



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

PRESENTEE

A L'U.F.R." MATHEMATIQUES INFORMATIQUE MECANIQUE "
DE L'UNIVERSITE DE METZ

POUR OBTENIR LE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

(OPTION : METALLURGIE PHYSICO-CHIMIQUE)

PAR

El-Habib AHRA

ETUDE CINETIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA REDUCTION DE
L'HEMATITE EN MAGNETITE PAR LE MONOXYDE DE CARBONE
A DES TEMPERATURES ELEVEES (700-950°C).

Soutenue le 5 Novembre 1993 devant la commission d'examen:

Messieurs: C. BURGGRAF	Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg	Rapporteur
M. LALLEMANT	Professeur à l'Université de Bourgogne de Dijon	Rapporteur
J-M. LECUIRE	Professeur à l'Université de Metz	Examineur
J.J. HEIZMANN	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse
A. MODARESSI	Maître de Conférences à l'Université de Metz	Co-Directeur de thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420438 1

THESE

PRESENTEE

A L'U.F.R." MATHEMATIQUES INFORMATIQUE MECANIQUE "
DE L'UNIVERSITE DE METZ

POUR OBTENIR LE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

(OPTION : METALLURGIE PHYSICO-CHIMIQUE)

PAR

El-Habib AHRA

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19930625
Cote	SM3 93/20
Loc	Magasin

ETUDE CINETIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA REDUCTION DE
L'HEMATITE EN MAGNETITE PAR LE MONOXYDE DE CARBONE
A DES TEMPERATURES ELEVEES (700-950°C).

Soutenue le 5 Novembre 1993 devant la commission d'examen:

Messieurs: C. BURGGRAF	Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg	Rapporteur
M. LALLEMANT	Professeur à l'Université de Bourgogne de Dijon	Rapporteur
J-M. LECUIRE	Professeur à l'Université de Metz	Examineur
J.J. HEIZMANN	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse
A. MODARESSI	Maître de Conférences à l'Université de Metz	Co-Directeur de thèse

à mes parents

à mes frères qui m'ont toujours aidé en toute circonstance

à mes sœurs

à YASSINE

à la petite AHLAM

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie Physique et Chimique de l'Université de Metz. Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur J-J. HEIZMANN, l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant dans son service, pour ses encouragements et sa patience.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur A. MODARESSI, Maître de Conférences de l'Université de Metz, le témoignage de ma reconnaissance pour les conseils qu'il m'a dispensés et pour les idées qu'il m'a suggérées tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur J-M. LECUIRE, de l'Université de Metz, pour l'amabilité avec laquelle il a accepté la Présidence de ce jury.

Que Monsieur le Professeur M. LALLEMANT, de l'Université de Bourgogne de Dijon, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir accepter de participer à ce jury, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour ses remarques pertinentes qui ont apportés une grande amélioration à ce manuscrit.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur C. BURGGRAF, de l'Université Louis Pasteur, de Strasbourg d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter de juger ce travail.

A tout le personnel du laboratoire, je désire exprimer toute ma gratitude pour le soutien qu'il m'a apporté, et plus particulièrement à :

Monsieur J. BESSIERES, Maître de Conférences à l'I.U.T, pour sa collaboration scientifique et sa sympathie. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur A.BESSIERES, Maître de Conférences à l'I.U.T, pour son esprit d'entraide et sa disponibilité qui ont grandement facilité ma tâche.

Monsieur C. LARUELLE, pour son concours dans les travaux informatiques, et pour son aide fort précieuse dans le domaine pratique.

Monsieur A. VADON, Maître de conférences à l'E.N.I de Metz, pour sa gentillesse et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

L'atmosphère sympathique et l'ambiance amicale qui règnent au sein de notre équipe ont souvent été pour moi un stimulant efficace, mes camarades, A. ABDELLAOUI, B. BOLLE, H. CHAOUNI, M. CHAOUI, K. GHAZOULI, T. MONTESIN, F. MOREAU, A. TIDU, A. TIZLOUINE et Y. WONG à qui j'exprime le témoignage de ma profonde amitié.

C'est avec joie que j'exprime à mes autres amis A. AINANE, H. IRGUIG, A. MAKHLOUF et M. SOLTANI, qui ont su partager mes inquiétudes, mes déceptions et mon enthousiasme.

Je remercie également Monsieur A. THILL, pour la qualité des tirages photographiques.

Mademoiselle C. JEANMAIRE, secrétaire au laboratoire m'a aidé à plusieurs reprises, qu'elle en soit remerciée.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE . I: BIBLIOGRAPHIE	3
CHAPITRE . II: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	18
CHAPITRE . III: ETUDE CINETIQUE DE LA REDUCTION DE L'HEMATITE EN MAGNETITE	27
CHAPITRE . IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX	48
CHAPITRE . V: RAPPEL DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES DE FER	73
CHAPITRE . IV: EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA MAGNETITE ISSUE DE LA REDUCTION DE L'HEMATITE	88
CONCLUSION	128
ANNEXES	

INTRODUCTION GENERALE

L'objet de ce travail est l'étude de la texture cristallographique de la magnétite, issue de la réduction de l'hématite à différentes températures, dans le but de mieux comprendre la cinétique de réduction.

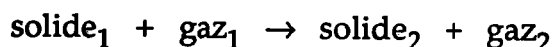
La réduction de l'hématite en magnétite donne lieu à un important changement de structure entre l'oxyde initial et son produit de réduction. En effet l'hématite ayant une structure rhomboédrique de groupe spatial ($R\bar{3}c$) se transforme par réduction en magnétite de structure cubique faces centrées type spinelle inverse, de groupe spatial ($Fd\bar{3}m$).

Ce passage de la structure pseudo-hexagonale à la structure cubique est caractérisé par une topotaxie entre ces deux phases.

L'utilisation d'un goniomètre de texture, basé sur la diffraction des rayons X, permet de connaître les orientations de la couche de magnétite formée entre la surface externe et l'interface réactionnelle. La texture de la magnétite nous renseignera sur le passage du front de réduction.

La corrélation cinétique de réduction-changement d'orientations entre les grandeurs caractérisant le progrès de la réduction et l'organisation du produit de réduction après le passage du front réactionnel, devrait nous aider à comprendre le phénomène de changement de phase.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude cinétique de la réduction de monocristaux d'hématite de forme parallélépipédique par thermogravimétrie. Cette technique est souvent appliquée dans les réactions hétérogènes du type



entraînant une variation de poids du solide de départ.

Les courbes thermogravimétriques expérimentales sont comparées à celles obtenues par des lois théoriques élaborées à partir de modèles mathématiques prenant en compte des grandeurs susceptibles de régler la réduction.

En considérant en première approximation que nos échantillons parallélépipédiques dont les trois côtés ont des longueurs voisines sont assimilables à des sphères, nous avons appliqué les lois relatives au modèle dit "cœur contractant" ou "sphères rigides". Ce modèle stipule qu'un ensemble de particules sphériques se réduit comme N sphères rigides identiques, indépendamment les unes des autres. En fait cette hypothèse n'est valable que pour la réduction d'une poudre d'oxyde de fer.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé le modèle dit "mur plan" dans lequel on admet que l'épaisseur est très faible devant les deux autres dimensions. Dans ce cas on considère que le front réactionnel se propage suivant une seule direction, qui est perpendiculaire à la surface plane. Cette hypothèse a pour intérêt de simplifier considérablement le problème et n'est valable qu'au début de la réaction.

Dans notre cas relatif à une géométrie parallélépipédique on constate que les courbes cinétiques expérimentales s'écartent nettement de celles déduites des modèles sphérique ou plan. Il a donc été nécessaire d'établir des lois cinétiques relatives à cette géométrie particulière correspondant à nos échantillons. Nous généraliserons ensuite ces lois à un échantillon de forme quelconque.

Pour comprendre le mécanisme réactionnel nous avons appliqué les lois cinétiques relatives à la réduction des échantillons d'oxyde de forme parallélépipédique.

Le modèle cinétique adapté à nos échantillons parallélépipédiques nous permettra de connaître les processus élémentaires qui entrent en compétition pendant la réduction et de caractériser les grandeurs qui influent sur le déroulement de la réduction.

La seconde partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'organisation cristallographique de la magnétite qui apparaît lors de la réduction.

Les variations de la texture de la magnétite entre la surface externe et l'interface sont déduites d'observations radiocristallographiques. Nous pouvons ainsi suivre son évolution en fonction de deux paramètres qui sont l'avancement de la réaction et la température. Nous essayerons de voir si un lien existe entre la cinétique et la cristallographie du produit formé par réduction.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Plan :

- I . 1 . Introduction
- I . 2 . Diversité des matériaux de départ
 - I . 2 . 1 . Matériaux synthétiques
 - I . 2 . 1 . 1 . Monocristaux
 - I . 2 . 1 . 2 . Poudres fines
 - I . 2 . 1 . 3 . Plaquettes
 - I . 2 . 1 . 4 . Sphères et cylindres
 - I . 2 . 2 . Hématite naturelle
 - I . 2 . 2 . 1 . Boulettes
 - I . 2 . 2 . 2 . Particules de minerai
 - I . 2 . 2 . 3 . Cristaux naturels
- I . 3 . Mode opératoire et modèles mathématiques
 - I . 3 . 1 . Modes opératoires
 - I . 3 . 2 . Les étapes élémentaires de la réduction de l'hématite
 - I . 3 . 3 . Modèles mathématiques
 - I . 3 . 3 . 1 . Modèle topochimique
 - I . 3 . 3 . 2 . Variante du modèle topochimique
- I . 4 . Aspects morphologiques
 - I . 4 . 1 . Magnétite poreuse ou magnétite lamellaire
 - I . 4 . 2 . Fissures
- I . 5 . Relations topotaxiques entre l'hématite et la magnétite
- I . 6 . Représentation des plans en contact
- I . 7 . Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

I. 1. Introduction.

La réduction des oxydes de fer est une réaction de grande importance industrielle et de ce fait un grand nombre de travaux ont été consacrés à cette réaction.

La première étape de la réduction de minerais de fer est la transformation hématite-magnétite. Elle est à l'origine de nombreux travaux de recherche.

Il ressort de ces travaux que cette réaction hétérogène peut être contrôlée par différents processus réactionnels qui sont:

- la transformation chimique.
- les divers transports de matière nécessaires à l'approvisionnement et à l'évacuation des différentes espèces chimiques réagissantes.

Pour certains auteurs (1,2), la réaction évolue entièrement en régime chimique pur ou régime interfacial; pour d'autres (3,4), elle évolue en régime de diffusion pur ou en régime mixte (5). Ces interprétations différentes et souvent contradictoires sont la conséquence de la diversité des matériaux étudiés, des conditions opératoires utilisées ou des méthodes d'analyse des résultats expérimentaux employées.

A la grande diversité de réactivité s'ajoute celle des matériaux étudiés selon que l'on fasse appel à l'hématite synthétique ou naturelle. Le nombre de paramètres susceptibles d'influer sur la cinétique est très important (géométrie, pureté, texture, défauts de réseau, protocole expérimental, nature et composition des gaz réducteurs, gamme de température,...)

I. 2. Diversité des matériaux de départ.

La somme des travaux consacrés à la réduction de l'hématite est considérable. Plusieurs auteurs ont élaboré des synthèses bibliographiques qui mettent l'accent sur les lois décrivant la réduction. C'est le cas de Dutilloy et coll (6,7) en 1965, de Bogdandy et Angell (8) en 1970, ou Turkodan et coll (9) en 1973.

Récemment (1985) Et-Tabirou (10) a publié une revue bibliographique sur les divers matériaux étudiés. Il ressort de cette étude que:

Les chercheurs, désireux de contrôler au maximum les paramètres physico-chimiques de l'hématite préfèrent la préparer eux-mêmes, en faisant varier les conditions d'élaboration selon le but visé. Ils mettent à profit la bonne stabilité de l'hématite qui lui confère toute une gamme de propriétés, telle que par exemple la granulométrie, la texture, la pureté ou le dopage...

I. 2. 1. Matériaux synthétiques.

I. 2. 1. 1. Monocristaux.

J. Bessières (16) élabore des cristaux par transport chimique à partir d'une poudre d'hématite en utilisant le chlorure d'hydrogène comme agent de transport. Et-Tabirou (10) prépare des monocristaux d'hématite pure par transport chimique dans un gradient de température 1000-800°C à partir d'une poudre d'hématite (Merck P.A) en utilisant le chlorure d'hydrogène comme agent de transport. La taille moyenne des monocristaux synthétisés varie dans une large gamme granulométrique de quelques microns à 2000 μm environ.

Sayama et coll (11) préparent des cristaux par croissance dans un flux, et obtiennent des plaquettes, dont les faces sont des plans (00.1) et dont la plus grande dimension est de 1cm environ pour une épaisseur de l'ordre de 1 mm.

Swann et Tighe (12) utilisent le borax comme flux et obtiennent des plaquettes dont la plus grande face est parallèle aux plans rhomboédriques de la famille {011}.

I.2.1.2. Poudres fines.

Heizmann et ses coll (13-16) élaborent une gamme de particules pseudo-sphériques par calcination contrôlée d'un gel d'hydroxyde ferrique. Les diamètres vont de 400 Å à 120 000 Å ce qui correspond à des surfaces spécifiques respectives 30 m²/g à 0,1 m²/g. Ces particules, constituées de monocristaux de taille très faible, sont denses et autorisent de ce fait l'utilisation du modèle de sphère contractante.

Gaballah (17) utilise une poudre commerciale (Merck) d'oxyde ferrique très pure dont les particules ont une dimension voisine de 1 à 2 µm.

I.2.1.3. Plaquettes.

Rao et Moinpur (18) oxydent une feuille de fer de 2,5 cm x 1,25 cm et de 35 µm d'épaisseur, par l'action de CO₂ à 870°C. L'échantillon ainsi préparé paraît dense au microscope à balayage et atteint une épaisseur de 136 µm. Ces auteurs cherchent par cette géométrie à minimiser les effets de la diffusion poreuse.

Geiger et coll (19) pour étudier la conductibilité électrique de l'hématite, calcinent à l'air, pendant 3h à 1225°C, une plaquette obtenue par pressage de poudre d'hématite et obtiennent un échantillon d'épaisseur égale à 500 µm environ avec une porosité voisine de 7 %.

El Moujahid (20) fritte des pastilles d'hématite (Merck), de 10 mm de diamètre et de 2 à 5 mm d'épaisseur pendant 40 h à 1400°C. Il obtient des grains de 30 µm environ dont la densité est très voisine de la densité théorique. Ce matériau supporte le polissage et présente une surface plane pour des observations au microscope optique.

I.2.1.4. Sphères et Cylindres.

Ces deux géométries se prêtent bien à l'analyse simple des données, et sont souvent obtenues par compactage des poudres fines et frittage.

C'est le cas pour Khalafalla et coll (21) qui utilisent une poudre renfermant

des traces de Si, Al, et Li. De même pour Walker et Carpenter (22) qui optent pour le cylindre.

Viswanath et Viswanathan (23) par calcination de nitrate ferrique à 475 °C pendant 8 heures et par compression de la poudre ainsi élaborée, obtiennent des pastilles cylindriques de 5 mm de diamètre et 5 mm de hauteur.

I. 2. 2. Hématite naturelle.

Elle constitue le minéral le plus important des minerais de fer, dits justement " minerais hématite " dont la genèse est très différente et présente une grande hétérogénéité dans la taille des particules, leurs formes, leur pureté, . . .

Ces minerais d'hématite présentent principalement du silicium comme élément additionnel dans une phase séparée, sous forme de quartz, car il n'y a aucune combinaison connue entre SiO_2 et Fe_2O_3 .

L'hématite se présente sous forme de mono et polycristaux et d'agrégats de cristallites renfermant quelques impuretés en substitution essentiellement Al, Mg, Mn, Ca, P, généralement 1 % en poids.

I. 2. 2. 1. Boulettes.

C'est la forme la plus utilisée car elle simule la réalité industrielle, tout en se prêtant à une analyse simple des données cinétiques.

On la rencontre principalement chez les auteurs qui, dans ce contexte, réduisent jusqu'au métal. C'est le cas de Taniguchi et coll (24) qui examinent une série de boulettes de laboratoire ayant une basicité comprise entre 0,64 et 2,54 et une porosité de 7,3 à 16,3 %.

Bradshaw et Matyas (25) utilisent des boulettes commerciales à base de minerai de Carole Lacke, tandis que Brill-Edwards et coll (26) frittent de l'hématite naturelle jusqu'à une compacité de 88 %.

I.2.2.2. Particules de minerai.

Plusieurs auteurs utilisent un domaine de granulométrie de minerai: 45-63 μ m pour Hayes et Grievesan (27,28), 50-150 μ m et 500-800 μ m pour Et-Tabirou (10) et 250-355 μ m pour Unal et Bradshaw (29). Dans tous les cas il s'agit de minerai hématite renfermant presque uniquement de la silice comme impureté (de l'ordre de 10 % en poids).

I.2.2.3. Cristaux naturels.

Par comparaison avec les particules de minerai, il s'agit de cristaux sélectionnés dans un minerai, ayant une taille plus importante et une morphologie mieux définie. Ils ont ainsi l'avantage de ne pas être accompagnés d'une deuxième phase (quartz) sauf éventuellement sous forme d'inclusion.

A.Bessièrès (16) utilise des cristaux centimétriques de provenance de l'île d'Elbe. El-Abdouni (30) utilise des cristaux, d'Itabira au Brésil, présentant deux faces naturelles (00.1). Sayama et coll (11) utilisent des cristaux de Hokkaïdo en forme de plaquettes de 5 à 10 mm sur 0,5 développées selon (00.1). Beaulieu et coll (31) extraient d'un concentré de minerai de Lac Jeannine, des cristaux d'hématite spéculaire de l'ordre de 3 mm.

I.3. Modes opératoires et modèles mathématiques.

I.3.1. Modes opératoires.

L'étude cinétique de la réduction d'un échantillon d'oxyde de fer a pour objet de déterminer sa vitesse de réduction en fonction (6) et (7) de:

- facteurs propres à l'échantillon solide lui-même, dans son état initial (composition chimique ou minéralogique, structure micrographique, porosité, dimension, forme, etc...)

