifié que la taille des grains de  $\text{MoO}_3$  n'a pas d'influence sur la susceptibilité globale de l'échantillon (grains de diamètre moyen compris entre 28  $\mu\text{m}$  et 650  $\mu\text{m}$ ).

c) Influence du champ magnétique sur la cinétique suivie par A.T.G.

A une température donnée, la variation de masse de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps dans chacune des 3 expériences suivantes :

1 - à induction magnétique nulle  $\lambda_{m_1} = f(t)$

2 - à  $B = 0,64 \text{ Wb m}^{-2}$   $\lambda_{m_2} = g(t)$

3 - à  $B = 0,826 \text{ Wb m}^{-2}$   $\lambda_{m_3} = h(t)$

Au cours des expériences 2 et 3, le champ est coupé périodiquement afin d'observer le signal  $S_1$  de perte de masse. Les courbes obtenues sont toutes corrigées de la même façon pour tenir compte de la cinétique de mise en équilibre du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  restant avec l'oxygène : cette correction est faible ( $< 3 \%$ ) dans les conditions expérimentales choisies (40).

La figure 7 présente les résultats obtenus à deux températures différentes. Pour une température fixée les écarts enregistrés sur les 3 courbes  $\lambda_{m_i}(t)$  ne sont pas significatifs : ils sont dus aux faibles différences de température observées entre chaque expérience et aux incertitudes de mesures.

Le champ magnétique n'a donc pas d'influence sur la cinétique de synthèse du molybdate de cobalt suivie par thermogravimétrie : le départ du gaz en cours de réaction s'effectue de la même manière quelle que soit l'intensité de l'induction magnétique imposée à l'échantillon ( $0 \leq B \leq 0,826 \text{ Wb m}^{-2}$ ).

d) Comparaison des courbes A.T.G. et A.T.M.

A une température et une valeur de B fixées selon une programmation présentée figure 4, l'évolution des signaux  $S_1$  et  $S_2$  a été suivie sur un échantillon unique. Ces deux mesures simultanées permettent d'obtenir  $\lambda_m(t)$  et  $\lambda_X(t)$ .

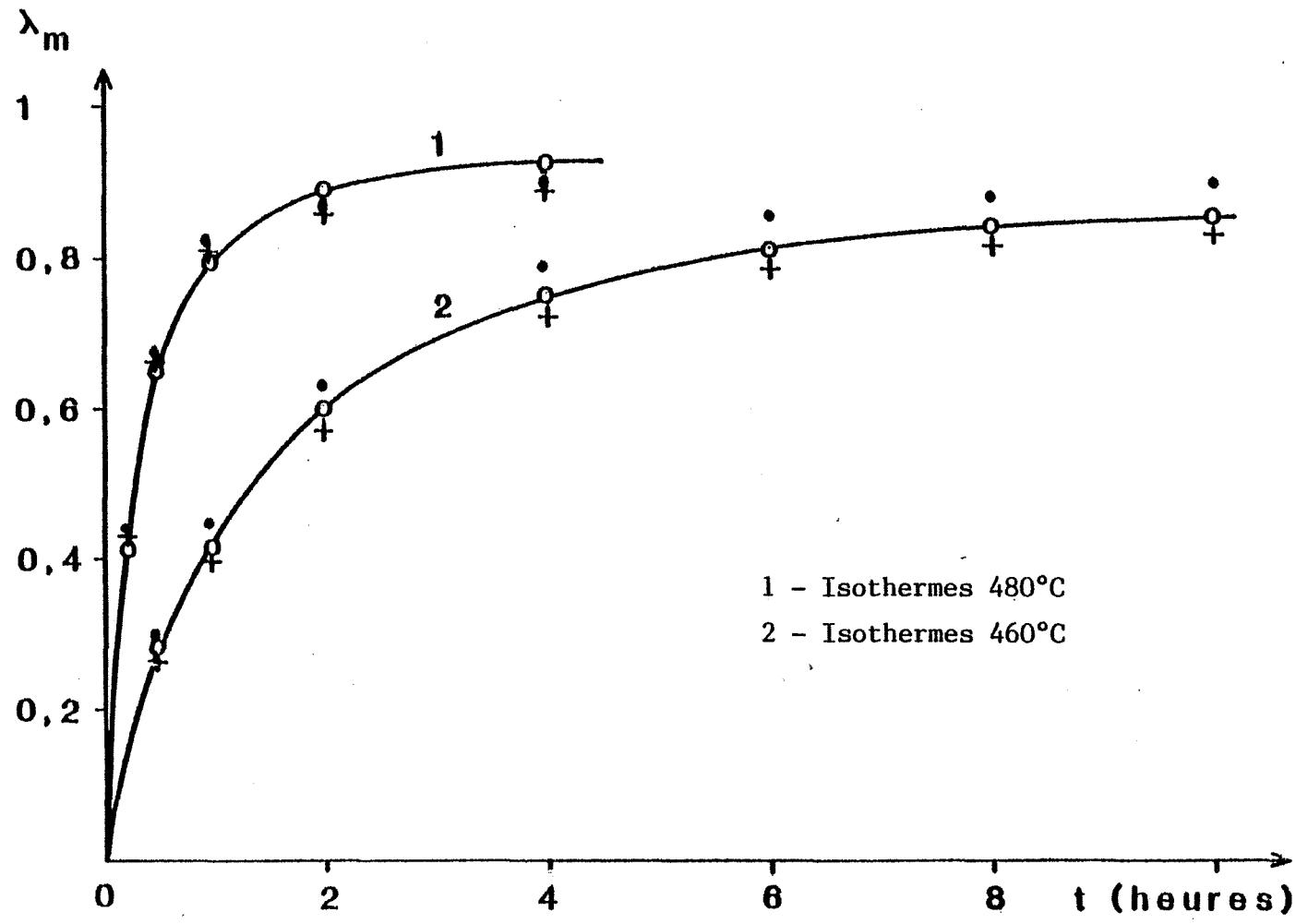


Figure 7 - Influence de l'induction magnétique B sur les courbes d'analyse thermogravimétrique (degré d'avancement  $\lambda$ -temps  $t$ )

Courbes  $\lambda = f(t)$  pour  $\circ$   $B = 0$   
 $+$   $B = 0,640 \text{ wbm}^{-2}$   
 $\cdot$   $B = 0,826 \text{ wbm}^{-2}$

alors

$\Delta \lambda < 0.01$

Sur la figure 8, l'isotherme obtenue à 460°C montre que ces deux courbes se superposent à 1 % près jusqu'à  $\lambda = 0,7$ . En fin de réaction, l'écart semble plus important, mais reste dans le domaine d'incertitude des mesures  $\lambda_X(t)$ . En effet, à l'imprécision de la loi d'additivité des susceptibilités s'ajoute celle de l'évaluation de la susceptibilité du produit final C :  $\chi_C$  ne peut être obtenue en cours d'expérience car la réaction n'est jamais totale et la valeur de  $\chi_C$  adoptée est celle d'un produit obtenu dans des conditions parfois différentes de celle de la synthèse étudiée. En supposant  $\chi_0$ ,  $m_0$  et  $m(t)$  connus exactement (car mesurés dans les conditions d'expérience) l'erreur relative sur le degré d'avancement déterminé par mesure de susceptibilité peut s'écrire :

$$\frac{\Delta \lambda_X}{\lambda_X} = \frac{\Delta \chi_C}{\chi_C - \chi_0}$$

En prenant  $\left| \frac{\Delta \chi_{\text{CoMoO}_4}}{\chi_{\text{CoMoO}_4}} = 4\% \right.$  on obtient  $\left. \frac{\Delta \lambda_X}{\lambda_X} = 6\% \right.$  quand  $\lambda$

devient grand, l'erreur peut devenir assez importante.

La figure 9 permet de comparer également des courbes  $\lambda_m$  et  $\lambda_X$  avec une valeur de l'induction magnétique plus faible. On peut remarquer que les courbes restent toujours voisines, même si un écart systématique semble apparaître en fin de réaction.

Il est admis que ce type de réaction solide-solide s'effectue suivant un régime pur de diffusion au sein du produit final. Ceci implique que la vitesse de désorption du gaz émis par la réaction doit être égale à la vitesse de changement de phase et donc aux flux de diffusion.

Les propriétés magnétiques d'un échantillon sont extensives et d'ordre structural. Lors d'une réaction, la variation de susceptibilité enregistrée est donc une mesure de la vitesse de formation de la nouvelle (ou des nouvelles) phase(s) et de la disparition de l'ancienne (ou des anciennes).

Le contrôle de la réaction par A.T.G. permet de suivre l'étape de désorption du gaz et le contrôle par A.T.M. celle de changement de phase.

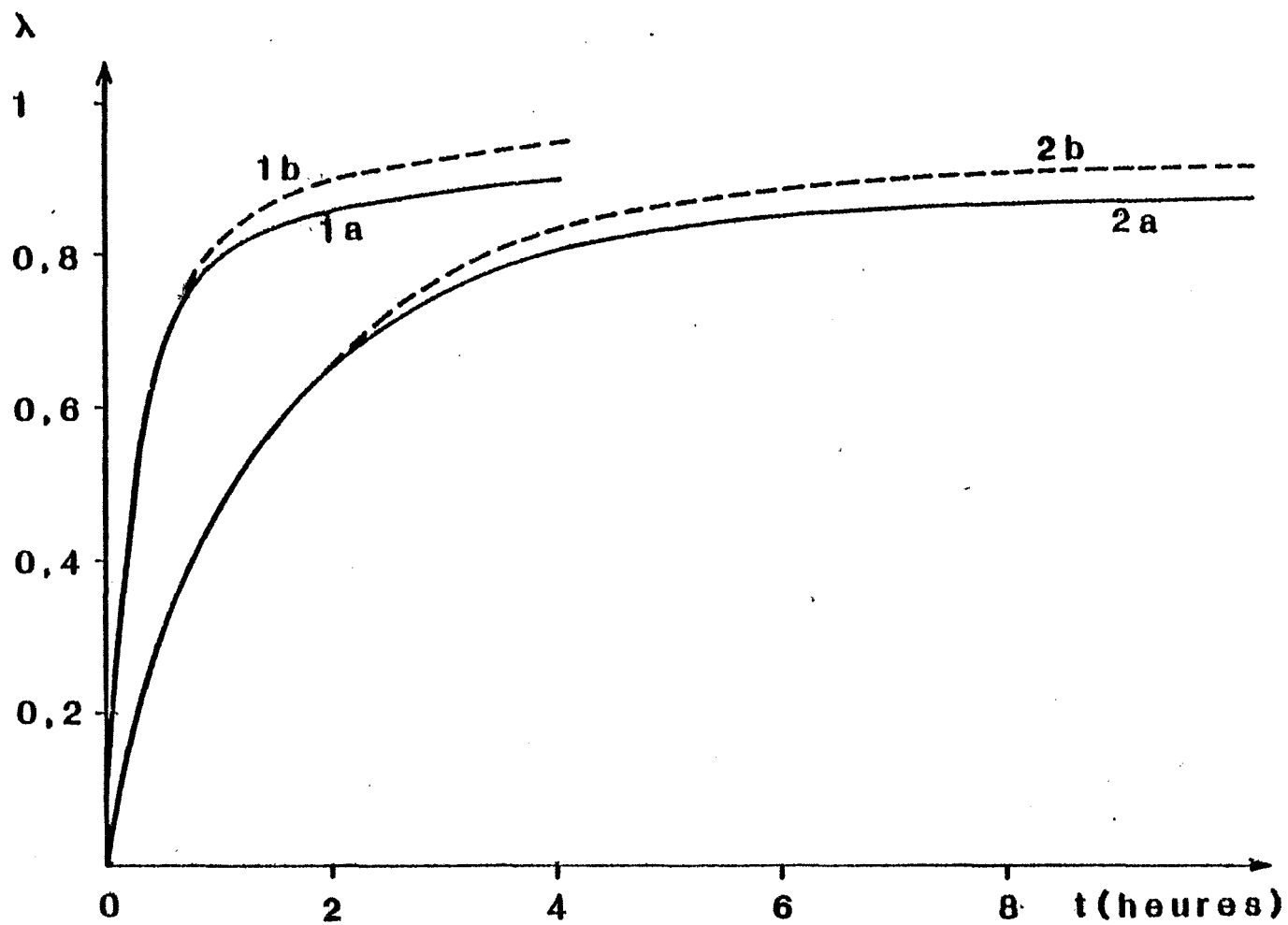


Figure 8 - Comparaison des courbes cinétiques obtenues par  
 A.T.G. -  $\lambda_m(t)$  - et A.T.M. -  $\lambda_\chi(t)$  - avec  $B = 0,826 \text{ wbm}^{-2}$   
 Courbes a :  $\lambda_m(t)$  - b :  $\lambda_\chi(t)$   
 1 :  $T = 480^\circ\text{C}$  - 2 :  $T = 460^\circ\text{C}$

Le couplage de ces deux méthodes a donc permis de montrer que dans le cas de la réaction de synthèse de  $\text{CoMoO}_4$ , les courbes cinétiques  $\lambda_m(t)$  et  $\lambda_\chi(t)$  sont identiques aux incertitudes de mesure près.

Ces résultats permettent de conclure à la validité de la méthode magnétique pour suivre l'évolution des réactions solide-solide. De plus le régime cinétique de la réaction de synthèse du molybdate de cobalt est bien quasi-stationnaire comme certaines études le laissaient supposer (40).

### 5) Avantages et limites de la méthode magnétique

La méthode magnétique peut être appliquée à l'étude des réactions solide-solide mais aussi aux réactions gaz-solide (déshydratation, décarbonation, corrosion sèche) (23) et même aux réactions liquide-solide (corrosion humide) (41). La méthode permet de suivre les changements de phases et elle sera très sensible lors de réactions entraînant d'importantes modifications de l'état ionique du système.

La principale limite de cette méthode est qu'elle ne peut être appliquée qu'aux réactions aux cours desquelles une variation suffisante de la susceptibilité magnétique intervient. Mais comme le montre le tableau suivant, la grande sensibilité de la balance nous a permis d'étudier des réactions telle la synthèse du tungstate de nickel où le  $\Delta\chi$  est faible.

Réaction	T(°C)	$(\chi_M)_0$	$(\chi_M)_\infty$
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 3 \text{MoO}_3 \rightarrow 3 \text{CoMoO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	480	$4,21 \cdot 10^{-8}$	$14,66 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{WO}_6$	800	$3,97 \cdot 10^{-8}$	$6,08 \cdot 10^{-8}$
$\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$	700	$1,07 \cdot 10^{-8}$	$1,90 \cdot 10^{-8}$

(où  $\chi_M$  représente la susceptibilité magnétique molaire exprimée en uem MKS  $\text{kg}^{-1} \text{mole}^{-1}$ ).

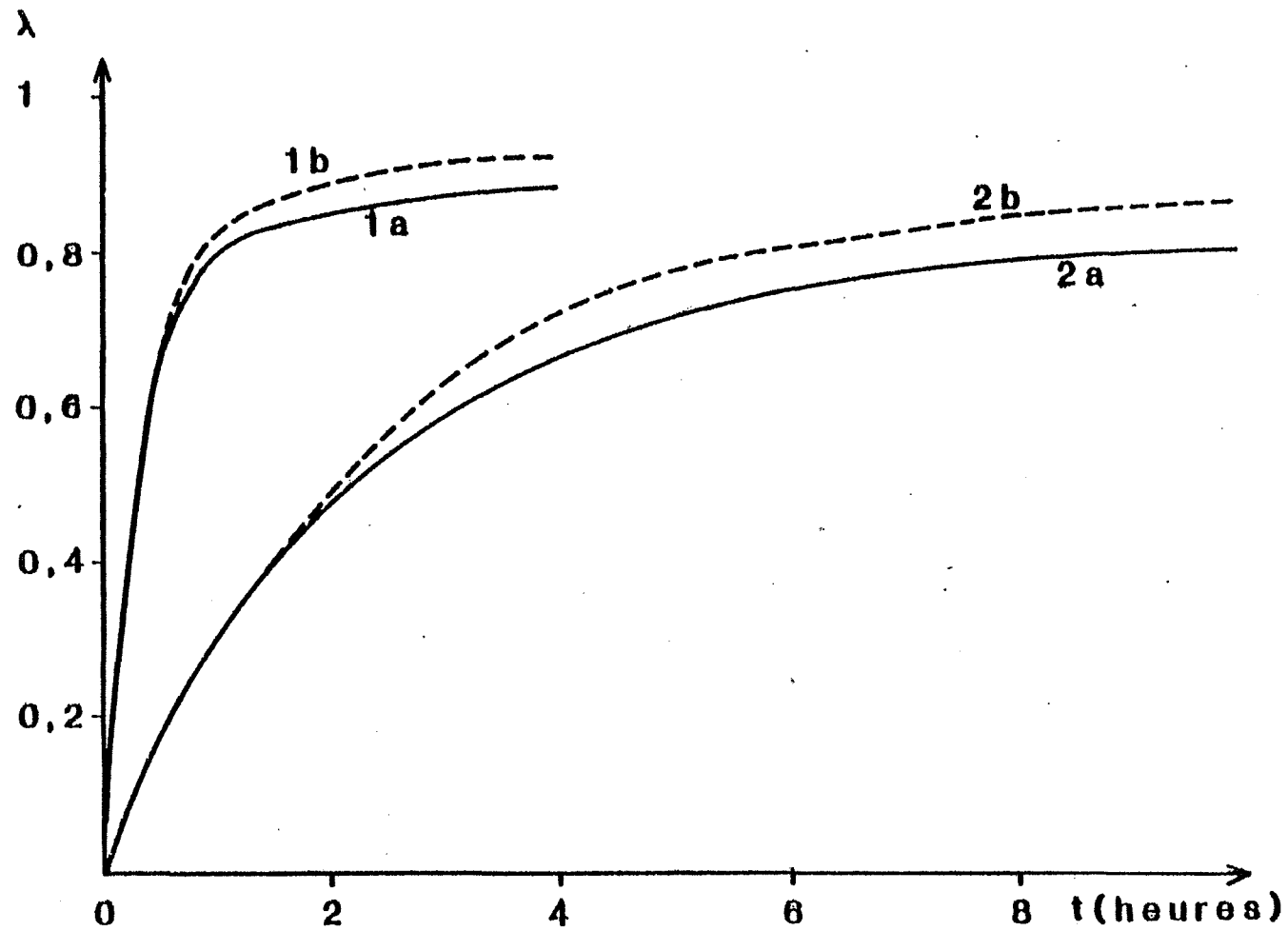


Figure 9 - Comparaison des courbes A.T.G. et A.T.M. avec  $B = 0,640 \text{ wbm}^{-2}$

Courbe a :  $\lambda_m(t)$       -      b :  $\lambda_\chi(t)$   
 1 :  $T = 480^\circ\text{C}$       -      2 :  $T = 460^\circ\text{C}$

La méthode devient moins sensible pour les températures élevées : en effet à partir de 600°C la plupart des composés sont paramagnétiques et leur susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss.

Comme nous l'a montré la vérification de la loi d'additivité, la précision de la mesure du degré d'avancement est de l'ordre de 4 %. Cette précision est suffisante pour l'étude cinétique de nombreuses réactions. C'est pourquoi nous allons l'appliquer pour étudier l'influence de certains paramètres physicochimiques sur la synthèse du tungstate de fer et des paramètres de configuration pour le système NiO-WO<sub>3</sub>.

## Chapitre II

### INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICOCHEMISTIQUES

#### ETUDE DU SYSTEME $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

La composition de l'atmosphère gazeuse et la pression sont des paramètres de contrôle de la cinétique de réactions à l'état solide. Divers auteurs (42), (43), (44) ont expliqué leur influence grâce à l'adsorption physique ou chimique des molécules de gaz à la surface des solides pour les systèmes  $\text{CoO-WO}_3$ ,  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO-MoO}_3$  notamment.

Dans cette partie nous proposons d'étudier l'influence de ces paramètres sur l'évolution de la synthèse du tungstate de fer :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Ce système est choisi pour deux raisons : l'oxyde double  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  possède des propriétés photoélectroniques originales permettant son emploi comme photo-anode (45) et par ailleurs la variation assez forte de la susceptibilité magnétique de ce système solide-solide sans dégagement gazeux en cours de réaction permet de suivre la réaction de façon continue par analyse thermomagnétique isotherme entre 760 et 800°C sous atmosphère contrôlée.

#### A - ETUDE EXPERIMENTALE

##### 1) Caractéristiques des produits

###### *Le trioxyde de tungstène $\text{WO}_3$*

Le trioxyde de tungstène utilisé est un produit commercial "Koch Light" de grande pureté. A 25°C, il appartient au système orthorhombique. On observe un changement de structure entre 720 et 740°C : l'analyse thermique l'indique à 735°C et l'analyse radiocristallographique à température variable à 740°C. A partir de 740°C,  $\text{WO}_3$  cristallise dans le système quadratique.

Le trioxyde de tungstène est un composé volatil : sa tension de vapeur en fonction de la température est représentée sur la figure 10 obtenue d'après les données de la littérature (46).



Le produit commercial est formé de conglomérats et de pavés de granulométrie comprise entre 70 et 30  $\mu\text{m}$ . La surface spécifique que nous avons mesurée par la méthode B.E.T. à l'azote est de  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Le composé est diamagnétique. Sa susceptibilité magnétique massique mesurée dans notre installation vaut :

$$\chi = - 1,01 \cdot 10^{-9} \text{ uem MKS kg}^{-1} \quad (- 0,08 \cdot 10^{-6} \text{ uem CGS g}^{-1}).$$

### Le sesquioxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Nous avons employé un produit commercial "Merck" pur à 99 %, cristallisant dans le système rhomboédrique (variété  $\alpha$ ). Sa granulométrie est de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$  et sa surface spécifique de  $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ce composé a un comportement ferromagnétique et sa température de Curie déterminée expérimentalement est  $T_C = 648^\circ\text{C}$ . La variation de sa susceptibilité magnétique massique en fonction de la température est donnée par la figure 11.

### Conditions opératoires et synthèse du tungstate de fer $\text{Fe}_2\text{WO}_6$

Le mélange  $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  étudié est de composition stoechiométrique. Il a été obtenu après un malaxage de 10 minutes dans un broyeur de type planétaire. Les grains de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tapissent alors les pavés et conglomérats de  $\text{WO}_3$  (cliché 5).

Par analyse radiocristallographique à haute température, nous avons déterminé la température de début de réaction :  $745^\circ\text{C}$ .

Une analyse thermique différentielle a été effectuée jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ . Seule la transformation allotropique endothermique du trioxyde de tungstène a été mise en évidence. Aucun signal n'a été enregistré pour la réaction elle-même, que l'on peut considérer comme athermique (figure 12).

Pour un mélange équimolaire, la réaction ne forme que le composé d'addition  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  (47), (48). Il peut cristalliser selon deux formes orthorhombiques (49), (50) :

- celle dite basse température s'obtient par synthèse jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ . Sa structure est du type columbite.

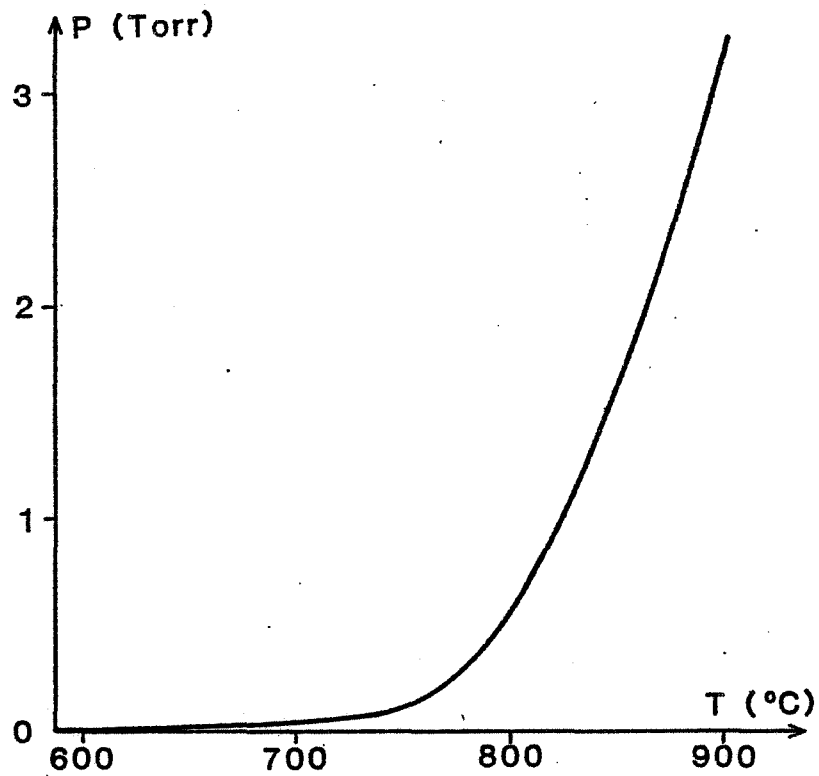


Figure 10 - Tension de vapeur de  $\text{WO}_3$  en fonction de la température

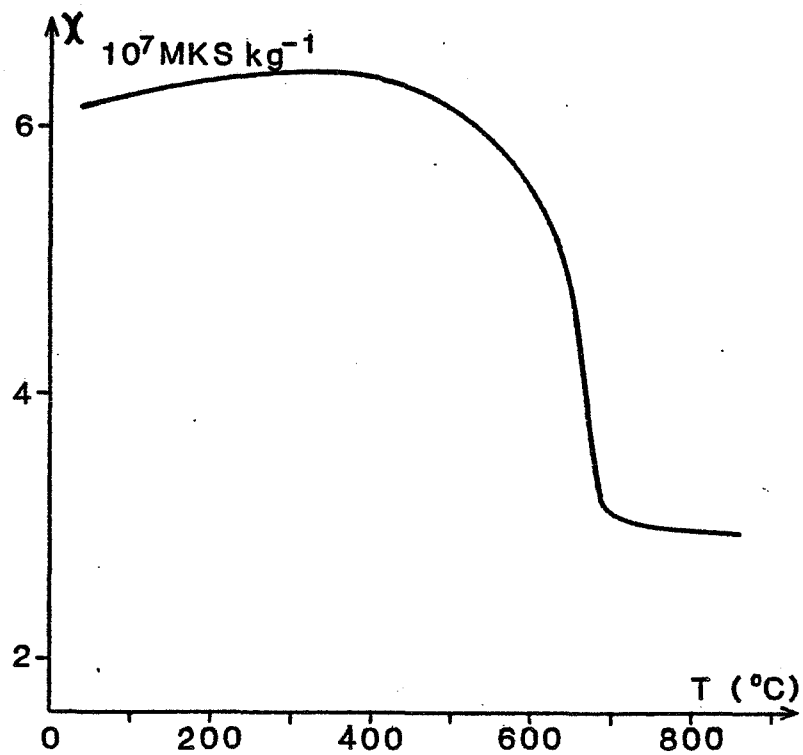
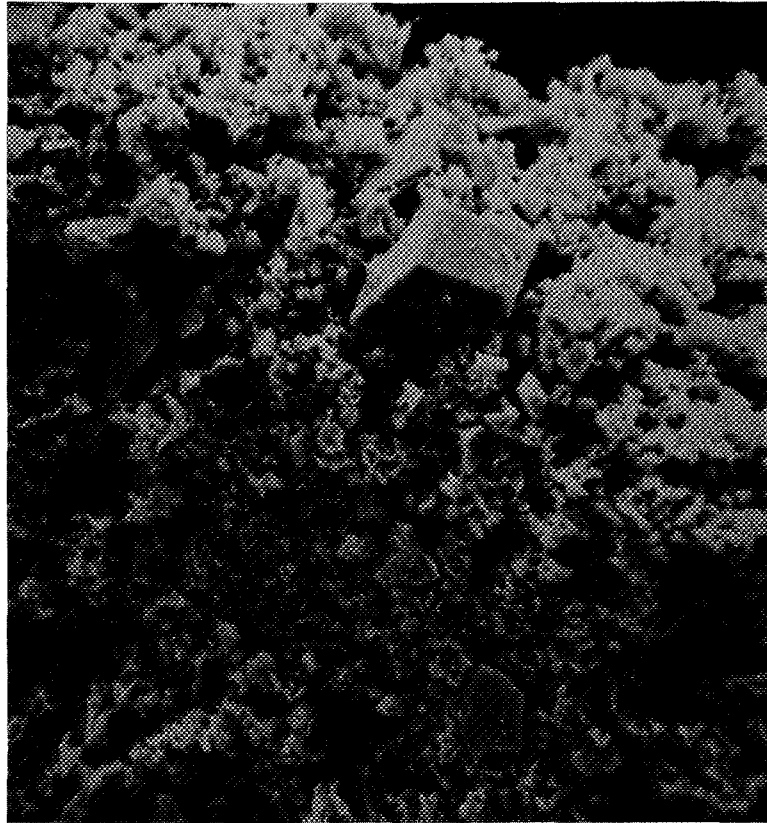


Figure 11 - Variation de la susceptibilité magnétique massique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Cliché 5 : mélange réactionnel  $WO_3-Fe_2O_3$  étudié (x 900)

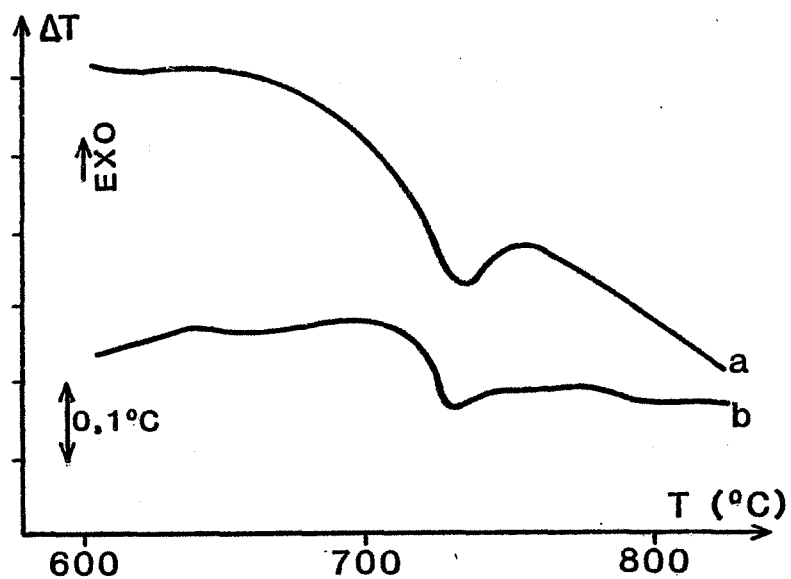


Figure 12 - Analyse thermique différentielle de  $\text{WO}_3$  (a) et du mélange  $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (b)

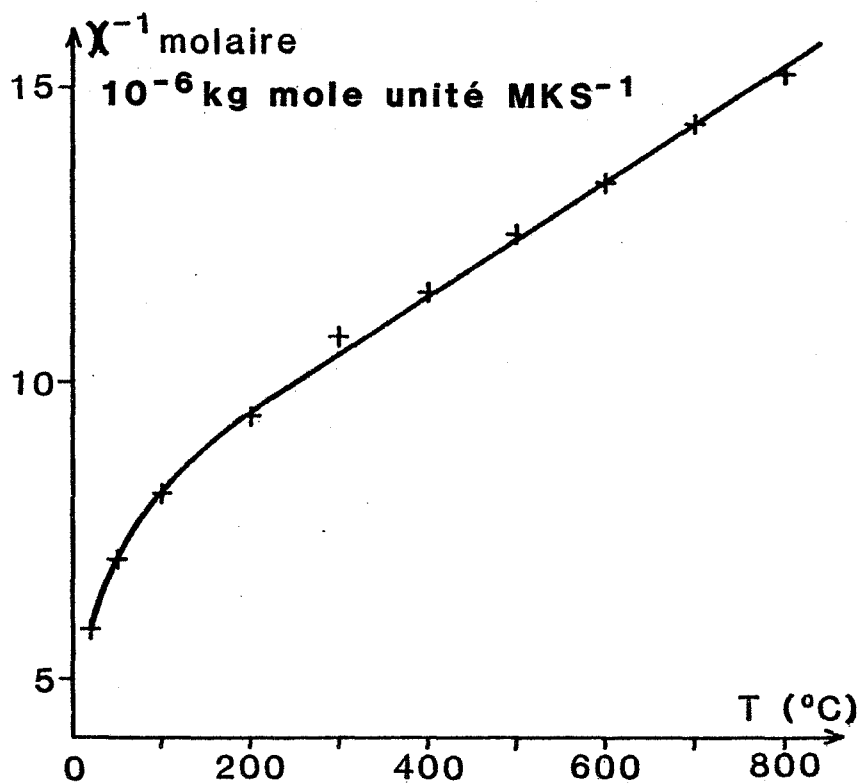


Figure 13 - Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  en fonction de la température

- celle dite haute température pouvant être considérée comme une sur-structure est obtenue à partir de la précédente par chauffage à 900°C. Sa structure est alors du type tri  $\alpha$   $\text{PbO}_2$ . Cette transformation est irréversible.