- la température de l'expérience T

- facteurs propres aux gaz (pression totale P, composition au contact de l'échantillon).

La méthode de réduction la plus couramment utilisée, consiste à balayer par le gaz l'enceinte chauffée où se trouve l'échantillon d'oxyde. Pour suivre le progrès de la réaction, il existe deux méthodes principales:

-la première consiste à examiner au microscope une coupe de l'échantillon d'oxyde, formé après un temps t de réduction.

-la seconde consiste à utiliser une thermobalance, pour déterminer la perte de poids de l'oxyde placé dans le réacteur.

Certains auteurs ne se contentent plus de l'une ou de l'autre, mais les combinent en une méthode dynamique qui permet d'observer en continu et in situ la progression de la réduction. L'échantillon d'oxyde est monté sur la platine chauffante: d'un microscope électronique (26) (27), d'un microscope optique (20), ou d'un microscope électronique à haute tension (12).

I.3.2. Etapes élémentaires de réduction simple de l'hématite.

Suivant Dutilloy (7) les étapes élémentaires de la réduction d'un oxyde dense par une atmosphère réductrice sont les suivantes:

- i. Diffusion du gaz réducteur dans le film gazeux entourant la particule.
- ii. Diffusion du gaz à travers la couche réduite jusqu'à l'interface réactionnelle (cette couche peut-être poreuse ou dense).
- iii. Réaction chimique à l'interface solide-gaz.
- iv. Diffusion vers l'extérieur de la particule des produits gazeux formés lors de la réaction chimique (gaz oxydé).
- v. Diffusion du gaz oxydé à travers le film gazeux vers l'extérieur.

I.3.3. Modèles mathématiques.

Pour interpréter les courbes cinétiques, obtenues en réduisant des oxydes de fer en thermobalance, on utilise des modèles mathématiques. Ces modèles permettent d'assigner des valeurs numériques aux grandeurs qui caractérisent les mécanismes élémentaires de la réduction. Les lois et les modèles sont décrits dans les synthèses de Dutilloy (6) (7) et Turkdogan (9).

I.3.3.1. Modèle topochimique.

Le modèle topochimique suppose que l'interface séparant le produit réduit de l'oxyde restant à réduire se déplace en gardant une géométrie simple homothétique à la géométrie initiale de l'échantillon.

En se basant sur ce modèle des lois cinétiques ont été proposées dans le cas de la réduction d'une particule sphérique de rayon R_0 (3), et dans le cas de la réduction d'une plaquette de faible épaisseur E_0 (7). Ces lois sont différentes selon que l'oxyde initial est dense ou poreux et selon la nature du régime réactionnel.

Les insuffisances du modèle topochimique, notamment en ce qui concerne le déplacement du front de réduction (qui n'est pas toujours confirmé par les observations morphologiques des produits réduits) conduisent certains auteurs à proposer une variante à ce modèle.

I.3.3.2. Variante du modèle topochimique.

Szekely et coll (61) ont proposés une variante du modèle qu'ils désignent par "Grain Model ". Ces auteurs postulent que pour une boulette d'oxyde, la réduction est topochimique au niveau des grains d'oxyde et non au niveau global de l'échantillon.

Park et Levenspiel (62) ont proposé une autre variante de ce modèle qu'ils désignent par " Crackling Core Model ". Ils tiennent compte, dans ce modèle de la porosité et de la fissuration qui proviennent de la réduction même de l'échantillon.

I.4. Aspects morphologiques.

I.4.1. Magnétite poreuse ou lamellaire.

La plupart des auteurs admettent que la texture morphologique de la magnétite formée, peut se présenter soit sous forme poreuse, soit sous forme lamellaire.

A basse température ($T < 600^{\circ}\text{C}$) la magnétite germe sous forme de festons poreux. Brill-Edwards (32) et Swann et Tighe (12) supposent que le front de la réduction se propage dans l'hématite de manière quasi-topochimique. Porter et coll (33) en analysant plus précisément l'interface réactionnel, montrent à l'aide du microscope électronique à transmission, l'existence de microtunnels ($10\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre dans la magnétite) parallèles à la direction cristallographique $\langle 110 \rangle$ de la magnétite. Ces tunnels permettent selon les auteurs, l'accès du gaz à l'hématite résiduelle.

A haute température ($T > 850^{\circ}\text{C}$) la magnétite germe sous forme de lamelles denses orientées suivant des plans privilégiés (32) (24). Les travaux de Baro et de Heizmann (34) mettent en évidence une épitaxie entre le plan (111) de la magnétite et le plan (00.1) de l'hématite.

Lorsque la température dépasse 1000°C , la réduction devient tributaire de la diffusion en phase solide, le long de l'interface, des ions fer dans la magnétite pour les uns (32) et (33), des ions oxygène dans l'hématite pour les autres (35).

A température moyenne ($600\text{-}800^{\circ}\text{C}$) la morphologie de la magnétite est mixte. La température de transition entre les deux variétés de la magnétite dépend notamment du gaz réducteur.

Hayes et Grievesan (27) ont établi, sur la base d'une étude de germination, une frontière entre les deux types de morphologies. Ils montrent que plus le gaz est réducteur, plus la forme poreuse est favorisée au détriment de la forme lamellaire. Figure I-1a

Et-Tabirou (10) dans un système d'axes, température, pression d'oxygène (T, p_{O_2}) a établi un diagramme de transition magnétite poreuse-magnétite lamellaire, résultant de la réduction des monocristaux d'Itabira de taille ($50\text{-}150\mu\text{m}$) Figures I-1b et I-1d. Dans le cas d'une réduction à 10 % de CO, il a montré l'existence d'une magnétite lamellaire à 1000°C , mixte à 900°C et poreuse à 800°C .

I.4.2. Fissures.

Pour El-Moujahid (20) l'hématite se fissure sévèrement de façon inter et

intragranulaire avant l'apparition de germes de magnétite à 500-650°C. Comme la fissuration intragranulaire est prépondérante, il préconise une taille de grain assez grande (supérieur à 30 μm) pour limiter la fissuration par la réduction et assez petite pour éviter une fissuration d'origine thermique, par dilatation anisotropique de la structure hexagonale compacte de l'hématite.

A.Bessières (16), lors des essais de dureté, observe une importante fissuration des gros cristaux naturels .

F.Adam (36) à partir d'une étude sur des minerais d'Itabira traités, a établi dans le plan de coordonnées (T , p_{O_2}) un domaine de transition entre le domaine fissurant et le domaine topochimique Figure I-1c. El-Gharibi (43) a étudié l'influence de la vapeur d'eau sur la réduction de l'hématite dopée à l'aluminium. Il a montré que le dopage accentue la fissuration des cristaux d'hématite à basse température.

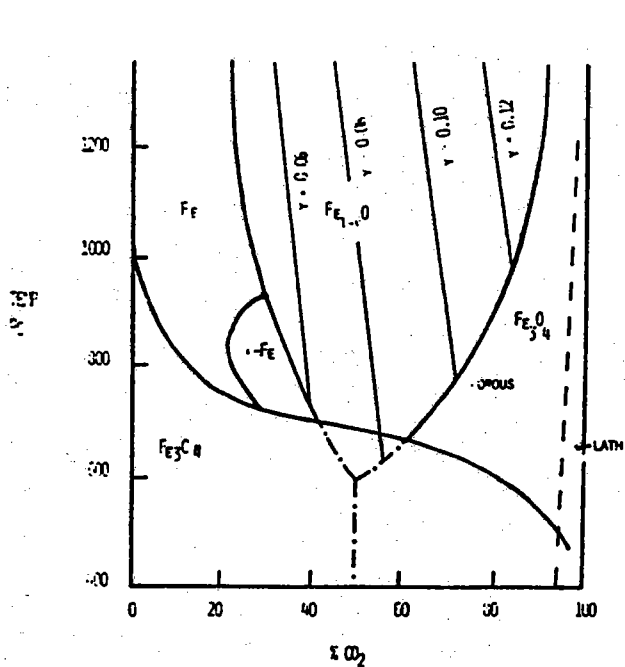
Cette fissuration responsable du gonflement et de la dégradation de la résistance mécanique de l'oxyde est attribuée, aux hautes températures à la structure lamellaire de la magnétite. Au microscope électronique à transmission, Porter et Swann (33) trouvent d'importantes concentrations de dislocations à la pointe des lamelles de la magnétite, le champ de contraintes associé à ces défauts, peut être résolu localement par une fissuration des oxydes, d'où l'intérêt d'aborder ce sujet par la mécanique de la rupture.

I. 5. Relations topotaxiques entre l'hématite et la magnétite.

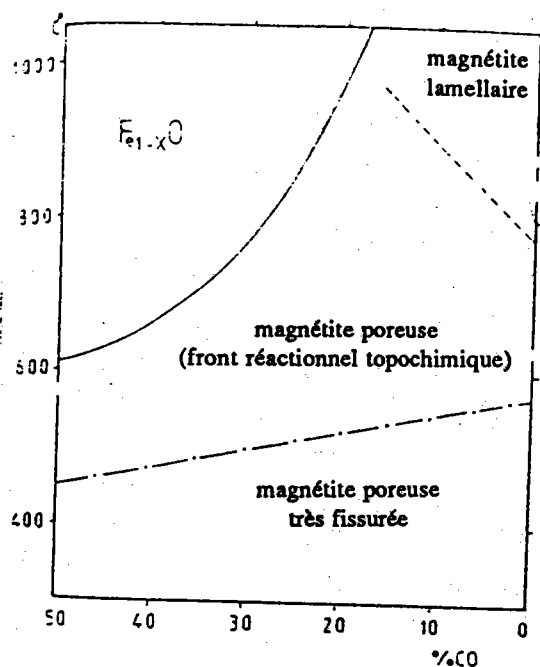
Dans les processus de changement d'une phase cristalline à une autre, il y a souvent des relations structurales entre ces deux phases.

Ces processus sont de nature généralement chimique et sont très importants pour la compréhension de la réactivité des solides . Logtering (37) est le premier à utiliser le terme "TOPOTAXIE" pour décrire la formation d'un produit solide en relation d'orientation avec la phase mère.

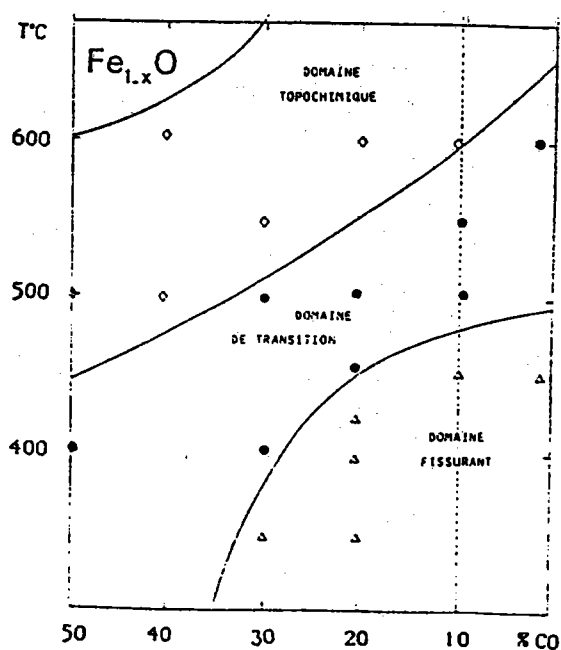
Ce concept a été repris par Bernal (38) et H.R.Oswald (39) qui ont donné la définition suivante: " Une transformation chimique est dite topotaxique si le



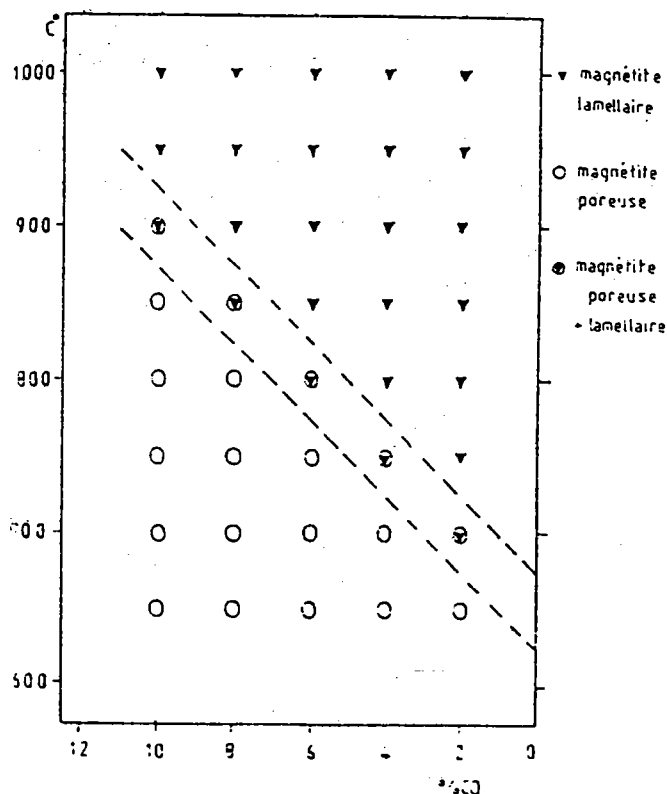
a) Diagramme morphologique de la réduction de l'hématite en magnétite par un mélange CO-CO₂ selon Hayes et Grivésan (27)



b) Diagramme morphologique de la réduction de l'hématite en magnétite selon Et-Tabirou (10)



c) Diagramme de transition domaine fissurant-domaine topochemique selon Adam (36)



d) Diagramme de transition magnétite poreuse-magnétite lamellaire selon Et-Tabirou (10)

Figure I-1: Aspects morphologiques de la magnétite lors de la réduction de l'hématite.

solide formé possède une ou plusieurs orientations équivalentes par rapport au cristal de départ et si cette transformation s'effectue dans tout le volume du cristal de départ".

Les relations topotaxiques donnent lieu à des produits pseudomorphes (conservation de la forme en cours de la réaction). Cependant une réaction pseudomorphe n'est pas nécessairement une réaction topotaxique.

Des relations de structure entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 ont été observées par Keeling et Wick (40) en réduisant les faces (00.1) de monocristaux d'hématite selon deux procédés. D'une part, par dissociation sous vide à 1200°C et d'autre part, par un mélange CO-CO₂ à 650°C.

Ils déterminèrent ainsi la présence de deux orientations AA' et BB'

Orientation AA'	$(111)_M$	//	$(00.1)_H$
	$[0\bar{1}1]_M$	//	$[10.0]^*_H$
Orientation BB'	$(112)_M$	//	$(00.1)_H$
	$[0\bar{1}1]_M$	//	$[10.0]^*_H$

Ils montrent que la première orientation AA' est plus importante que la deuxième BB'.

Blakmann et Kaye (41), par diffraction d'électrons, ont étudié la réduction partielle des faces (00.1) de monocristaux d'hématite. Ils n'observent que l'orientation AA' et l'expliquent comme étant le résultat de la réaction topochemique qui maintiendrait le réseau d'oxygène de l'hématite parallèle à celui de la magnétite.

Dans une étude de la réduction de l'hématite en magnétite, Heizmann et coll (34) ont mis en évidence, lors de la réduction aux basses températures (200-400°C), la présence de nouvelles orientations appelées C et D.

Orientations C	$(113)_M$	//	$(00.1)_H$
	$[0\bar{1}1]_M$	//	$[10.0]^*_H$

Orientation D	$(115)_M$	//	$(00.1)_H$
	$[0\bar{1}1]_M$	//	$[10.0]^*_H$

Ils ont montré que les orientations C, D sont faibles par rapport à AA' et que l'orientation BB' n'apparaît qu'à partir d'un certain degré d'avancement de la réaction.

Récemment, dans une étude de la réduction de l'hématite en magnétite à 650°C effectuée sur des monocristaux naturels, El-Abdouni (30) a mis en évidence une orientation intermédiaire entre AA' et BB' qu'il a désignée par N et dont la relation de structure est:

Orientation N	$(97\bar{1}0)_M$	//	$(00.1)_H$
	$[0\bar{1}0\bar{7}]_M$	//	$[10.0]^*_H$

I. 6. Représentation des plans en contacts.

La figure I-2 représente à la même échelle la répartition des ions d'oxygène dans les plans (00.1) de l'hématite et (111) de la magnétite. Par superposition de ces plans on vérifie que les relations topotaxiques correspondent à un emboîtement optimal des atomes d'oxygène à travers l'interface.

Des distorsions résultent de cet emboîtement car les paramètres a et b des deux réseaux plans d'oxygène sont différents. La distance L caractérisant ces ruptures de périodicité peut être définie par:

$$L = n \cdot a = (n+1) \cdot b$$

a : paramètre du réseau hexagonal de l'hématite

b : paramètre du réseau cubique de la magnétite

Cette distance $L = (a \cdot b) / (a - b)$ est de l'ordre de 250 Å.

I. 7. Conclusion.

On s'est limité dans cette étude bibliographique, aux travaux qui traitent uniquement à la première étape de la réduction des oxydes de fer c'est à dire la transformation hématite-magnétite.

La cinétique de réduction de l'hématite en magnétite apparaît comme un phénomène particulièrement complexe qui peut être abordée sous différents aspects selon les moyens mis en œuvre (RX pour caractériser la texture du produit de réduction, microscopie à balayage ou autre pour l'étude morphologique, traitement d'image pour caractériser la fragilisation et la dégradation de la résistance mécanique en cours de réduction, etc . . .)

Les lois cinétiques sont établies à partir de modèles mathématiques élaborés en considérant la géométrie des échantillons à réduire et le ou les processus réactionnels mis en jeu.

Le régime mixte résultant de la réaction chimique et de la diffusion est celui que l'on rencontre le plus souvent dans l'étude de la réduction de l'hématite en magnétite.

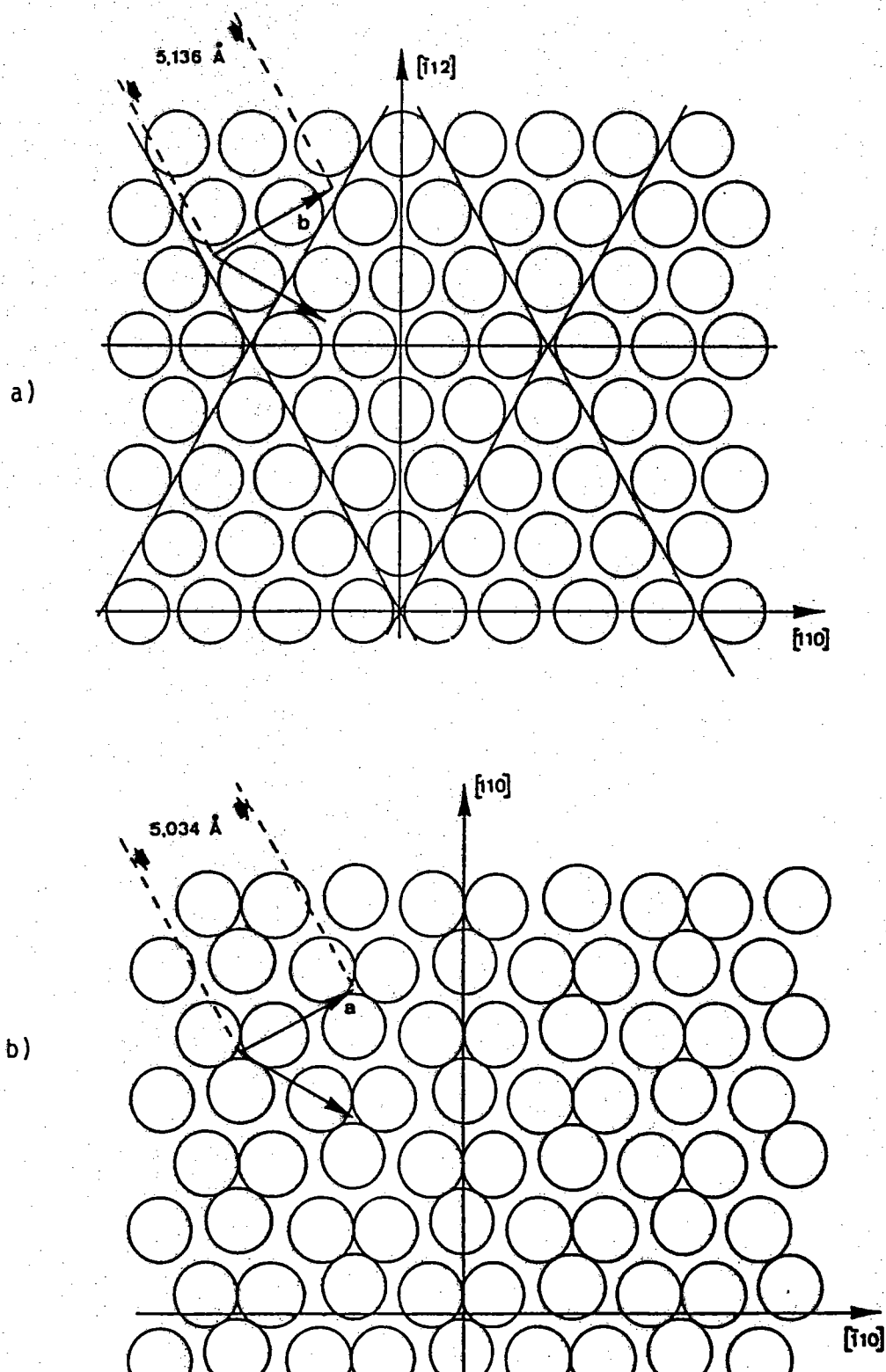


Figure I-2: a) ions oxygène dans le plan (111) de la magnétite
b) ions oxygène dans le plan (00.1) de l'hématite

CHAPITRE .II

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Plan :

II . 1 . Réduction de l'hématite

II . 2 . Description du matériel employer pour la thermogravimétrie

II . 3 . Conditions de réduction

II . 3 . 1 . Nature des échantillons utilisés

II . 3 . 2 . Mode opératoire

II . 3 . 3 . Thermogravimétrie et déroulement d'une réduction

II . 4 . Goniométrie de texture et mesure d'une figure de pôles

II . 4 . 1 . Description du goniomètre de texture

II . 4 . 2 . Mesure d'une figure de pôles (hkl) par la méthode de Schulz

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II . 1 . Réduction de l'hématite.

On s'intéresse dans cette étude à l'évolution cristallographique de la magnétite formée au cours de la réduction. En effet, c'est lors de la transformation hématite-magnétite qu'il y a un changement de structure cristalline important. Le travail est effectué sur des échantillons monocristallins d'hématite naturelle au moyen des deux techniques expérimentales suivantes:

- la thermogravimétrie
- goniométrie de texture par rayons X.

II . 2 . Description du matériel utilisé pour la thermogravimétrie.

La réduction a lieu dans un tube laboratoire d'une thermobalance où balance électronique à fléau de haute précision. Ce fléau est réglé à l'équilibre indifférent. La nacelle porte-échantillon est suspendue à l'une de ses extrémités. A l'autre extrémité, une suspension dite de rééquilibrage comprenant un volet optique et un aimant permanent se déplaçant dans un solénoïde, lorsqu'il y a variation du poids. Deux équilibrages sont possibles :

a) Equilibrage automatique:

Il est assuré par une cellule photo-résistante. Un faisceau issu d'une lampe incorporée dans la balance, est dirigé sur la cellule photo-résistance. Ce faisceau est plus ou moins obturé par le volet, suivant la position du fléau. Le courant, recueilli par la cellule est amplifié puis transmis à une bobine dans laquelle circule l'aimant permanent. L'équilibre du fléau s'établit lorsque la force de Laplace sur cet aimant compense la variation de poids. Le courant mesuré sous forme d'une tension aux bornes d'une résistance est proportionnel à la variation du poids.

b) Equilibrage mécanique:

Il est assuré par 4 cavaliers, ou surcharges étalonnées, doublant les gammes de rééquilibrage automatique. Ils sont commandés de l'extérieur par des électro-aimants. Ces cavaliers permettent les réglages du fléau de 10 mg jusqu'à 1500 mg.

c) Le four:

Le four de forme tronconique est isolé de l'extérieur par une double paroi métallique, dans laquelle est enfermé un serpentin de circulation d'eau, destinée au refroidissement. Le four est commandé par un régulateur qui permet la mise en température et le refroidissement du four. La température est mesurée à l'aide de thermocouples Nickel-Chrome/Nickel-allié. Un thermocouple fixé dans la partie inférieure du tube laboratoire permet de connaître la température au voisinage immédiat de l'échantillon placé dans le réacteur lors la réduction. (figure II-1)

II. 3 . Conditions de réduction.

II. 3 . 1. Nature des échantillons utilisés.

Les échantillons utilisés sont des monocristaux d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en provenance d'Itabira. Ils présentent des faces naturelles (00.1) bien formées sur lesquelles est effectué une série de polissage. La taille de ces faces est suffisante pour faciliter l'examen aux rayons X. Ces monocristaux d'hématite sont découpés en petits parallélépipèdes dont deux faces opposées sont les faces (00.1)_H. Les dimensions des côtés de ces échantillons sont généralement comprises entre 5 et 10 mm.

II. 3 . 2. Mode opératoire.

Les cinétiques de réduction sont suivies par thermogravimétrie. Les réductions sont effectuées par un mélange réducteur CO-CO₂ à 10% de CO à différentes températures allant de 700°C à 950°C. Les monocristaux parallélépipédiques de 0,50 à 1,50 g sont suspendus à l'intérieur du tube laboratoire au moyen d'un fil de platine. Le mode opératoire utilisé est le suivant:

- purge du réacteur sous azote
- mise en place du four, chauffé à la température de réduction (mesurée près de l'échantillon)
- passage sous gaz réducteur et réduction isotherme
- trempe sous gaz réducteur
- purge du réacteur sous azote.

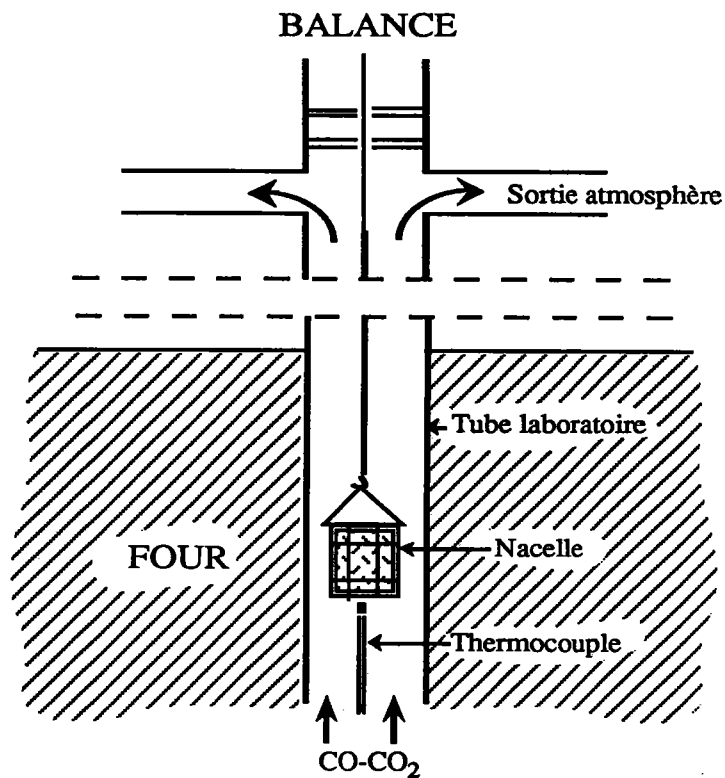


Figure II-1: Réacteur dans le tube laboratoire.

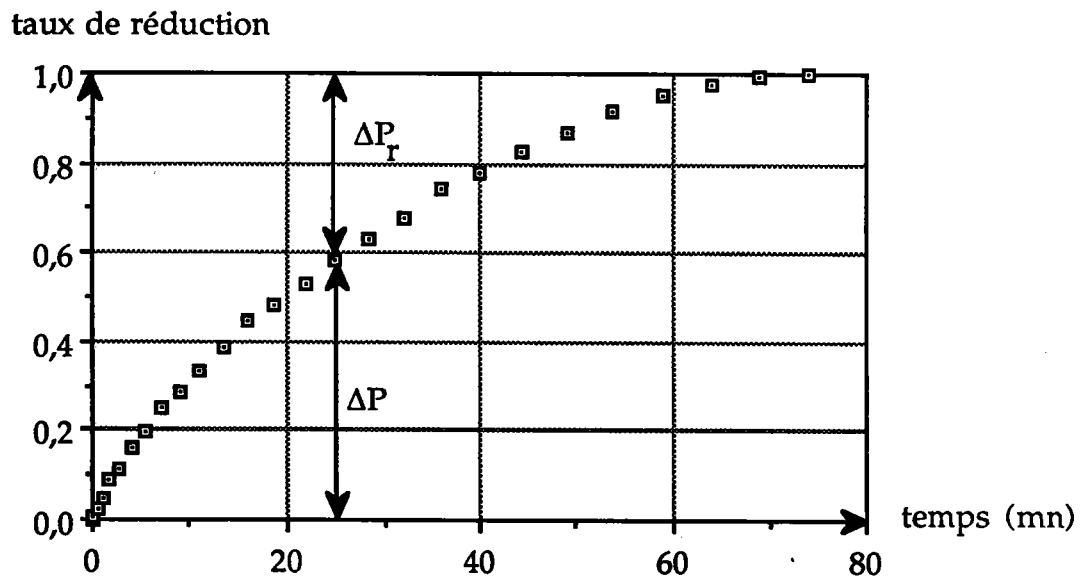


Figure II-2: Courbe thermogravimétrique d'un monocrystal d'hématite naturelle réduit à 950 °C par un mélange de CO/CO₂.

II.3.3. Thermogravimétrie et déroulement d'une réaction.

Les techniques de thermogravimétrie sont souvent intéressantes à utiliser dans les études expérimentales de la cinétique des réactions solide-gaz entraînant une variation de masse de l'échantillon solide initial. (figure II-2)

La réduction s'effectue dans la thermobalance à température constante, et à pression constante égale à 0,1 MP. Le débit du gaz réducteur doit être suffisant pour que la diffusion de ce dernier à la surface des échantillons ne soit pas un facteur limitatif de la vitesse de réduction. Le mélange gazeux CO-CO₂ est préparé par des pompes doseuses, qui délivrent un débit constant. Ce débit varie de 48 l/h à 100 l/h selon la composition du mélange réducteur.

L'avancement de la réduction est caractérisé par le taux de réduction (α) qui est le rapport de la quantité d'oxygène enlevée à l'oxyde initial (Fe₂O₃), à la quantité totale d'oxygène à enlever lors de la réduction totale. Ce taux a pour expression:

$$\alpha = \frac{\Delta P}{\Delta P_{\text{tot}}} \quad (\text{II.1})$$

ΔP = Poids de l'oxygène enlevé.

ΔP_{tot} = Poids total d'oxygène à enlever lors de la réduction totale.

L'avancement de la réaction peut être aussi caractérisé, par la grandeur X qui est le rapport de la quantité d'oxygène restant à enlever à l'oxyde de départ à l'instant t, à la quantité totale d'oxygène à enlever lors de réduction totale.

$$X = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{\text{tot}}} \quad (\text{II.2})$$

ΔP_r = Poids d'oxygène restant à enlever à l'oxyde de départ à l'instant t.

Cette grandeur X est liée au taux de réduction α par la relation:

$$X = 1 - \alpha \quad (\text{II.3})$$

En début de réaction $\alpha = 0$ et $X = 1$, à la fin de la réaction $\alpha = 1$ et $X = 0$.

Cette quantité X est donc le complément de α et nous l'utiliserons par la suite dans les expressions mathématiques.

II. 4 . Goniométrie de texture et mesure d'une figure de pôles.

II. 4. 1. Description du goniomètre de texture.

Nous avons utilisé pour nos essais de texture un goniomètre dont la base est constituée d'un diffractomètre horizontal ($\theta-2\theta$). Sur cette base est montée un berceau d'Euler vertical qui assure les deux rotations de l'échantillon: (figure II-4)

- une rotation azimutale d'angle ϕ
- une rotation de déclinaison d'angle ψ .

La source de rayons X est un tube à anticathode de fer. Le rayonnement est filtré ($\lambda=1.9373 \text{ \AA}$). La direction du faisceau incident est assurée par un collimateur de 1 mm de diamètre.

La mesure de l'intensité diffractée est effectuée par un compteur à scintillations diaphragmé par un système de fentes réglables. Le goniomètre et le compteur sont réglés sur l'angle de Bragg 2θ , correspondant aux conditions de diffraction du rayonnement utilisé, pour les plans du type (hkl). Les mouvements ψ et ϕ du goniomètre sont assurés par des moteurs pas à pas pilotés par ordinateur.

Les rayons diffractés par l'échantillon étant captés par le compteur, les impulsions reçues sont comptées, traitées par ordinateur et transmises à une table traçante qui trace par lignes de niveaux, de différentes couleurs, la répartition des plans (hkl).

II. 4. 2. Mesure d'une figure de pôles (hkl) par la méthode de SCHULTZ.

Sur le goniomètre l'échantillon tourne autour de deux axes de rotations perpendiculaires: (figure II-3)

- l'axe de rotation azimutale ϕ est perpendiculaire au plan de l'échantillon
- l'axe de rotation de déclinaison ψ est situé dans le plan de l'échantillon

Soit un référentiel {OXYZ} lié à l'échantillon avec OX perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La normale [hkl]* aux plans (hkl) est repérée par les deux

angles ψ et ϕ (figure II-3). En projection stéréographique, OXY étant le plan de projection, le point P de coordonnées angulaires (ψ , ϕ), appelé pôle, représente la normale $[hkl]^*$.

Les rayons X incidents et diffractés par les plans (hkl), définissent le plan d'incidence. (figure II-3)

En goniométrie de texture selon SCHULZ (44), on utilise la géométrie BRAGG-BRENTANO : l'angle de réflexion est égale à l'angle d'incidence. Le compteur, placé à l'angle $2\theta_{hkl}$, détecte les rayons diffractés par les plans (hkl) dont la normale $[hkl]^*$ est:

- située dans le plan d'incidence,
- bissectrice de l'angle $(\pi - 2\theta)$.

Les coordonnées angulaires (ψ, ϕ) de cette normale correspondent aux déplacements angulaires ψ et ϕ de l'échantillon sur le goniomètre. Pour un angle de déclinaison donné ψ , quand l'échantillon tourne autour de l'axe de rotation azimutale ϕ , le compteur détecte tous les plans (hkl) dont la normale est sur un cône d'ouverture ψ . Ce cône est tangent au plan d'incidence π , sa projection stéréographique est un cercle de rayon ψ . Toute la figure de pôles est décrite quand l'échantillon tourne de 2π autour de ϕ pour chaque valeur de $0 < \psi < \pi/2$. (figure II-3)

La stratégie de SCHULZ (44) possède un avantage important, car au cours du mouvement de l'échantillon, les corrections d'intensité, dues à l'absorption, ne sont pas nécessaires (45).