Dans cette étude, le mélange sera chauffé jusqu'à 760 ou 800°C de façon à obtenir uniquement la forme basse température.

Ce produit a un comportement paramagnétique entre 25 et 825°C (51). Nos mesures ont permis de trouver la loi de Curie-Weiss suivante (figure 13) :

$$\chi_{\text{molaire}}^{-1} = \frac{T + 335}{8,56 \cdot 10^{-5}}$$

où  $\chi_{\text{molaire}}$  désigne la susceptibilité magnétique massique molaire exprimée en uem  $\text{MKS kg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

Nous trouvons une température de Curie ( $\theta = 335^\circ\text{K}$ ) légèrement inférieure à celle mesurée par Parant (49) ( $\theta = 400^\circ\text{K}$ ). Cet écart peut être attribué aux traces de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  restant dans notre produit.

## 2) Etude de l'influence du champ magnétique sur la cinétique

Le champ magnétique ayant une influence sur certaines réactions (chapitre I), nous allons vérifier que notre moyen de mesure ne modifie pas la cinétique de la synthèse du tungstate de fer.

La méthode d'étude adoptée est alors la suivante :

Deux expériences sont menées dans des conditions fixées de température et de pression sur des échantillons de même masse (30 mg) d'un mélange stoechiométrique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{WO}_3$  préparés de façon identique.

a) Au cours d'une première synthèse nous avons laissé de façon permanente le champ magnétique. Nous avons arrêté l'expérience au bout d'un temps donné  $t$  et calculé alors le degré d'avancement par la méthode magnétique.

b) Au cours d'une seconde synthèse réalisée dans des conditions analogues, nous n'avons pas appliqué le champ magnétique tout au long de la réaction, mais seulement au bout du même intervalle de temps  $t$  pour mesurer le degré d'avancement correspondant. Une série de mesures a) et b) a été effectuée pour diverses valeurs de  $t$ .

Dans le tableau suivant sont comparés les degrés d'avancement ainsi mesurés pour des réactions isothermes à  $800^{\circ}\text{C}$  sous une atmosphère d'air.

$t$	1 h	3 h	5 h
$\lambda$ avec $B = 0,826 \text{ Wb m}^{-2}$	0,22	0,35	0,48
$\lambda$ avec $B = 0$	0,24	0,32	0,46

Compte-tenu de la précision des mesures magnétiques, ces résultats montrent que le champ magnétique n'a pas d'influence significative sur la synthèse du tungstate de fer  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .

### 3) Influence de la nature et de la pression de gaz sur la cinétique de synthèse de tungstate de fer

Une quantité de 30 mg environ de mélange réactionnel équimolaire est placée dans la nacelle de la balance. Après avoir fait un vide primaire dans l'enceinte, le gaz est introduit et sa pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure ou d'un manomètre à huile. Ensuite, l'échantillon est chauffé jusqu'à  $760$  ou  $800^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de montée en température de  $0,1^{\circ}\text{C s}^{-1}$ .

#### Etude sous atmosphère d'oxygène pur

A  $800^{\circ}\text{C}$  la vitesse de formation de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  augmente lorsque la

pression d'oxygène diminue (figure 14) : entre  $10^5$  et  $1,4 \cdot 10^3$  Pa, la quantité de produit final formé a doublé au bout de 6 heures de réaction.

La pression d'oxygène a la même influence à  $760^\circ\text{C}$ , mais le phénomène est beaucoup moins marqué.

#### Etude sous atmosphère d'azote

Comme précédemment, à  $800^\circ\text{C}$ , une diminution de la pression favorise la réaction (figure 15). Sous  $10^5$  Pa d'azote, la synthèse est plus rapide que sous la même pression d'oxygène.

A  $760^\circ\text{C}$ , quelle que soit la pression, les courbes cinétiques sont pratiquement superposées (figure 15) ; la pression d'azote n'a presque pas d'influence sur la réaction, à cette température.

#### Etude sous atmosphère d'argon

L'écart entre les courbes cinétiques sous  $1,4 \cdot 10^3$  et  $10^5$  Pa est plus faible que sous les atmosphères précédentes à  $800^\circ\text{C}$  (figure 16).

Quelle que soit la pression d'argon à  $760^\circ\text{C}$ , la cinétique réactionnelle observée est la même (figure 16), mais il faut noter qu'il est difficile, dans ce cas, comme dans celui de l'azote, de différencier les courbes  $\lambda(t)$  car les degrés d'avancement obtenus, même après un temps de réaction assez long, sont assez faibles.

#### Etude sous atmosphère d'hélium

Les courbes cinétiques obtenues sous  $1,4 \cdot 10^3$  et  $10^5$  Pa sont superposées (figure 17) et seul un vide primaire accélère la réaction.

Comme pour l'azote et l'argon, à  $760^\circ\text{C}$ , les variations de pression d'hélium ne modifient pas la vitesse de formation du  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  (figure 17).

Les vitesses des réactions (unité :  $\text{h}^{-1}$ ) obtenues à  $800^\circ\text{C}$  pour un même degré d'avancement ( $\lambda = 0,1$ ) ont été calculées pour une pression de

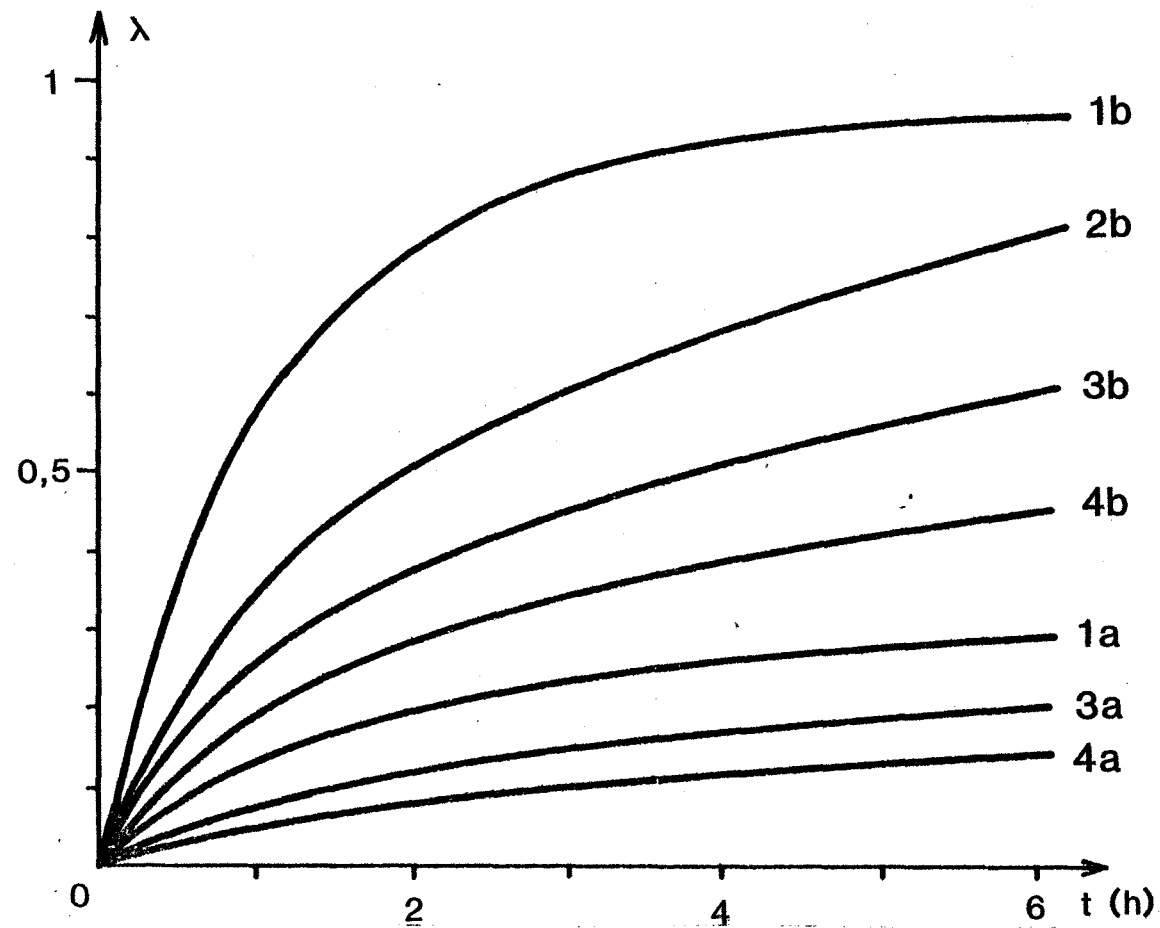


Figure 14 - Courbes cinétiques obtenues sous atmosphère statique d'oxygène

1 :  $P = 1,4 \text{ Pa}$

a :  $T = 760^\circ\text{C}$

2 :  $P = 1,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

b :  $T = 800^\circ\text{C}$

3 :  $P = 1,4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

4 :  $P = 10^5 \text{ Pa}$



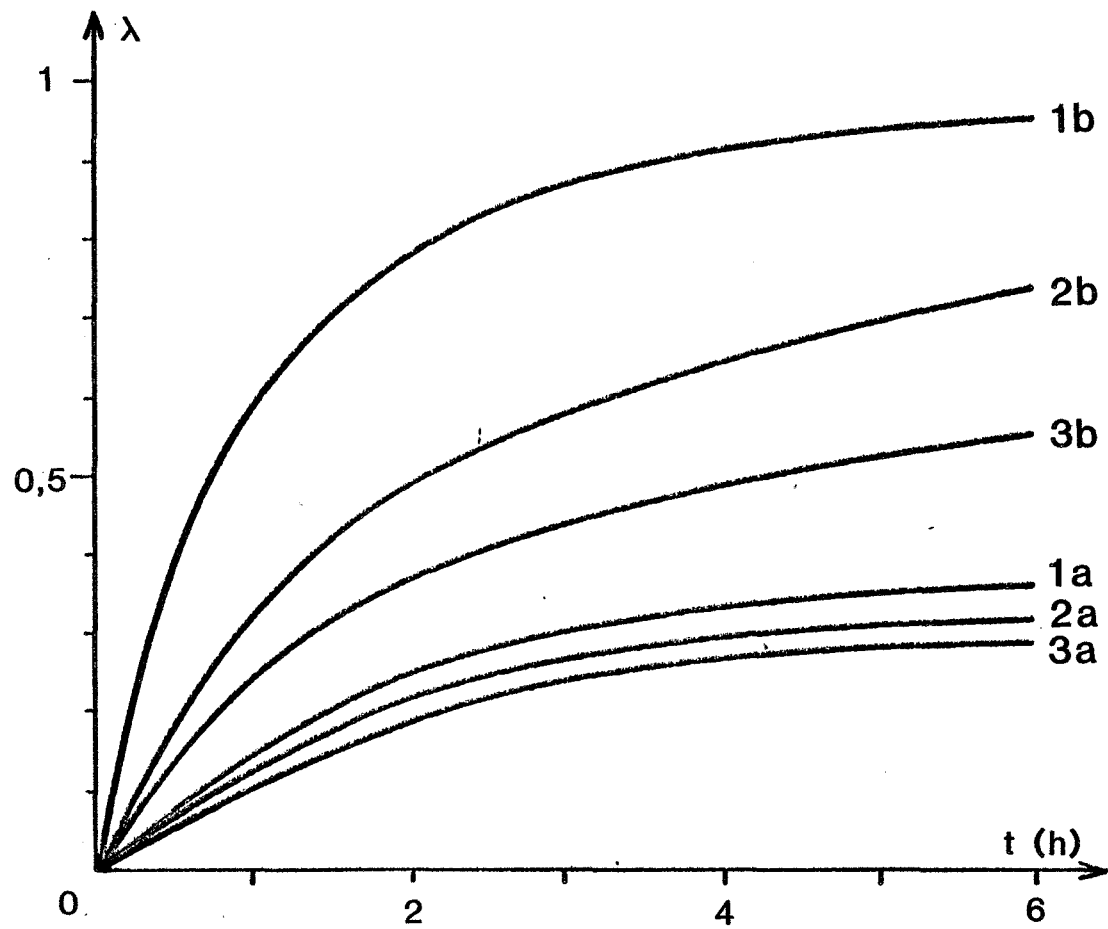


Figure 15 - Courbes cinétiques obtenues sous atmosphère statique d'azote

1 :  $P = 1,4 \text{ Pa}$

a :  $T = 760^\circ\text{C}$

2 :  $P = 1,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

b :  $T = 800^\circ\text{C}$

3 :  $P = 10^5 \text{ Pa}$

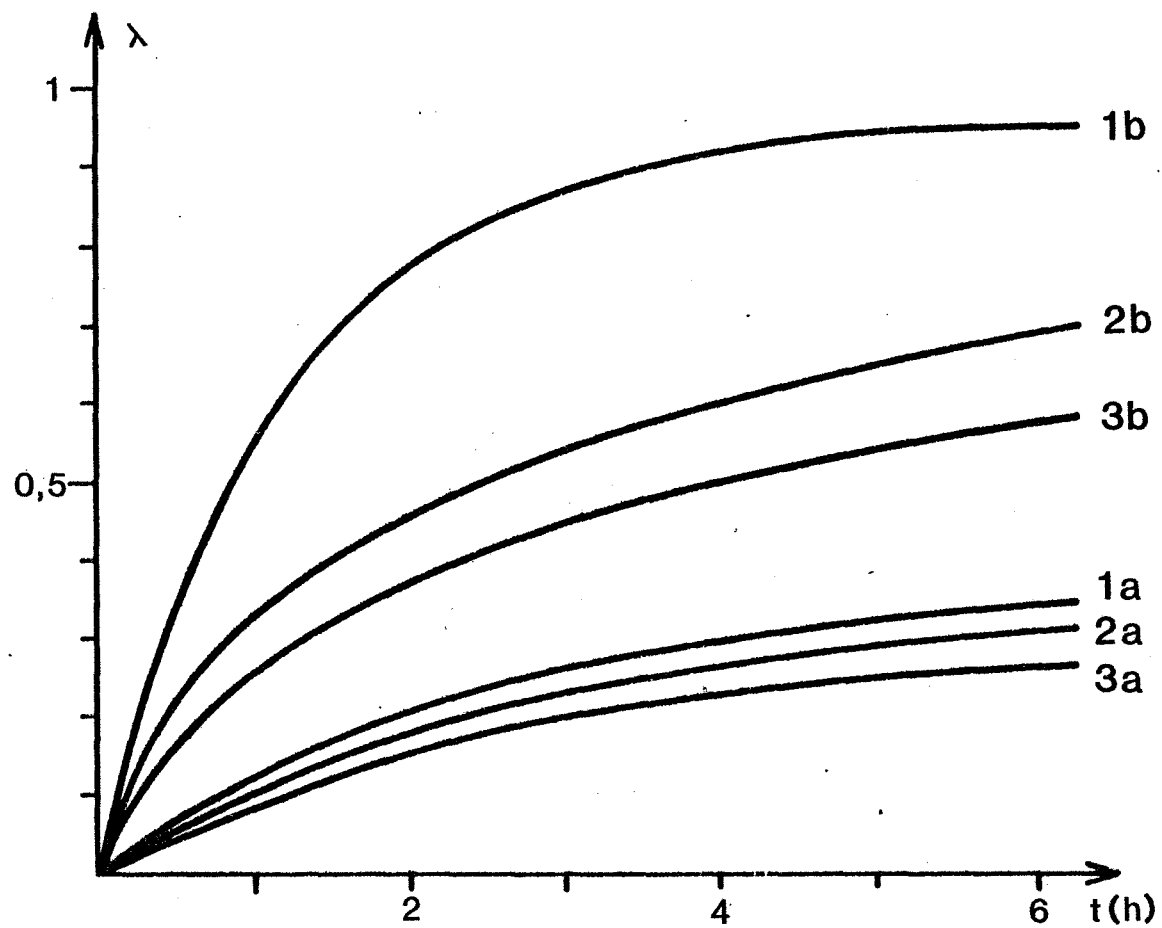


Figure 16 - Courbes cinétiques obtenues sous atmosphère statique d'argon

1 :  $P = 1,4 \text{ Pa}$

a :  $T = 760^\circ\text{C}$

2 :  $P = 1,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

b :  $T = 800^\circ\text{C}$

3 :  $P = 10^5 \text{ Pa}$

chaque gaz égale à  $10^5$  Pa permettant ainsi de comparer l'influence de la nature de l'atmosphère gazeuse :

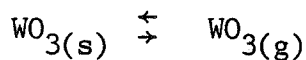
$$v_{O_2} (0,20 \text{ h}^{-1}) < v_{N_2} (0,24 \text{ h}^{-1}) < v_{Ar} (0,30 \text{ h}^{-1}) < v_{He} (0,42 \text{ h}^{-1})$$

L'oxygène est le seul gaz ayant une grande influence sur la cinétique à  $800^\circ\text{C}$  et surtout à  $760^\circ\text{C}$ . Par contre, la cinétique de la réaction effectuée dans une atmosphère d'hélium est identique pour des pressions comprises entre  $1,4 \cdot 10^3$  Pa et la pression atmosphérique, à  $760$  et  $800^\circ\text{C}$ .

#### 4) Mise en évidence du transport en phase gazeuse de $\text{WO}_3$

Le trioxyde de tungstène étant facilement sublimable (43), (52), nous avons cherché à mettre en évidence dans le domaine de température considéré  $760\text{--}800^\circ\text{C}$ , une corrosion de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par  $\text{WO}_3$  sous forme gazeuse.

En l'absence de champ magnétique, la sublimation de  $\text{WO}_3$  a été suivie par thermogravimétrie.



Nous avons placé du  $\text{WO}_3$  seul dans la nacelle de la balance sous des pressions statiques d'oxygène comprises entre la pression atmosphérique et  $0,1$  Pa à  $760$  ou  $800^\circ\text{C}$ . Aucune variation sensible de la masse de l'échantillon n'a été constatée. A ces températures la pression d'équilibre de sublimation  $P_S$  faible, semble atteinte très rapidement dans le creuset contenant l'échantillon :

$$\text{à } 760^\circ\text{C} \quad P_S = 32 \text{ Pa}$$

$$\text{à } 800^\circ\text{C} \quad P_S = 71 \text{ Pa}$$

$\text{WO}_3$  est un gaz lourd ayant tendance à demeurer au fond de la nacelle : ceci limite sa diffusion ultérieure dans l'enceinte et donc la perte de masse de l'échantillon solide.

Dans une autre série d'expériences, nous avons pastillé séparément  $\text{WO}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , puis les deux pastilles ont été placées de part et d'autre d'un

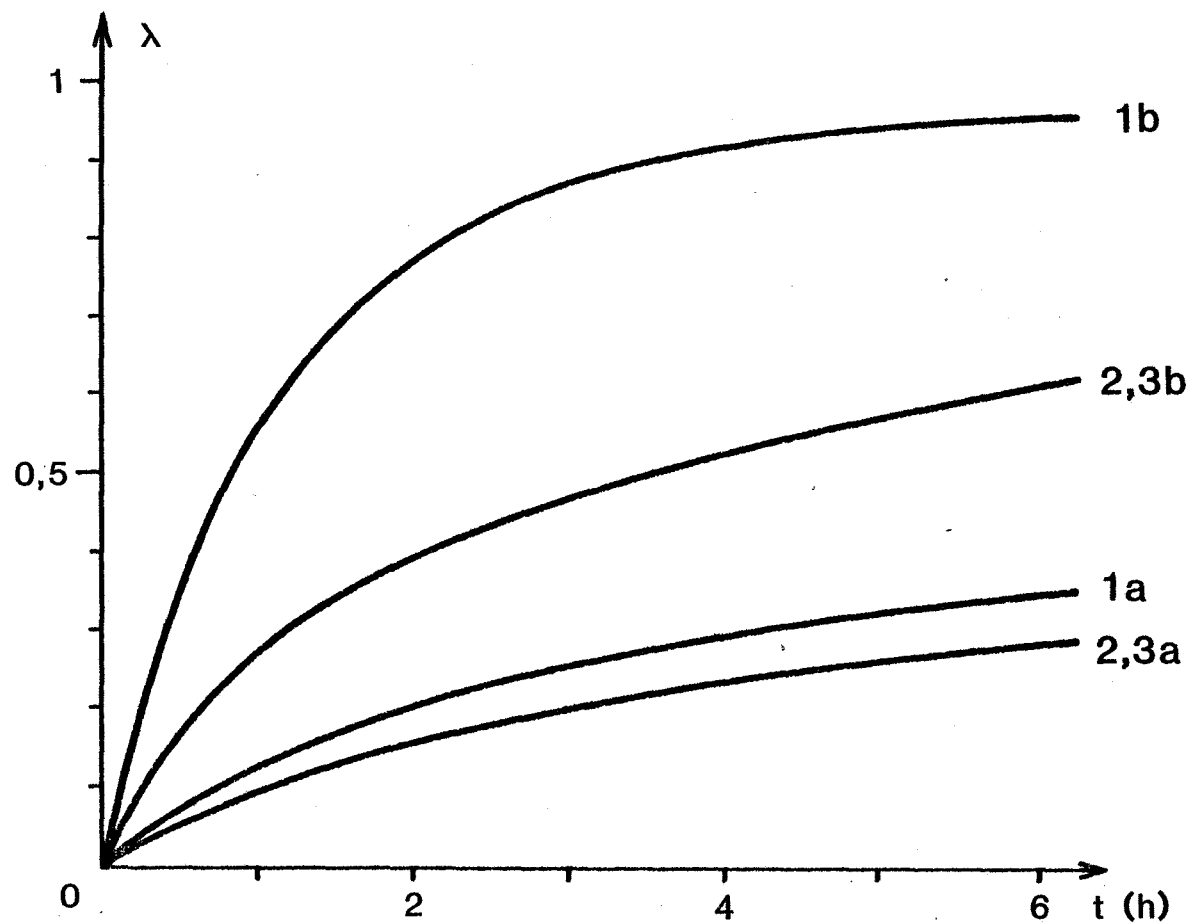


Figure 17 - Courbes cinétiques obtenues sous atmosphère statique d'hélium

1 :  $P = 1,4 \text{ Pa}$

a :  $T = 760^\circ\text{C}$

2 :  $P = 1,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

b :  $T = 800^\circ\text{C}$

3 :  $P = 10^5 \text{ Pa}$

disque de platine de 0,5 mm d'épaisseur percé de trous cylindriques. Nous avons chauffé l'ensemble dans notre installation à 760°C sous  $10^5$  Pa d'oxygène. Ensuite cette expérience a été recommencée avec d'autres pastilles dans les conditions suivantes : à 760°C sous  $10^5$  Pa d'oxygène, puis à 800°C, sous  $1,4 \cdot 10^3$  Pa et enfin à 800°C, sous  $10^5$  Pa d'oxygène.

Dans les quatre expériences, il y a eu formation de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  (caractérisé par analyse radiocristallographique) sur les surfaces de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  correspondant aux emplacements des trous du disque de platine (cliché 6 et 7).

Le trioxyde de tungstène peut donc bien diffuser en phase gazeuse et se "piéger" sur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 5) Influence de la circulation de gaz sur la synthèse de $\text{Fe}_2\text{WO}_6$

Le transport en phase gazeuse du trioxyde de tungstène ayant été mis en évidence, nous avons étudié l'influence de la circulation d'azote sur la cinétique réactionnelle, afin de savoir si la diffusion de  $\text{WO}_3$  en phase gazeuse pouvait être un processus limitant de la réaction.

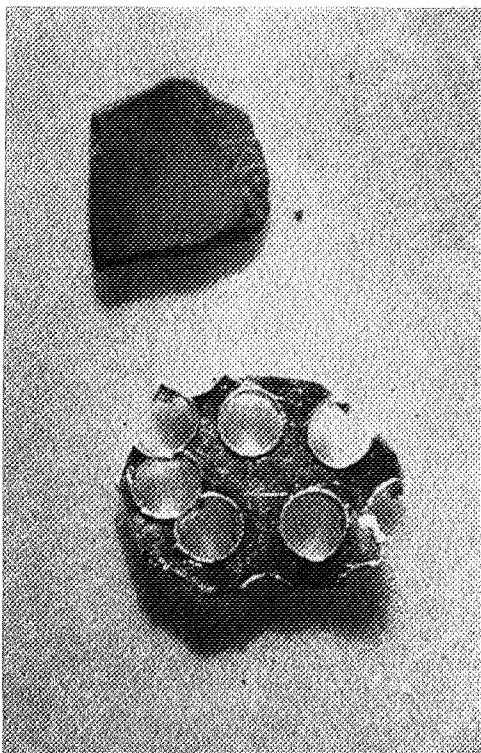
Pour cela, nous avons réalisé deux séries d'expériences :

- Une première étude permet de comparer la courbe cinétique obtenue sous  $10^5$  Pa d'azote lorsqu'il y a circulation du gaz et la courbe obtenue lorsque l'échantillon est placé dans une atmosphère statique de  $10^5$  Pa d'azote à la même température.

La figure 18 montre que l'écart observé n'est pas significatif et reste dans le domaine d'incertitude de la mesure (pour un débit de gaz de  $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  dans le tube de diamètre 13 mm entourant l'échantillon).

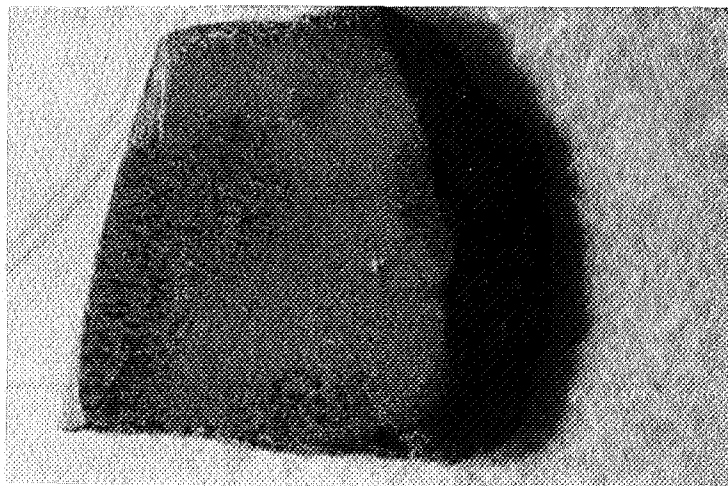
- Lors d'une autre expérience à 800°C sous  $10^5$  Pa d'azote, nous avons établi la circulation gazeuse périodiquement. Nous constatons que la courbe cinétique ne présente aucune anomalie : elle n'est pas modifiée par la circulation d'azote (figure 19) (avec le même débit que précédemment).