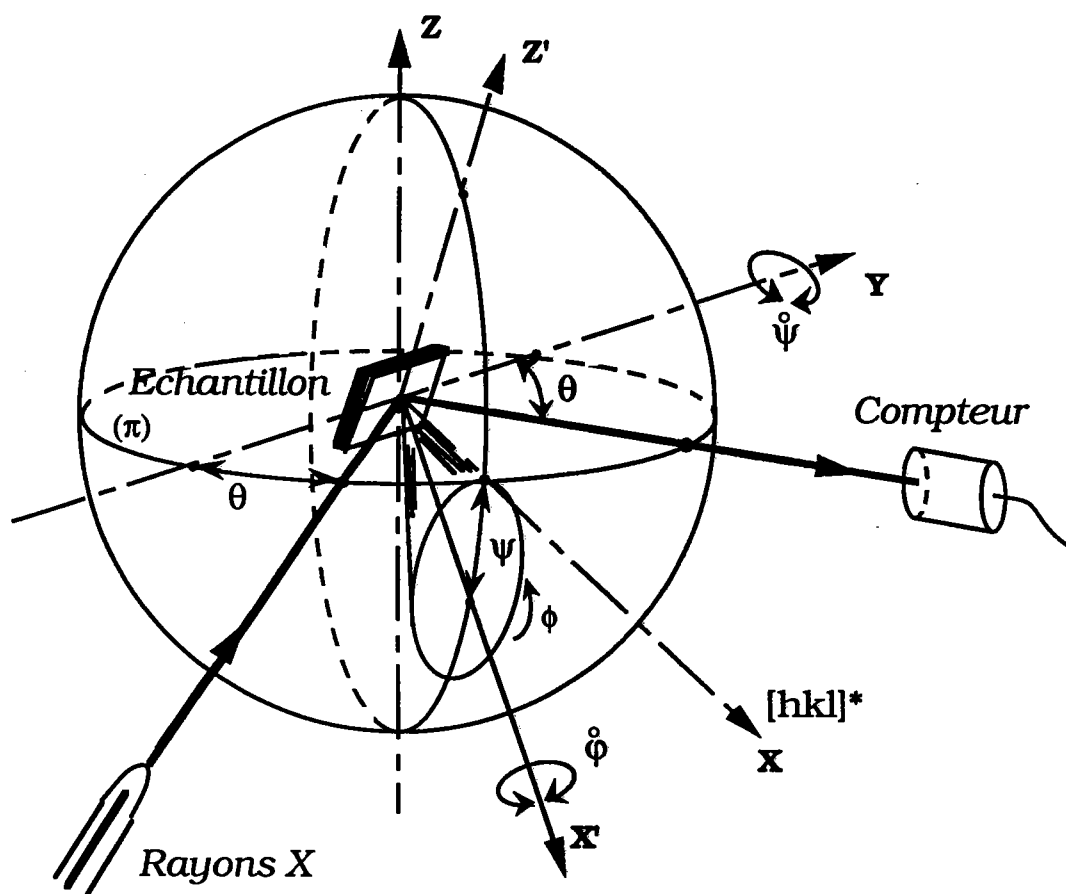


Figure II-3: Géométrie de la diffraction permettant l'obtention des figures de pôles.

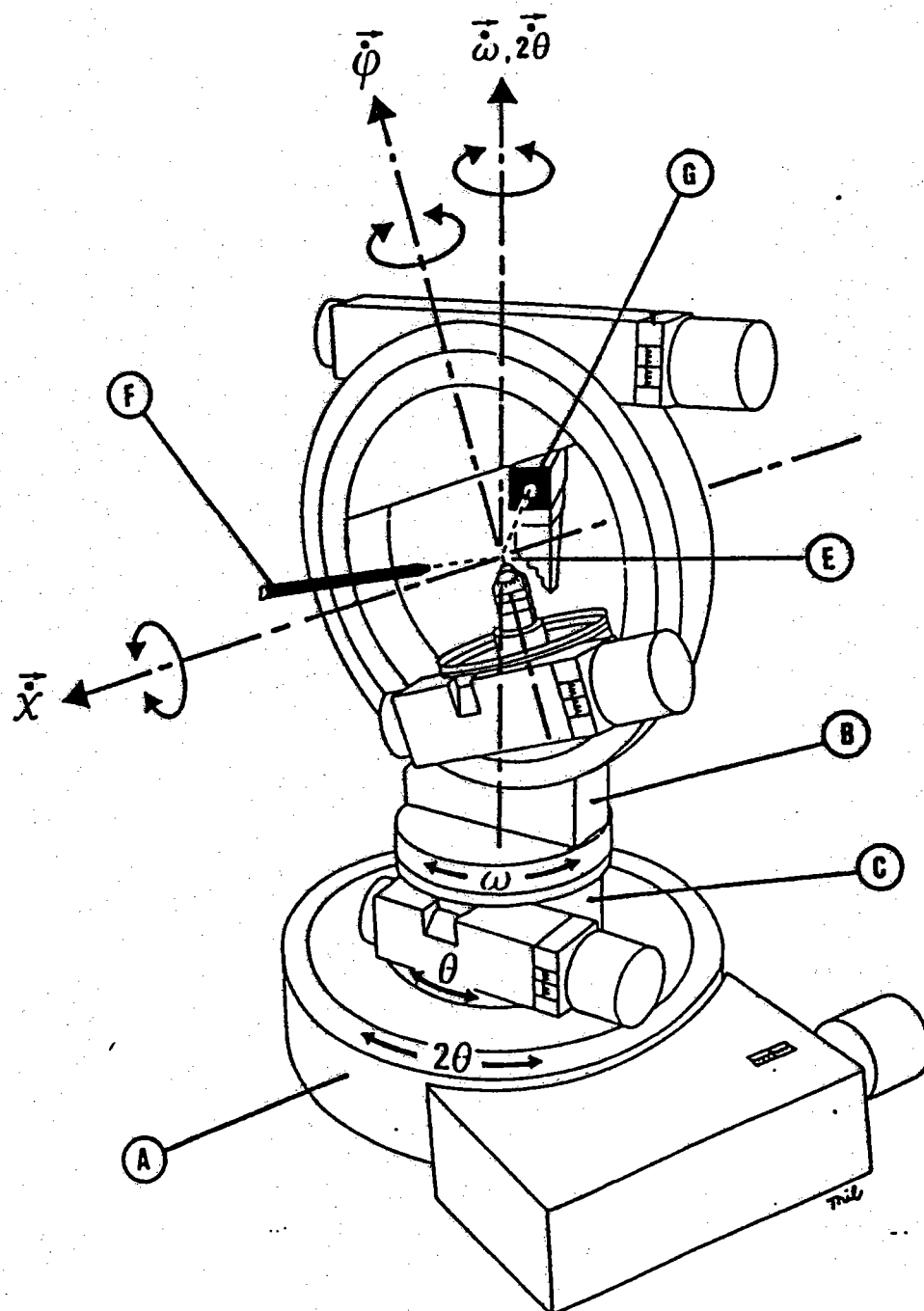


Figure II-4: Représentation schématique du goniomètre de texture.

- A - Base du goniomètre
- B - Berceau d'Euler
- C - Couronne
- E - Tête goniométrique
- F - Collimateur
- G - Compteur

CHAPITRE .III

ETUDE DE REDUCTION DE L'HEMATITE EN MAGNETITE

Plan :

III . 1 . Introduction

III . 2 . Etapes élémentaires de la réduction simple de l'hématite

III . 3 . Méthodes d'exploitation des courbes cinétiques

III . 3 . 1 . Lois cinétiques en régime chimique

III . 3 . 2 . Vitesse de réduction en régime chimique

III . 3 . 3 . Aire réactionnelle

III . 3 . 4 . Vitesse chimique de la réduction

III . 3 . 5 . Vitesse de la réaction en régime de diffusion

III . 3 . 5 . 1 . Cas des échantillons sphériques ou plaquettes

III . 3 . 5 . 2 . Cas des échantillons parallélépipédiques

III . 3 . 6 . Vitesse de la réaction en régime mixte

III . 3 . 6 . 1 . Cas des échantillons sphériques ou plaquettes

III . 3 . 6 . 2 . Cas des échantillons parallélépipédiques

III . 4 . Variation de l'incrément thermique au cours de la réduction

III. 1. Introduction.

L'importance de cette première étape se situe essentiellement au niveau des perturbations qui sont dues aux importantes modifications de structures cristallographiques que l'on observe lors de la réduction de l'hématite Fe_2O_3 (réseau hexagonal $R\bar{3}C$) en magnétite Fe_3O_4 (réseau cubique $Fd\bar{3}m$). On sait que les minerais d'hématite se réduisent mieux que les minerais de magnétite bien que celle-ci soit déjà une forme réduite de l'hématite (46).

De nombreux travaux de cinétique ont montré que les processus qui peuvent contrôler la cinétique d'une réaction hétérogène sont la réaction chimique à l'interface solide-gaz, la diffusion des gaz ou ions et la germination (47). En général la réduction est contrôlée simultanément par la réaction chimique et la diffusion. Nous sommes alors en régime mixte. Dans certains cas, la réaction chimique paraît contrôler la réaction. Le régime chimique est alors le régime apparent de la réaction.

Selon Wei-Kao-Lu (48) et A.Rist (6) (7) la vitesse virtuelle de transport par diffusion (ions ou gaz) à travers la couche réduite au cours de l'avancement de la réduction est infinie lorsque l'épaisseur de cette couche est nulle. De ce fait, la vitesse maximale de la réaction interfaciale est plus faible que celle de la diffusion. La vitesse minimale étant celle qui détermine l'avancement de la réaction, c'est donc le régime interfacial ou la germination qui contrôle la réaction globale et qui devient le régime apparent. Ceci se produit donc toujours au tout début de la réaction, pendant un temps plus ou moins court, et jusqu'à un avancement plus ou moins élevé de la réaction dépendant des caractéristiques de l'échantillon et des constantes de diffusion.

Delmon (47) a montré que si le nombre de germes par unité de surface des particules à réduire est très grand, le régime défini par la germination peut-être assimilé, théoriquement au régime interfacial. La germination et la croissance des germes peuvent être considérées comme des actes réactionnels élémentaires des réactions hétérogènes. Notons que le nombre de germes peut augmenter dans des proportions importantes avec les défauts, les impuretés du solide réagissant, et la température de la réaction.

Dans notre cas le nombre de germes est très important car on observe un front réactionnel parallèle à la surface externe. Nous pouvons admettre que la germination (vitesse d'apparition des germes) n'est pas le phénomène limitatif. El-Abdouni (30) a vérifié cette hypothèse sur des échantillons similaires aux nôtres.

III. 2. Etapes élémentaires de la réduction simple de l'hématite.

Lorsque la germination n'est pas limitative, d'après Dutilloy et coll (6) (7), les étapes élémentaires de la réduction d'un oxyde dense dans une atmosphère réductrice, sont les suivantes: (Figure III-1)

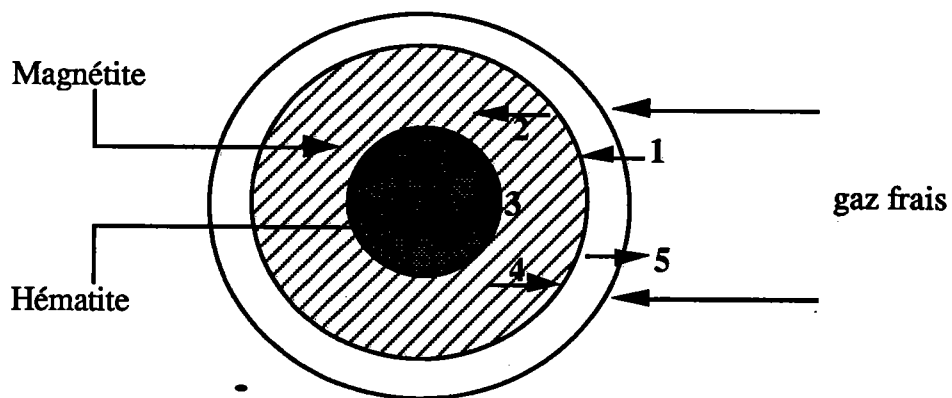


Figure III-1: Réduction simple d'un échantillon d'oxyde dense par une atmosphère réductrice (CO-CO₂).

- 1: Diffusion du gaz réducteur dans la couche limite qui entoure l'oxyde.
- 2: Diffusion du gaz à travers le produit solide de la réaction, les phases réduites peuvent être poreuses ou denses.
- 3: Réaction chimique à l'interface solide-gaz si le produit est poreux ou à l'interface solide-solide si le produit est dense.
- 4: Diffusion du gaz oxydé à travers le produit poreux à contre-courant du gaz réducteur.
- 5: Diffusion du gaz oxydé dans la couche limite qui entoure l'échantillon.

III. 3. Méthodes d'exploitation des courbes cinétiques.

Pour exploiter les courbes cinétiques expérimentales, nous avons élaboré un modèle mathématique. Dans un premier temps on se limite à un contrôle de la réduction par la réaction chimique et nous verrons par la suite l'influence de la diffusion.

III.3.1. Lois cinétiques en régime chimique.

Les hypothèses suivantes ont été faites:

- la réaction chimique contrôle la réduction. La diffusion est suffisamment rapide pour ne pas perturber la réaction chimique. La vitesse d'avancement de l'interface est constante du début à la fin. L'épaisseur du produit formé croît alors linéairement avec le temps de réduction.
- le monocristal d'oxyde est dense et le produit formé par réaction est poreux.
- le solide de départ est isotrope (d'un point de vue cinétique).

Le solide à réduire à une forme quelconque qui se caractérise par un volume:

$$V_0 = \varphi (a_0 \cdot b_0 \cdot c_0) \quad (\text{III.1})$$

où a_0 , b_0 et c_0 sont respectivement les trois demi-dimensions du solide, choisies dans trois directions orthogonales, à l'instant $t=0$.

φ est un facteur de forme qui prend la valeur:

$\varphi = 4/3\pi$ pour une sphère.

$\varphi = 8$ pour le parallélépipède rectangle.

$\varphi < 8$ pour le parallélépipède non rectangle.

Si a_i , b_i et c_i sont les demi-dimensions du solide à l'instant t , le volume non réduit s'écrit:

$$V_i = \varphi (a_i \cdot b_i \cdot c_i) \quad (\text{III.2})$$

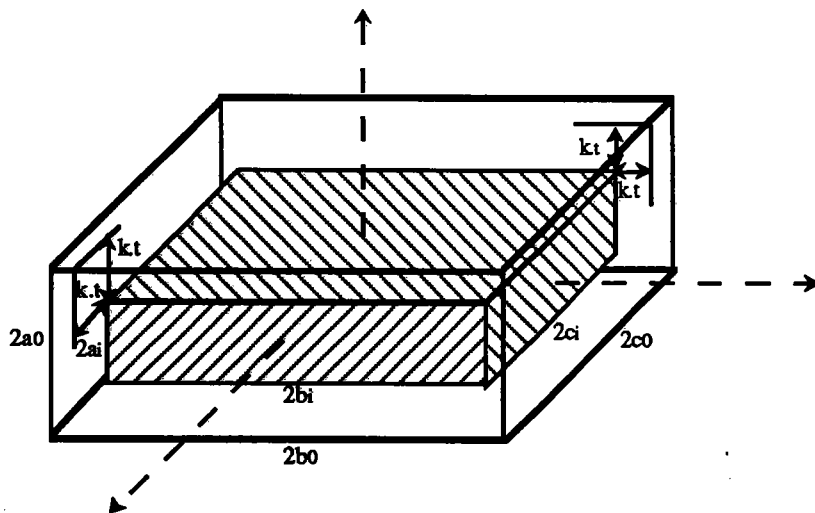


Figure III-2: Transformation topochimique lors de la réduction d'un échantillon d'oxyde.

Dans le cas d'un solide isotrope, de forme parallélépipédique et pour une transformation topochimique (Figure III-2), la surface réactionnelle reste à tout instant parallèle à la surface externe et l'on peut écrire:

$$\begin{aligned} a_i &= a_0 - kt \\ b_i &= b_0 - kt \\ c_i &= c_0 - kt \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

où k est la constante de vitesse de la réaction chimique. Cette vitesse est également celle de progression de l'interface réactionnel.

Soient λ et μ deux scalaires positifs caractérisant les rapports des dimensions. Si a_0 est la plus petite demi-dimension du solide, les deux autres demi-dimensions peuvent s'écrire à l'instant $t=0$:

$$\begin{aligned} b_0 &= a_0 + \lambda a_0 \\ c_0 &= a_0 + \mu a_0 \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

De même à l'instant t , les dimensions du matériau non encore transformé peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} b_i &= a_i + \lambda a_0 \\ c_i &= a_i + \mu a_0 \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

Dans ces conditions la masse du solide initial M_0 et celle du solide non réduit M_i peuvent se mettre sous forme:

$$M_0 = d \cdot V_0 = d \varphi [a_0 (a_0 + \lambda a_0) (a_0 + \mu a_0)] \quad (\text{III.6})$$

$$M_i = d \cdot V_i = d \varphi [a_i (a_i + \lambda a_0) (a_i + \mu a_0)] \quad (\text{III.7})$$

Nous avons vu (équations (II.2) et (II.3)) que l'avancement de la réaction est donnée par:

$$1 - \alpha = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{\text{tot}}} = \frac{M_i}{M_0} \quad (\text{III.8})$$

ou:

$$1 - \alpha = \frac{\left(\frac{a_i}{a_0}\right)^3 + (\lambda + \mu) \left(\frac{a_i}{a_0}\right)^2 + \lambda \cdot \mu \left(\frac{a_i}{a_0}\right)}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \cdot \mu} \quad (\text{III.9})$$

En régime chimique la vitesse de progression du front étant constante la réaction s'arrêtera lorsque $a_i=0$ c'est à dire au temps $t_{fc} = a_0/k$. Posons:

$$\tau = \frac{t}{t_{fc}} \quad (\text{III.10})$$

Ce rapport, sans dimension, est appelé temps réduit. Au début de la réaction $\tau = 0$

et à la fin de la réaction $\tau = 1$. Il représente une durée relative comptée par rapport à la durée totale de la réaction. Les dimensions du solide peuvent s'exprimer en fonction de τ à partir de la relation:

$$\frac{a_i}{a_0} = 1 - \tau \quad (\text{III.11})$$

La loi cinétique peut s'écrire d'une manière générale:

$$1 - \alpha = \frac{(1 - \tau)^3 + (\lambda + \mu)(1 - \tau)^2 + \lambda \cdot \mu(1 - \tau)}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \cdot \mu} \quad (\text{III.12})$$

Cette loi se simplifie en fonction des facteurs de forme λ et μ et permet de retrouver les lois cinétiques établies dans le cas de la réduction en géométrie sphérique ou plane.

Oxyde de forme sphérique ou cubique.

$$\begin{aligned} \lambda &= \mu = 0 \\ 1 - \alpha &= (1 - \tau)^3 \\ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} &= t/t_{fc} \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Oxyde de forme parallélépipédique à base carrée type aiguille ou cylindre filiforme.

$$\begin{aligned} \lambda &= 0, \mu \gg 1 \\ 1 - \alpha &= (1 - \tau)^2 \\ 1 - (1 - \alpha)^{1/2} &= t/t_{fc} \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

Oxyde sous forme de plaquettes (mur plan).

$$\begin{aligned} \lambda, \mu &\gg 1 \\ 1 - \alpha &= 1 - \tau \\ 1 - (1 - \alpha)^{1/1} &= t/t_{fc} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Pour un solide de forme quelconque, les relations précédentes peuvent se généraliser et se mettre sous la forme:

$$\begin{aligned} X &= 1 - (1 - \alpha)^{1/q} = t/t_{fc} \\ X &= 1 - \alpha = (a_i/a_0)^q \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

où q est un coefficient permettant de linéariser l'équation (III-12) dont l'expression est:

$$q = \frac{3 + 2(\lambda + \mu) + \lambda \cdot \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \cdot \mu} \quad (\text{III.17})$$

Les différents cas précédents se retrouvent facilement:

Sphère et cube	$\lambda = \mu = 0$	$q = 3$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 1 - X^{1/3} = t/t_{fc}$
Parallélépipède et cylindre	$\lambda = 0, \mu = \infty$	$q = 2$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 1 - X^{1/2} = t/t_{fc}$
Plaquettes	$\lambda = \infty, \mu = \infty$	$q = 1$	$1 - (1 - \alpha)^{1/1} = 1 - X = t/t_{fc}$

III. 3. 2. Vitesse de réduction en régime chimique.

Les conditions pour que la réaction évolue en régime chimique sont :

- un approvisionnement facile en gaz réducteur de l'interface réactionnelle
- et une évacuation facile des gaz oxydés à l'extérieur de l'échantillon.

Ces conditions sont remplies lorsque le débit gazeux est important, pour permettre le renouvellement de l'atmosphère réductrice à l'interface réactionnel et lorsque la couche de la magnétite formée est poreuse, peu épaisse, pour faciliter l'accès du gaz réducteur et l'évacuation des gaz oxydés.

La vitesse de la réaction est donnée par la dérivée, par rapport au temps, de l'avancement:

$$v_c = \frac{d\Delta P}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} \Delta P_{tot} \quad (\text{III.18})$$

$$\Delta P = \Delta P_{tot} - \Delta P_r = m p V_0 - m p V_i \quad (\text{III.19})$$

La vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$v_c = \frac{d\Delta P}{dt} = - \frac{dX}{dt} \cdot \Delta P_{tot} \quad (\text{III.20})$$

en tenant compte de la relation (III.12) qui exprime le taux d'avancement X , il vient:

$$v_c = \frac{3(1-\tau)^2 + 2(\lambda + \mu)(1-\tau) + \lambda \cdot \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \cdot \mu} \frac{1}{t_{fc}} \Delta P_{tot} \quad (\text{III.21})$$

cette vitesse v_c est donnée en fonction des facteurs λ et μ qui caractérisent la forme du solide à réduire. La vitesse initiale de la réaction ($\tau = 0$) est donnée par:

$$v_{0c} = \frac{3 + 2(\lambda + \mu) + \lambda \cdot \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \cdot \mu} \frac{1}{t_{fc}} \Delta P_{tot} = \frac{q}{t_{fc}} \Delta P_{tot} \quad (\text{III.22})$$

de cette relation on peut déterminer le temps nécessaire à la réaction en régime chimique.

III.3.3. Aire réactionnelle.

A la forme de l'échantillon peut-être associée une aire qui est un paramètre essentiel de la cinétique.

A l'instant $t=0$ l'aire initiale est:

$$\begin{aligned} S_0 &= \varphi [a_0 b_0 + a_0 c_0 + b_0 c_0] \\ S_0 &= q \varphi v a_0^2 \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

avec $v = 1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu$.

Le tableau III-1 donne les valeurs des surfaces correspondant à des géométries simples.

A l'instant t , la surface de l'interface devient:

$$S_i = \varphi [a_i b_i + a_i c_i + b_i c_i]$$

En remplaçant b_i et c_i par leurs expressions (III-5) en fonction de a_0 , λ et μ , on obtient:

$$S_i = \varphi v a_0^2 \left[\frac{3 \left(\frac{a_i}{a_0}\right)^2 + 2(\lambda + \mu) \left(\frac{a_i}{a_0}\right) + \lambda \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu} \right] \quad (\text{III.24})$$

dans cette équation le terme entre crochets n'est autre que la vitesse à un facteur multiplicatif près ($\Delta P_{tot} / t_{fc}$). A partir des relations (III.16) et (III.21) on obtient la relation suivante:

$$S_i = q \varphi v a_0^2 \left(\frac{a_i}{a_0}\right)^{q-1} \quad (\text{III.25})$$

qui peut s'écrire encore:

$$S_i = S_0 \left(\frac{a_i}{a_0}\right)^{q-1} = S_0 X^{\frac{q-1}{q}} \quad (\text{III.26})$$

cette relation montre que l'aire de l'interface réactionnelle à l'instant t est une fonction de la surface initiale S_0 et de l'avancement de la réaction.

III. 3. 4. Vitesse chimique de la réduction.

Lorsque la réaction chimique suit une loi cinétique du premier ordre, comme cela a été vérifié lors des travaux précédents (13) (14), sa vitesse est proportionnelle: d'une part à l'aire de l'interface réactionnelle solide-gaz S_i d'autre part à la concentration C_i qui règne à l'interface.

$$v_c = B (C_i - C^*) S_i \quad (\text{III-27})$$

B = la constante de vitesse.

C_0 = la concentration extérieure du gaz

C^* = la concentration correspondant à l'équilibre du gaz avec Fe_2O_3 et Fe_3O_4

C_i = la concentration du gaz à l'interface.

Lorsque la diffusion gazeuse est suffisamment rapide pour ne pas influencer sur la réaction chimique, la concentration à l'interface C_i est alors égale à la concentration C_0 du gaz à l'extérieur du solide.

Dans l'équation (III-26), on remplace S_i par son expression (III-26) en fonction de S_0 et l'avancement X , la vitesse de la réaction en régime chimique devient:

$$v_c = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = q V \phi B (C_0 - C^*) a_0^2 X^{\frac{q-1}{q}} \quad (\text{III.27})_{\text{bis}}$$

on intègre cette relation et compte tenu des conditions initiales (à $t=0$, $X=1$), on obtient la loi cinétique précédemment décrite:

$$1 - X^{\frac{1}{q}} = \frac{B(C_0 - C^*)}{m p a_0} t \quad (\text{III.28})$$

avec

m = la masse de l'atome d'oxygène

p = le nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume

Le temps t_{fc} nécessaire pour obtenir la réduction totale ($X = 0$) est donné par:

$$t_{fc} = \frac{m p a_0}{B(C_0 - C^*)} \quad (\text{III.29})$$

Tableau III-1: Valeurs des surfaces correspondant à des géométries simples.

Forme du matériau	λ	μ	Facteur forme q	Facteur de forme	ν	$S_0 = q\phi\nu a_0^2$
Sphère de rayon R_0	0	0	3	$4/3\pi$	1	$4\pi R_0^2$
Cube de demi-arrête a_0	0	0	3	8	1	$24 a_0^2$
Parallélépipède à base carrée	1	1	2	8	4	$64 a_0^2$
Parrallélépipède type aiguille	$\lambda = 1/\mu \gg 1$		2	8	μ	$16 a_0 c_0$
Cylindre filiforme	$\lambda = 0 \quad \mu \gg 1$		2	2π	μ	$2\pi R_0 H_0$
Plaquette	$\lambda \gg 1 \quad \mu \gg 1$		1	8	$\lambda\mu$	$8 b_0 c_0$

D'une manière générale, pour un échantillon d'oxyde de fer de forme quelconque, la loi cinétique peut s'écrire:

$$1 - X^{\frac{1}{q}} = \frac{t}{t_{fc}} \quad (\text{III.30})$$

la vitesse de la réaction est:

$$v_c = \frac{q}{t_{fc}} X^{\frac{q-1}{q}} \Delta P_{tot} \quad (\text{III.31})$$

La vitesse de réaction en régime chimique v_c et le temps final t_{fc} de réaction ont été calculés pour des formes géométriques simples. (Tableau III-2)

Sphère de rayon R_0 et cube de demi-arrête $a_0 = R_0$.

$$\lambda = \mu = 0 \quad q = 3$$

$$1 - X^{1/3} = t/t_{fc}$$

$$v_c = B(C_0 - C^*) 4\pi R_0^2 X^{2/3}$$

$$v_c = \frac{3 X^{2/3}}{t_{fc}} \cdot \Delta P_{tot} \quad (\text{III.32})$$

$$t_{fc} = \frac{m p R_0}{B(C_0 - C^*)} \quad (\text{III.33})$$

Cylindre de rayon R_0 et parallélépipède à base carrée ($a_0 = b_0 < c_0$) $a_0 = R_0$.

$$\lambda = 0 ; \mu \gg 1 \quad q = 2$$

$$1 - X^{1/2} = t/t_{fc}$$

$$v_c = B(C_0 - C^*) 4\pi \mu R_0 X^{1/2}$$

où $4\pi \mu R_0$ est la surface latérale du cylindre

$$v_c = \frac{2 X^{1/2}}{t_{fc}} \cdot \Delta P_{tot} \quad (\text{III.34})$$

$$t_{fc} = \frac{m p R_0}{B(C_0 - C^*)} \quad (\text{III.35})$$

Plaquette (mur plan) d'épaisseur $E_0 = a_0$.

$$\lambda \gg 1 ; \mu \gg 1 \quad q = 1$$

$$1 - X = t/t_{fc}$$

$$v_c = \frac{1}{t_{fc}} \cdot \Delta P_{tot} = \text{cte} \quad (\text{III.36})$$

$$t_{fc} = \frac{m p E_0}{B(C_0 - C^*)} \quad (\text{III.37})$$

La vitesse de la réaction en régime chimique ne prend pas en compte la diffusion dans la couche de la magnétite. Lorsque la diffusion dans la couche de la magnétite est le processus limitatif, les gaz réducteurs parviennent difficilement à l'interface et les gaz oxydés sont difficilement évacués. La concentration à l'interface tend alors vers la concentration d'équilibre C^* .

III.3.5. Vitesse de diffusion de la réduction.

Les transports de matière par diffusion dans la couche réduite de l'hématite obéissent à la loi de Fick.

" Le flux de matière qui traverse la surface S_i par unité de temps dans la direction a est donnée par ":

$$J = - S_i D \frac{dC}{da} \quad (\text{III.38})$$

où dC/da est le gradient de concentration dans la direction a .

D = le coefficient de diffusion (en cm^2/s)

$$J \int_{a_i}^{a_0} \frac{da}{a_i^{q-1}} = - q \phi v a_0^2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{q-1} . D (C_0 - C^*) \quad q \neq 2 \quad (\text{III.39})$$

III.3.5.1. Cas des échantillons sphériques et plaquettes. ($q \neq 2$)

$$J = - q(q-2) \phi v a_0 \frac{X^{\frac{q-2}{q}}}{1 - X^{\frac{q-2}{q}}} . D (C_0 - C^*) = \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} \quad q \neq 2 \quad (\text{III.39})$$

En intégrant et compte tenu des conditions initiales:

$$1 - \frac{q}{q-2} X^{\frac{2}{q}} + \frac{2}{q-2} X = \frac{2 q \phi v a_0}{\Delta P_{\text{tot}}} . D (C_0 - C^*) t \quad q \neq 2 \quad (\text{III.40})$$

dans le cas où la diffusion est le régime limitatif ($C_i = C^*$), le temps t_{fD} nécessaire pour obtenir la réduction totale ($X = 0$) est:

$$t_{fD} = \frac{m p a_0^2}{2 q D (C_0 - C^*)} \quad (\text{III.41})$$

la loi cinétique en régime de diffusion pur est donnée par:

$$1 - \frac{q}{q-2} X^{\frac{2}{q}} + \frac{2}{q-2} X = \frac{t}{t_{fD}} \quad q \neq 2 \quad (\text{III.42})$$

et la vitesse de réduction en régime de diffusion pour $q \neq 2$ obéit à la relation:

$$v_D = \frac{q-2}{2} \frac{\Delta P_{\text{tot}}}{t_{fD}} \frac{X^{\frac{q-2}{q}}}{1 - X^{\frac{q-2}{q}}} \quad (\text{III.43})$$

Ces relations appliquées aux différents cas simples donnent: (Tableau III-2)

Sphère de rayon R_0 ($q = 3$)

$$1 - 3 X^{\frac{2}{3}} + 2 X = \frac{t}{t_{FD}}$$

$$v_D = \frac{\Delta P_{tot}}{2 t_{FD}} \frac{X^{\frac{1}{3}}}{1 - X^{\frac{1}{3}}} \quad (III.44)$$

$$t_{FD} = \frac{m p R_0^2}{6 D (C_0 - C^*)} \quad (III.45)$$

Mur plan d'épaisseur $2E_0$ ($q = 1$)

$$1 + X^2 - 2 X = \frac{t}{t_{FD}} \quad \text{soit } \alpha^2 = K t$$

qui est la loi parabolique bien connue

$$v_D = \frac{\Delta P_{tot}}{2 t_{FD}} \frac{1}{1 - X} \quad (III.46)$$

$$t_{FD} = \frac{m p E_0^2}{2 D (C_0 - C^*)} \quad (III.47)$$

III.3.5.2. Cas des échantillons parallélépipédiques. ($q=2$)

Dans ce cas le flux de matière est donnée par:

$$J \int_{a_i}^{a_0} \frac{da}{a_i} = - 2 \phi v a_0 . D (C_0 - C^*) \quad (III.48)$$

$$J = 2 \phi v a_0 \frac{D (C_0 - C^*)}{\ln(a_i/a_0)} = 2 \phi v a_0 \frac{D (C_0 - C^*)}{\ln(X^{1/2})} \quad (III.49)$$

La vitesse de la réaction en régime diffusionnel est donnée par la valeur du flux à travers la surface S_i par unité de temps.

$$v_D = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{tot} = - 4 \phi v a_0 \frac{D (C_0 - C^*)}{\ln X} \quad (III.50)$$

l' intégration de la relation et compte tenu des conditions initiales donne:

$$1 - X + X \ln X = \frac{4 D (C_0 - C^*)}{m p a_0^2} t \quad (III.51)$$

le temps t_{fD} nécessaire pour obtenir la réduction totale en régime de diffusion pur ($C_i = C^*$) est alors:

$$t_{fD} = \frac{m p a_0^2}{4 D (C_0 - C^*)} \quad (III.52)$$

La loi cinétique dans le cas d'un régime de diffusion d'un échantillon d'oxyde dense de forme parallélépipédique peut s'écrire:

$$1 - X + X \ln X = \frac{t}{t_{fD}} \quad (III.53)$$

et sa vitesse de réduction est:

$$v_D = - \frac{\Delta P_{tot}}{t_{fD}} \frac{1}{\ln X} \quad 0 \leq X \leq 1 \quad (III.54)$$

III. 3. 6. Vitesse de réduction en régime mixte.

Dans ce cas la diffusion et la réaction chimique opèrent en série, et la concentration C_i à l'interface s'ajuste en fonction des vitesses respectives des deux processus (6) (7). En général le plus lent des deux processus impose son rythme à l'ensemble et règle la réduction. Cette affirmation n'est vraie que dans les cas extrêmes ou l'un des deux processus a une vitesse "virtuelle" très inférieure à la vitesse "virtuelle" de l'autre. La concentration à l'interface C_i est comprise entre C_0 et C^* . En régime permanent ces deux vitesses sont égales et chacune d'entre elles est représentative de la vitesse de réduction ($v_C = v_D = v_M$).

III. 3. 6. 1. Cas des échantillons sphériques et des plaquettes. ($q \neq 2$)

Pour un échantillon d'oxyde de forme sphérique ($q = 3$) ou sous forme de plaquettes ($q = 1$) on a:

$$q \frac{B (C_i - C^*)}{m p a_0} X^{\frac{q-1}{q}} = q(q-2) \frac{D (C_0 - C_i)}{m p a_0^2} \frac{X^{\frac{q-2}{q}}}{1 - X^{\frac{q-2}{q}}} \quad (III.55)$$

De cette expression, la valeur de la concentration à l'interface C_i peut-être calculée en fonction de la concentration extérieure du gaz C_0 et de la concentration C^* correspondant à l'équilibre du gaz avec l'hématite et la magnétite.

$$C_i = \frac{C_0 + \frac{B a_0}{(q-2) D} (X^{\frac{1}{q}} - X^{\frac{q-1}{q}}) C^*}{1 + \frac{B a_0}{(q-2) D} (X^{\frac{1}{q}} - X^{\frac{q-1}{q}})} \quad (III.65)$$

il vient donc:

$$C_i - C^* = \frac{C_0 - C^*}{1 + \frac{B a_0}{(q-2)D} \left(X \frac{1}{q} - X \frac{q-1}{q} \right)} \quad (\text{III.57})$$

finalement on obtient la vitesse de réduction en régime mixte en fonction de l'avancement.

$$v_M = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = \frac{q B (C_0 - C^*) X \frac{q-1}{q} \Delta P_{\text{tot}}}{m p a_0 \left[1 + \frac{B a_0}{(q-2)D} \left(X \frac{1}{q} - X \frac{q-1}{q} \right) \right]} \quad (\text{III.58})$$

La loi cinétique du régime mixte après intégration et compte tenu des conditions initiales a pour expression:

$$\frac{B a_0}{2q D} \left(1 - \frac{q}{q-2} X \frac{2}{q} + \frac{2}{q-2} X \right) + \left(1 - X \frac{1}{q} \right) = \frac{B (C_0 - C^*)}{m p a_0} t \quad (\text{III.59})$$

et le temps t_{fM} nécessaire pour obtenir la réduction totale en régime mixte ($X = 0$) s'écrit:

$$t_{fM} = \frac{m p a_0}{B (C_0 - C^*)} \left[1 + \frac{B a_0}{2q D} \right] = t_{fC} + t_{fD} \quad (\text{III.60})$$

la durée de la réduction en régime mixte est la somme des temps virtuels de réduction en régime chimique et en régime de diffusion pur.