Dans les conditions opératoires choisies, la circulation ne présente donc pas d'influence notable sur la vitesse de formation du tungstate de fer.



Cliché 6 : pastille de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

et grille de platine (x 6)



Cliché 7 : pastille de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec zones de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$   
aux emplacements des trous de la  
grille (x 14)

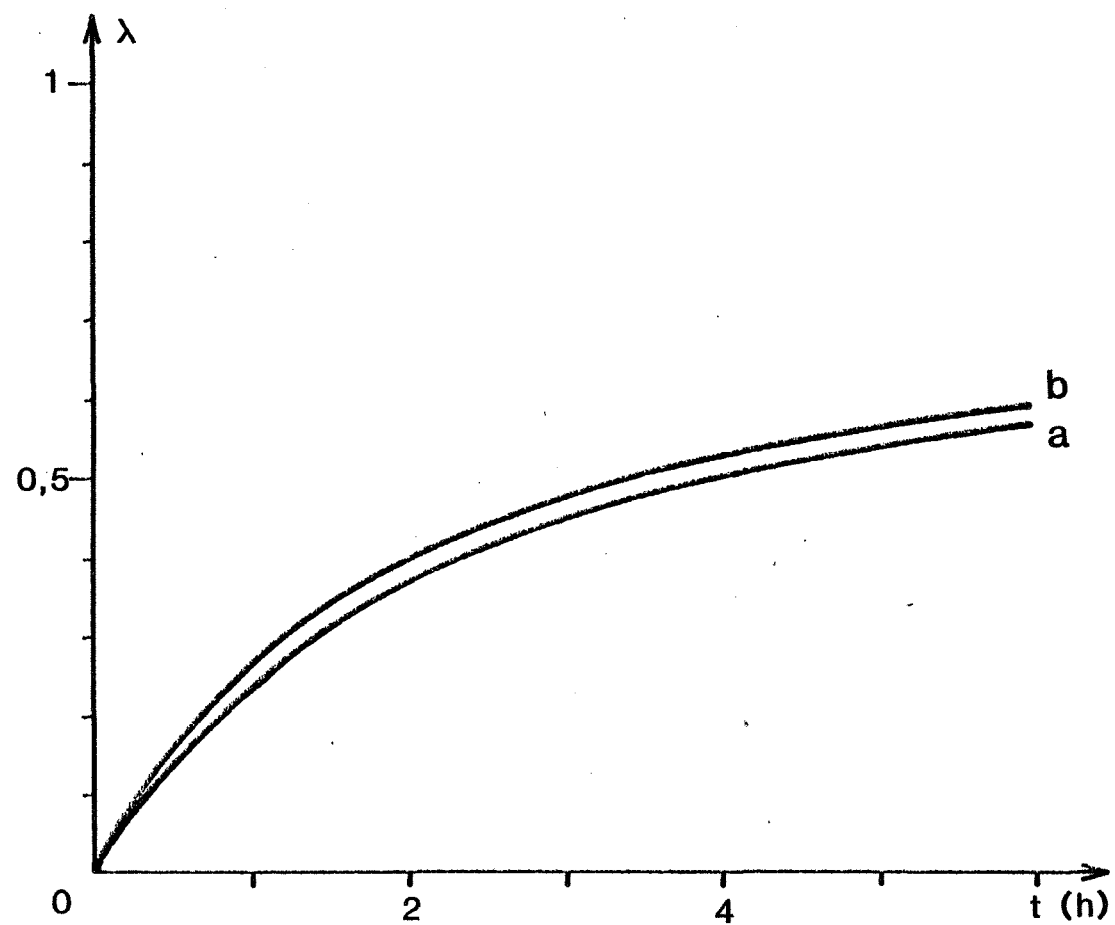


Figure 18 - Courbes cinétiques obtenues sous atmosphère d'azote ( $P = 10^5$  Pa  $T = 800^\circ\text{C}$ )

a : sans circulation de gaz

b : avec circulation de gaz

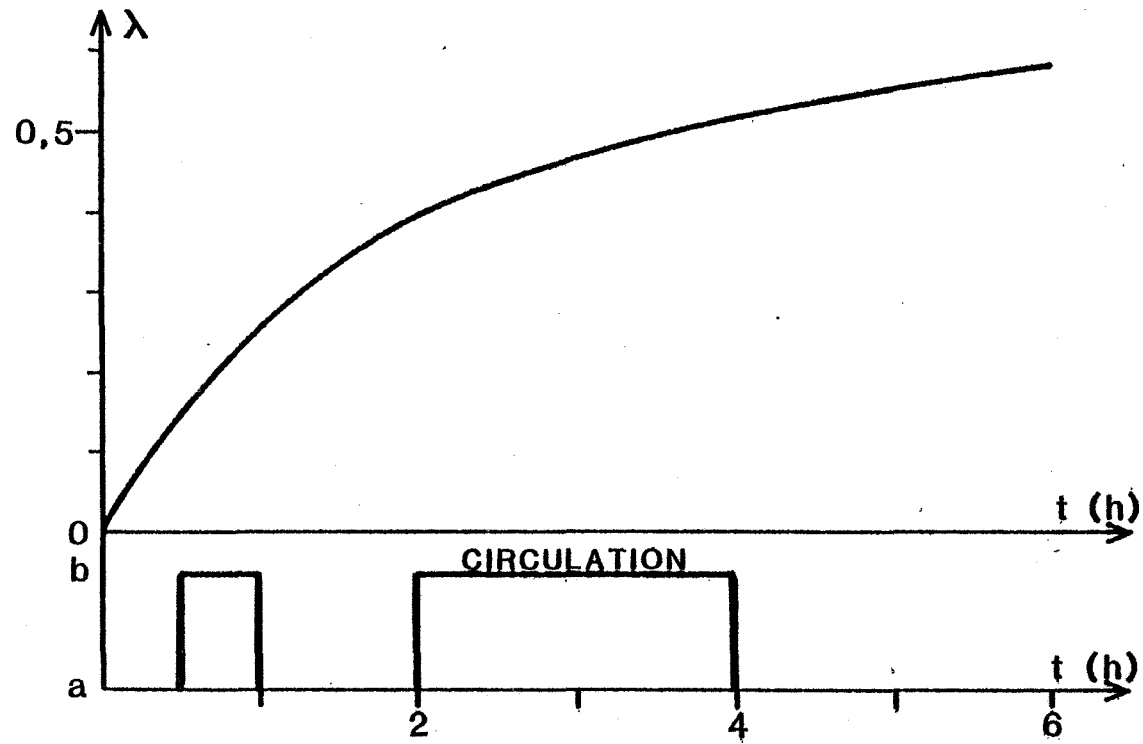


Figure 19 - Influence d'une circulation périodique d'azote autour de l'échantillon sur la vitesse réactionnelle



L'ensemble de ces résultats expérimentaux permettent d'envisager les mécanismes pouvant régir la synthèse de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Des étapes de sublimation, transport de tungstène en phase gazeuse et condensation de  $\text{WO}_3$  sont envisageables lorsqu'il n'y a pas contact entre les grains de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{WO}_3$ . S'il existe un continuum de matière entre les réactants, il peut alors apparaître un mécanisme de type solide-solide.

L'étude des mécanismes et des lois cinétiques correspondantes fait l'objet de la partie suivante.

## B - ETUDE DES MECANISMES SOLIDE-SOLIDE

### 1) Description des mécanismes à l'état solide

#### a) Modélisation-symbolisme des défauts de structure

La disposition relative des phases se présente de la façon indiquée par la figure 20.

Nous désignerons par les indices 1, 2, 3, les phases solides respectives de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (figure 20) en contact avec un gaz G.

Les interfaces a, b, c, d seront respectivement  $\text{G}/\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{G}$ .

Les mécanismes seront écrits avec une symbolique simplifiée des défauts de structure supposés neutres, dérivée de celle de Kröger (53) et utilisée précédemment (54).

Ces notations quasichimiques simplifiées sont rappelées dans le tableau I avec les notations correspondantes de Besson (55) et Kröger (53). Les indices utilisés permettent de préciser à quelle phase appartient le défaut et à quel interface il est situé.

Nous avons vu dans le premier chapitre que la poursuite de la réaction s'effectue si le transport de matière est assuré dans le produit final. Ce transport est fonction de la nature des défauts prédominants (54). Vu leur taille, les anions d'oxygène ne peuvent diffuser qu'à l'état de lacunes, mais

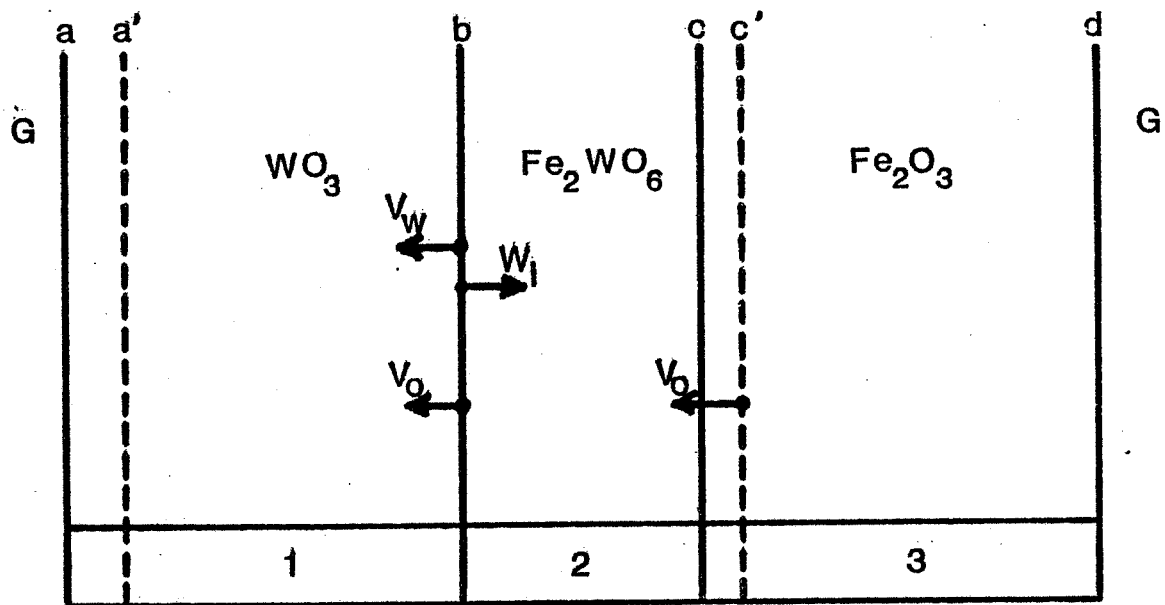


Figure 20 - Disposition relative des phases et des interfaces pour  $\text{Fe}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6-y}$

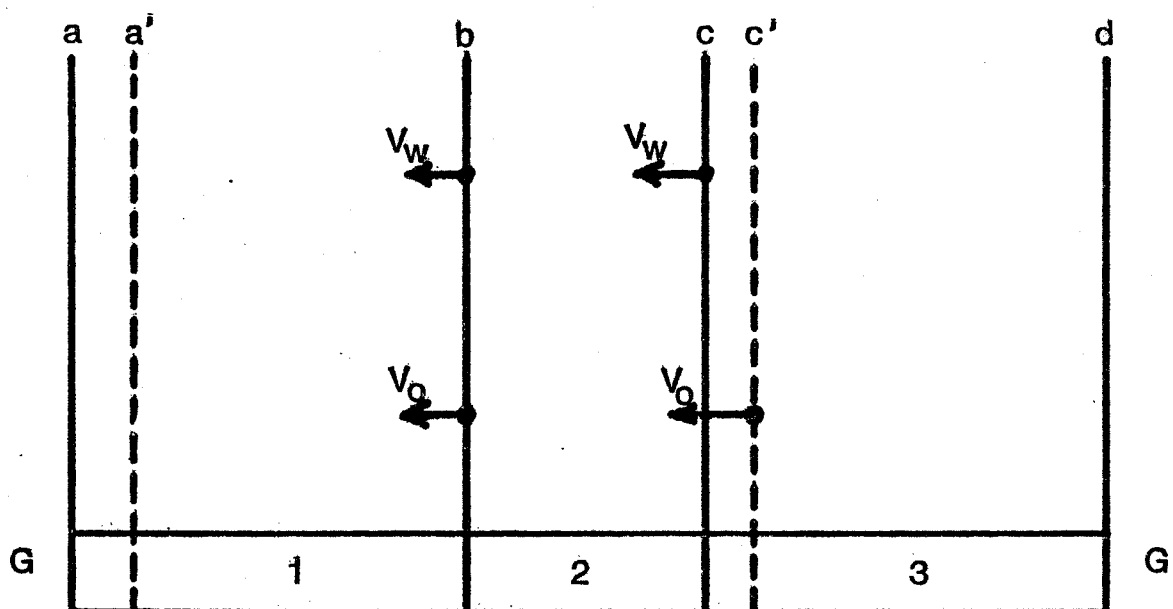


Figure 21 - Disposition des phases et des interfaces pour  $\text{Fe}_2\text{W}_{1-x}\text{O}_{6-y}$

les cations de tungstène et de fer peuvent diffuser aussi bien sous forme de lacunes que d'interstitiels.

Envisageons tout d'abord le cas où le transport de matière est assuré grâce à des défauts de tungstène dans  $Fe_2WO_6$ .

b)  $Fe_2WO_6$  possède des défauts prédominants de tungstène

b-1 Cas où  $Fe_2WO_6$  possède des cations de tungstène en site interstitiel. Le tungstate de fer peut s'écrire :



La figure 20 indique le sens de diffusion de ces défauts.

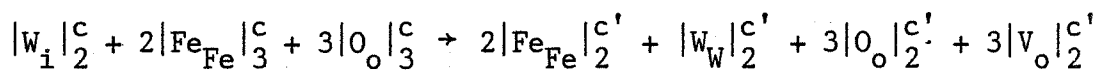
Notation simplifiée	Notation de Besson	Notation de Kröger	Signification
$\left  W_W \right _b$	$\left  \langle W^{6+} \rangle_{6+}^o \right _b$	$\left  (W^{6+})_W^X \right _b$	Cation de tungstène de la phase 2 situé à l'interface b dans un site normal.
$O_o$	$\langle O^{2-} \rangle_{2-}^o$	$O_{O^{2-}}^X$	Anion d'oxygène dans un site normal.
$Fe_{Fe}$	$\langle Fe^{3+} \rangle_{3+}^o$	$Fe_{3+}^X$	Cation de fer dans un site normal.
$W_i$	$\left  (W^{6+})^{6+}, 6e^- \right $	$\left  (W^{6+})^{\bullet}, 6e' \right $	Cation de tungstène en interstitiel avec 6 électrons.
$V_o$	$\left  \langle \rangle_{2-}^{2+}, 2e^- \right $ ou $\left  \langle e^- \rangle_{2-}^+, e^- \right $ ou $\left  \langle 2e^- \rangle_{2-}^o \right $	$\left  V_{O^{2-}}^{\bullet}, 2e' \right $ ou $\left  V_{O^{2-}}^{\bullet}, e' \right $ ou $\left  V_{O^{2-}}^X \right $	Lacune d'oxygène électriquement neutre.

TABLEAU I Notations quasichimiques

A l'interface b, le saut d'un cation W du réseau  $WO_3$  dans un site interstitiel vacant -noté  $V_i$ - du réseau de  $Fe_2WO_6$  crée dans la phase 2 le défaut prédominant interstitiel et dans la phase 1 une lacune cationique.

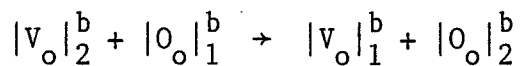


Le défaut  $W_i$  diffuse à travers  $Fe_2WO_6$  jusqu'à l'interface c où il réagit avec une unité de construction du réseau  $Fe_2O_3$  pour créer une unité de construction de  $Fe_2WO_6$  ayant des lacunes d'oxygène. Cette construction s'accompagne du déplacement de l'interface c en c' (figure 20).

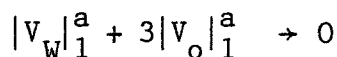


L'avancement de l'interface s'effectue grâce à la nouvelle unité de  $Fe_2WO_6$  et à la destruction d'une unité de réseau  $Fe_2O_3$  : le réseau 2 avance au détriment de  $Fe_2O_3$ .

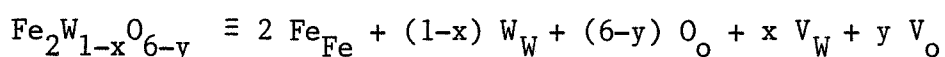
Le défaut  $V_o$  créé à l'interface c va diffuser vers l'interface b où il donnera une lacune anionique dans la phase 1 (échange d'oxygène entre les 2 réseaux).



Les défauts  $V_o$  et  $V_W$  créés à l'interface b dans le réseau 1 ( $WO_3$ ) peuvent diffuser à travers  $WO_3$ . La manière dont ils vont diffuser dépend de la stoechiométrie de  $WO_3$ , mais ils vont s'annihiler à l'extérieur en déplaçant l'interface a en a' : c'est l'étape de destruction d'une unité de construction du réseau 1 :

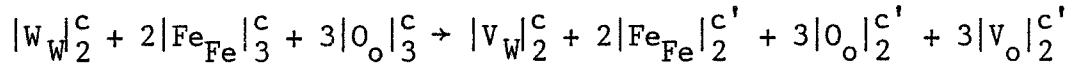


b-2  $Fe_2WO_6$  possède des lacunes de tungstène

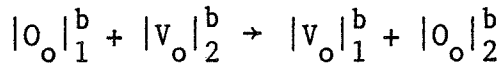
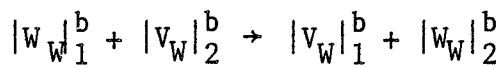


La figure 21 donne le sens de diffusion des défauts  $V_W$  et  $V_O$ .

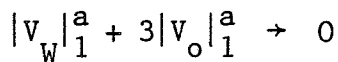
Il y a formation de la nouvelle phase  $Fe_2WO_6$  à l'interface c par attaque d'un ion tungstène sur  $Fe_2O_3$ . L'interface c se déplace en c'.



En même temps, une unité de construction de  $Fe_2O_3$  a été détruite. Les lacunes  $V_W$  et  $V_O$  diffusent à travers  $Fe_2WO_6$  jusqu'à l'interface b où elles sont comblées par des sauts de cations W et d'anions O de  $WO_3$  dans  $Fe_2WO_6$ .

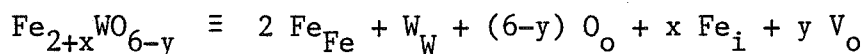


$V_O$  et  $V_W$  diffusent à travers  $WO_3$  jusqu'à l'interface a où ils s'annihilent en déplaçant cette interface en a' (destruction d'une unité de réseau  $WO_3$ ).



c)  $Fe_2WO_6$  possède des défauts prédominants de fer

c-1 Cas des interstitiels de fer



Les défauts et les interfaces se déplaceront au cours de la réaction comme l'indique la figure 22.

A l'interface c, il y a dissolution de fer et d'oxygène de  $Fe_2O_3$  dans  $Fe_2WO_6$  (réactions d'échange de cations fer et des anions oxygène sans changement de phase).

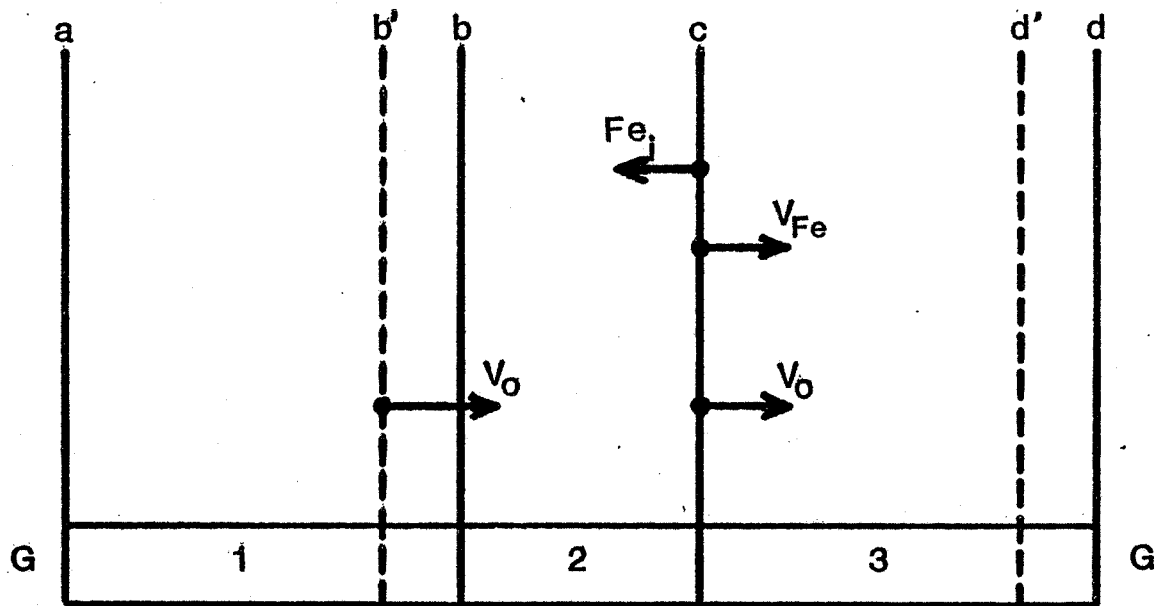


Figure 22 - Disposition des phases et des interfaces pour  $Fe_{2+x}WO_{6-y}$

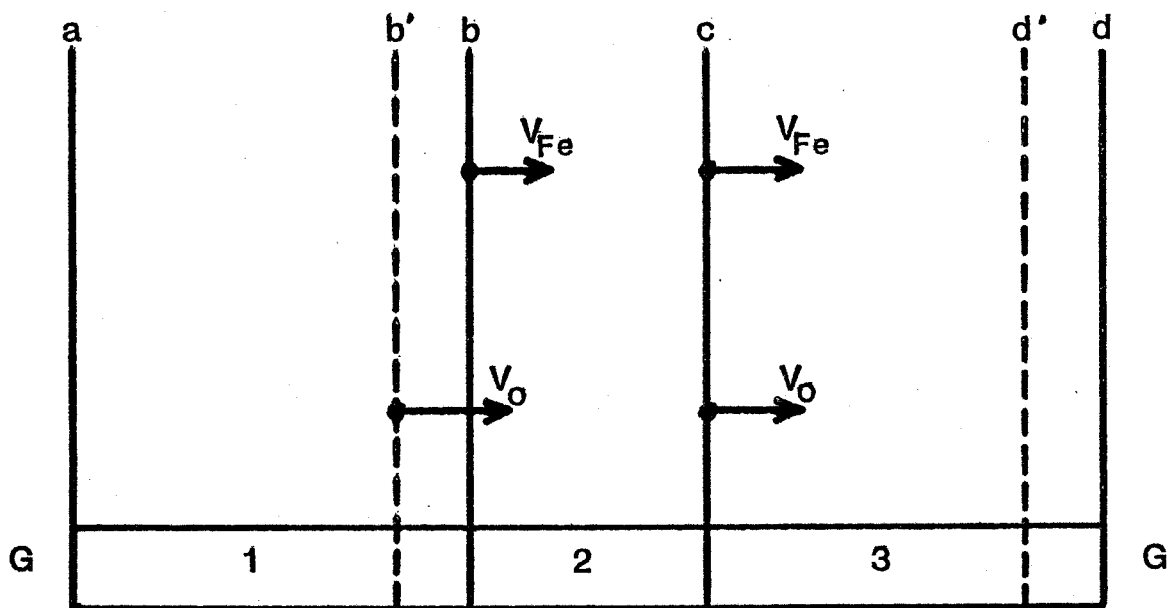
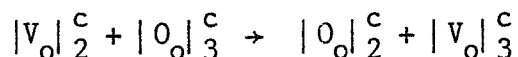
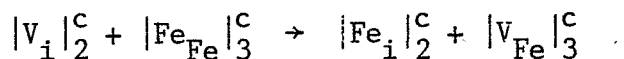
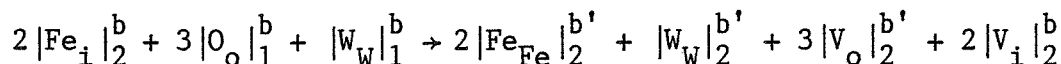


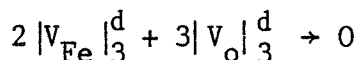
Figure 23 - Disposition des phases et des interfaces pour  $Fe_{2-x}WO_{6-y}$



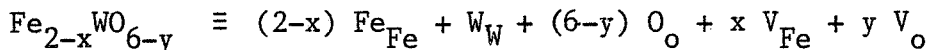
A l'interface b il y a création d'une unité de construction du réseau  $Fe_2WO_6$  et disparition d'une unité  $WO_3$  : b se déplace en b'.



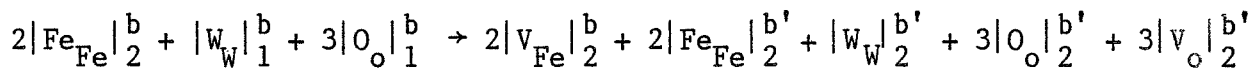
Les lacunes d'oxygène et de fer diffusent de c vers d' à travers  $Fe_2O_3$  pour s'annihiler en d. La destruction correspondante de l'unité de construction déplace l'interface d en d' :



c-2  $Fe_2WO_6$  possède des lacunes de fer (figure 23)



A l'interface b il y a création d'une unité de construction de la nouvelle phase, disparition d'une unité de  $WO_3$  et déplacement de l'interface en b'.



Après diffusion, les lacunes d'oxygène et de fer arrivent à l'interface c où il y a réaction d'échange du fer et de l'oxygène entre les réseaux 2 et 3.



Les lacunes de fer et l'oxygène diffusent ensuite à travers  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour s'annihiler ; l'interface  $d$  passe en  $d'$  lors de cette réaction.

$$2|V_{\text{Fe}}|_3^d + 3|V_{\text{O}}|_3^d \rightarrow 0$$

## 2) Lois cinétiques des réactions solide-solide

Nous venons de voir que la construction de la nouvelle phase se poursuit grâce à la diffusion des défauts. Les lois cinétiques proposées généralement pour les réactions solide-solide, partent de l'hypothèse que le régime de diffusion à l'état solide est le régime limitant.

Les modèles développés par Valensi (56) puis repris par Carter (57) sont fondés sur les hypothèses suivantes :

- un des réactants (A) sphérique, de rayon  $r_0$  est complètement entouré de petits grains de B. Dans notre cas, nous supposons que les grains de  $\text{WO}_3$  (diamètre 50  $\mu\text{m}$  environ) sont tapissés par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (diamètre moyen 1  $\mu\text{m}$ ) (figure 24),
- la réaction avance uniformément vers le centre des grains A ( $\text{WO}_3$ ) pour former un produit AB ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ) d'épaisseur  $y$ ,
- la réaction est régie par un processus de diffusion unidirectionnelle et à coefficient constant

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y}$$

- le volume molaire  $V_{\text{AB}}$  du produit formé est différent de celui de A.

Soit  $z_A = \frac{V_{\text{AB}}}{V_A}$  le rapport de ces volumes.

La loi cinétique obtenue s'écrit sous la forme :

$$(1 - (z_A - 1) \lambda)^{2/3} + (z_A - 1) (1 - \lambda)^{2/3} = z_A + 2(1 - z_A) \frac{kt}{r_0^2}$$

où  $\lambda$  est le degré d'avancement obtenu au temps  $t$ , avec  $k$ , constante cinétique de la réaction  $k = D_B \frac{V_{\text{AB}}}{V_A} \frac{\Delta C_B}{r_0}$



où  $D_B$  et  $\Delta C_B$  sont respectivement le coefficient de diffusion de B dans AB et la variation de concentration de B entre l'interface B/AB et A/AB.

Dans ce modèle, seul le réactant périphérique  $B(Fe_2O_3)$  peut diffuser (soit par lacunes, soit sous forme interstitielle) vers l'intérieur, la création du nouveau réseau  $AB(Fe_2WO_6)$  s'effectue alors au détriment du constituant central (diffusion centripète).

Un autre modèle a été développé par Thomas et Ingrain (58) en supposant cette fois que la construction du réseau  $AB(Fe_2WO_6)$  s'effectue au détriment du constituant périphérique, par diffusion de  $A(WO_3)$  vers l'extérieur (diffusion centrifuge) (figure 25).

L'expression de la nouvelle loi cinétique est la suivante :

$$\frac{1}{3} \lambda z_A - \frac{1}{2} (1 + \lambda z_A)^{2/3} + \frac{1}{2} = \frac{k_A z_A}{r_0^2} t$$

Un troisième modèle suppose la diffusion simultanée de  $A(WO_3)$  et de  $B(Fe_2O_3)$  à travers  $AB(Fe_2WO_6)$ . La courbe donnant le degré  $\lambda$  en fonction du temps pour ce modèle, est comprise entre celle du modèle centripète et celle du modèle centrifuge (58).

Sur la figure 26, nous avons tracé la courbe  $\lambda(t)$  expérimentale obtenue à 800°C sous  $1,4 \cdot 10^3$  Pa d'azote et les courbes théoriques des modèles à diffusion centripète et centrifuge. Les constantes cinétiques des courbes théoriques sont déterminées en identifiant les pentes des courbes  $\lambda(t)$  expérimentales et théoriques pour les faibles degrés d'avancement ( $\lambda < 0,2$ ).

Sur la figure 27, nous avons comparé la courbe  $\lambda(t)$  obtenue à 760°C sous  $1,4 \cdot 10^3$  Pa d'azote et les courbes théoriques.

Les cinétiques données par les deux modèles sont toujours beaucoup plus lentes que celle donnée expérimentalement : elles n'ont en commun que l'allure parabolique des courbes  $\lambda(t)$ .

Si elle est effective, la diffusion en phase solide ne peut donc pas être considérée comme l'unique processus limitant la synthèse de  $Fe_2WO_6$ .

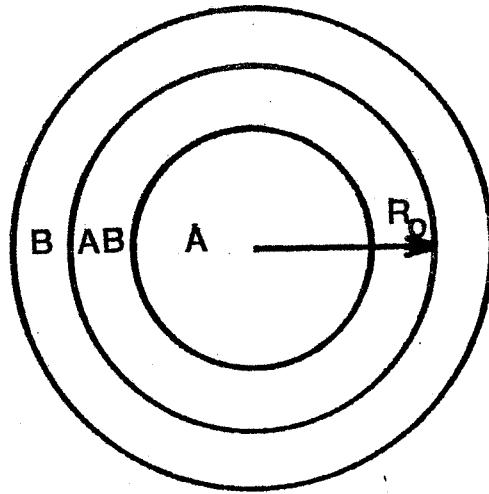


Figure 24 - Modèle sphérique - diffusion de B à travers AB

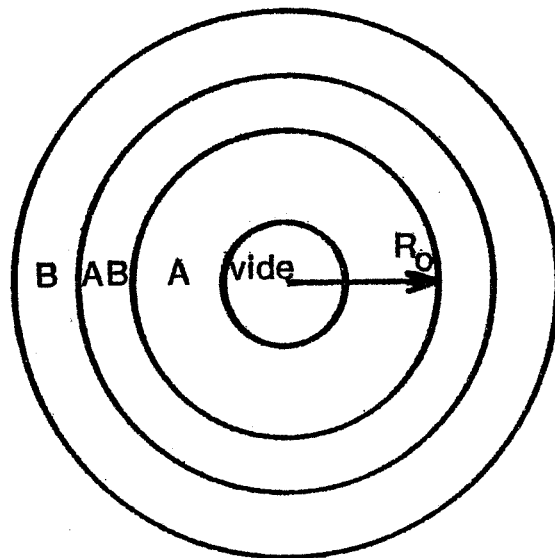


Figure 25 - Modèle sphérique - diffusion de A à travers AB

Dans la suite de cette étude des mécanismes solide-solide, nous allons examiner quelle influence peuvent avoir les gaz sur la synthèse à l'état solide du tungstate de fer.

### 3) Influence des gaz sur une réaction solide-solide sans dégagement gazeux

Il est connu que des gaz étrangers à la réaction influent sur la cinétique de réactions hétérogènes (59). Ils peuvent intervenir dans les phénomènes suivants : effet caloporteur, effets d'adsorption, de diffusion en phase gazeuse et effets chimiques. Nous allons détailler ces effets et voir s'ils sont susceptibles d'être observés lors de la synthèse de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .

#### a) Effet caloporteur

Selon que la réaction est endo ou exothermique, le transport de chaleur peut accélérer ou freiner la cinétique. Pour une réaction endothermique, un gaz de conductivité thermique ( $\lambda$ ) élevée accélérera la synthèse car il apportera des calories aux interfaces refroidis par la réaction, tandis que ce même gaz ralentirait une réaction exothermique.

Nous avons étudié la synthèse de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  avec quatre gaz purs différents : oxygène, azote, argon et hélium.

A  $800^\circ\text{C}$  pour une même pression (supérieure à  $1,4 \cdot 10^4$  Pa) d'argon ou d'hélium, les cinétiques sont sensiblement identiques. Or l'argon et l'hélium ont des conductivités thermiques très différentes à  $800^\circ\text{C}$  ( $\lambda_{\text{m}} = 46,3 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{He}} = 379 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$  sous une atmosphère (60)).

Les gaz n'ont donc pas d'effet caloporteur sur la synthèse de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Ce résultat est confirmé par l'analyse thermique différentielle pour laquelle aucun signal n'a été détecté aux températures où la réaction s'effectue. Cette synthèse peut être considérée comme athermique et aucun transport de chaleur n'est nécessaire pour assurer le maintien isotherme de chaque partie du système.

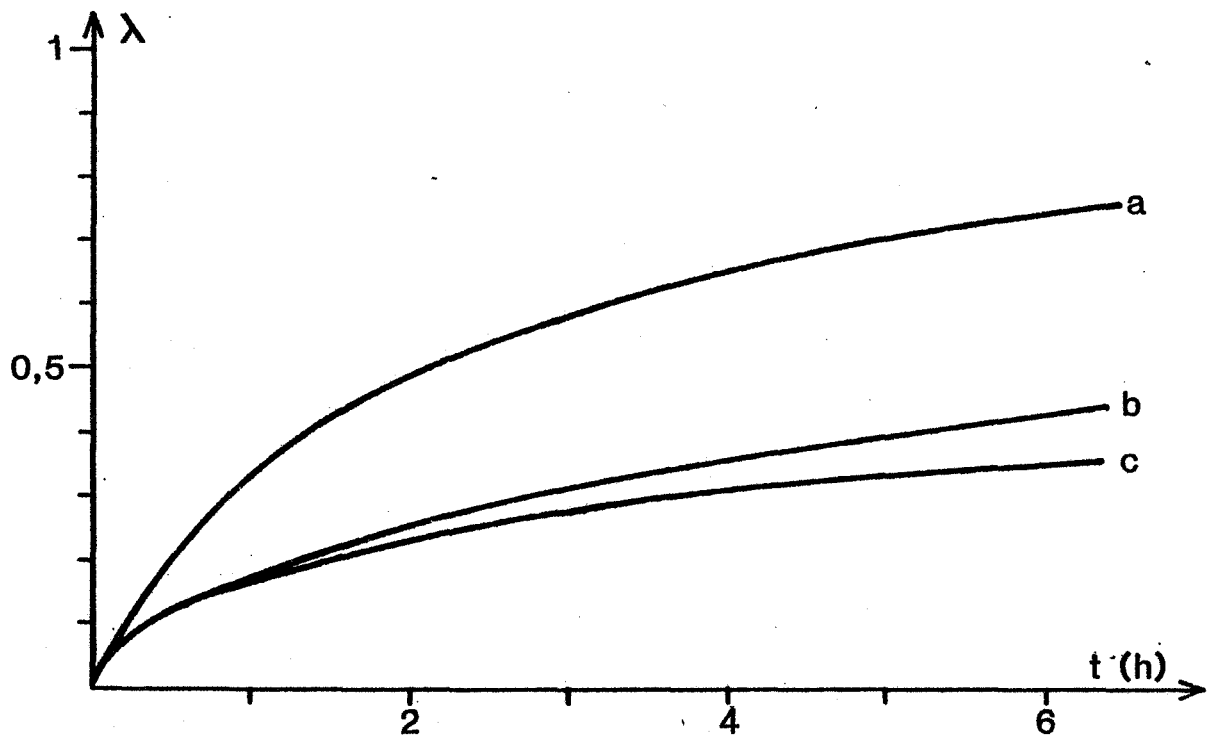


Figure 26 - Comparaison de la courbe expérimentale  $\lambda(t)$  obtenue à  $800^{\circ}\text{C}$  sous  $1,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  d'azote (a) avec les courbes théoriques des modèles centrifuge (b) et centripète (c)

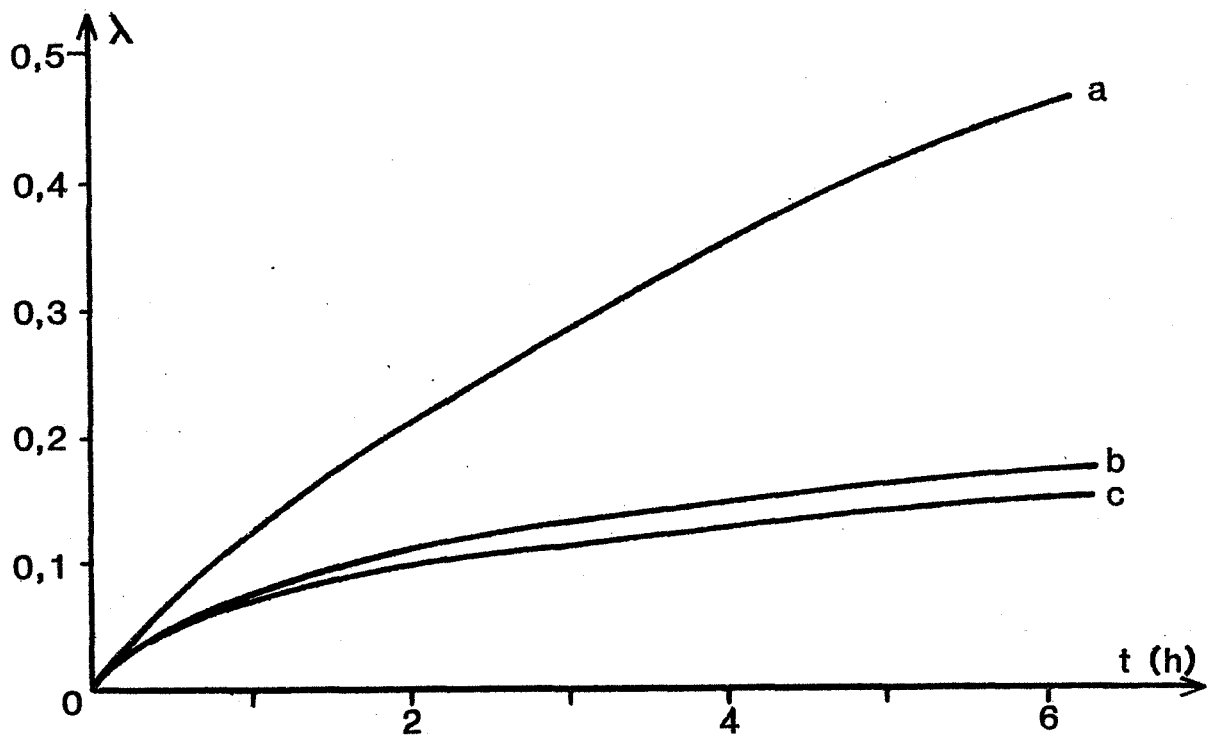


Figure 27 - Comparaison de la courbe expérimentale  $\lambda(t)$  obtenue à  $760^{\circ}\text{C}$  sous  $1,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  d'azote (a) avec les courbes théoriques des modèles centrifuge (b) et centripète (c)

b) Effets d'adsorption des gaz

Les gaz étrangers à la réaction peuvent diminuer le nombre de sites d'adsorption vacants à la surface des réactants. Pour les réactions solide-solide avec dégagement de gaz, ces gaz peuvent ralentir l'étape de désorption et freiner la synthèse. S'il n'y a pas départ (et arrivée) de gaz, le taux d'occupation des sites d'adsorption par des espèces étrangères n'intervient pas dans l'avancement de la réaction.

c) Diffusion en phase gazeuse

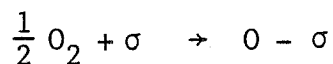
Une réaction dégageant -ou consommant- un gaz G, peut être ralentie par la présence d'un gaz G', susceptible de limiter la diffusion en phase gazeuse de G entre le volume et l'interface solide/gaz. Il est clair qu'un tel processus ne peut être envisagé dans le cas de la synthèse de  $Fe_2WO_6$  supposée être ici uniquement solide-solide.

d) Effets chimiques

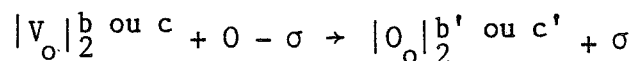
Certains gaz peuvent faire varier la stoechiométrie des réactants et intervenir sur leurs défauts. Lors de la synthèse du tungstate de fer, les réactants étant des oxydes métalliques, l'oxygène peut jouer un rôle particulier sur leur teneur en défauts.

Nous avons vu précédemment que dans les mécanismes solide-solide, l'oxygène diffuse sous forme lacunaire, la création et la disparition de ces lacunes s'effectuant aux interfaces mobiles. L'oxygène peut intervenir dans les étapes suivantes :

- Adsorption de l'oxygène aux interfaces b ou c (figure 28)



puis cet oxygène peut être piégé dans une lacune d'oxygène apparue au même endroit lors de la réaction de création de  $Fe_2WO_6$ .



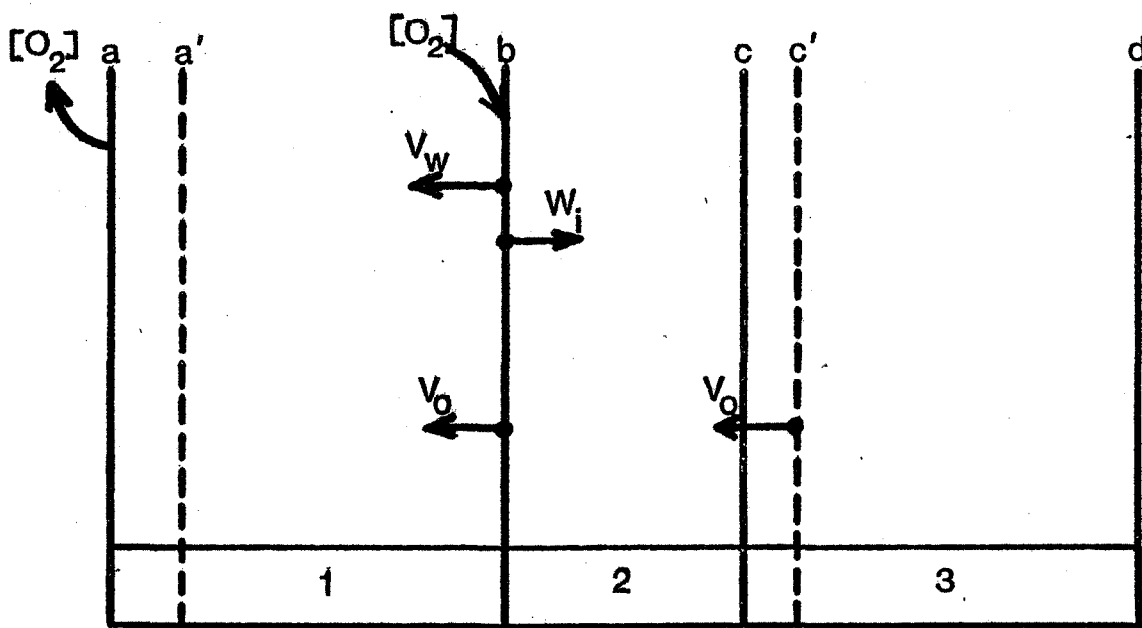


Figure 28 - Influence de l'oxygène pour  $\text{Fe}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6-y}$

Aux interfaces a ou d, nous aurons :

- soit  $\sigma' + |O_o|_1^a \rightarrow 0 - \sigma' + |V_o|_1^a$  (si W diffuse à travers

$Fe_2WO_6$ ) suivi de l'annihilation  $3 V_o + V_W \rightarrow 0$

- soit  $\sigma' + |O_o|_3^d \rightarrow 0 - \sigma' + |V_o|_3^d$  (si Fe diffuse à travers

$Fe_2WO_6$ ) et  $3 V_o + 2 V_{Fe} \rightarrow 0$

- Désorption de l'oxygène

$0 - \sigma' \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + \sigma'$

Donc l'oxygène gazeux comble immédiatement les lacunes d'oxygène créées par les réactions d'interfaces internes et il est régénéré aux interfaces externes. Ce cycle explique que l'oxygène peut avoir une influence notable et particulière sur la cinétique d'évolution du système.

Du fait que dans ce cas l'oxygène gazeux améliore le transport des espèces oxygène en phase solide, il apparaît comme un catalyseur de réaction, et une augmentation de pression d'oxygène gazeux devrait plutôt accélérer la réaction. Or, c'est l'inverse qui est observé : ainsi, l'action spécifique de l'oxygène dans le déroulement de la réaction ne peut être considérée comme une preuve que le mécanisme de réaction est du type solide-solide.

Parmi les différents effets envisagés pour expliquer l'influence de la nature et de la pression des gaz sur la cinétique de synthèse par voie solide-solide de  $Fe_2WO_6$ , seuls pouvaient être pris en considération les effets chimiques du gaz oxygène (bien que cet effet soit plutôt inhibiteur alors que l'on s'attend à un effet catalytique).

Aucune explication valable ne peut donc être avancée quant à l'influence des gaz sur la cinétique de réaction de synthèse de  $Fe_2WO_6$  si cette synthèse est supposée être du seul type solide-solide.

C'est pourquoi nous allons envisager que des mécanismes du type gaz-solide puissent intervenir lorsqu'il n'y a pas contact entre les grains de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{WO}_3$ .

C - MECANISMES SOLIDE-SOLIDE AVEC PHENOMENES DE SUBLIMATION-CONDENSATION

1) Mécanismes avec sublimation-condensation d'un des réactants

Lorsqu'il n'y a pas de continuum de matière entre  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la réaction peut cependant avoir lieu. Ce mécanisme est constitué des étapes élémentaires suivantes (pour des phases disposées comme indiqué sur la figure 29) :

-sublimation du trioxyde de tungstène :

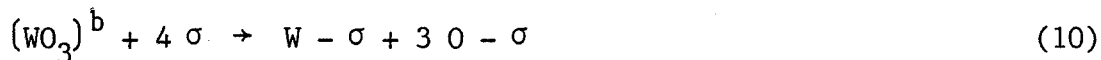


où le symbole  $\langle \rangle$  représente ici une unité de construction en phase solide et le symbole  $( )^a$  un élément de la phase gazeuse situé près de l'interface a.

- diffusion en phase gazeuse de  $\text{WO}_3$  de l'interface a à l'interface b :



- adsorption de  $\text{WO}_3$  à l'interface b :



accompagnée de l'étape :

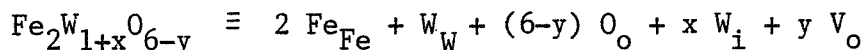


- création de la nouvelle phase  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  suivant un mécanisme similaire aux réactions solide-solide.

Nous allons d'abord le développer dans le cas où  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  contient du tungstène interstitiel.



Cas 1.1  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  contient des défauts prédominants de tungstène sous forme interstitielle.

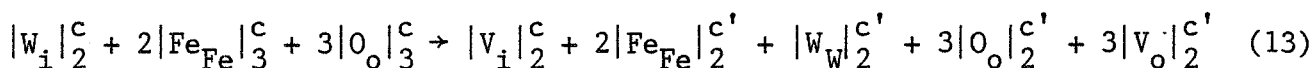


La répartition des phases est donnée par la figure 29.

Le défaut  $\text{W}_{\text{i}}$  apparaît à l'interface b après le saut d'un atome de tungstène dans une position interstitielle libre notée  $\text{V}_{\text{i}}$  du réseau 2 ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ).



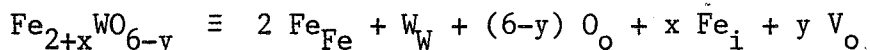
Ce défaut  $\text{W}_{\text{i}}$  diffuse à travers  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  jusqu'à l'interface c où il réagit avec une unité de construction du réseau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Il se crée ainsi une nouvelle unité de construction de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  contenant 3 lacunes d'oxygène et il disparaît une unité du réseau 3. L'interface c se déplace en c'.



Les lacunes d'oxygène créées à l'interface c' diffusent vers b où elles pourront être comblées par l'oxygène adsorbé provenant de la réaction 3.



Cas 1.2  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  contient des défauts prédominants de fer sous forme interstitielle.



La figure 30 indique la disposition des phases, la nature et le sens des déplacements des espèces diffusantes dans les différents réseaux.

La réaction sera dans ce cas initiée par l'attaque du fer sur le réseau 2. Cette attaque est en fait une dissolution : le défaut cationique est créé à l'interface c par passage d'un cation de fer du réseau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur un site interstitiel libre du réseau de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ .

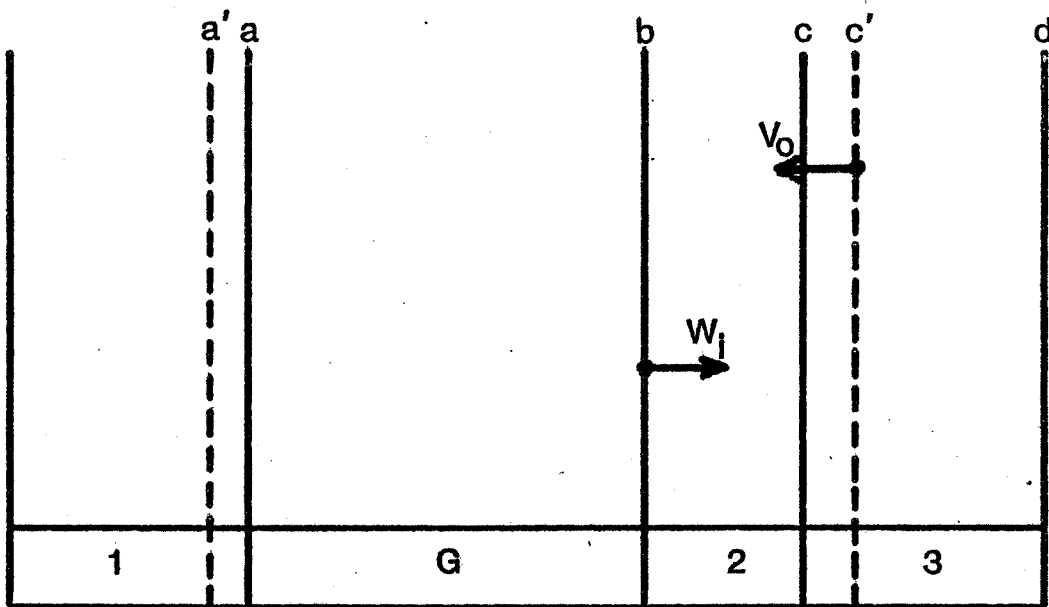


Figure 29 - Disposition des phases et des interfaces pour  $\text{Fe}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6-y}$

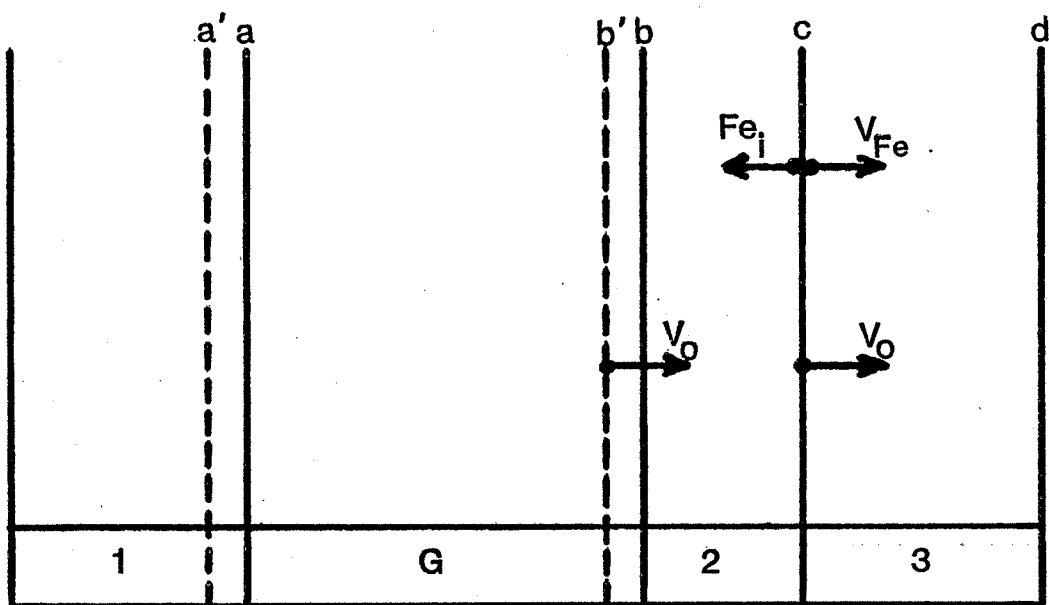
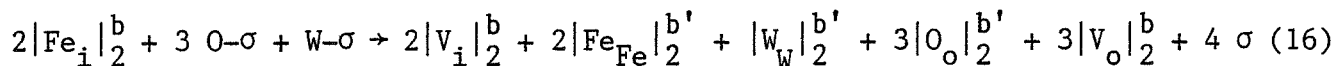


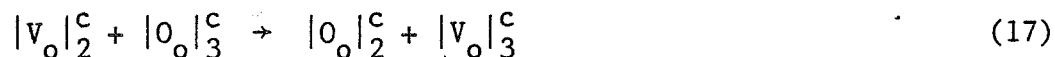
Figure 30 - Disposition des phases et des interfaces pour  $\text{Fe}_{2+x}\text{WO}_{6-y}$



Le défaut cationique va diffuser jusqu'à l'interface b où il va réagir avec le trioxyde de tungstène adsorbé pour former une unité de construction du nouveau réseau :



L'interface b se déplace en b'. Les lacunes d'oxygène du réseau 2 vont diffuser jusqu'à l'interface c où elles seront consommées :



Ensuite les lacunes d'oxygène et de fer diffusent à travers  $Fe_2O_3$  pour s'annihiler en d (disparition d'une unité de construction du réseau 3).

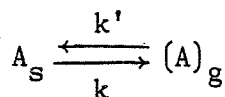


Les mécanismes correspondants lorsque  $Fe_2WO_6$  présente des lacunes de tungstène ou de fer ne sont pas développés, mais ils seraient analogues aux précédents.

## 2) Nouvelles lois cinétiques pour la sublimation et la condensation

### *Loi cinétique de sublimation pure*

Nous allons développer un modèle cinétique en considérant un régime pur de sublimation



Nous supposerons des grains de A sphériques placés dans une phase gazeuse constituée d'un mélange de A et de G (où G est l'unique gaz étranger). Les sites d'adsorption seront supposés identiques pour tous les gaz.

Si la réaction est limitée par l'étape de sublimation (tous les autres processus étant supposés très rapides), la vitesse s'exprime par

$$v = k S_A - k' P_A \quad (19)$$

où  $S_A$  est, à l'instant  $t$ , la surface libre à l'extérieur des grains A (surface sans espèces adsorbées, en contact direct avec la phase gazeuse).

Puisque la diffusion n'est pas limitante, on peut considérer :  $P_A^a \approx P_A^b \approx 0$ . En effet il n'y a aucun gradient de pression en phase gazeuse entre l'interface a et b et comme les espèces A gazeuses sont consommées instantanément, on a  $P_A^b = 0$ .

Si  $\theta$  est la fraction de sites occupés par des espèces A et G de l'enceinte, la surface libre sans espèces adsorbées peut s'écrire

$$S_A = (1-\theta) S_T \quad (\text{où } S_T \text{ désigne la surface totale externe des grains A}).$$

Si l'on admet que l'adsorption des gaz suit le modèle de Langmuir (61) les fractions de sites de A et G occupés à l'équilibre sont respectivement :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_G P_G}$$

$$\theta_G = \frac{K_G P_G}{1 + K_A P_A + K_G P_G}$$

Ces fractions vérifient la relation  $\theta = \theta_A + \theta_G$

Dans notre cas comme  $P_A \neq 0$  on a  $\theta_A \neq 0$

Les grains de A étant supposés sphériques la vitesse devient :

$$v = k \cdot 4 \pi \left( \frac{3n_A V_A}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{1 + K_G P_G} = - \frac{dn_A}{dt}$$

( $n_A$  est le nombre de moles de A solide restant à l'instant  $t$  et  $V_A$  le volume molaire de A).

En résolvant cette équation différentielle on obtient l'expression :

$$n_A^{1/3} = (n_A^0)^{1/3} - K_1 t \quad \text{avec} \quad K_1 = k \frac{4\Pi}{3(1 + K_G P_G)} \left(\frac{3 V_A}{4\Pi}\right)^{2/3}$$

où  $n_A^0$  est le nombre de moles de A à l'instant  $t = 0$ .

Le degré d'avancement  $\lambda$  de la réaction peut être défini par la relation :

$$\lambda = 1 - \frac{n_A}{n_A^0}$$

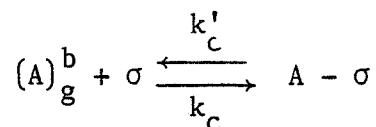
d'où  $(1 - \lambda)^{1/3} = (1 - Kt) \quad (20)$

$$K = \frac{k 4\Pi}{3(1 + K_G P_G) n_A^0^{1/3}} \left(\frac{3 V_A}{4\Pi}\right)^{2/3}$$

On retrouve la loi d'adsorption linéaire transformée par la symétrie sphérique du système.

*Loi cinétique de condensation pure*

La condensation à l'interface  $b$  peut s'écrire :



où  $\sigma$  désigne un site d'adsorption à la surface du produit de la réaction appelé AB. C'est l'étape (10) du mécanisme présenté paragraphe 1.

Comme pour la sublimation, les molécules de gaz de l'enceinte adsorbées sur AB peuvent limiter l'adsorption de A. La vitesse de condensation s'écrira :

$$v_c = k_c P_A S_T (1 - \theta_A - \theta_G) - k'_c S_T \theta_A \quad (21)$$

où  $\theta_A$  et  $\theta_G$  sont les fractions de sites occupés respectivement par A et G.  $P_A$  désigne la pression de sublimation de A à la température considérée (l'étape de sublimation est supposée à l'équilibre et il n'existe pas de gradient de pression en phase gazeuse entre a et b :  $P_A^a = (P_A)_S = P_A^b$ )

Si l'on considère l'adsorption comme seule étape limitante et si l'on admet qu'elle suit le modèle de Langmuir, les fractions de sites occupés à l'équilibre sont :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_G P_G} \quad \text{et} \quad \theta_G = \frac{K_G P_G}{1 + K_A P_A + K_G P_G}$$

Si  $K_c = \frac{k_c}{k'_c}$  est la constante d'équilibre de condensation, la vitesse devient :

$$v_c = k'_c S_T P_A \frac{K_c - K_A}{1 + K_A P_A + K_G P_G}$$

Il faut exprimer la surface extérieure des grains AB/B. Cette surface dépend du mécanisme envisagé.