La loi cinétique en régime mixte peut se mettre alors sous la forme:

$$A \left[1 - \frac{q}{q-2} X \frac{2}{q} + \frac{2}{q-2} X \right] + C \left[1 - X \frac{1}{q} \right] = \frac{t}{t_{fM}} \quad (\text{III.61})$$

$$A = \frac{\frac{B a_0}{2q D}}{\frac{B a_0}{2q D} + 1} \quad C = \frac{1}{\frac{B a_0}{2q D} + 1}$$

Puisque chacun de ces deux processus est capable d'une vitesse virtuelle bien déterminée, on peut calculer leur rapport pour déterminer quel régime gouverne principalement la réduction:

$$\frac{v_C}{v_D} = \frac{B a_0}{(q-2)D} \left(X \frac{1}{q} - X \frac{q-1}{q} \right) \quad (\text{III.62})$$

Pour un échantillon sphérique ($q = 3$)

$$\frac{v_C}{v_D} = \frac{B a_0}{D} \left(X \frac{1}{3} - X \frac{2}{3} \right) \quad (\text{III.63})$$

Pour un mur plan ($q = 1$)

$$\frac{v_C}{v_D} = \frac{B a_0}{D} (1 - X) \quad (\text{III.64})$$

Dans le cas d'un échantillon de forme sphérique la réduction est contrôlée au début et en fin de réduction ($X=1$ et $X=0$) par la réaction chimique alors que pour un échantillon sous forme de plaquettes la réduction n'est contrôlée par la réaction chimique qu'au tout début de la réduction ($X=1$).

III.3.6.2. Cas des échantillons parallélépipédiques. ($q=2$)

De la même manière, on obtient la concentration à l'interface C_i en fonction de la concentration extérieure du gaz C_0 et la concentration correspondant à l'équilibre C^* du gaz avec l'hématite et la magnétite, en écrivant l'égalité des vitesses:

$$C_i = \frac{C_0 + \frac{B a_0}{2D} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X} C^*}{1 + \frac{B a_0}{2D} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X}} \quad (\text{III.65})$$

il vient donc:

$$C_i - C^* = \frac{C_0 - C^*}{1 + \frac{B a_0}{2D} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X}} \quad (\text{III.66})$$

on obtient finalement la vitesse de la réduction en régime mixte en fonction de l'avancement.

$$v_M = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = \frac{2 B (C_0 - C^*) X^{\frac{1}{2}} \Delta P_{\text{tot}}}{m p a_0 \left[1 + \frac{B a_0}{2D} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X} \right]} \quad (\text{III.67})$$

après intégration et compte tenu des conditions initiales, la loi cinétique du régime mixte a pour expression:

$$\frac{B a_0}{4D} (1 - X + X \ln X) + (1 - X^{\frac{1}{2}}) = \frac{B (C_0 - C^*)}{m p a_0} t \quad (\text{III.68})$$

le temps t_{fM} nécessaire pour obtenir la réduction totale en régime mixte est:

$$t_{fM} = \frac{m p a_0}{B (C_0 - C^*)} \left[1 + \frac{B a_0}{4D} \right] = t_{fC} + t_D \quad (\text{III.69})$$

La loi cinétique peut se mettre sous la forme suivante:

$$A [1 - X + X \ln X] + C [1 - X^2] = \frac{t}{t_{\text{fm}}} \quad (\text{III.70})$$

$$A = \frac{\frac{B a_0}{4 D}}{\frac{B a_0}{4 D} + 1} \quad C = \frac{1}{\frac{B a_0}{4 D} + 1}$$

Le rapport des vitesses permettra de connaître le régime qui gouverne la réduction:

$$\frac{v_C}{v_D} = 2 \cdot \frac{B a_0}{4 D} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X} \quad (\text{III.71})$$

On peut voir que le terme $X^{1/2} \ln(1/X)$ tend vers 0 pour $X = 1$ (début de réduction) ou $X = 0$ (fin de réduction), cela se traduit par une vitesse du régime chimique très faible ou une vitesse du régime de diffusion très grande. Le régime le plus lent impose son rythme à l'ensemble (3) (6), on en déduit que le régime chimique gouverne toujours la réduction au début et à la fin. Notons en fin que ce rapport présente toujours un maximum égal à $0,37 B a_0 / D$ pour $X = 0,135$ ou $\alpha = 0,865$ (Voir figure IV-12 page 64).

III . 4 . Variation de l'incrément thermique au cours de la réduction.

Lorsque la réduction s'effectue en régime mixte permanent, nous pouvons écrire:

$$v_C = v_D = v_M$$

nous en déduisons dans le cas d'un échantillon parallélépipédique que:

$$V_M = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = \frac{2 B (C_i - C^*) X^{\frac{1}{2}}}{m p a_0} \quad (\text{III.72})$$

en remplaçant C_i par sa valeur déduite de l'expression (III.65), il vient:

$$- \frac{dX}{dt} = \frac{2(C_0 - C^*)}{m p a_0} \frac{K R T \cdot D X^{\frac{1}{2}}}{D + K R T \omega} \quad (\text{III.73})$$

$$\omega = \frac{a_0}{2} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X}$$

K = constante des vitesses de la réaction chimique

R = constante des gaz parfait

T = température

La vitesse réactionnelle peut également s'exprimer en fonction de l'énergie d'activation, au moyen de la relation:

$$V_{\text{exp}} = V_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.74})$$

soit encore

$$\text{Log} V_{\text{exp}} = \text{Log} V_0 - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (\text{III.75})$$

Si la réaction est gouvernée par un seul processus réactionnel, la courbe $\text{Log}(V_{\text{exp}})$ en fonction de $1/T$ est une droite dont la pente donne l'énergie d'activation.

Dans le cas général où plusieurs processus sont en concurrence, il est possible de déterminer cette énergie en calculant la pente de la tangente à la courbe $\text{Log}(V_{\text{exp}}) = f(1/T)$ pour une valeur donnée de la température et de l'avancement. La tangente à la courbe s'obtient en calculant la dérivée partielle par rapport à la température de la fonction (III.73), soit:

$$\frac{\partial}{\partial T} \log\left(-\frac{dX}{dt}\right) = \frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial T} + \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} - \frac{1}{D + KRT \omega} \frac{\partial}{\partial T} (D + KRT \omega) \quad (\text{III.76})$$

le premier membre fournit l'énergie d'activation apparente ΔE_a du phénomène, mesurée pour un degré d'avancement donné à la température T :

$$\frac{\partial}{\partial T} \log\left(-\frac{dX}{dt}\right) = \frac{\Delta E_a}{RT^2} = \frac{\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial T} D + \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} KRT \omega - KR \omega}{D + KRT \omega} \quad (\text{III.77})$$

En supposant que la constante de vitesse K et le coefficient de diffusion D obéissent à une loi d'Arrhénius avec respectivement des énergies d'activation ΔE_C et ΔE_D , la relation précédente s'écrit:

$$\Delta E_a = \frac{\Delta E_C D + B \omega [\Delta E_D - RT]}{D + B \omega} \quad (\text{III.78})$$

avec $B = KRT$

On obtient des équations similaires dans le cas d'un échantillon sphérique (3), (5), (13) et dans le cas de plaquettes (6) et (7) si l'on donne à ω les valeurs respectifs :

$$\omega = R_0 (X^{1/3} - X^{2/3}) \quad R_0 \text{ rayon de la sphère}$$

$$\omega = E_0 (1 - X) \quad E_0 \text{ épaisseur de la plaquette}$$

Cette énergie d'activation apparente ΔE_a de la réaction est représentée en fonction de $\omega/a_0 = \beta = 1/2 (X^{1/2} \text{Log}1/X)$ avec $0 < \beta < 0,135$ (figure III-1 a) et b)), par une portion d'hyperbole dont les deux asymptotes ont pour équation $\beta = -D/B a_0$ et $\Delta E_a = \Delta E_D - RT$. Deux cas peuvent être envisagés:

$-\Delta E_D - RT > \Delta E_C$: la fonction ΔE_a est croissante et toujours supérieure à ΔE_C

$-\Delta E_D - RT < \Delta E_C$: dans ce cas, ΔE_a est décroissante et inférieure à ΔE_C .

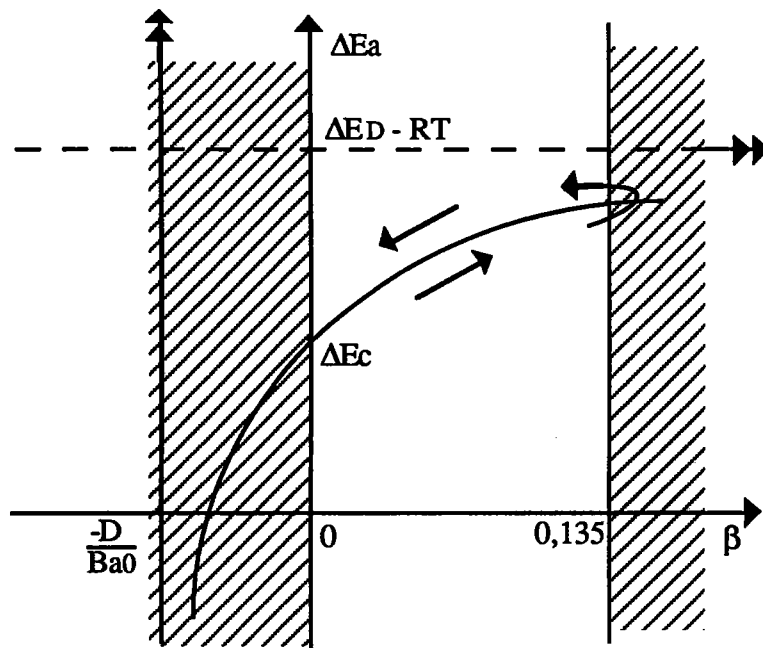
Nous pouvons remarquer que quelque soient les coefficients Ba_0 , D , ΔE_C et ΔE_D , nous aurons toujours $\Delta E_a = \Delta E_C$ pour $\beta = 0$, c'est à dire pour $X = 1$ ou $X = 0$. L'énergie d'activation expérimentale ΔE_a est donc égale, au début et à la fin de la réaction, à l'énergie d'activation de la réaction chimique. Cette énergie d'activation passe, pour $X = 0,135$, par un maximum si $\Delta E_C < \Delta E_D - RT$, par un minimum si $\Delta E_C > \Delta E_D - RT$.

Il résulte, que quelque soit l'avancement X ,

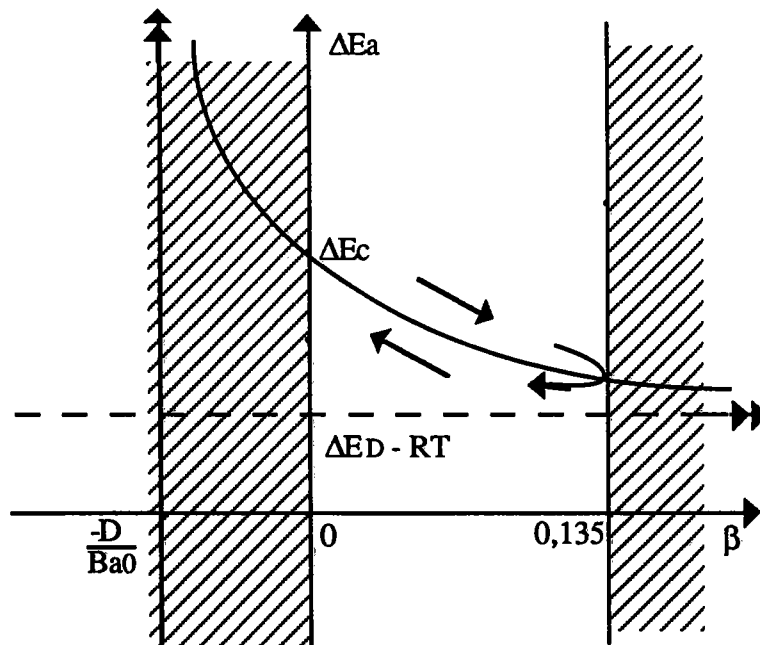
-pour $D \gg B a_0$ on observe le régime chimique et l'énergie d'activation apparente de la réaction a pour valeur: $\Delta E_a \approx \Delta E_C$

-pour $D \ll B a_0$ on atteint rapidement le régime de diffusion pur et l'énergie d'activation apparente tend vers une valeur: $\Delta E_a \approx \Delta E_D - RT$

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



a) $\Delta E_D - RT > \Delta E_C$



b) $\Delta E_D - RT < \Delta E_C$

Figure III-1: Énergie d'activation apparente ΔE_a de la réaction en fonction du paramètre β .

Tableau III-2: Lois cinétiques de la réduction et expressions des vitesses pour chaque régime.

forme de l'échantillon	Régime chimique	Régime de diffusion	Régime mixte
R₁ $q=1$ mur plan d'épaisseur $2 E_0$	* $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{t}{t_{fc}}$	$1 + x^2 - 2x = \frac{t}{t_D}$	$A[1 + x^2 - 2x] + C[1 - x] = \frac{t}{t_{fM}}$
	** $v_c = \frac{1}{t_{fc}} \Delta P_{tot}$	$v_D = \frac{\Delta P_{tot}}{2 t_{fD}} \frac{1}{1 - x}$	$v_M = \frac{B(C_0 - C^*) \Delta P_{tq}}{m p E_0 \left[1 + \frac{B E_0}{2 D} (1 - x) \right]}$
R₂ $q=2$ parallélépipède de demi-dimensions $b_0 = c_0 = 2 a_0$ α cylindre de rayon R_0	* $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{t}{t_{fc}}$	$1 - x + x \text{Log } x = \frac{t}{t_D}$	$A[1 - x + x \text{Log } x] + C[1 - x^{1/2}] = \frac{t}{t_{fM}}$
	** $v_c = \frac{2}{t_{fc}} (1 - \alpha)^{1/2} \Delta P_{tot}$	$v_D = \frac{\Delta P_{tot}}{t_{fD}} \frac{1}{\text{Log} \frac{1}{x}}$	$v_M = \frac{2 B(C_0 - C^*) x^{1/2} \Delta P_{tq}}{m p \left[1 + \frac{B a_0}{4 D} x^{1/2} \text{Ln} \frac{1}{x} \right]}$
R₃ $q=3$ cube d'arrête $2 a_0$ α sphère de rayon R_0	* $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{t}{t_{fc}}$	$1 - x^{2/3} + 2x = \frac{t}{t_D}$	$A[1 - x^{2/3} + 2x] + C[1 - x^{1/3}] = \frac{t}{t_{fM}}$
	** $v_c = \frac{3}{t_{fc}} (1 - \alpha)^{1/3} \Delta P_{tot}$	$v_D = \frac{\Delta P_{tot}}{2 t_{fD}} \frac{X^{1/3}}{1 - X^{1/3}}$	$v_M = \frac{3 B(C_0 - C^*) x^{2/3}}{m p R_0 \left[1 + \frac{B R_0}{4 D} (x^{1/3} - x^{2/3}) \right]}$

* Lois cinétiques de réduction
** Vitesses de la réaction

R1 : Dutilloy
R3 : J.J.Heizmann
R2 : Présente étude

CHAPITRE .IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Plan :

IV . 1 . Conditions expérimentales

IV . 1 . 1 . Conditions de réduction

IV . 1 . 1 . 1 . Préparation du réacteur

IV . 1 . 1 . 2 . Choix du débit

IV . 2 . Résultats expérimentaux

IV . 2 . 1 . Analyse des courbes thermogravimétriques

IV . 2 . 2 . Vitesses des réactions

IV . 2 . 3 . Incrément thermique au cours de la réduction

IV . 3 . Etude du régime chimique

IV . 3 . 1 . Vitesse de la réaction en régime chimique

IV . 3 . 2 . Influence de la concentration des gaz réducteurs et de la surface spécifique

IV . 3 . 3 . Détermination de la constante des vitesses

IV . 4 . Etude du régime mixte

IV . 4 . 1 . Etude de l'interaction entre de régime de diffusion et le régime chimique

IV . 4 . 2 . Incrément thermique relatif au régime mixte

IV . 4 . 3 . Détermination du coefficient de diffusion

IV . 4 . 4 . Droites du régime mixte

RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV . 1 . Conditions expérimentales.

IV . 1 . 1 . Conditions de réduction.

Des échantillons d'hématite de forme parallélépipédique présentant deux faces naturelles (00.1) bien développées sont réduits en magnétite par un mélange CO-CO₂ à des températures comprises entre 700 et 950°C. La concentration du mélange en gaz réducteur est de 10 % afin que les vitesses de réaction soient suffisamment rapides et compatibles avec un bon enregistrement de la perte de poids.

On sait que la forme géométrique du lit, imposée par le réacteur, peut jouer un rôle considérable sur la vitesse globale de la réduction. Ainsi certaines précautions doivent être prises en considération, il faut donc que:

-Le renouvellement des gaz soit suffisant pour éviter un appauvrissement en gaz réducteur au niveau de l'échantillon. La concentration gazeuse peut dans ce cas être considérée comme égale à la concentration du mélange réducteur initial fraîchement introduit dans le tube laboratoire.

-La température du four reste contante au cours de la réduction.

IV . 1 . 1 . 1 . Préparation du réacteur.

Des échantillons de prise d'essai sont coupés en parallélépipèdes de dimensions variant de 0,25 à 0,5 cm pour la plus petite d'entre elles et de 0,5 à 1,0 cm pour les deux autres de manière que $b \cong c \cong 2a$. De ce fait, le facteur de forme q déterminé dans le chapitre précédent est sensiblement égal à 2. Il est donc possible d'appliquer, sans ambiguïté, les lois relatives à la réduction des échantillons parallélépipédiques.