Nous allons considérer les deux processus de diffusion de A à travers AB et de B à travers AB, et calculer  $S_T$  dans chaque cas :

a) cas où A diffuse à travers AB (diffusion centripète)

Le nouveau réseau se construit à l'interface AB/B et en modèle sphérique nous avons la répartition des phases indiquée figure 31.

$R_B$  est le rayon intérieur des grains B à l'instant t

$R_{AB}$  celui extérieur

$R_0$  celui des grains B dans le mélange de départ.

En écrivant que le nombre de moles de B consommées est égal à celui de moles de AB créées à l'instant t on obtient la relation :

$$\frac{R_0^3 - R_B^3}{V_B} = \frac{R_{AB}^3 - R_B^3}{V_{AB}} \quad \text{où } V \text{ représente le volume molaire}$$

d'où  $R_{AB}^3 = z R_0^3 - (z - 1) R_B^3$  avec  $z = \frac{V_{AB}}{V_B}$  coefficient d'expansion.

Le degré d'avancement  $\lambda$  peut s'écrire  $\lambda = \left(\frac{R_B}{R_0}\right)^3$

d'où l'expression du rayon extérieur  $R_{AB} = R_0 (1 + \lambda(z - 1))^{1/3}$  et la vitesse devient :

$$v = \frac{d\lambda}{dt} = k'_c P_A \frac{K_C - K_A}{1 + K_A P_A + K_G P_G} 4 \pi R_{AB}^2$$

de la forme  $\frac{d\lambda}{dt} = \alpha(1 + (z-1))^{2/3}$  avec  $\alpha = k'_c P_A \frac{K_C - K_A}{1 + K_A P_A + K_G P_G} 4 \pi R_0^2$

d'où  $\alpha(z - 1) t = 3 ((1 + \lambda(z - 1))^{1/3} - 1)$  (22)

b) cas où B diffuse à travers AB (diffusion centrifuge)

Cette diffusion entraîne un évidement central des grains selon le modèle de la figure 32.

$$R_{AB}^3 = R_0^3 + z R_v^3 \quad (R_v : \text{rayon de l'évidement central})$$

$$\lambda = \left(\frac{R_v}{R_0}\right)^3$$

d'où  $R_{AB} = R_0 (1 + \lambda z)^{1/3}$

L'expression de la vitesse devient :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \alpha(1 + \lambda z)^{2/3} \quad \text{avec } \alpha = k'_c P_A \frac{K_C - K_A}{1 + K_A P_A + K_G P_G} 4 \pi R_0^2$$

d'où  $\alpha z t = 3 ((1 + \lambda z)^{1/3} - 1)$  (23)

Nous allons maintenant appliquer ces lois cinétiques à la synthèse du tungstate de fer.

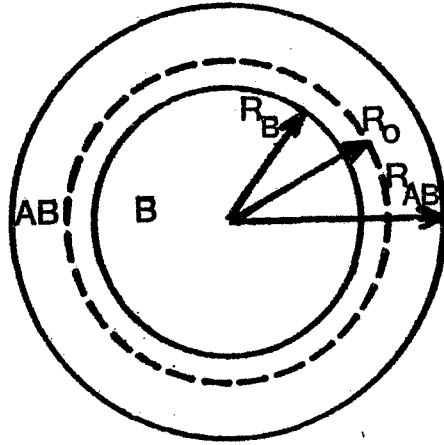


Figure 31 - Modèle sphérique : A diffusent à travers AB

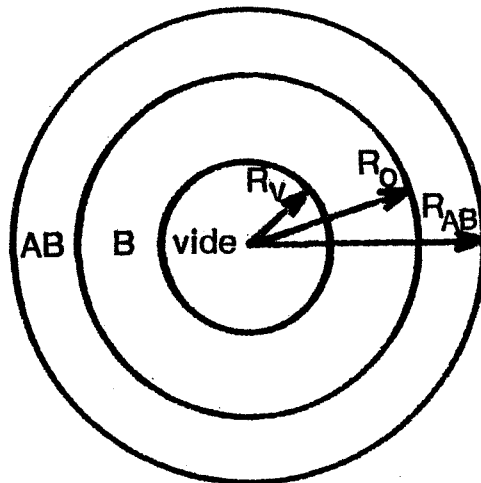


Figure 32 - Modèle sphérique : B diffusent à travers AB



### 3) Comparaison des lois cinétiques théoriques aux résultats expérimentaux - influence des gaz

Chacune des étapes élémentaires décrites au paragraphe C1 peut constituer une étape limitante de la synthèse. Considérons d'abord la sublimation du trioxyde de tungstène et examinons l'influence des deux principaux paramètres expérimentaux étudiés (la nature des gaz et leur pression) sur la cinétique de sublimation de  $WO_3$ .

#### a) Sublimation de $WO_3$

##### Influence de la nature des gaz

Par rapport à l'azote et l'oxygène, l'hélium et l'argon sont des gaz qui s'adsorbent peu à la surface des solides. Ils ne devraient pas freiner la sublimation du trioxyde de tungstène ni sa condensation sur  $Fe_2WO_6$ . Expérimentalement nous constatons que pour des pressions comprises entre  $1,4 \cdot 10^3$  Pa et la pression atmosphérique, la cinétique est plus rapide sous hélium ou argon que sous oxygène ou azote. Ce résultat est cohérent avec les propriétés d'adsorption des gaz : ainsi la vitesse de réaction pourrait bien être limitée par la sublimation de  $WO_3$ .

##### Influence de la pression des gaz

Pour des faibles pressions de gaz, peu d'espèces sont adsorbées à la surface de  $WO_3$ , favorisant ainsi sa sublimation. Nous avons observé que la cinétique était accélérée pour les faibles pressions de gaz. Ceci confirmerait aussi l'hypothèse selon laquelle la sublimation constituerait l'étape limitante.

##### Comparaison des courbes cinétiques expérimentales et théoriques

Sur la figure 33 nous avons tracé les courbes  $\lambda(t)$  obtenues avec le modèle de sublimation pur et les courbes expérimentales obtenues à  $760^\circ C$  et  $800^\circ C$  sous  $1,4 \cdot 10^3$  Pa d'azote (la constante K étant déterminée en identifiant les pentes des courbes  $\lambda(t)$  expérimentales et théoriques pour les faibles degrés d'avancement). La cinétique prévue par le modèle théorique est beaucoup plus rapide que celle observée expérimentalement. La sublimation ne serait donc pas le seul processus limitant la réaction. Examinons maintenant l'étape de diffusion en phase gazeuse de  $WO_3$ .

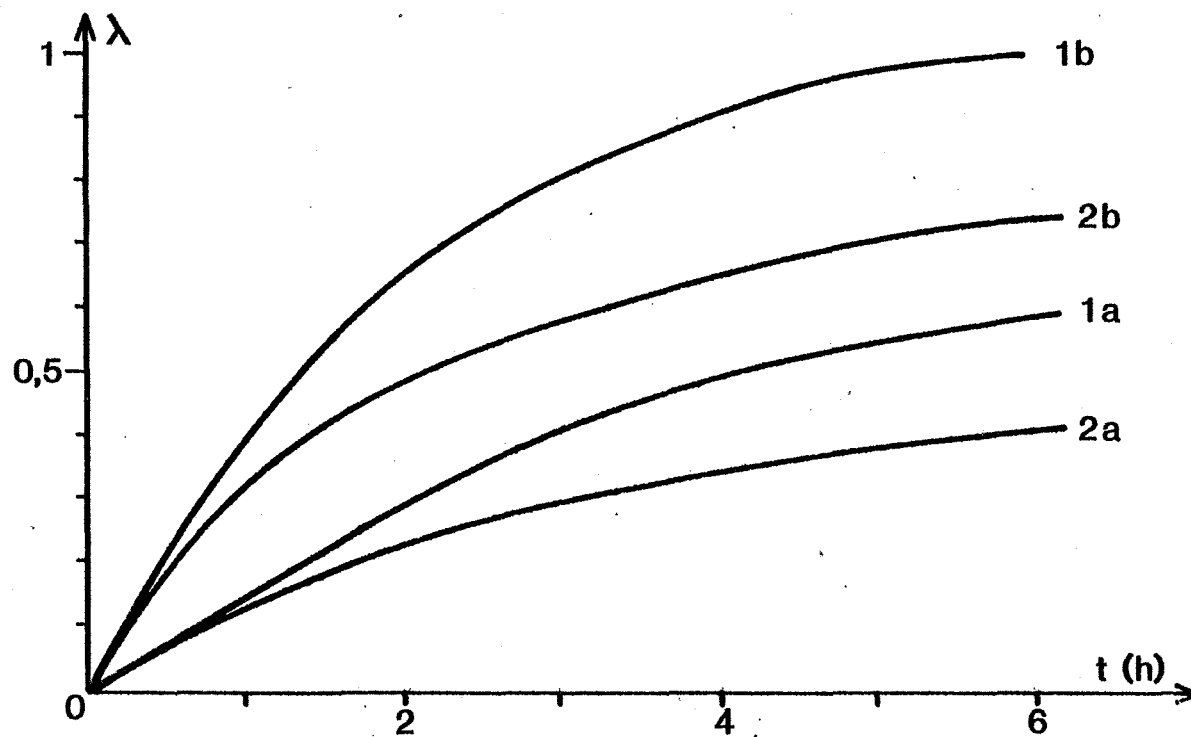


Figure 33 - Comparaison des courbes cinétiques théoriques (modèle de sublimation) et expérimentales (à  $760^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  sous  $1,4 \cdot 10^3$  Pa d'azote)

1 : courbe théorique

a :  $T = 760^\circ\text{C}$

2 : courbe expérimentale

b :  $T = 800^\circ\text{C}$

b) Diffusion en phase gazeuse de  $WO_3$

Cette diffusion a été mise en évidence en séparant deux pastilles de  $WO_3$  et de  $Fe_2O_3$  par une grille de platine trouée : dans ces conditions  $WO_3$  réagit sur  $Fe_2O_3$  aux emplacements des trous de la grille.

Si la diffusion en phase gazeuse était limitante, les vitesses des réactions seraient proportionnelles aux coefficients de diffusion de  $WO_3$  dans les gaz étudiés.

Ces coefficients dans un mélange de deux gaz A et G sont donnés par la relation (62).

$$D_{AG} = K \frac{T^{3/2}}{P} \left( \frac{M_A + M_G}{M_A M_G} \right)^{1/2}$$

( $cm^2 s^{-1}$ )

$M_A, M_G$  représentent les masses molaires des gaz A et G (en g).

Pour les différents gaz utilisés, K prend des valeurs très proches et le coefficient de diffusion dépend, à T et P fixées, de la masse molaire du gaz de l'enceinte.

Les courbes cinétiques obtenues pour des gaz de masses molaires très différentes tels l'hélium ( $4g\ mole^{-1}$ ) et l'argon ( $40g\ mole^{-1}$ ) ne devraient pas être superposées comme nous le constatons expérimentalement, même si l'influence de la pression sur  $D_{AG}$  est en accord avec nos résultats.

Des expériences menées sur des échantillons placés dans un courant gazeux n'ont pas montré d'accélération significative de la cinétique par rapport aux échantillons soumis à une atmosphère statique. La diffusion ne peut pas être l'étape limitante de la synthèse. De plus dans les mélanges de poudre utilisés, la longueur de diffusion est très faible comparée à celle parcourue lors de l'expérience des pastilles séparées par une grille (0,5 mm). Cette longueur de diffusion peut être estimée à la dimension des grains de  $Fe_2O_3$  ou  $WO_3$  qui s'empilent aléatoirement dans le mélange de ces deux solides, c'est-à-dire quelques microns.

c) Condensation de  $WO_3$  sur  $Fe_2WO_6/Fe_2O_3$

Comme lors de l'étude de la sublimation, les résultats expérimentaux sur l'influence de la nature des gaz et de leur pression sur la vitesse sont cohérents avec l'hypothèse d'une cinétique régie par la condensation de  $WO_3$ .

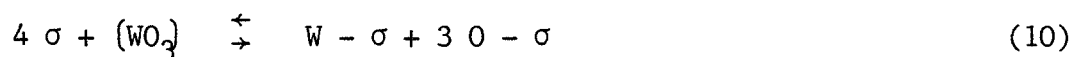
Sur les figures 34 et 35 nous avons comparé les courbes cinétiques données par les modèles théoriques et les courbes expérimentales à 760°C et 800°C sous 10 Torr d'azote (le coefficient  $\alpha$  des lois théoriques a été obtenu en mesurant la pente à l'origine de la courbe expérimentale).

Les expressions théoriques donnent un degré d'avancement variant quasi linéairement avec le temps  $t$ . Il est beaucoup plus élevé à  $t$  donné que celui obtenu expérimentalement ou celui prévu par le modèle de sublimation. La vitesse de condensation du  $WO_3$  est proportionnelle à la surface externe des grains et suit leur expansion. La condensation du trioxyde de tungstène sur les grains  $Fe_2WO_6/Fe_2O_3$  ne peut constituer le processus limitant de la synthèse.

d) Création de la nouvelle phase  $Fe_2WO_6$  - influence de l'oxygène gazeux

Cette création s'effectue par un mécanisme similaire à celui des réactions solide-solide dont les modèles cinétiques ont été développés précédemment. Il a été montré que les cinétiques expérimentales étaient toujours plus rapides que celles prévues par les modèles théoriques (mais les deux réseaux de courbes ont toujours une allure parabolique).

Lorsque le trioxyde de tungstène est transporté par voie gazeuse l'oxygène peut jouer un rôle particulier sur la teneur en défauts du composé final (rôle différent de celui étudié pour le mécanisme solide-solide). Nous avons observé que l'oxygène était le gaz qui ralentissait le plus la synthèse à 800°C et même à 760°C. Nous pouvons expliquer cette influence en supposant que l'oxyde de tungstène s'adsorbe de façon dissociative selon :



Une augmentation de la pression d'oxygène augmente la quantité d'oxygène adsorbé  $O - \sigma$  (équilibre 11). L'équilibre (10) qui est uniquement fonction de la température, implique une diminution du nombre d'atomes de tungstène adsorbés  $W - \sigma$ , donc celle de la concentration en atomes de tungstène interstitiels  $W_i$  dans  $Fe_2WO_6$  (équilibre 12). La construction de la nouvelle phase se fait après diffusion des  $W_i$  de l'interface b vers l'interface c (figure 29). Si cette étape de diffusion en phase solide est considérée comme limitante, la vitesse de la réaction est alors égale au flux de diffusion des  $W_i$  :

$$v = J = \frac{D}{X} ((C_{W_i})_b - (C_{W_i})_c)$$

et une diminution de la concentration en interstitiels de tungstène à l'interface b entraîne une diminution de la vitesse réactionnelle.

Pour un composé final du type  $Fe_{2+x}WO_{6-y}$  une augmentation de pression d'oxygène va freiner la diffusion du défaut  $Fe_i$ , car la teneur en fer interstitiel à l'interface b est liée à  $W - \sigma$ , donc à  $P_{O_2}$  (la relation s'obtient en superposant les équilibres 10, 11, 16 et en écrivant la constante d'équilibre totale).

De même pour les composés à lacunes cationiques, une pression d'oxygène élevée freinerait la diffusion des lacunes.

On peut supposer que l'oxygène et l'azote ont le même effet sur la sublimation du trioxyde de tungstène. Or le ralentissement des réactions effectuées sous fortes pressions d'oxygène est plus marqué que pour les synthèses réalisées sous des pressions d'azote élevées. Ceci indique un effet particulier de l'oxygène, valable aussi bien avec des processus de diffusion par interstitiels de l'une ou l'autre de ces espèces.

Dans le cas où l'adsorption de l'oxyde de tungstène se ferait de façon non dissociative



seuls les mécanismes où la nouvelle phase  $Fe_2WO_6$  est construite à l'interface externe b seraient envisageables. En effet la taille d'un groupement  $WO_3$  empêche d'envisager sa diffusion à travers  $Fe_2WO_6$ . Donc après adsorption non dissociative, la nouvelle phase ne peut être créée que si elle possède des défauts de fer.

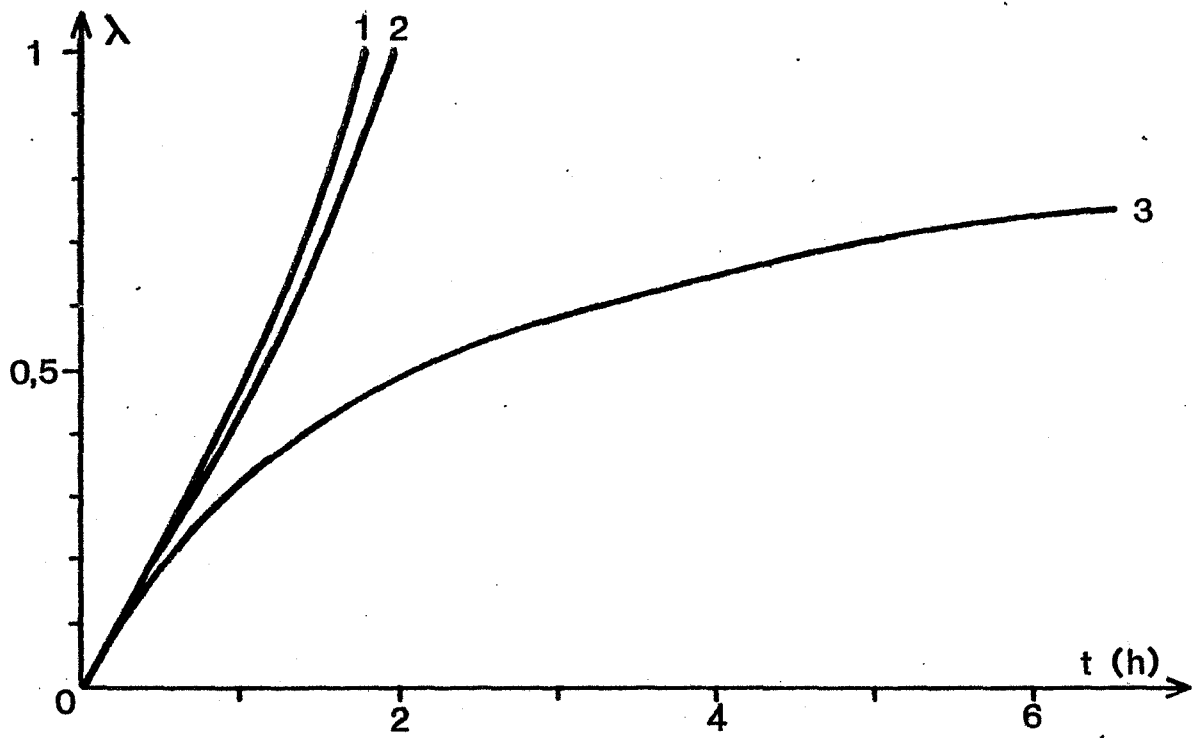


Figure 34 - Comparaison des courbes cinétiques théoriques (modèle de condensation) et expérimentale ( $T = 800^{\circ}\text{C}$   $P_{\text{N}_2} = 10^5 \text{ Pa}$ )

- 1 : courbe théorique (diffusion centrifuge)
- 2 : courbe théorique (diffusion centripète)
- 3 : courbe expérimentale

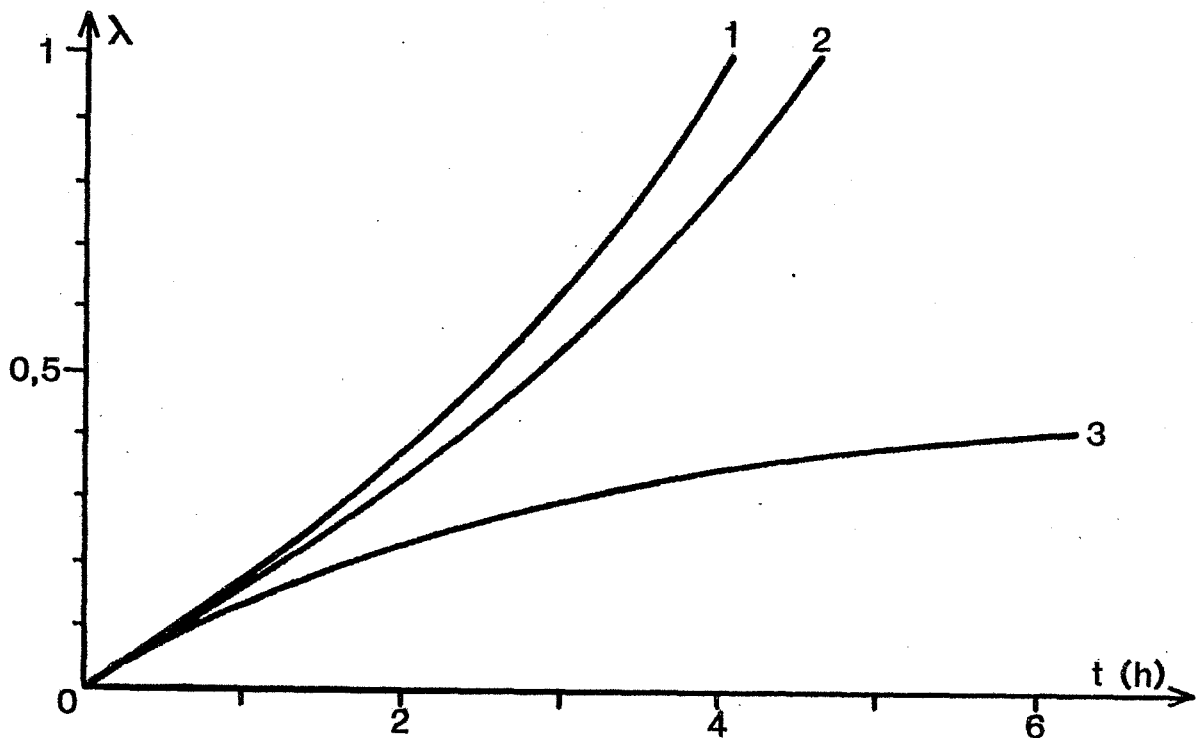


Figure 35 - Comparaison des courbes cinétiques théoriques (modèle de condensation) et expérimentale ( $T = 760^{\circ}\text{C}$   $P_{\text{N}_2} = 10^5 \text{ Pa}$ )

- 1 : courbe théorique (diffusion centrifuge)
- 2 : courbe théorique (diffusion centripète)
- 3 : courbe expérimentale

A partir des résultats expérimentaux concernant l'influence des gaz lors de la synthèse du tungstate de fer  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , des mécanismes réactionnels ont pu être développés.

Pour les mécanismes gaz-solide, nos résultats expérimentaux sont cohérents avec un régime pur de sublimation ou de condensation. Mais la comparaison des cinétiques expérimentales avec celles déduites des lois théoriques exclut la condensation ou la sublimation comme seule étape limitante : les lois théoriques conduisent à une cinétique plus rapide que celle observée expérimentalement.

Les mécanismes solide-solide peuvent intervenir lorsqu'il y a contact avec les réactants ou après l'adsorption de  $\text{WO}_3$  à la surface des grains  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Leur lois théoriques donnent un avancement de la réaction plus lent que celui observé expérimentalement.

Aussi il est probable qu'un régime mixte sublimation du trioxyde de tungstène - diffusion en phase solide gouverne la synthèse de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  à 760 et 800°C.

## Chapitre III

### INFLUENCE DES PARAMETRES DE CONFIGURATION

#### ETUDE DU SYSTEME NiO - WO<sub>3</sub>

Les paramètres de configuration d'un mélange solide définissent la géométrie d'empilements granulaires : la granulométrie, la composition d'un mélange binaire solide appartiennent à cette classe de paramètres. Ils ont une grande importance dans de très nombreux phénomènes physiques ou chimiques : étude de perméabilité ou de porosité du milieu, réactivité de mélanges par exemple. Ces paramètres qui définissent la disposition relative des grains entre eux ont intéressé de nombreux auteurs (63), (64). Ces derniers ont pu mettre en évidence l'influence de la granulométrie de ces constituants lors d'études ponctuelles d'empilements particuliers.

Après avoir fait le point sur les connaissances des empilements aléatoires de grains, nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre par analyse thermomagnétique et par mesure du pouvoir thermoélectrique, l'influence des facteurs morphologiques sur une réaction sans dégagement gazeux (la synthèse du tungstate de nickel NiWO<sub>4</sub>). Les rapports granulométriques seront bien définis (de 1 à 7) et nous considérerons la vitesse de début de réaction comme grandeur caractéristique de l'empilement initial des grains.

#### A - MODELES ET MOYENS D'ETUDE DES EMPILEMENTS GRANULAIRES

##### 1) Structure d'un empilement

La structure de l'empilement des grains est un paramètre important de la réactivité des mélanges solides. Cette structure dépend de quatre facteurs non totalement indépendants :



### La distribution de taille des grains

L'influence du broyage et de la granulométrie a été étudiée pour de nombreux systèmes solides (63), (64).

### L'équilibre du grain et du système sous contraintes

Soit un empilement de sphères dures, en équilibre, construit grain par grain sous pesanteur. L'équilibre mécanique est caractérisé par une coordinance de contact (c'est-à-dire un nombre moyen de contacts réels par grain) égale à 6 dans l'espace 3D (à 3 dimensions) ou égale à 4 à 2D. Dans un empilement construit collectivement des effets de voûtes peuvent se produire entraînant une diminution de la coordinance du système (65). La figure 36 donne une présentation à 2D de tels effets de voûtes.

### Les effets d'exclusion et le facteur de forme

Dans un empilement compact de sphères dures indéformables l'encombrement des sphères entourant une sphère donnée entraîne des effets d'exclusion et des défauts d'empilement (66). Ils sont à l'origine du caractère désordonné des empilements (figure 37).

### Histoire de l'empilement

Les contraintes subies par les grains avant leur étude et la "dynamique" de fabrication de cet empilement peuvent influencer sur sa structure grâce à un effet mémoire.

## 2) Modèle aléatoire de Dodds-Bideau

Différents modèles géométriques ont été proposés pour l'empilement de sphères dures. Dodds a proposé un modèle (67) repris par Bideau et Oger (68), (69). La cellule de base du réseau est un tétraèdre à 3D ou un triangle à 2D, aux sommets duquel sont placés les centres des sphères ou des disques (figure 38). Les liens du réseau sont les côtés du triangle (à 2D). Ils sont représentés en traits pleins lorsqu'il y a contact réel et en pointillés

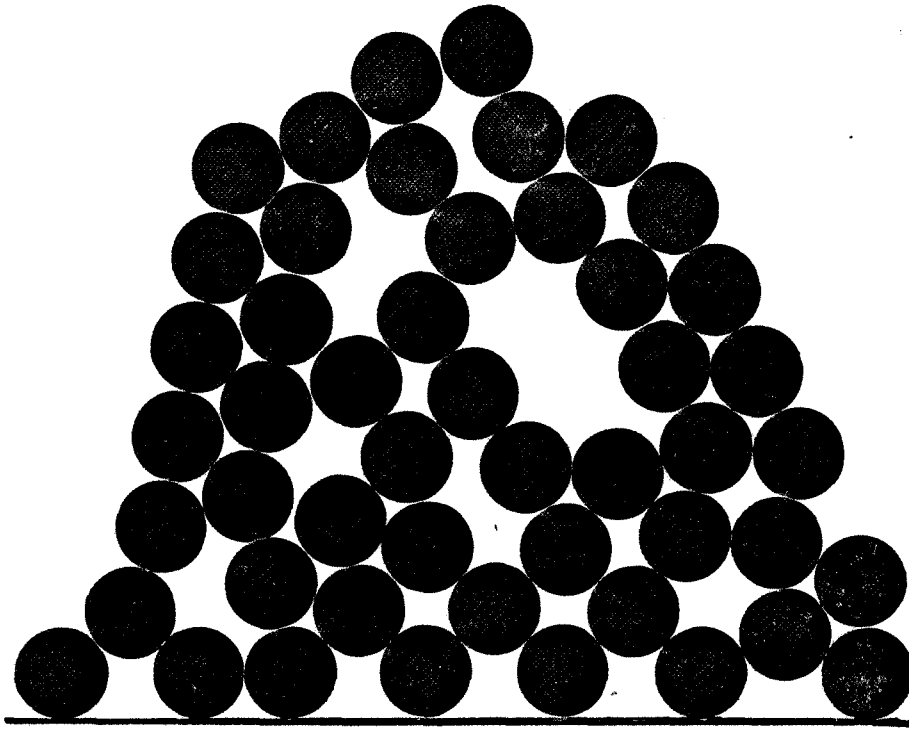


Figure 36 : effet de voûte à 2 D

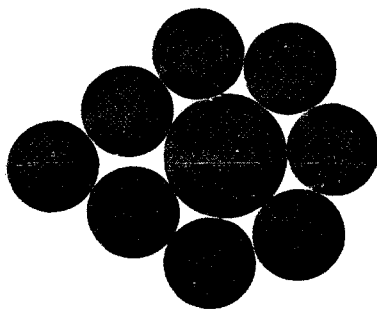


Figure 37 : effet d'exclusion à 2 D conduisant à un défaut d'empilement

lorsqu'il n'y a pas contact entre les disques (gaps). En ignorant les effets d'exclusion on peut imaginer comme limite de l'empilement compact un empilement où tous les liens seraient réels. Une telle limite n'a d'existence physique que dans le cas de disques identiques à 2D, ou dans des empilements de sphères très particuliers (apolloniens par exemple).

Le modèle de Dodds considère que les liaisons coupées dans le réseau réel par rapport à celles du réseau limite sans gap, le sont de façon aléatoire. Il permet de calculer un certain nombre de paramètres géométriques dans le cas d'empilements aléatoires présentant une dispersion de taille de grains : coordinance moyenne  $z_i$  de chaque espèce  $i$ , pourcentage  $t_{ij}$  de liaisons de chaque espèce  $i$  avec une autre  $j$ , nombre moyen  $p_{ij}$  de disques  $j$  en contact avec un disque  $i$ . De plus Dodds a montré que les propriétés géométriques statistiques d'un empilement aléatoire sont définies par la coordinance moyenne  $z$  et la distribution de taille des grains.

### 3) Moyens d'étude

Pour étudier des empilements de grains, différentes méthodes sont envisageables :

#### a - la mesure de compacité

Dans un empilement granulaire l'espace des pores et l'espace des grains forment deux domaines complémentaires. La compacité d'un empilement peut être définie comme le rapport du volume effectif de matière sur le volume total de l'empilement (volume de matière + volume intergranulaire).

#### b - la mesure de propriétés électriques (pouvoir thermoélectrique P.T.E., conductivité)

Dans un mélange de grains  $Sol_1$  conducteur et  $Sol_2$  isolant, le transport électrique est assuré par les contacts entre grains conducteurs  $Sol_1$ . Aussi l'étude des propriétés de transport électrique des empilements donne des informations sur les propriétés intrinsèques des grains, la qualité des contacts, la géométrie du milieu.

#### c - la mesure de la vitesse initiale de la réaction $Sol_1 + Sol_2 \rightarrow Sol_3$

Si le composé 2 est en excès le degré d'avancement par rapport au composé le moins abondant 1 peut s'écrire

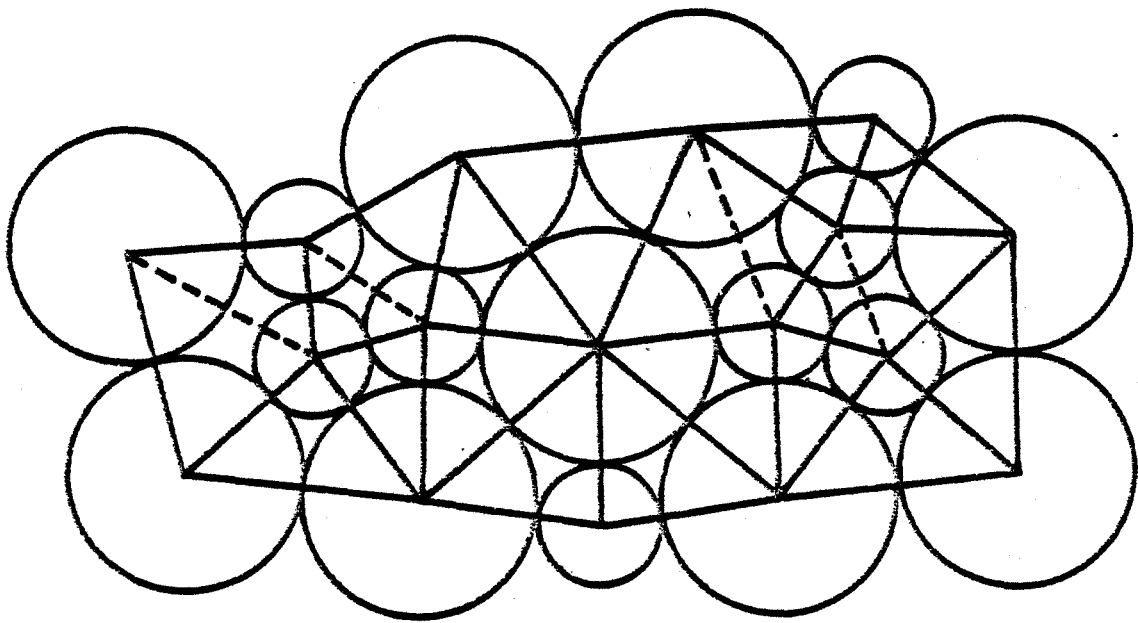


Figure 38 : représentation d'un empilement de disques d'après Dodds

$$\lambda = \frac{(V_1)_t}{(V_1)_0}$$

$(V_1)_t$  : volume de solide 1 consommé  
à l'instant t

$(V_1)_0$  : volume de 1 dans le mélange initial.

Supposons que la réaction autour de chaque contact entre les grains 1 et les grains 2 évolue au départ de la même manière. Le volume  $(V_1)_t$  est alors proportionnel au nombre total  $N_{1-2}$  de contacts 1-2, à la surface  $S_{1-2}$  de chaque contact 1-2 et à une fonction du temps  $f_0(t)$  qui est indépendante du rapport granulométrique et de la composition du mélange.

$$(V_1)_t = A S_{1-2} N_{1-2} f_0(t)$$

Dans le mélange de départ le volume du composé 1 est proportionnel au nombre de grains  $N_1$  et au volume de chaque grain.

$$(V_1)_0 = B N_1 R_1^3 \quad (\text{pour des grains 1 sphériques de même taille})$$

où A et B sont des constantes de proportionnalité.

La vitesse  $\alpha$  de début de réaction s'exprime alors :

$$\alpha = \left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{t=0} = K' \frac{S_{1-2} N_{1-2}}{N_1} \quad (24)$$

( $K'$  est une fonction dépendant du temps que l'on suppose constante pour les faibles valeurs de t).

D'après le modèle de Dodds et Bideau (68) le nombre de contact 1-2 dans un empilement aléatoire est évalué par la relation suivante :

$$N_{1-2} = \text{proportion de contacts 1-2} \times \text{nombre total de contacts}$$

$$\text{c'est-à-dire } N_{1-2} = 2 \frac{n_1 z_1 n_2 z_2}{z^2} \times (N_1 + N_2) \frac{z}{2}$$

avec  $z$  : coordianance moyenne totale,

$z_i$  : coordianance moyenne de l'espèce i,

$n_i$  : pourcentage numérique de l'espèce i ( $= \frac{N_i}{\sum N_i}$ )

$N_i$  : nombre total de grains i.

Dans un empilement envisagé toujours sous pression constante,  $S_{1-2}$  est invariable si on considère une équirépartition des contraintes intergranulaires,

d'où  $\alpha = K \frac{N_{1-2}}{N_1}$

et

$$\alpha = K \frac{n_2 z_1 z_2}{z}$$

$\alpha = K \mu_{1,2}$   
(voir Dodds Oct. 80  
p 325)

Le pourcentage numérique  $n_2$  peut être relié au pourcentage volumique  $v_2$  des grains de géométrie sphérique par la relation

$$v_2 = \frac{(V_2)_o}{(V_1)_o + (V_2)_o} = \frac{n_2 R^3}{(1 - n_2) + n_2 R^3}$$

où  $R = \frac{R_2}{R_1}$  est le rapport granulométrique considéré (figure 39).  $v_2$  est également appelé fraction volumique du constituant 2.

On supposera par la suite que  $R \geq 1$  (l'espèce 2 est de taille plus grande).

Exprimons maintenant  $z_1$  et  $z_2$  en fonction des paramètres du système ( $n_2$  ou  $v_2$  et  $R$ ) ou des constantes de l'empilement comme  $z$ .

- $z_1$  peut être déduite de la relation

$$z = n_1 z_1 + n_2 z_2 \quad \text{avec} \quad n_1 = 1 - n_2$$

- la coordianance  $z_2$  de l'espèce la plus grosse peut être remplacée par l'expression proposée par Bideau pour un empilement aléatoire de sphères (modèle à 3D).

$$z_2 = a + \frac{z - a}{2} \frac{R}{n_1 + n_2 R} \left( 1 + \frac{R}{n_1 + n_2 R} \right)$$

le terme  $a$  dépendant de l'histoire (mode de fabrication, contraintes subies) de l'empilement. La valeur de  $a$  est proche de 3.  $\alpha$  s'exprime donc par une fonction de  $R$ ,  $v_2$  (ou  $n_2$ ),  $z$  et  $a$ .

Les courbes théoriques obtenues par simulation numérique pour  $R = 2$  et  $R = 5$  (figure 40) sont monotones et croissantes. Les courbes représentatives de la vitesse théorique initiale confirment que pour les faibles pourcentages numériques  $n_1$ , les grains 1 se placent dans des sites offrant un nombre maximal de contacts 1-2.

Figure 39 : Variation du pourcentage numérique en fonction de la fraction volumique pour

$R = 1,5$  (A)     $R = 2$  (B)     $R = 3$  (C)

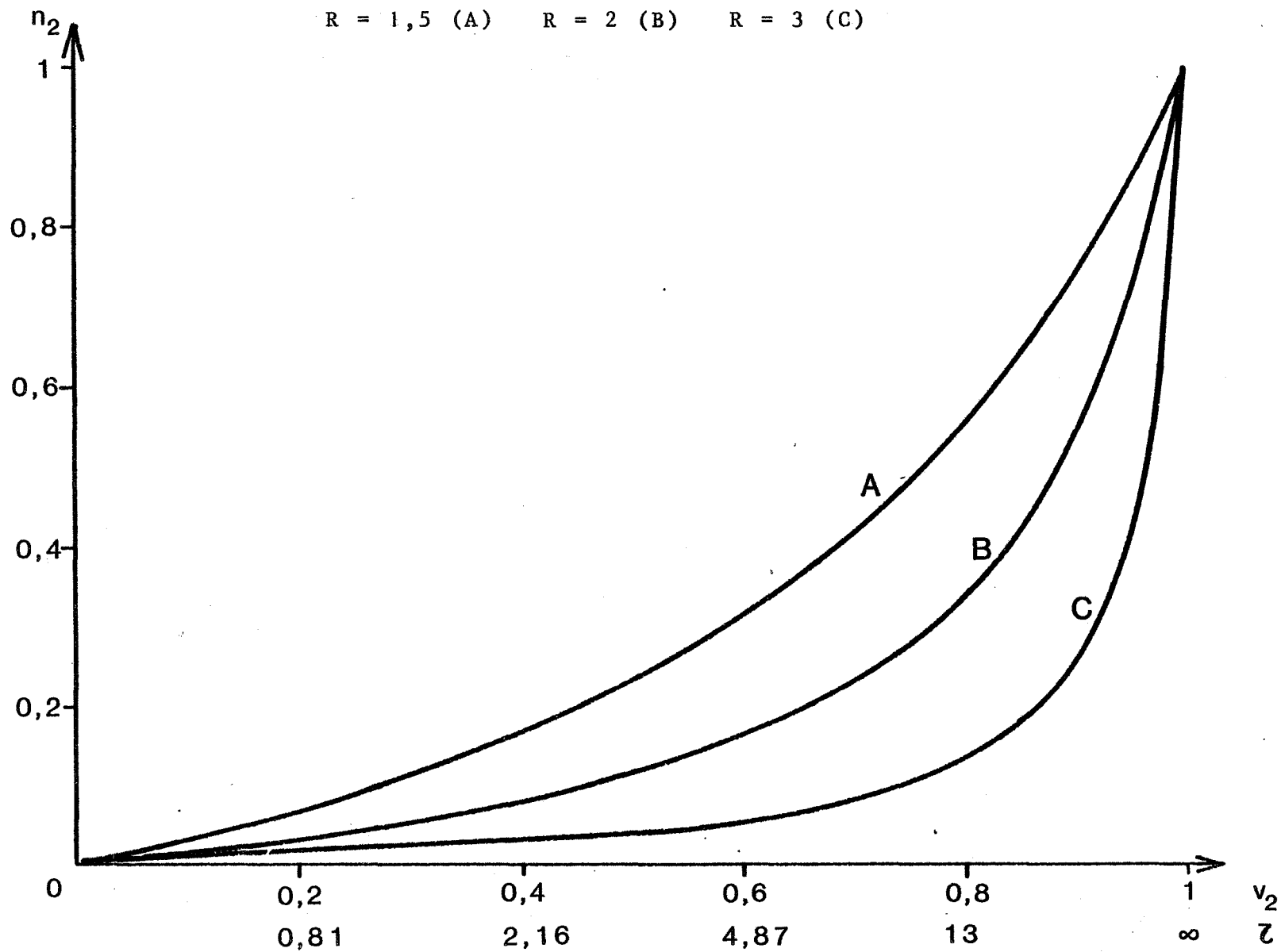
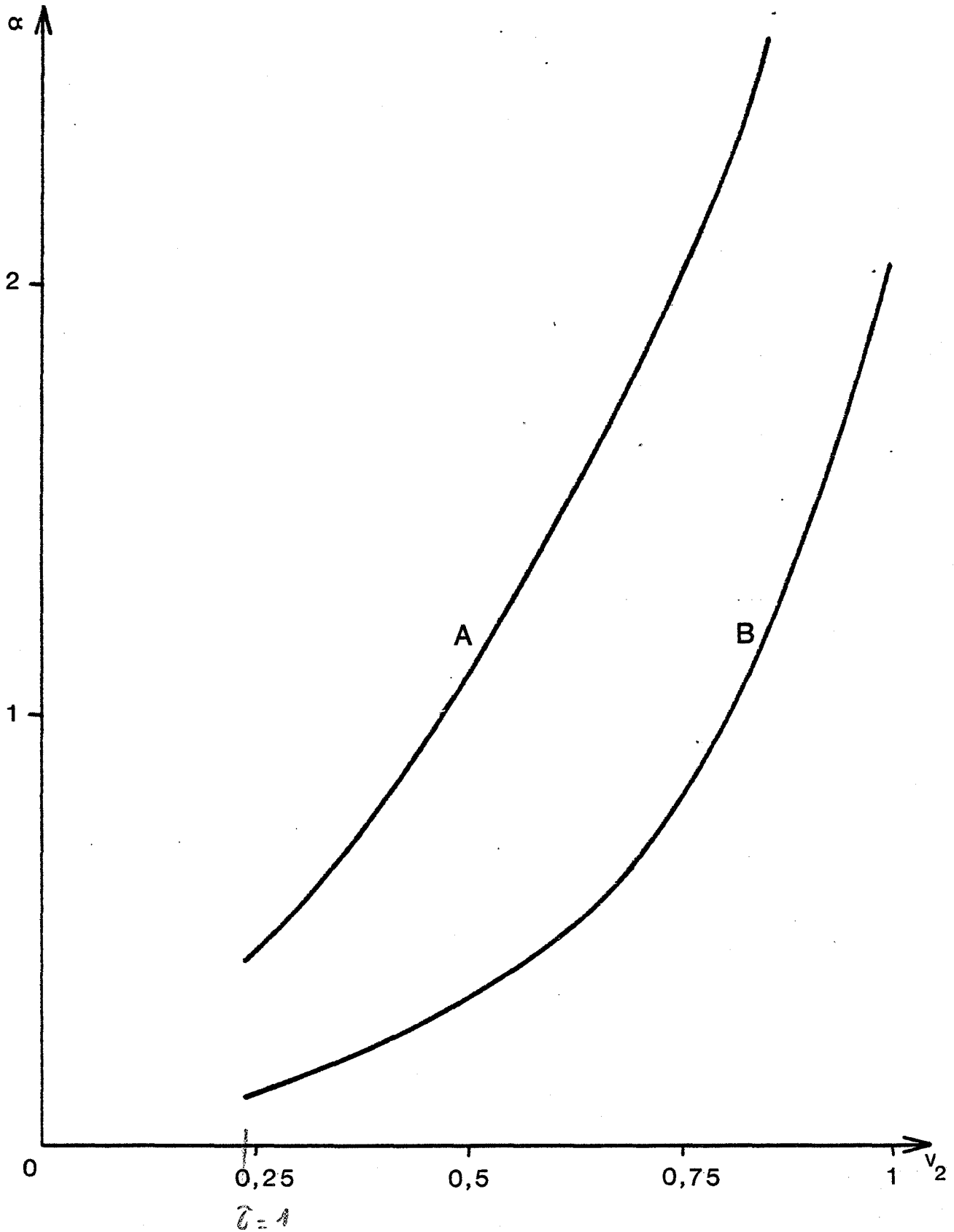


Figure 40 : courbes théoriques du modèle aléatoire pour  $R = 2$ (A) et  $R = 5$ (B)  
(avec  $K = 1$ ,  $z = 6$  et  $a = 3$ )





#### 4) Choix d'un système granulaire

Pour étudier expérimentalement un empilement, nous devons rechercher des constituants permettant de répondre aux critères des systèmes modèles, mais également doués de propriétés spécifiques à nos moyens d'investigation. Le choix d'un système granulaire s'est effectué avec les critères suivants :

a) Les deux composés  $Sol_1$  et  $Sol_2$  doivent pouvoir réagir et former un oxyde double. De plus, la réaction doit être sans départ de gaz car ce dernier pourrait nuire à la qualité des contacts entre grains d'espèces différentes. La cinétique d'une telle réaction ne peut être suivie par analyse thermomagnétique quasi la variation de susceptibilité magnétique est suffisante.

b) Les propriétés électriques des deux composés doivent être différentes pour que l'étude du P.T.E. ou de la conductivité en fonction de la composition puisse être réalisée. Un des composés doit être conducteur et l'autre isolant (ou semi-conducteur).

c) Les produits doivent être de forme sphéroïdale pour que l'empilement des grains garde un caractère aléatoire.

d) Chaque produit doit être disponible dans des tranches granulométriques différentes afin de pouvoir faire varier le rapport granulométrique R de 1 à 7 environ.

e) Les masses volumiques des deux réactants doivent être voisines pour que les mélanges soient homogènes.

#### 5) Synthèse du tungstate de nickel $NiWO_4$

Notre choix s'est porté sur le système  $NiO-WO_3$ , conduisant à la synthèse du tungstate de nickel  $NiWO_4$ , car il répond aux critères précédemment définis.

a) La cinétique de la réaction  $NiO + WO_3 \rightarrow NiWO_4$  peut être suivie par analyse thermomagnétique (à  $700^\circ C$   $\Delta\chi = \chi_\infty - \chi_0 = 0,83 \cdot 10^{-8}$  uem MKS  $kg^{-1} mole^{-1}$  pour un mélange équimolaire) et nous avons vérifié que le champ n'influe pas sur la cinétique. De plus aucun transport en phase gazeuse d'un des réactants n'a été observé.

b) Le trioxyde de tungstène et l'oxyde de nickel dopé avec du lithium ont des propriétés électriques différentes (P.T.E. et conductivité électrique).

c) Les produits peuvent être considérés comme des sphéroïdes.

d) La taille de l'oxyde de nickel peut être maîtrisée comme nous allons le voir dans la suite de cette étude.

## B - APPLICATION AU SYSTEME NiO-WO<sub>3</sub>

### 1) Caractéristique des réactants

#### Le trioxyde de tungstène

Nous avons utilisé un produit commercial Koch Light de haute pureté dont la tranche granulométrique prépondérante ( $50 < \emptyset < 80 \mu\text{m}$ ) a été isolée. Sa surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. à l'azote est de  $5,760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Comme le montre le cliché 8 obtenu en microscopie électronique à balayage, ce produit est composé de grains polyédriques.

#### L'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel "Merck" pro analysi a été dopé avec du lithium (10 % en atomes) pour accroître sa conductivité électrique (70) : après dopage elle est 100 fois supérieure à celle du produit commercial. Ce dopage est effectué par frittage du mélange NiO-Li<sub>2</sub>O pastillé à température de 25°C puis maintenu à 900°C pendant 24 heures. Ces pastilles sont ensuite concassées dans un broyeur de type planétaire de manière à obtenir une granulométrie comprise entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ . Un cliché de diffraction X a permis de contrôler la bonne diffusion de tous les atomes de lithium dans le réseau de NiO (seules les raies de NiO sont présentes après dopage).

Pour chaque tranche granulométrique, la surface de l'oxyde de nickel a été mesurée par la méthode B.E.T. avec le krypton comme adsorbat (tableau 2).

Tableau 2. Variation de la surface spécifique de NiO en fonction de sa granulométrie

$\emptyset(\mu\text{m})$	50-80	80-100	100-140	140-200	200-280	280-400	400-500
$S(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	0,468	0,471	0,562	0,463	0,463	0,346	0,310

Les grains de NiO ont une géométrie similaire à celle des grains de  $\text{WO}_3$  : ce sont des polyèdres à faces planes (cliché 9).

#### Compacité des réactants

Le trioxyde de tungstène de granulométrie 50-80  $\mu\text{m}$  a pour compacité  $c = 0,43 \pm 0,03$  (sa masse volumique mesurée est de  $7,15 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ). Quelle que soit sa granulométrie (de 100 à 500  $\mu\text{m}$ ), la compacité de NiO est de  $0,51 \pm 0,03$  ( $\rho_{\text{mesurée}} = 6,84 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ). Ces faibles valeurs sont comparables à celles des sables ( $c = 0,56$ ) (71).

La faible compacité de  $\text{WO}_3$  par rapport à celle de NiO peut s'expliquer par la tendance à l'agglomération présentée par les grains de  $\text{WO}_3$  de granulométrie assez petite. En effet l'empilement n'est plus entièrement aléatoire : il peut être considéré comme un empilement d'amas, ces derniers ayant eux même une porosité intrinsèque.

La morphologie des grains de NiO et de  $\text{WO}_3$  se rapproche de celle de polyèdres. A 2D, Bideau a constaté récemment que des pentagones de même taille forment un empilement de compacité 0,75 (au lieu de 0,84 pour des disques). L'extrapolation à 3D de ce résultat permet de prévoir une compacité pour des pentaèdres voisine de celle obtenue pour des grains de NiO soit 0,5 (au lieu de 0,64 pour des sphères indéformables).

Cette faible valeur (de l'ordre de 0,5) est due à des équilibres collectifs des grains ou effets de voûte locaux (figure 36). Les grains reposent sur leurs surfaces planes entraînant une diminution de la coordinance moyenne de contact qui peut atteindre la valeur limite 2 à 2D.

Cet équilibre géométrique est également mécanique. Si l'on fait



Cliché 8 : Examen de  $WO_3$  par Microscopie Electronique  
à Balayage (50-80 $\mu$ m - x 320)



Cliché 9 : Examen de NiO par Microscopie Electronique  
à Balayage (200-280 $\mu$ m - x 80)

subir des cycles de pression uniaxiale au système, il se stabilise dès les premiers cycles en se "bloquant" dans son arrangement initial.

Ces mesures de compacité soulignent les différences morphologiques entre les empilements de NiO (ou WO<sub>3</sub>) et les empilements modèles de sphères dures. Nous allons voir si les résultats expérimentaux des mesures de vitesse de début de réaction et de pouvoir thermoélectrique confirment cet écart.

## 2) Mesures de pouvoir thermoélectrique

### a) Résultats expérimentaux

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire du Groupe d'Electronique et de Physique des Matériaux de l'Université de Rennes sur le dispositif expérimental décrit au chapitre I.

Les mesures de P.T.E. ont été réalisées selon le mode opératoire suivant :

Un échantillon de 280 mg de mélange pulvérulent est placé entre les électrodes de la cellule de mesure auxquelles est ensuite appliquée une pression de 60 kg cm<sup>-2</sup> à l'aide d'un dispositif hydraulique. Cette pression est maintenue constante pendant toute la manipulation.

Les résistances moyennes et le pouvoir thermoélectrique des seuls oxydes de tungstène et de nickel (dopé avec du lithium) mesurés sur des empilements de dimensions identiques sont :

	R(Ω)	S(μV °K <sup>-1</sup> )
NiO	15	+ 400
WO <sub>3</sub>	50 10 <sup>3</sup>	- 730

Ces mesures confirment que les porteurs majoritaires dans NiO sont des trous d'électrons (type p). Pour WO<sub>3</sub> ce sont des électrons (type n).

La figure 41 montre la variation du P.T.E., S en fonction du pourcentage volumique de NiO pour un rapport granulométrique  $\bar{R} = \phi_{NiO}/\phi_{WO_3} = 2,6$ .

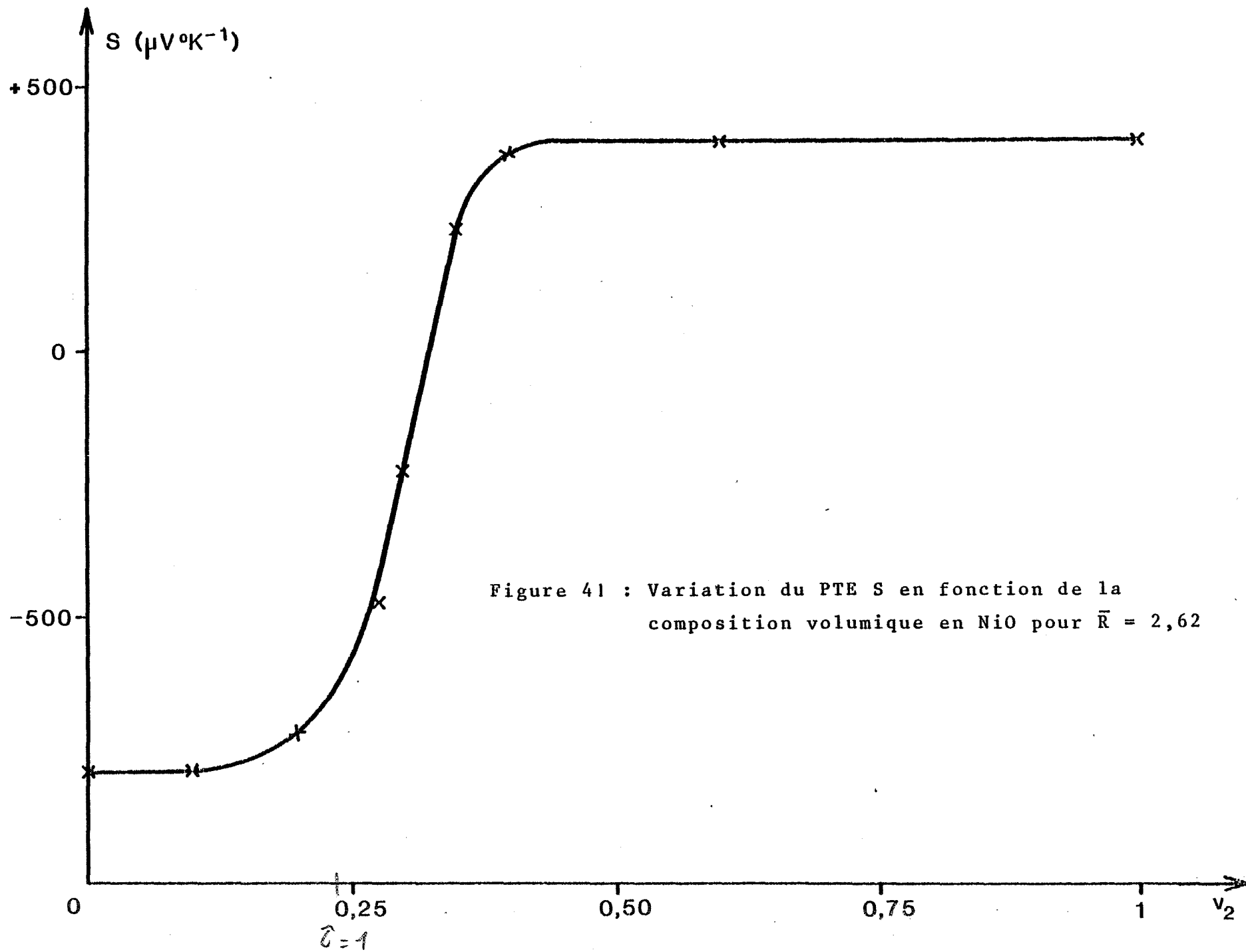


Figure 41 : Variation du PTE  $S$  en fonction de la composition volumique en NiO pour  $\bar{R} = 2,62$

Cette courbe présente un seuil de percolation  $v_{2c}$  dont la composition a été mesurée au point d'inflexion. Pour d'autres valeurs de R, les courbes  $S(v_{NiO})$  présentent également des seuils. Ces valeurs expérimentales du seuil ont été reportées en fonction du rapport R sur la figure 42. Cette dernière présente un maximum  $R_c$  au voisinage de  $R = 3$ .

#### b) Interprétation des résultats

Ces mesures ont mis en évidence un seuil de percolation pour l'oxyde de nickel. Dans l'intervalle  $v_{2c} < v_{NiO} < 1$ , le P.T.E. du mélange a la valeur du composé le plus conducteur (NiO) ; les propriétés électriques du semi-conducteur ( $WO_3$ ) deviennent prépondérantes pour  $v_{NiO} < v_{2c}$ .

La courbe expérimentale de variation du seuil volumique en fonction de R montre deux régimes extrêmes.

##### - Région $1 < R < R_c$

Lorsque les tailles des 2 types de particules sont comparables, la structure de l'amas conducteur de NiO au seuil, à l'échelle de quelques grains, dépend beaucoup de la taille des particules de  $WO_3$ .

Si on exprime le seuil en pourcentage numérique d'objets conducteurs, le seuil décroît lorsque R croît au-delà de 1 (plus les particules de NiO conductrices sont grosses, moins il en faut pour créer un chemin conducteur). Par contre on observe une croissance du seuil, exprimé en pourcentage volumique, pour R voisin de 1. Ce comportement a été également observé par Oger (69) sur des systèmes de sphères.