L'échantillon à réduire est suspendu dans le tube laboratoire par l'intermédiaire d'un fil de platine, jusqu'au milieu du four, à proximité d'un thermocouple Nickel-Chrome introduit dans le tube laboratoire par la partie inférieure et qui permet de mesurer la température au voisinage de l'échantillon.

IV.1.1.2. Choix du débit.

L'échantillon, chargé dans le réacteur, est balayé par un mélange de gaz réducteur dont le débit est fixé à 50 l/h correspondant à une vitesse linéaire du gaz dans le tube laboratoire de 5 cm/s. Ce débit est délivré par une pompe doseuse permettant l'obtention des mélanges gazeux de différentes teneurs en gaz réducteur.

Ce débit permettra au gaz réducteur d'accéder en tout point du solide à réduire de telle façon que la température au niveau de l'échantillon ne subisse pas de variation notable au moment de l'envoi du gaz réducteur.

IV.2. Résultats expérimentaux

IV.2.1. Analyse des courbes thermogravimétriques.

Différents échantillons d'hématite de forme parallélépipédique ont été réduits à des températures allant de 700 à 950°C. Sur les figures IV-1 à IV-4, sont tracées, à partir des enregistrements de la perte de poids, plusieurs courbes donnant la variation du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps.

On peut remarquer qu'il n'y a pas d'évolution de la forme de ces courbes en fonction de la température. Ces courbes présentent pratiquement la même allure et l'on peut noter l'absence d'un temps d'incubation. Cette absence laisse donc supposer, qu'au début de la réaction n'apparaît aucun effet limitatif (germination de la magnétite ou diffusion dans la magnétite (13) et (14)).

Pour des températures comprises entre 700°C et 800°C la pente à l'origine est importante, ce qui est compatible avec un contrôle interfacial au tout début de la réaction (3), (6), la vitesse de la réaction est maximale pour $\alpha = 0$, et décroît ensuite régulièrement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

La pente à l'origine devrait permettre de mesurer la vitesse initiale de la réduction (vitesse chimique). Cependant l'erreur sur cette mesure à l'origine est très importante. Pour obtenir une valeur initiale plus exacte, nous avons choisi de la calculer à partir de la dérivation des courbes thermogravimétriques. (figure IV-5 et figure IV-6)

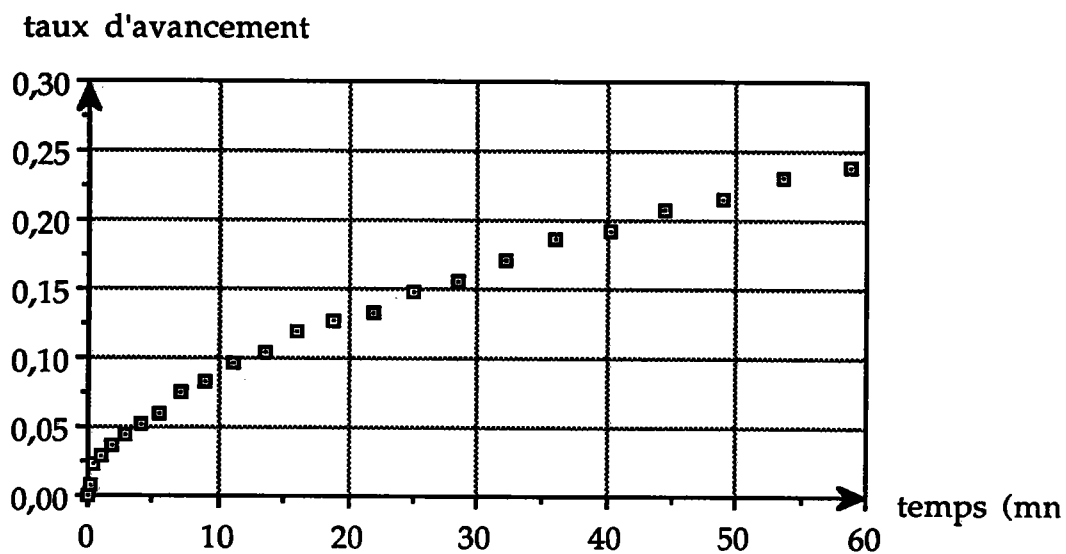


Figure IV-1: Courbe cinétique de la réduction de l'hématite en magnétite par CO-CO₂ à 10% de CO à 700°C.

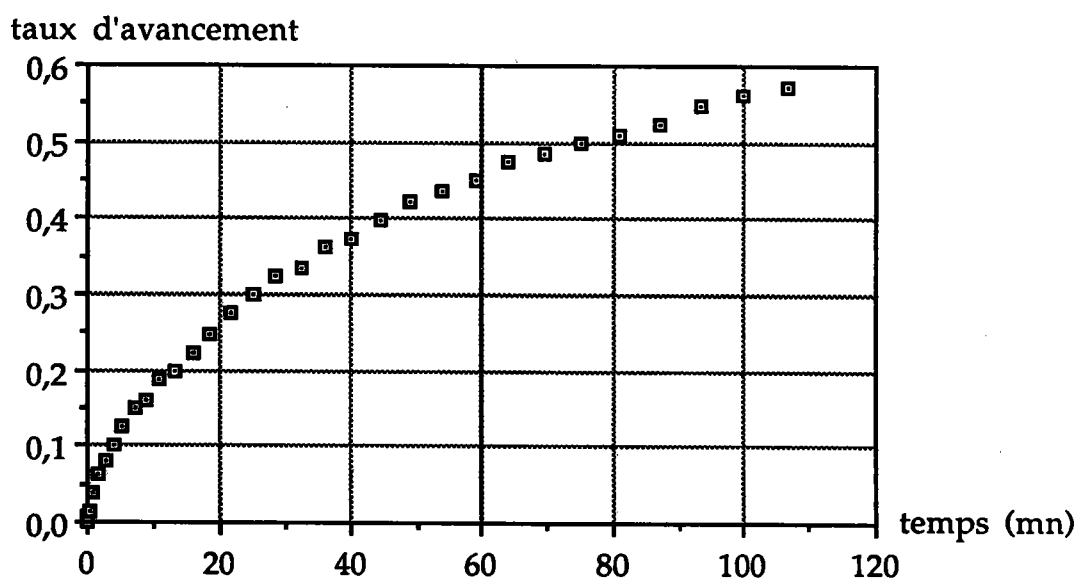


Figure IV-2: Courbe cinétique de la réduction de l'hématite en magnétite par CO-CO₂ à 10% de CO à 750°C.

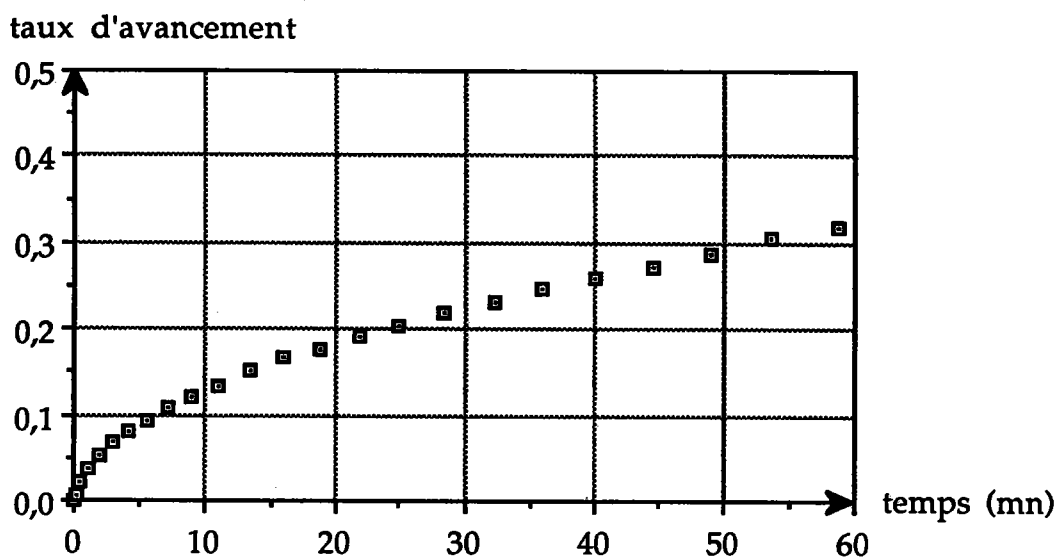


Figure IV-3: Courbe cinétique de la réduction de l'hématite en magnétite par CO-CO₂ à 10% de CO à 800°C.

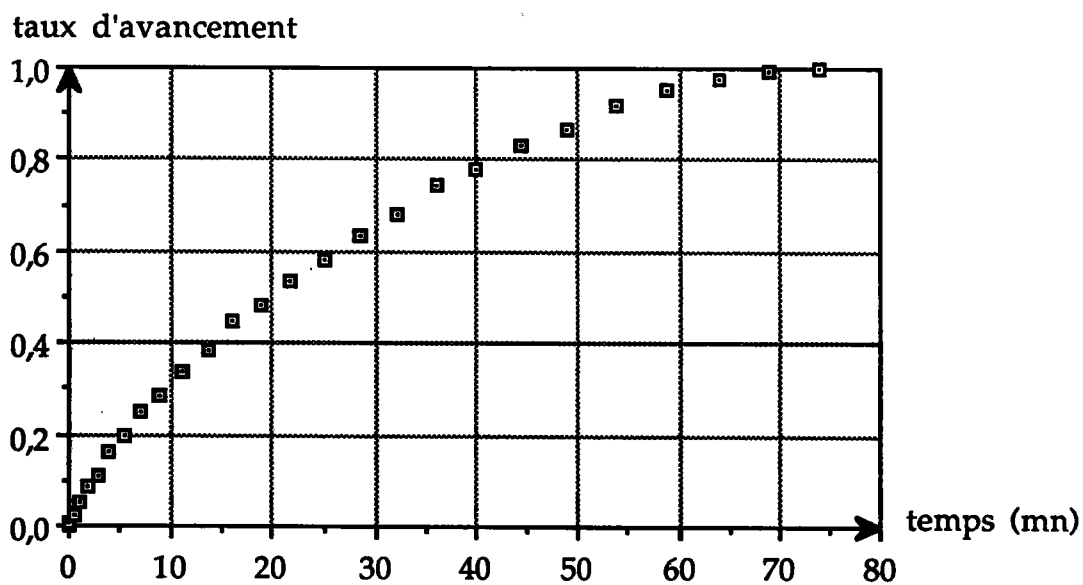


Figure IV-4: Courbe cinétique de la réduction de l'hématite en magnétite par CO-CO₂ à 10% de CO à 950°C.

IV. 2. 2. Vitesses des réactions.

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

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

Il suffit donc de déterminer la quantité $d\alpha/dt$, qui représente la dérivée des courbes $\alpha = f(t)$, pour calculer v_M . Ceci est réalisé à l'aide d'un programme de calcul informatique, dont le principe est le suivant: pour chaque courbe $\alpha = f(t)$, une vingtaine de points expérimentaux au minimum sont pris sur la totalité de chaque courbe ($0 \leq \alpha \leq 1$). Par la méthode des moindres carrés appliquée à la fonction

$$\alpha = e^{rt} (A t^4 + B t^3 + C t^2 + D t)$$

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

Les valeurs expérimentales de la vitesse, déterminée par dérivation des courbes thermogravimétriques sont immédiatement calculées et tracées en fonction de α . Les figures IV-5 et IV-6 montrent quelques exemples de dépouillement pour des réductions faites à différentes températures.

Les courbes expérimentales de vitesse présentent approximativement l'allure des courbes théoriques de vitesse que l'on obtient lorsque la réaction se fait en régime mixte. Rappelons que ce régime mixte est la combinaison du régime chimique et du régime diffusionnel. Nous pouvons à tout moment connaître la vitesse virtuelle du régime chimique et la vitesse virtuelle du régime diffusionnel. (figure IV-6)

Au début l'épaisseur de la magnétite est très faible et n'est pas un obstacle à la pénétration des gaz réducteurs ($V_{D \approx \infty}$): la réaction chimique qui gouverne la réduction. Lorsque l'épaisseur augmente la diffusion devient prépondérante.

Vitesses

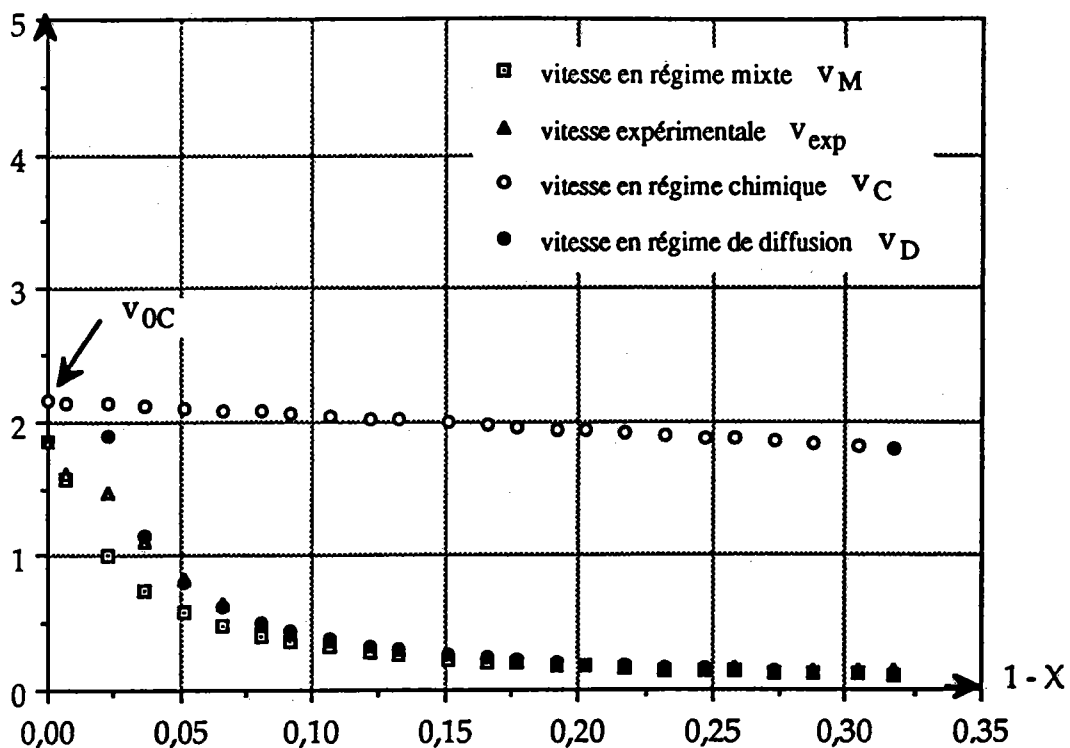


Figure IV-5: Vitesse expérimentale de la réduction obtenue par dérivation de la courbe cinétique à 800°C.

Vitesses

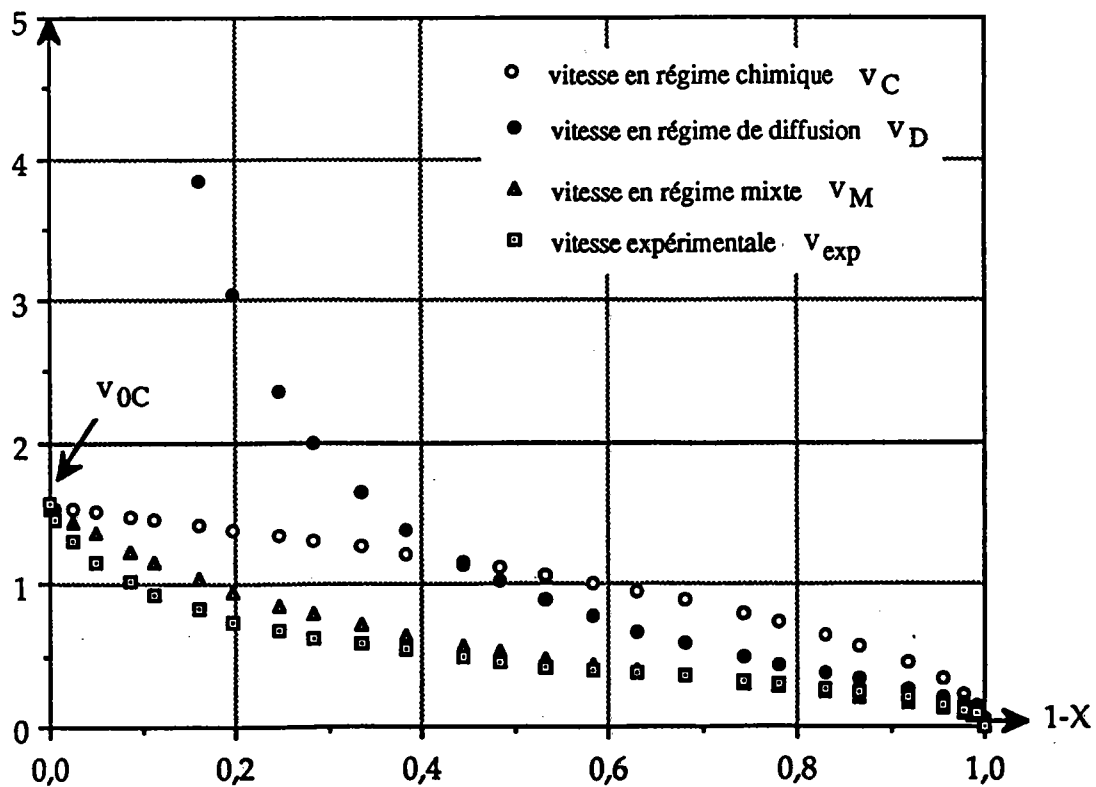


Figure IV-6: Vitesse expérimentale de la réduction obtenue par dérivation de la courbe cinétique à 950°C.

IV . 2 . 3 . Incrément thermique au cours de la réduction.

Pour décrire les réductions, il convient tout d'abord d'essayer de déterminer la valeur de l'incrément thermique pour différentes valeurs du degré d'avancement de la réaction. Sur la figure IV-7 est reporté la valeur de $\ln(v_{\text{exp}})$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs du degré d'avancement α . Nous obtenons les vitesses par dérivation des courbes thermogravimétriques. Les vitesses à l'origine ($\alpha \approx 0$) ne sont pas prises en considération car trop imprécises.