##### - Région $R > R_c$

Quand les particules de  $WO_3$  sont beaucoup plus petites que les grains de NiO, la structure de l'amas conducteur au seuil dépend très peu de la taille des particules de  $WO_3$ . A la limite, quand  $R \rightarrow \infty$ , on a un problème de percolation continue. Dans ce cas, on peut exprimer le seuil volumique  $v_{2c}$  en fonction de  $t_c$  et  $c_1$  ;  $t_c$ , titre volumique critique, est le rapport du volume occupé par les grains de NiO au volume total de l'échantillon ;  $c_1$ , compacité des grains de  $WO_3$  est indépendante de la présence des grains de NiO quand  $R \rightarrow \infty$ .

$$v_{2c} = \frac{t_c}{(R \rightarrow \infty) t_c + (1 - t_c) c_1}$$

$t_c$  n'est pas connu pour des objets de forme complexe. Pour des valeurs de  $R$  plus faibles, l'effet de parois dû aux gros grains de NiO est plus important et la compacité des petits grains de  $WO_3$  diminue. Ainsi, le seuil volumique doit augmenter quand  $R$  diminue : c'est bien ce que nous observons.

Lorsqu'on franchit  $R_c$  par valeurs croissantes de  $R$ , la probabilité d'occupation d'une cavité élémentaire des gros grains par un petit grain passe brutalement de 0 à une valeur finie non négligeable pour un empilement compact. La structure géométrique du mélange se trouve alors modifiée, et le rapport  $R_c$  marquerait la limite entre les 2 régimes extrêmes décrits ci-dessus.

La faible valeur du rapport critique ( $R_c = 3$ ) pour les polyèdres est à comparer à celle prévue pour les sphères qui serait comprise entre 4 et 4,5. Ceci s'explique par le facteur de forme et surtout par l'existence de voûtes locales dans le système : les cavités intergranulaires de nos mélanges sont sensiblement plus grandes que celles observées dans les empilements de sphères.

### 3) Analyse thermomagnétique

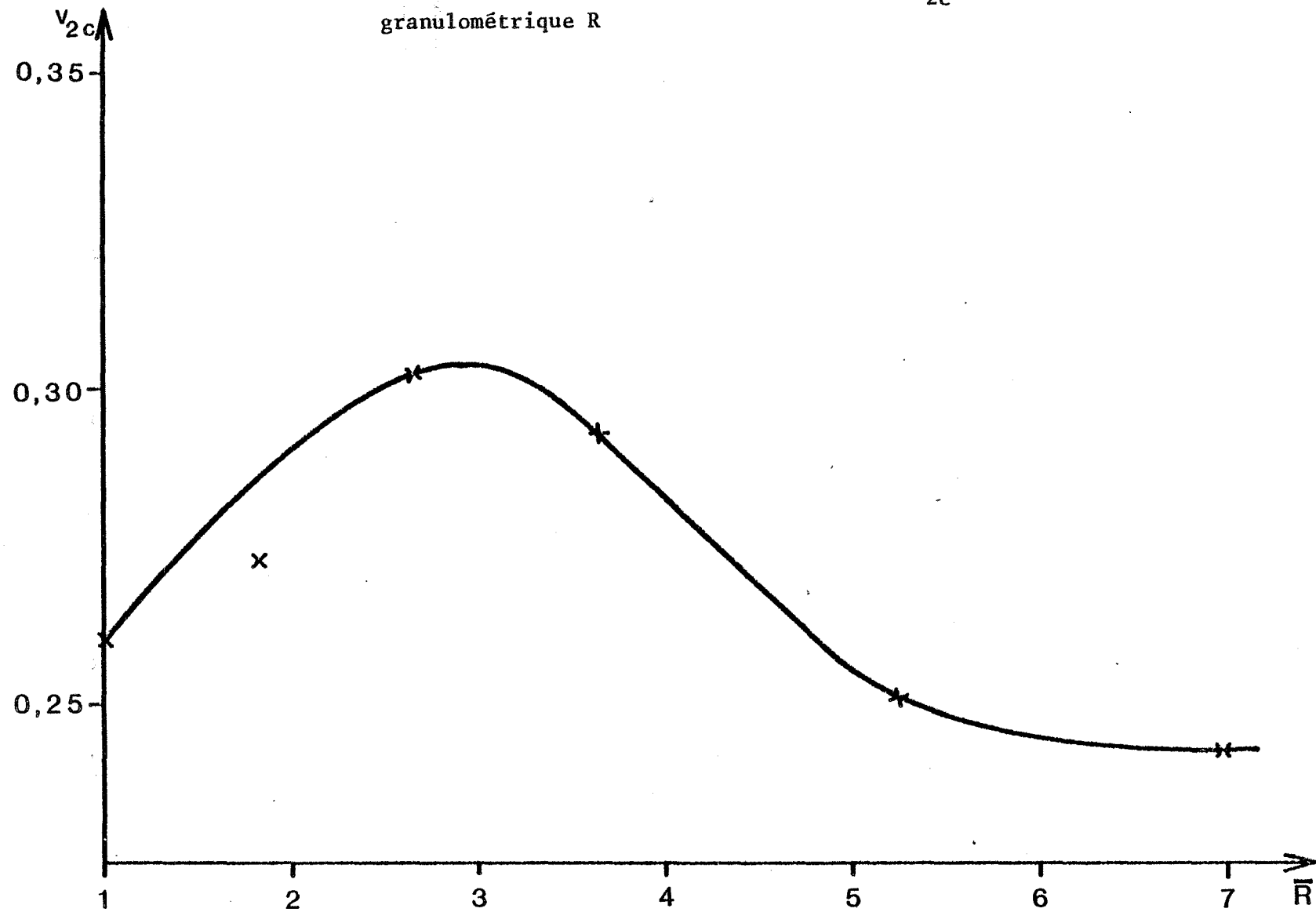
#### a) Résultats expérimentaux

Différents mélanges NiO- $WO_3$  ont été réalisés avec les rapports granulométriques et les diamètres (en  $\mu m$ ) de particules suivants :

$\bar{R} = 1$	$100 < \phi_{WO_3} < 140$	$100 < \phi_{NiO} < 140$
$\bar{R} = 1,85$	$50 < \phi_{WO_3} < 80$	$100 < \phi_{NiO} < 140$



Figure 42 : variation du seuil de percolation de NiO( $v_{2c}$ ) en fonction du rapport granulométrique R



$$\begin{array}{lll} \bar{R} = 3,69 & 50 < \phi_{\text{WO}_3} < 80 & 200 < \phi_{\text{NiO}} < 280 \\ \bar{R} = 6,92 & 50 < \phi_{\text{WO}_3} < 80 & 400 < \phi_{\text{NiO}} < 500 \end{array}$$

Pour chaque rapport granulométrique, des mélanges excédentaires en oxyde de nickel ont été préparés avec des rapports molaires  $\tau$  de 1 à 20 (correspondant à des fractions volumiques en NiO comprises entre 0,25 et 0,85). La grandeur  $\tau$  est définie comme le rapport du nombre de moles de NiO au nombre de moles de  $\text{WO}_3$  ; il est relié à la fraction volumique de NiO par la relation

$$\tau = \frac{M_1}{M_2} \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{v_2}{1 - v_2} \quad (\text{avec } M_i \text{ masse molaire de } i \\ \text{et } \rho_i \text{ masse volumique de } i)$$

Les échantillons ont subi une homogénéisation "douce" pendant trois heures au mélangeur "TURBULA".

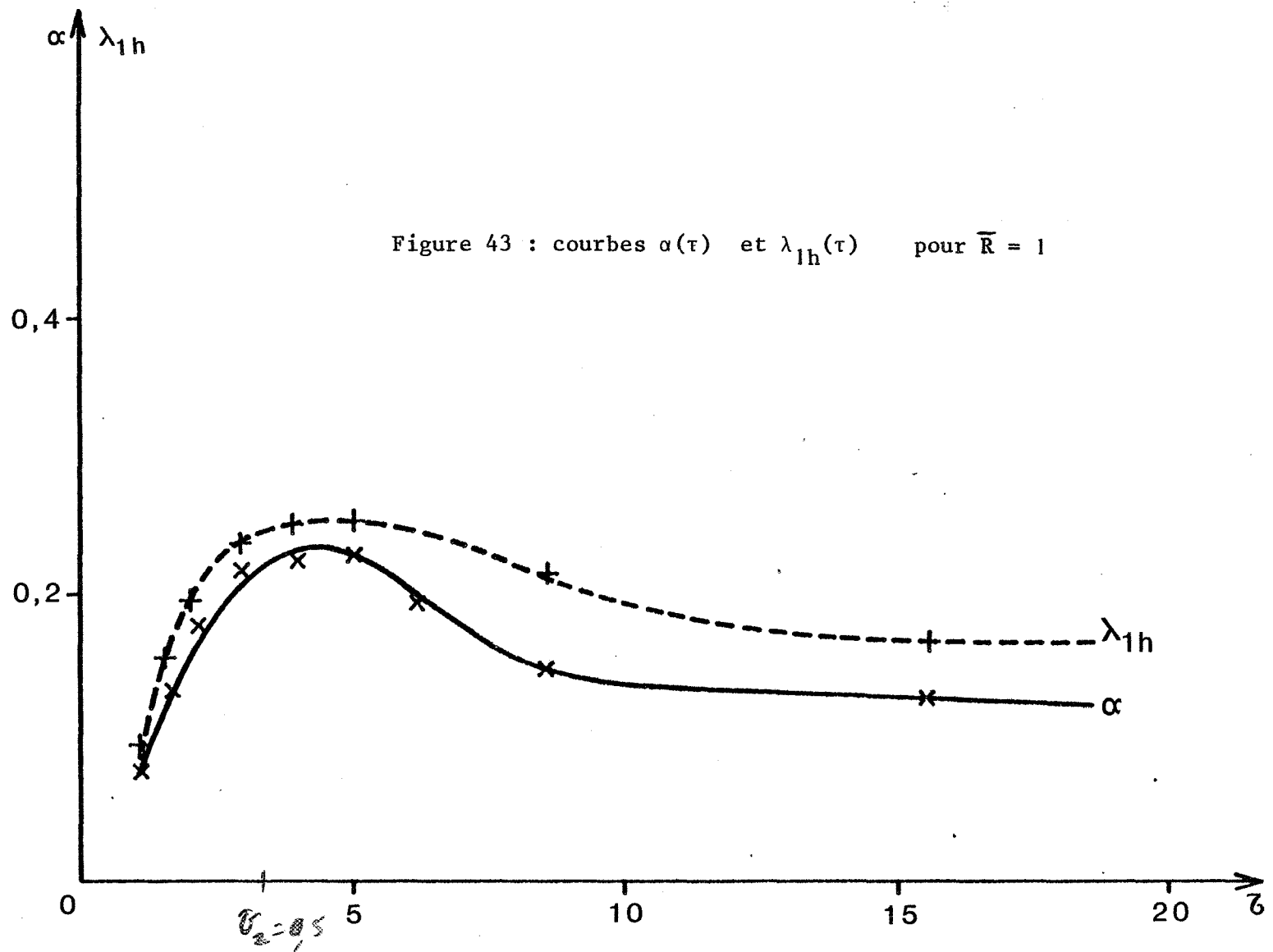
Des prélèvements de 120 mg sont ensuite chauffés jusqu'à 700°C dans une atmosphère statique d'argon (pression de  $10^5$  Pa) à la vitesse de  $0,3^\circ\text{C s}^{-1}$ , puis la courbe cinétique isotherme est enregistrée. Pour la réaction  $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$  le degré d'avancement est mesuré par rapport au composé le moins abondant ( $\text{WO}_3$ ). A chaque expérience, la vitesse de début de réaction  $\alpha$  et le degré d'avancement au bout d'une heure  $\lambda_{1h}$  sont déduits et comparés avec les valeurs données pour d'autres compositions (figures 43 à 46 en rapport molaire  $\tau$  et la figure 47 en fraction volumique  $v_2$  de NiO).

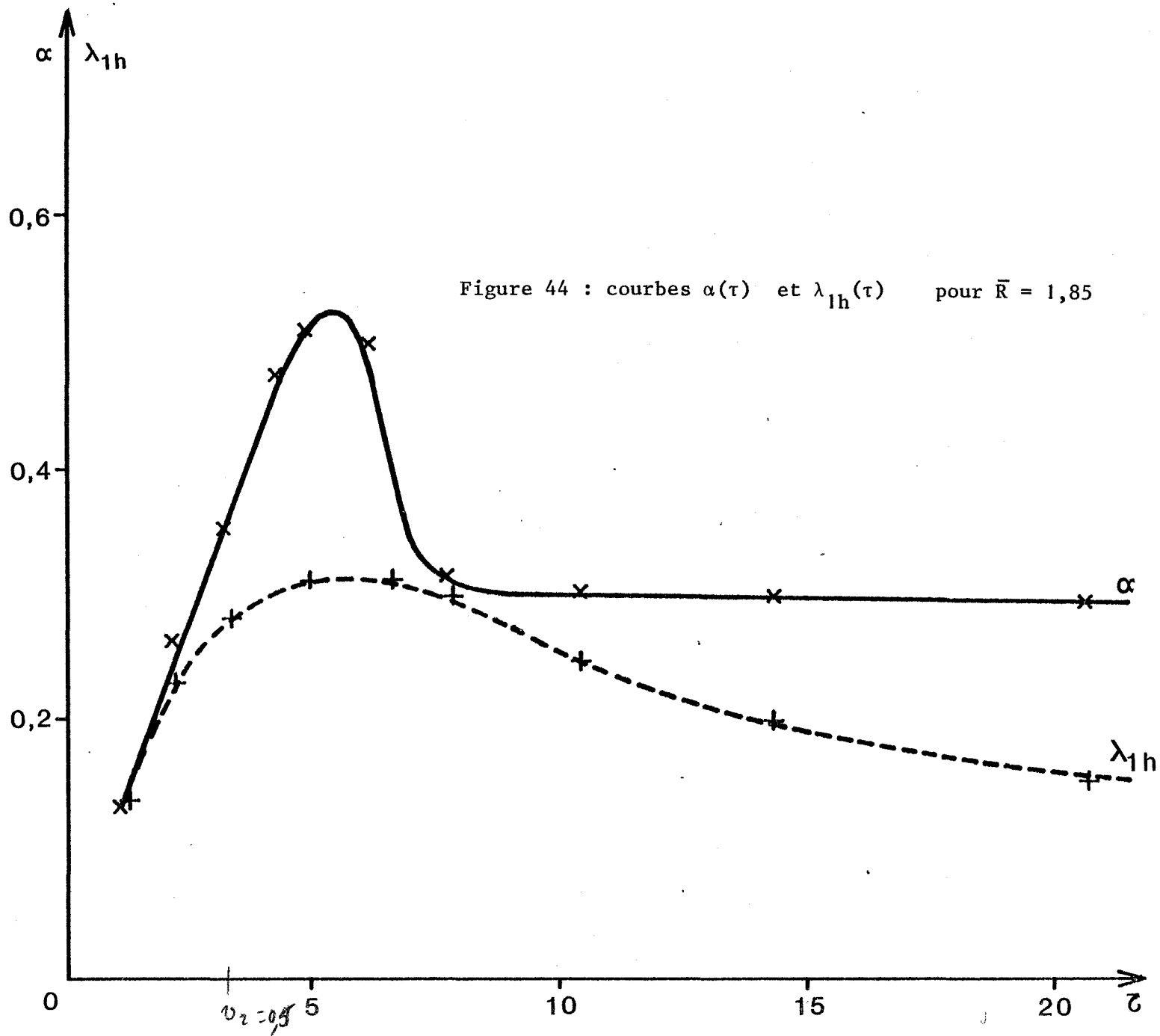
Pour les différents rapports granulométriques ( $1 \leq \bar{R} \leq 6,92$ ), les courbes  $\alpha(\tau)$  présentent un maximum (état critique) et un palier pour les compositions à teneur élevée en NiO. La composition critique en oxyde de nickel augmente avec le rapport granulométrique.

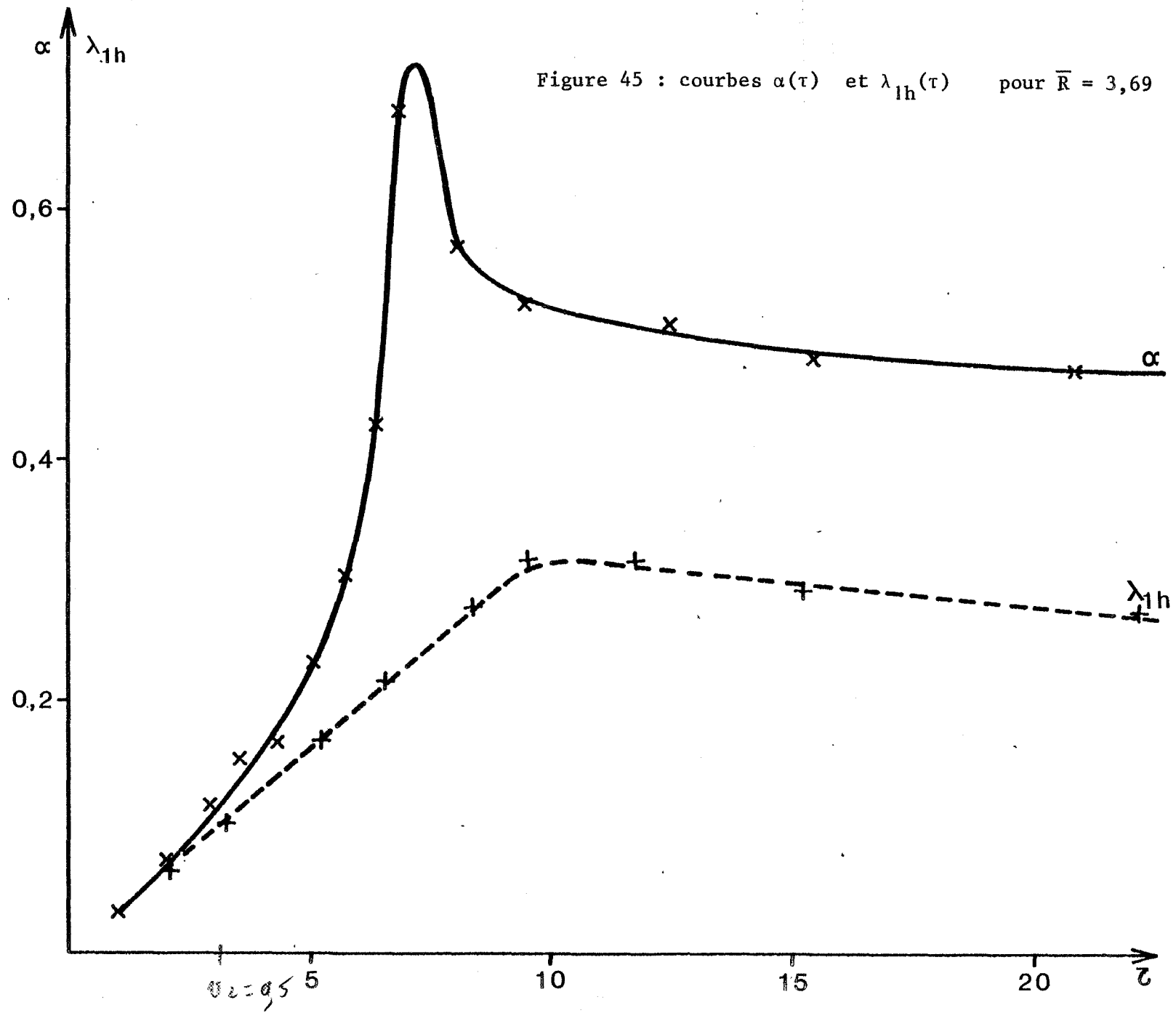
#### b) Interprétation des résultats

Comme le laissait supposer la géométrie des grains de  $\text{WO}_3$  le modèle d'empilement aléatoire de Dodds ne permet pas de décrire toute la courbe  $\alpha(\tau)$ .

A partir d'une valeur critique  $\tau_c$  de la composition en NiO, les







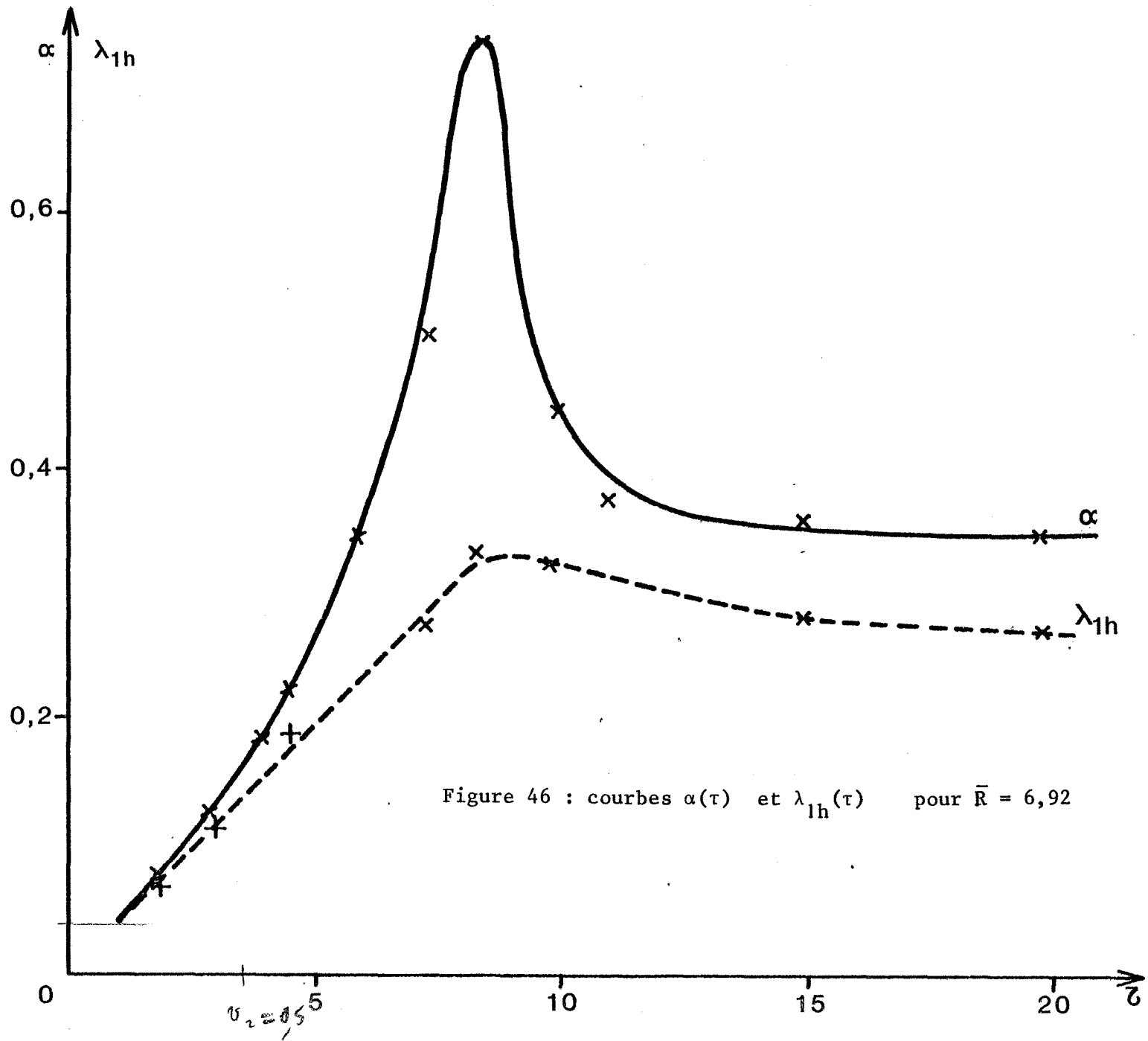


Figure 46 : courbes  $\alpha(\tau)$  et  $\lambda_{1h}(\tau)$  pour  $\bar{R} = 6,92$

courbes  $\alpha(\tau)$  décroissent alors que le modèle aléatoire prévoit une croissance monotone. Les mesures de P.T.E. ont mis en évidence un seuil de percolation pour NiO, ce seuil étant lié à la présence d'une chaîne de grains conducteurs NiO, reliant les deux électrodes de mesure du P.T.E.. Cette chaîne est appelée amas infini. De même, il est logique de prévoir l'existence d'un seuil pour WO<sub>3</sub> ; ce seuil ne peut pas être déterminé expérimentalement par des mesures de P.E.T..

Nous avons vu dans l'étude de la compacité que les forces d'interaction entre grains de WO<sub>3</sub> peuvent créer des amas quasi irréductibles ; on peut considérer que la taille  $t_a$  de ces amas présente une loi de distribution,  $t_a$  restant toujours supérieure ou égale à une valeur critique  $t_c$ . La valeur moyenne  $t_m$  de cette taille sera obtenue pour des amas appelés "amas physiques". Troadec et Bideau admettent que  $t_m$  modifie le seuil de percolation de WO<sub>3</sub>. En effet dans la zone riche en WO<sub>3</sub>, les amas statistiques sont plus grands que les amas physiques et ces derniers ont très peu d'influence sur les caractéristiques de l'empilement (à l'exception de l'espace des pores). Par contre, pour une composition en WO<sub>3</sub> légèrement inférieure à celle du seuil, la taille des amas statistiques deviendra de même ordre de grandeur que celle des agglomérats physiques et ces agglomérats influenceront sur le nombre de contact 1-1 ou 1-2 (WO<sub>3</sub>-NiO).

Ces remarques constituent la base du premier modèle présenté ci-dessous :

Modèle 1 - Amas physique de WO<sub>3</sub> - Répartition aléatoire de NiO

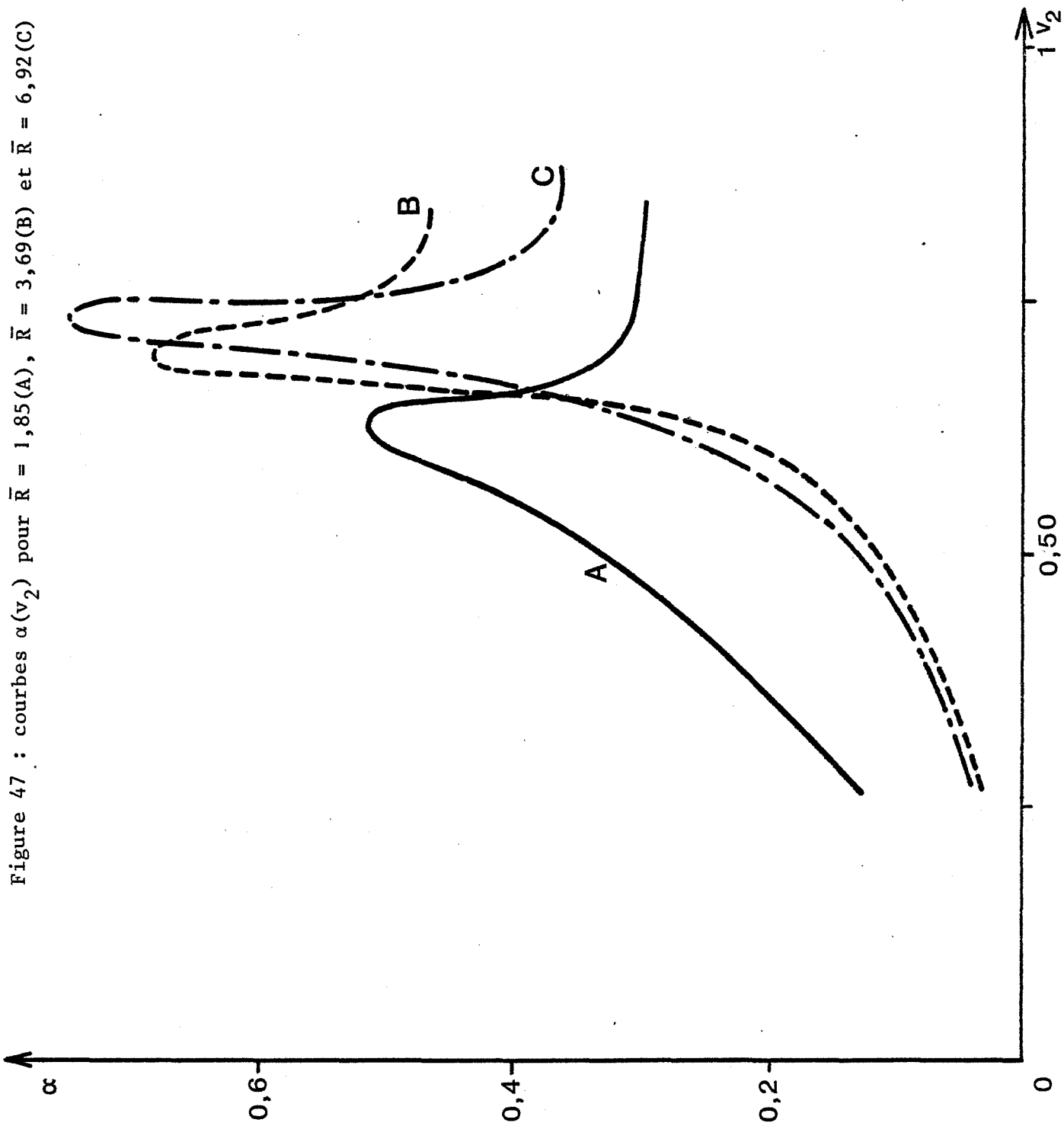
Le nombre  $N_{11}$  de contacts 1-1 (WO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>) est plus élevé du fait de la présence d'amas que celui prévu par le modèle aléatoire. Cet écart peut être représenté par l'expression :

$$N_{11} = N_{11}^* + n_2 a_1 N_1$$

Ainsi pour les mélanges de faible teneur en NiO, le nombre de contact 1-1 est celui donné par le modèle aléatoire  $N_{11}^*$ , alors que dans les mélanges pauvres en WO<sub>3</sub> l'existence d'amas se traduit par le terme  $n_2 a_1 N_1$  où  $a_1$  est le nombre moyen de contacts entre un grain de WO<sub>3</sub> et ses proches voisins ( $a_1 + 1$  représente le nombre de grains accolés dans l'amas de WO<sub>3</sub>).

La figure 48 montre l'évolution du pourcentage numérique

Figure 47 : courbes  $\alpha(v_2)$  pour  $\bar{R} = 1,85$ (A),  $\bar{R} = 3,69$ (B) et  $\bar{R} = 6,92$ (C)





$$n_{11} = \frac{N_{11}}{N_{11} + N_{22} + N_{12}} \quad \text{avec } v_2.$$

Un modèle peut alors être envisagé pour calculer  $N_{12}$ .

Nous supposons que lorsque le mélange est riche en constituant 2, le nombre de contacts 2-2 est peu affecté par la présence des amas de  $WO_3$  et on peut le considérer identique à celui du modèle aléatoire. En représentant par  $V^*$  les variables  $V$  décrites par un modèle aléatoire on obtient :

$$N_{12} = (N_1 + N_2) \frac{z}{2} - N_{22}^* - N_{11}$$

$$\text{d'où } N_{12} = N_{12}^* - a_1 n_2 N_1$$

si l'on admet que le nombre total de contacts est peu affecté par la présence des agglomérats.

En reportant  $N_{12}$  dans l'équation 24 on obtient la nouvelle expression de la vitesse de début de réaction  $\alpha$  en fonction de celle du modèle aléatoire  $\alpha^*$

$$\alpha = \alpha^* - K n_2 a_1$$

Le réseau de courbes  $\alpha(v_2)$  obtenu par simulation numérique présente l'allure indiquée par la figure 49 pour  $\bar{R} = 2$ .

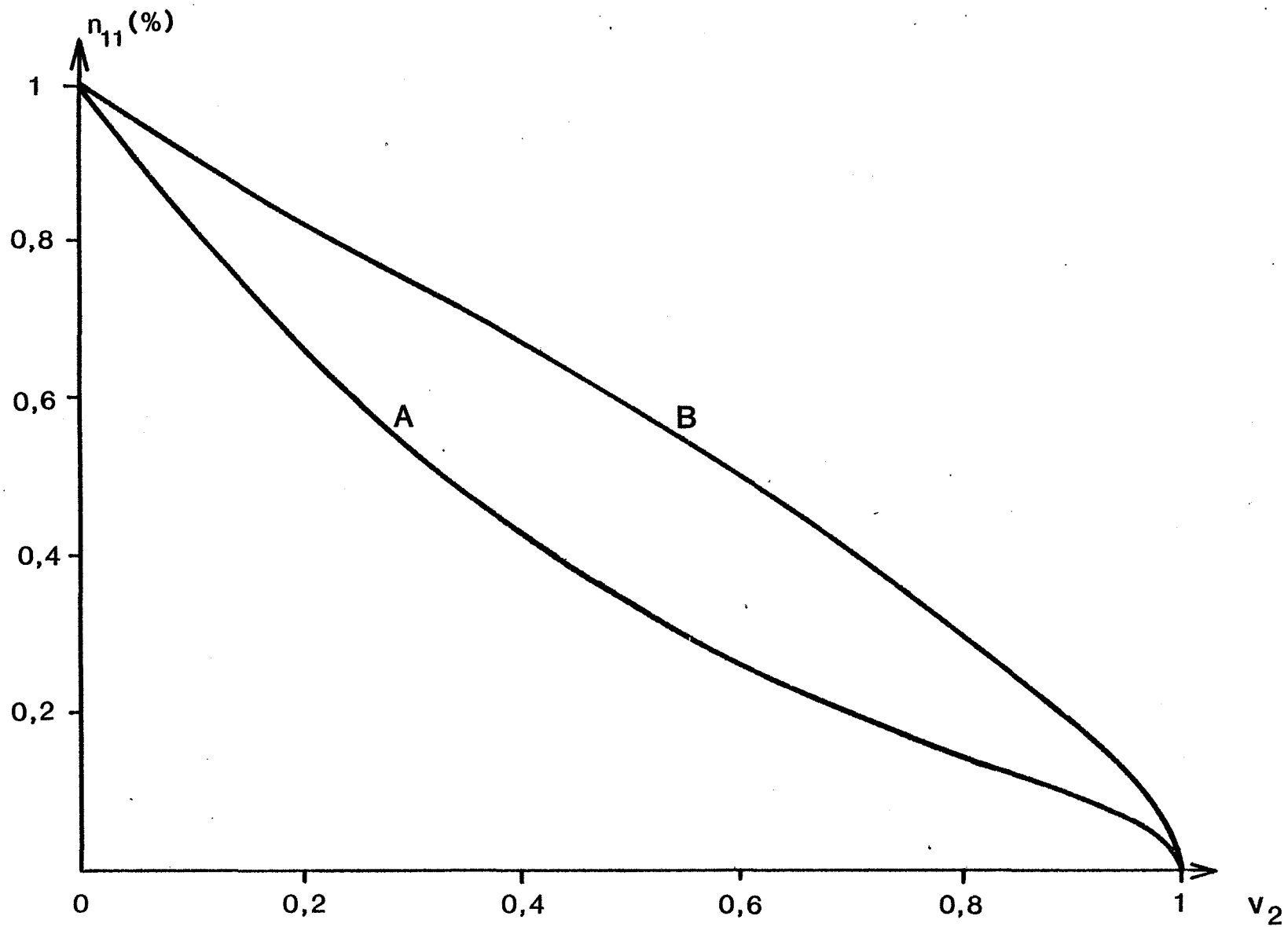
Lorsque  $a_1 < 2$ , la courbe  $\alpha(v_2)$  ne présente pas de maximum mais à partir de  $a_1 = 2$  on observe une décroissance après le seuil de percolation.

De plus à taille d'amas fixée, la composition critique est plus riche en NiO lorsque le rapport granulométrique  $R$  augmente, phénomène qui a été observé expérimentalement.

#### Modèle 2 - Amas physiques de $WO_3$ et de NiO

Si nous admettons que les agglomérats de  $WO_3$  favorisent la création d'amas de NiO, un écart supplémentaire au caractère aléatoire du mélange apparaîtra. Il peut être décrit par

Figure 48 : courbes  $n_{11} = f(v_2)$  avec le modèle aléatoire (A) et avec le modèle des amas (B)



$$N_{22} = N_{22}^* + n_1 a_2 N_2$$

où  $a_2$  représente le nombre de contacts 2-2 moyen par grain de NiO.

En supposant ces agrégats de  $WO_3$  et de NiO de volumes identiques, la relation suivante est obtenue entre les nombres de contacts  $a_1$  et  $a_2$

$$(1 + a_1) R_1^3 = (1 + a_2) R_2^3 \quad \text{pour des grains sphériques}$$

et la vitesse initiale devient :

$$\alpha = \alpha^* - k n_2 \left( a_1 + \frac{1 + a_1}{R^3} - 1 \right)$$

Les courbes  $\alpha(v_2)$  obtenues par simulation numérique sont très voisines de celles de la figure 49 et elles présentent également un maximum à partir de  $a_1 = 2$ .

Ces modèles rendent donc bien compte de l'allure des courbes expérimentales. Ceux-ci expliquent l'existence d'un maximum sur la courbe  $\alpha(v_2)$  par la présence d'amas physiques de  $WO_3$  (avec ou sans amas de NiO). Ce maximum est observé même pour des granulométries identiques ( $R = 1$ ) avec des grains plus gros ( $\emptyset = 100 - 140 \mu\text{m}$ ) plus enclins à se dissocier.

De plus nous pouvons appliquer ces modèles pour les rapports de taille où les petits grains remplissent l'espace des pores de l'empilement des gros grains. Dans ce cas, il y a séparation des phases et apparition d'amas de  $WO_3$  : nous aurons donc un comportement identique à celui prévu par les modèles précédents.

Quand  $R$  augmente (de 1 à 7), l'abscisse du maximum de la courbe  $\alpha(v_2)$  varie continûment. En admettant que le seuil de percolation de  $WO_3$  varie comme la composition du mélange correspondant au maximum de vitesse  $\alpha$ , ceci signifie qu'il n'existerait pas de rapport critique  $R_c$  pour le seuil de percolation de  $WO_3$ .

Les courbes expérimentales représentant le degré d'avancement au bout d'une heure de réaction en fonction de la composition ne montrent qu'une légère décroissance après la composition critique. Elles sont similaires à celles obtenues antérieurement (63) et elles ne permettent pas la mise en évidence de

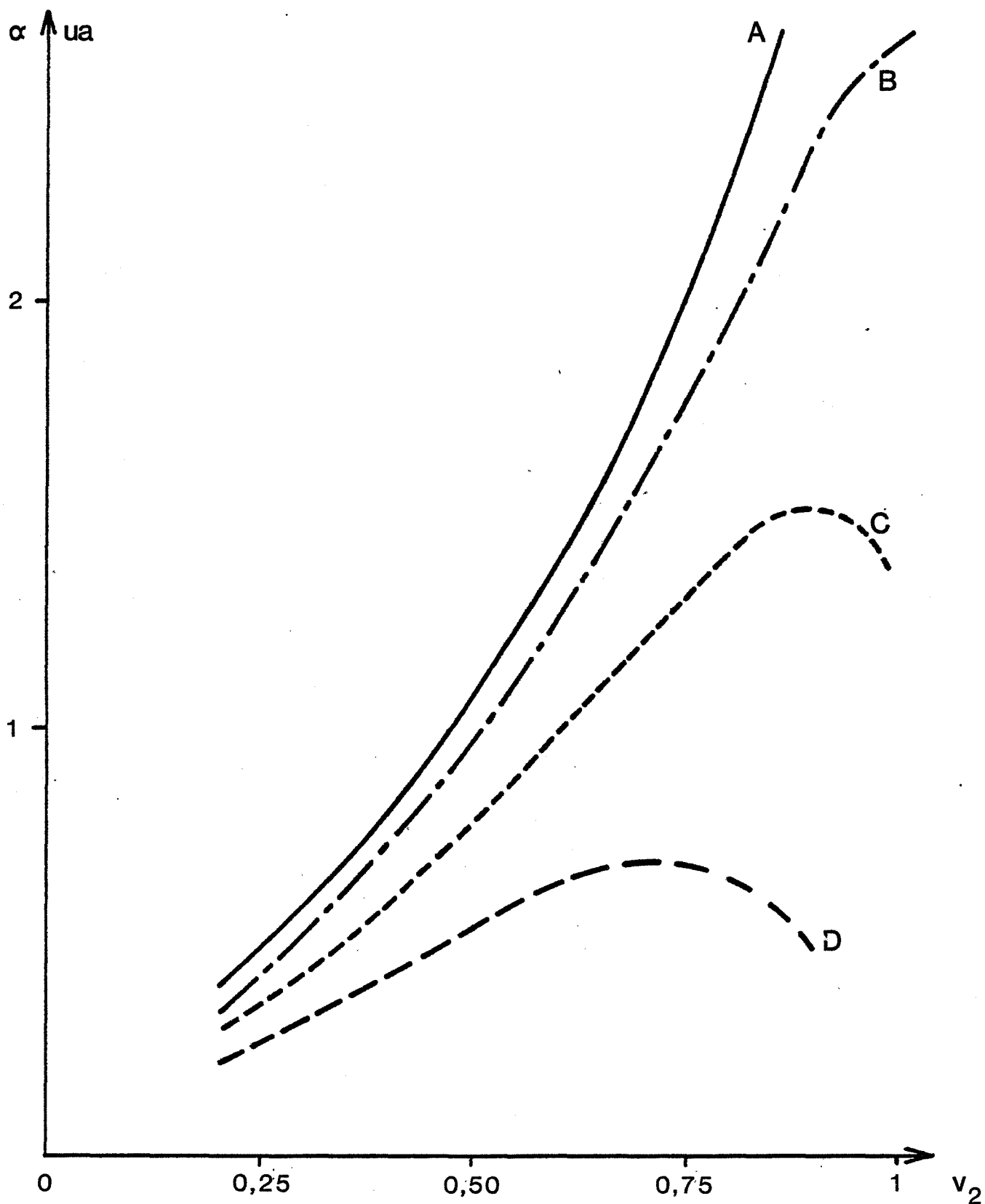


Figure 49 : courbes  $\alpha = f(v_2)$  ( $\bar{R} = 2$ ) obtenues avec le modèle aléatoire (A) et avec le second modèle pour des tailles d'amas variables ( $a_1$ ) :  $a_1 = 1,5$ (B) ;  $a_1 = 2$ (C) et  $a_1 = 5$ (D) ( $K = 1, z = 6, a = 3$ )

l'existence d'amas. En effet après une heure de réaction, l'état de l'empilement a été modifié, des pontages entre grains ont été établis permettant la diffusion des espèces, créant de nouveaux contacts ou élargissant les contacts existants. La mesure du degré d'avancement n'est plus alors réellement représentative des contacts initiaux entre grains de nature différente. La mesure de vitesse effectuée au bout d'un temps trop élevé a tendance à "gommer" les écarts au modèle aléatoire.

### CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'étude cinétique d'une réaction solide-solide sans dégagement gazeux nous a permis d'obtenir des informations sur l'empilement initial des réactants. L'analyse thermomagnétique s'est avérée être une bonne méthode pour l'étude des paramètres de configuration. Pour le système NiO-WO<sub>3</sub> les maxima des courbes représentant la vitesse initiale en fonction de la composition pour un rapport granulométrique donné, correspondent à un seuil de percolation de WO<sub>3</sub>. Pour tenir compte de ce phénomène, le modèle de répartition aléatoire des grains de Dodds-Bideau a été modifié en supposant l'existence d'amas de WO<sub>3</sub> et de NiO. Ce nouveau modèle donne l'allure générale des courbes expérimentales  $\alpha(v_2)$ , sauf pour la partie du graphe correspondant aux compositions très riches en NiO où le palier final expérimental n'est pas obtenu : ceci constitue une limite à notre modèle.

## CONCLUSION

Cette étude cinétique des réactions solide-solide sans dégagement gazeux a été rendue possible grâce à la mise en oeuvre d'une méthode d'analyse adaptée. L'analyse thermomagnétique nous a permis de suivre continûment l'évolution structurale des solides en cours de réaction. La fiabilité et la précision de cette méthode ont été établies lors de l'étude d'une réaction avec dégagement gazeux : la synthèse du molybdate de cobalt  $\text{CoMoO}_4$ . Par couplage des analyses thermogravimétrique et thermomagnétique nous avons pu montrer la validité de la méthode magnétique et confirmer que le régime cinétique de la synthèse de  $\text{CoMoO}_4$  était quasi stationnaire ; la vitesse de désorption de l'oxygène mesurée par A.T.G. est égale à celle de création de la nouvelle phase déduite par A.T.M..

L'étude de l'influence des paramètres physicochimiques sur la cinétique d'une réaction solide-solide sans variation de masse a été réalisée en prenant pour exemple la synthèse du tungstate de fer. Les mesures cinétiques obtenues sur des échantillons placés à 760 ou 800°C sous diverses atmosphères et pour différentes pressions ont permis d'acquérir des informations sur les mécanismes intervenant lors de la formation de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Le transport en phase gazeuse du trioxyde de tungstène et sa réaction à la surface des grains de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été mis en évidence. Des mécanismes du type gaz-solide ont été envisagés pour expliquer ce résultat et de nouvelles lois cinétiques pour la sublimation et la condensation d'un réactant ont été établies. La comparaison des courbes cinétiques expérimentales  $\lambda(t)$  avec les courbes déduites des modèles théoriques solide - solide et gaz-solide d'une part, l'analyse de l'influence de la nature et de la pression des gaz d'autre part nous ont amenés à supposer l'existence d'un régime cinétique mixte sublimation de  $\text{WO}_3$  - diffusion en phase solide lors de la synthèse du tungstate de fer entre 760 et 800°C.

Dans le dernier chapitre nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres de configuration sur certaines propriétés physicochimiques d'un mélange solide binaire. L'étude expérimentale a porté sur le système NiO-WO<sub>3</sub> pour des mélanges où le rapport granulométrique entre les espèces NiO et WO<sub>3</sub> variait de 1 à 6. Par mesure du pouvoir thermoélectrique du mélange nous avons montré que le seuil de percolation relatif à l'oxyde de nickel était maximal pour un rapport granulométrique égal à 3. A partir de cette valeur critique (et pour des rapports supérieurs) les petits grains de WO<sub>3</sub> peuvent occuper une cavité élémentaire de gros grains et ils modifient ainsi la structure géométrique du mélange. Par ailleurs, l'analyse thermomagnétique nous a également permis de caractériser les empilements de grains. En effet nous avons établi la relation liant le nombre de contacts entre grains de nature différente et les mesures de vitesse en début de réaction. Les graphes représentant la vitesse de début de synthèse ( $\alpha$ ) en fonction de la composition initiale ( $\tau$ ) du mélange possèdent tous un maximum quel que soit le rapport granulométrique. Nous avons développé un modèle théorique d'empilement de deux espèces de grains sphériques pour lequel un réactant (ou les deux) a tendance à s'agglomérer en formant des amas dont la taille ne peut pas être physiquement inférieure à une certaine limite (taille critique). Les courbes  $\alpha(\tau)$  déduites de ce modèle théorique ont la même allure que celles obtenues expérimentalement. Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence l'importance du mode d'empilement (aléatoire ou avec création d'amas), du rapport de taille des grains et de la composition sur le seuil de percolation de mélanges de poudres ou la cinétique réactionnelle.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C.A. Jouenne, Traité de Céramiques et matériaux minéraux, Septima Paris 1975
- 2 - A. Jourdain, La technologie des produits céramiques et réfractaires, Gauthier-Villars, Paris 1966
- 3 - M. Cournil, Thèse Grenoble 1980
- 4 - D. Ingrain, Thèse Saint-Etienne 1983
- 5 - C. Bamford, Chemical Kinetics Vol. 22, Elsevier, Amsterdam 1980
- 6 - K. Hauffe, Reaktionen an und in festen stoffen, Springer Berlin 1966
- 7 - H. Schmalzried, Z. Phys. Chem., 33 (1962) 111
- 8 - G. Schmitt et P. Kleinert, Z. anorg. allg chem., 398 (1973) 41
- 9 - C. Wagner, Z. Physik. Chem., 34 (Abt B) (1936) 309
- 10 - E. Koch et C. Wagner, Z. Physik. Chem., 34 (Abt B) (1936) 317
- 11 - H. Schmalzried, React. Solids Proc. Int. 6th Symp. 1968, 551
- 12 - A.A. Kabanov et E.M. Zingel, Russ. Chem. Rev., 44 (1975) 538
- 13 - A. De Panafieu, B.S.H. Royce et T. Russell, J. Chem. Phys., 64 (1976) 1473
- 14 - J.R. Martin, Thèse Lyon I 1978
- 15 - C. Camus et M. Cournil, J. Therm. Analysis, sous presse
- 16 - R. Skorski, Nature, 240 (1972) 15
- 17 - I. Svare, Nature, 244 (1973) 78
- 18 - C.T. Peters, Nature, 244 (1973) 79
- 19 - D. Aymler et M.W. Rowe, J. Chem. Phys., 78 (4) (1983) 2094
- 20 - R.M. Rowe, S.M. Lake et R. Fanick, Nature, 266 (1977) 612
- 21 - P.K. Gallagher, E.M. Gyorgy et W.R. Jones, J. Chem. Phys., 75 (8) (1981) 3847



- 22 - M.W. Rowe, D.A. Edgerley, M. Hyman et S.M. Lake, *J. Mater. Sc.*, 14 (1979) 999
- 23 - K.J.D. Mackenzie et M.E. Bowden, *J. Mater. Sc. Letters*, 2 (1983) 33
- 24 - K.J.D. Mackenzie, B.M. Fry, J.W.M. Brown et M.E. Bowden, *Thermochimica Acta*, 60 (1983) 93
- 25 - D. Bideau, J.P. Troadec, J.L. Meury, G. Rosse et D. Tran Quan, *Revue de Phys. Appl.*, 13 (1978) 415
- 26 - G. Thomas et D. Ingrain, *Actes du colloque rayons X Siemens, Montpellier 1981*
- 27 - F. Ropital, *D.E.A. Grenoble 1982*
- 28 - L. Dziembaj et J. Ziolkowski, *Bull. Acad. Pol. Ser. Sci. Chim.*, 20-7 (1972) 725
- 29 - D. Mehandjiev et E. Nikolova-Zhecheva, *Thermochim. Acta*, 51 (1981) 343
- 30 - D. Shamir et M. Steinberg, *Prog. Vac. Microbalance Tech.*, 2 (1973) 19
- 31 - Z.C. Scazabo, I. Batta et F. Solymos, *Proc. 4th Int. Symp. Reactivity of Solids, Elsevier Amsterdam 1981*, 409
- 32 - H. Tzeval et M. Steinberg, *Isr. J. Chem.*, 22 (1982) 227
- 33 - M.M. Schieber, *Experimental Magnetochemistry, North Holland Pub. Comp., Amsterdam 1967*
- 34 - V. Perrichon et J.P. Candy, *Prog. Vac. Microbalance Tech.*, 3 (1975) 18
- 35 - A. Van Den Bosch, *Prog. Vac. Microbalance Tech.*, 3 (1976) 361
- 36 - R. Lalauze, A. Souchon et M. Soustelle, *Oxid. Metals*, 10-2 (1976) 105
- 37 - J. Haber, *J. Less. Comm. Met.*, 36 (1974) 277
- 38 - J. Baudet, *J. Chim. Phys.*, 58 (1961) 81 d'après C. Gleitzer (39)
- 39 - C. Gleitzer, *Compléments au Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson Paris 1976*
- 40 - D. Ingrain et G. Thomas, *J. Chim. Phys.*, 80 (2) (1983) 199
- 41 - R.G. Charles, *Therm. Anal. Proc. Int. Conf. 7th, Wiley Chichester 1982*, 264
- 42 - H. Forestier, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 229 n°1 (1947) 47-9
- 43 - V. Perrichon, *Ann. Chim.*, T4 (1969) 391-400
- 44 - Y. Trambouze, J.A. Silvent, *Proc. 4th Int. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam 1960*, 529
- 45 - H. Leiva, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 42 (1982) 41-46
- 46 - P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XIV, Masson, Paris 1959*, 830

- 47 - A. Trumm, N. Jahrbuch f. Mineralogie Monatchefle, (1978) 481-4
- 48 - R.S. Roth, T. Negas, L.P. Cook, The American Ceramic Society, 4 (1981) 43
- 49 - C. Parant, J.C. Bernier, A. Michel, C.R. Acad. Sci. Paris, 276 Série C (1973) 35-7
- 50 - J. Galy, J. Senegas, C.R. Acad. Sci. Paris, 277 Série C (1972) 665-8
- 51 - H. Weitzel, Acta Cryst., A 32 (1976) 592-7
- 52 - A.E. Newkirk, E.L. Simons, Anal. Chem., 37 (1965) 146-7
- 53 - F.A. Kröger, Chemistry of imperfect crystals, North Holland Publishing Compagny, Amsterdam (1964)
- 54 - G. Thomas, D. Ingrain, J. Chim. Phys., 80 (2) (1983) 191
- 55 - J. Besson, M. Azzopardi. M. Caillet, P. Sarrazin, M. Soustelle, J. Chim. Phys., 69 (1972) 375
- 56 - G. Valensi, C.R. Acad. Sci., 202 (1936) 309
- 57 - R.E. Carter, J. Phys. Chem., 34 (1961) 2010
- 58 - G. Thomas, D. Ingrain, J. Chim. Phys., 79 (10) (1982) 729
- 59 - B. Guilhot, R. Lalauze, M. Soustelle, G. Thomas, Reactivity of Solids, Plenum Press (1977) 155
- 60 - Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Compagny Cleveland (1976)
- 61 - D.M. Young, A.D. Crowell, Physical Adsorption of gases, LII Buttherworths London (1962)
- 62 - C.N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, M.I.T. Press, Cambridge (1970)
- 63 - M. Cournil et G. Thomas, J. Thermal Analysis, 17 (1979) 435-455
- 64 - D. Ingrain et G. Thomas, J. Chim. Phys., 80 (2) (1983) 199
- 65 - D. Bideau, J.P. Troadec et L. Oger, C.R. Acad. Sc. Paris, 297 (1983) 319
- 66 - D. Bideau, J.P. Troadec et L. Oger, C.R. Acad. Sc. Paris, 297 (1983) 219
- 67 - J.A. Dodds, Nature, 256 (1975) 187
- 68 - D. Bideau, Thèse Rennes 1983
- 69 - L. Oger, Thèse Rennes 1983
- 70 - J. Meunier, Thèse Grenoble 1979
- 71 - Ann. Inst. Techn. du Batiment et des T.P., Octobre 1982
- 72 - M. Ammi, D. Bideau, J.P. Troadec, F. Ropital et G. Thomas, Phys. Letters, à paraître



**AUTORISATION DE SOUTENANCE**

---

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,  
VU les rapports de présentation de Messieurs BILLY et THOMAS

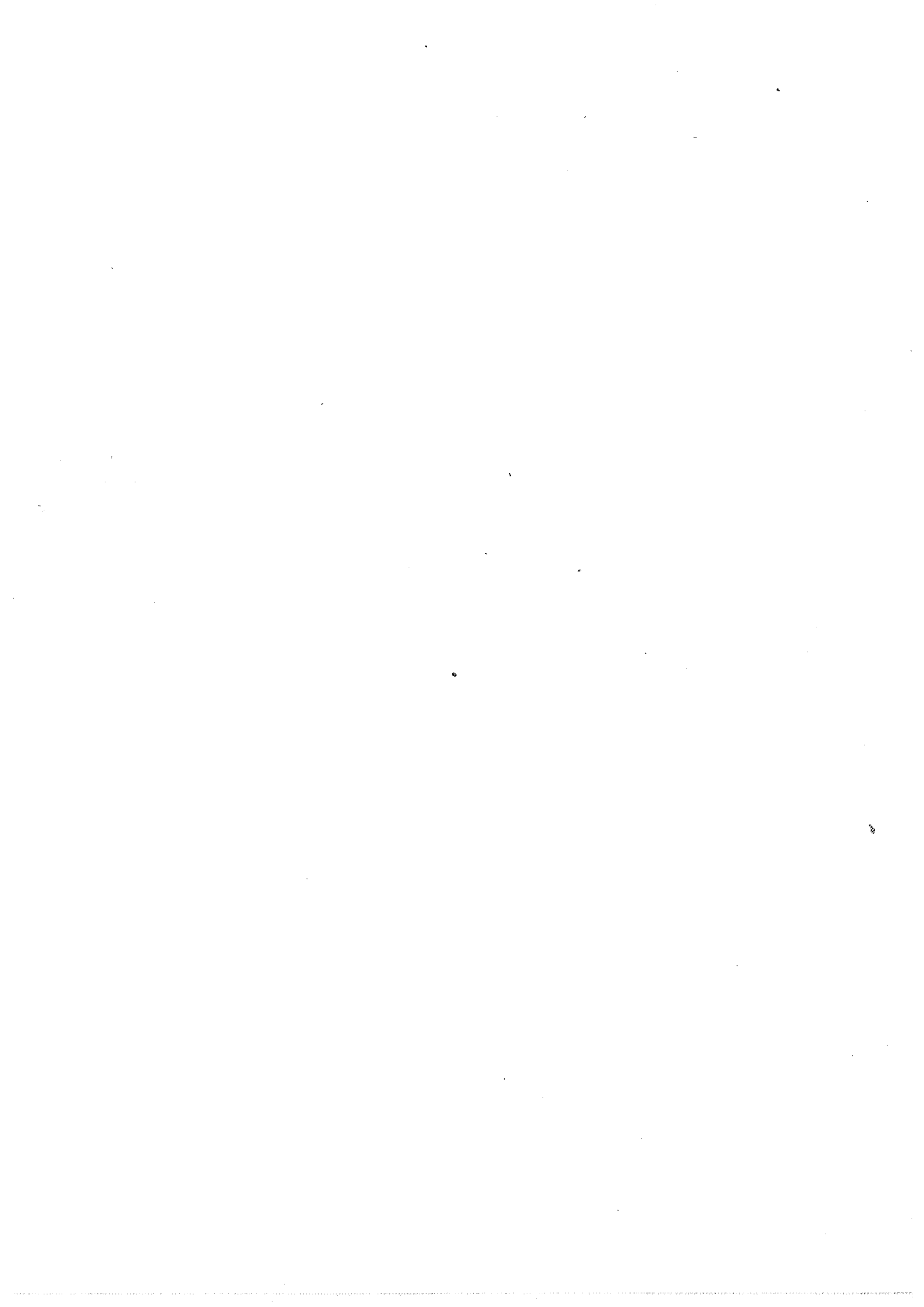
**Monsieur ROPITAL François**

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention  
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Génie chimique

Fait à Saint-Etienne, le 3 décembre 1984

Le Directeur de l'EMSE,







N° d'ordre : 42 C.I.

RÉSUMÉ :

L'influence de paramètres de configuration et physico chimiques sur la cinétique de réactions solide solide sans dégagement gazeux est présentée. La méthode d'étude employée est l'analyse thermomagnétique qui permet de suivre l'évolution des phases d'un système solide.

A partir des résultats concernant l'influence de la nature et de la pression des gaz lors de la synthèse du tungstate de fer  $Fe_2WO_6$ , des mécanismes faisant intervenir la sublimation et la condensation d'un des réactants ont été élaborés. L'étude des paramètres morphologiques a été effectuée sur le système  $NiO-WO_3$  et elle a mis en évidence l'influence des amas de trioxyde de tungstène sur les propriétés physiques et chimiques du mélange.

MOIS-CLÉS :

- Réactions solide-solide
- Analyse thermomagnétique
- Mécanismes
- Cinétique
- Nature et pression de gaz
- Morphologie (des réactants)
- Tungstate de fer
- Tungstate de nickel
- Condensation
- Sublimation
- Empilement
- Percolation