On remarque que:

- quelque soit le degré d'avancement on obtient toujours deux droites de pentes différentes. Les deux droites se décalent fortement aux environs de 800°C. Il semble donc qu'il y ait changement du mécanisme régulateur aux environs de cette température. Aux températures de réduction les plus faibles, correspond l'incrément thermique ΔE_1 ou ΔE_3 . Aux températures de réduction les plus élevées, correspond l'incrément thermique ΔE_2 .

La zone de transition entre les deux processus est nette. La température à laquelle s'effectue le changement est comprise entre 800°C et 850°C. Cette zone de transition concorde avec celle constatée par Et-Tabirou(10), Hayes et Grévissean (27) (28). Cette transition peut être attribuée à un changement de morphologie de la magnétite lors de la réduction de l'hématite.

- L'incrément thermique varie sensiblement avec le degré d'avancement de la réaction. Le tableau IV-1 donne les différentes valeurs de ΔE_1 , ΔE_2 et ΔE_3 en fonction de l'avancement α de la réaction.

α	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
T<850°C ΔE_1	—	—	—	11,7	—	10,1	—	—
T>850°C ΔE_2	—	—	18,8	—	26,2	26,2	27,3	26,9
T<850°C ΔE_3	—	—	33,4	—	29,2	33,8	—	—

Tableau IV-1: Incrément thermique pour différentes valeurs de l'avancement α .

La valeur moyenne de $\Delta E_1 = 46$ KJ/mole est proche de la valeur de l'énergie d'activation en régime chimique déterminée par Heizmann et Becker (42) pour lesquels $\Delta E_C = 37,6$ KJ/mole ou par Et-Tabirou (10) qui trouve $\Delta E_C = 58,5$ KJ/mole. Les valeurs moyennes de $\Delta E_2 = 104,5$ KJ/mole et $\Delta E_3 = 133,8$ KJ/mole sont proche de la valeur de l'énergie d'activation en régime diffusionnel $\Delta E_D = 108,7$ KJ/mole donnée par Heizmann et Becker(42).

Ces différentes remarques nous laissent supposer que nous sommes en présence de deux processus réactionnels compétitifs:

-Le premier est la réaction chimique proprement dite avec une énergie d'activation $\Delta E_C = \Delta E_1$.

-Le second est le transport de matière par diffusion avec une énergie d'activation $\Delta E_D = \Delta E_2 = \Delta E_3$.

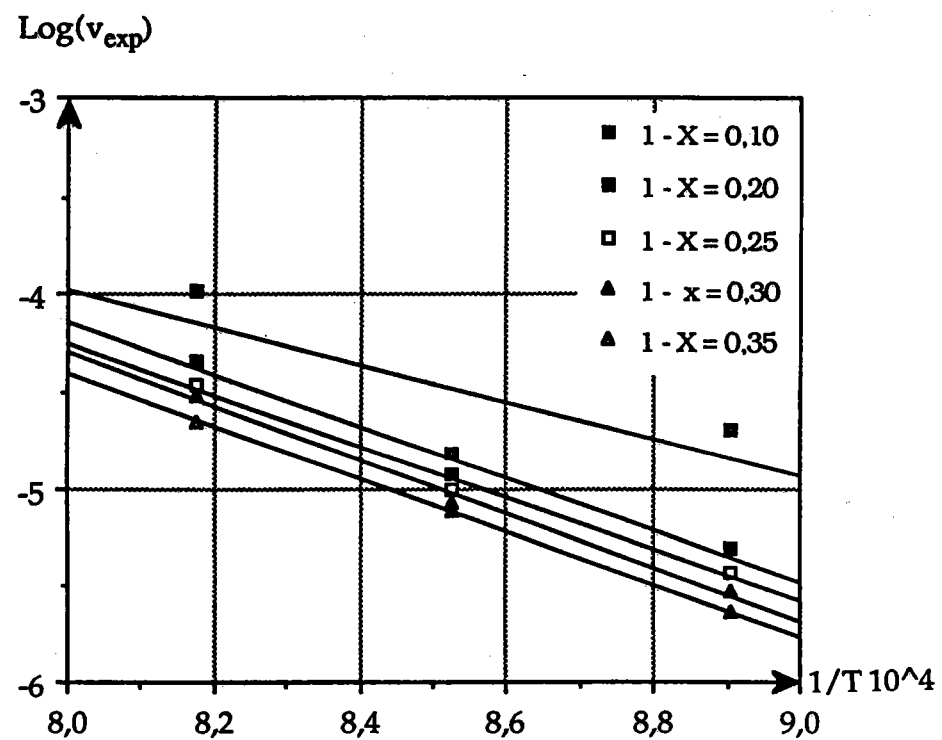
Ces deux processus simultanés conduisent à une énergie d'activation apparente qui est fonction de l'avancement.

Nous avons remarqué (Tableau IV-1) que l'énergie d'activation apparente variait régulièrement en fonction de l'avancement. De même la variation brutale de l'énergie d'activation vers 800°C indique un changement dans le processus réactionnel.

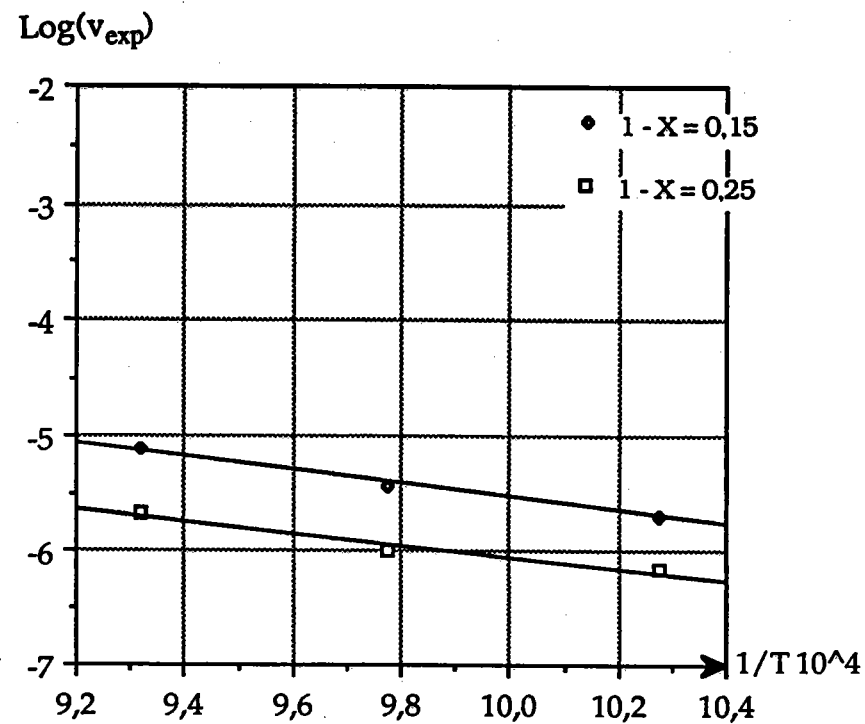
Pour avoir des informations plus précises sur le mécanisme. Il est donc indispensable d'étudier séparément chacun des deux processus et d'évaluer l'énergie d'activation propre à chacun d'eux. Ceci n'est possible que dans la mesure où l'on peut isoler l'un des deux régimes.

Heizmann et coll (42) ont élaboré par calcination contrôlée une gamme de particules pseudo-sphériques, de diamètres variant de 400Å à 120000Å. Pour isoler le régime chimique, ils ont préconisé un rayon de particule inférieur à 4000Å environ. (L'importance du processus chimique dépend de la grosseur des particules). Si le rayon est plus important, elles ne se réduisent qu'initialement en régime chimique.

Dans le cas des cristaux d'hématite naturelle, la réaction chimique contrôle la réduction tant que l'épaisseur de la magnétite formée reste relativement faible (47).



$T > 850^\circ\text{C}$



$T < 850^\circ\text{C}$

Figure IV-7: Droites d'Arrhénius $\text{Log}(v_{\text{exp}})$ en fonction de $1/T \cdot 10^4$.

IV . 3 . Etude du régime chimique.

Nous avons choisi pour cette étude du régime chimique les échantillons se réduisant avec une énergie d'activation apparente proche de celle du régime chimique c'est à dire $\Delta E_1 = 46 \text{ KJ/mole}$

IV . 3 . 1 . Vitesse de la réaction en régime chimique.

Les conclusions précédentes nous permettent d'utiliser les lois cinétiques relatives à la réduction des échantillons parallélépipédiques. La vitesse de la réaction en régime chimique v_C (équation (III.27)) peut s'écrire:

$$v_C = B(C_0 - C^*) S_0 X^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.1})$$

ou

$$v_C = \frac{X^{\frac{1}{2}}}{t_{fc}} \cdot \Delta P_{tot} \quad (\text{IV.2})$$

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

$$F = 1 - X^{\frac{1}{2}} = \frac{B(C_0 - C^*)}{m p a_0} t = \frac{t}{t_{fc}} \quad (\text{IV.3})$$

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

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

IV . 3 . 2 . Influence de la concentration des gaz réducteurs et de la surface spécifique.

A partir de l'expression de la vitesse réactionnelle en régime chimique (3.8), nous pouvons définir la vitesse spécifique initiale $V_{0C}/\Delta P_{tot}$, comme étant la vitesse initiale en régime chimique rapportée à l'unité de perte de poids soit:

$$\frac{V_{0C}}{\Delta P_{tot}} = \frac{q}{t_{fc}} \quad (\text{IV.4})$$

En réduisant une série d'échantillon de même surface spécifique à une température donnée, Heizmann et coll (42) ont montré que cette vitesse est proportionnelle à la concentration du gaz réducteur (figure IV-8).

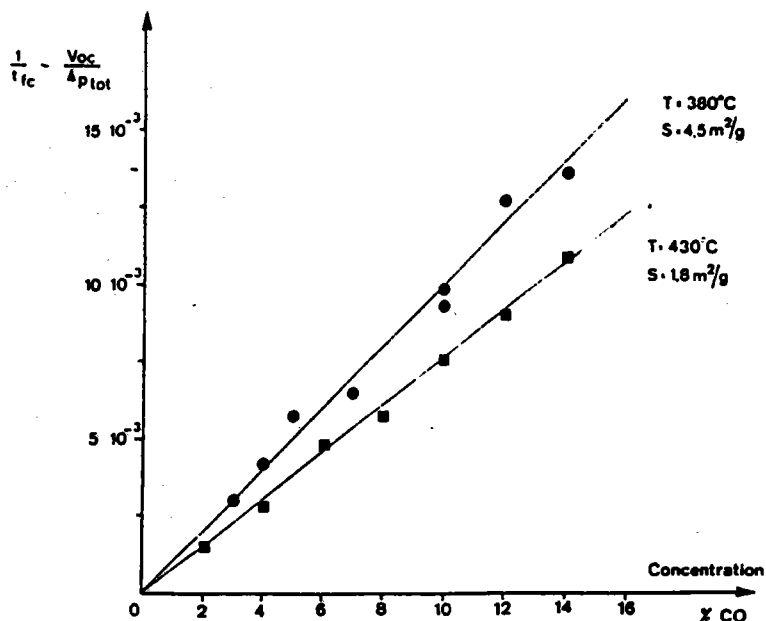


Figure IV-8: Courbes représentant la vitesse de la réaction en fonction de la concentration, pour différentes valeurs de la température T et la surface spécifique S , empruntée à l'auteur (13).

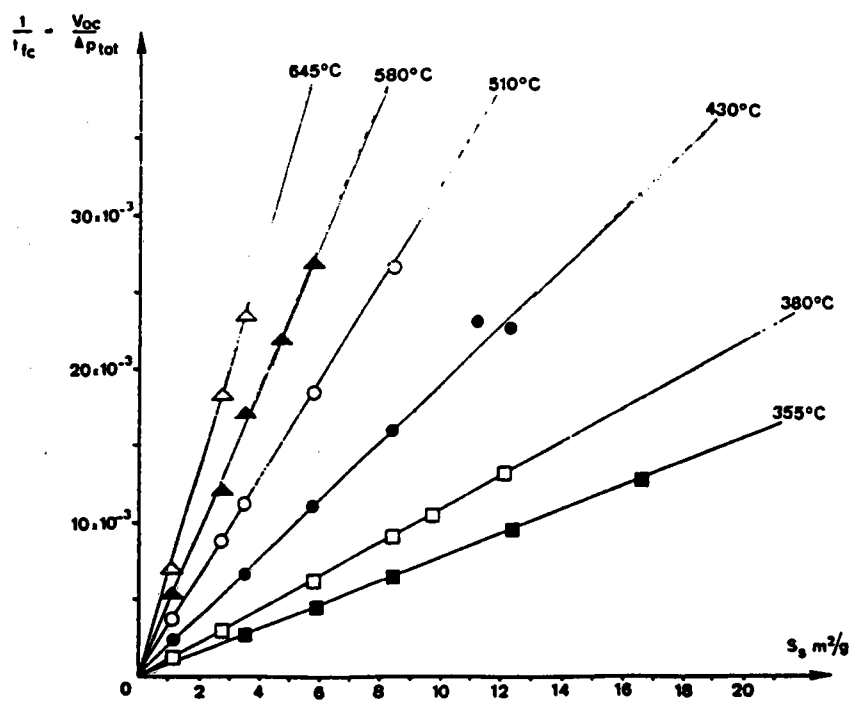


Figure IV-9: Courbes représentant la vitesse de la réaction en fonction de la surface spécifique, pour différentes valeurs de la température T empruntée à l'auteur (13).

L'étude de cette vitesse en fonction de la surface spécifique des échantillons, montre qu'elle est également proportionnelle à la surface spécifique. La vitesse de la réaction en régime chimique est effectivement du premier ordre et donc directement proportionnelle à la surface réactionnelle. (figure IV-9).

IV . 3 . 3 . Détermination de la constante des vitesses.

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

$$v_C = \frac{d\Delta P}{dt} = \frac{dX}{dt} \Delta P_{tot} = B(C_0 - C^*) S_0 X^{\frac{1}{2}} \tag{IV.5}$$

La vitesse spécifique initiale à pour expression:

$$\frac{v_{0C}}{\Delta P_{tot}} = KRT(C_0 - C^*) S_0 \tag{IV.6}$$

où le terme $RT(C_0 - C^*)$ représente la pression partielle de gaz réducteur. Les réductions étant effectuées à pression constante dans l'enceinte de la thermobalance, ce terme est constant quelque soit la température de réaction pour un mélange donné de gaz réducteur. Il est donc possible de calculer les valeurs des constantes K et B aux différentes températures ainsi que la vitesse de progression du front de réduction B' (cm/s).

$$B' = \frac{B(C_0 - C^*)}{m p} \text{ cm/s}$$

cond. exp.	T°C	a0 (cm)	tfC (mn)	*K (10^6)	**B	**B' (10^6)
P = 1 atm CO = 10% CO2 = 90%	700	0,19	77	4,5	0,4	41,1
	750	0,17	55	5,7	0,5	51,4
	800	0,20	48	7,6	0,7	68,8
	850	0,23	125	3,4	0,3	30,5
	900	0,21	91	4,3	0,4	38,8
	950	0,16	48	6,2	0,6	56,7

*exprimée en cm⁻² s⁻¹ atm⁻¹ mole⁻¹

**exprimée en cm s⁻¹

Tableau IV-2: Valeurs des constantes des vitesses K et B pour différentes températures.

Vitesse de progression de front
($B' \cdot 10^6$)

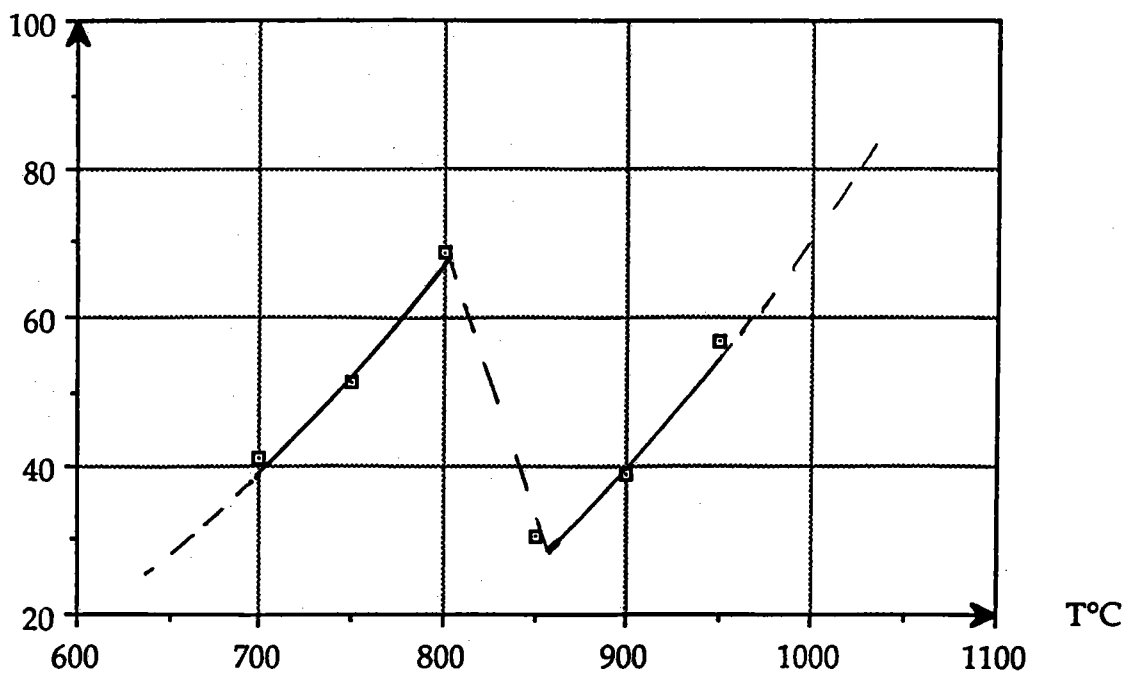


Figure IV-10: Vitesse de progression du front réactionnel en fonction de la température.

$\log K$

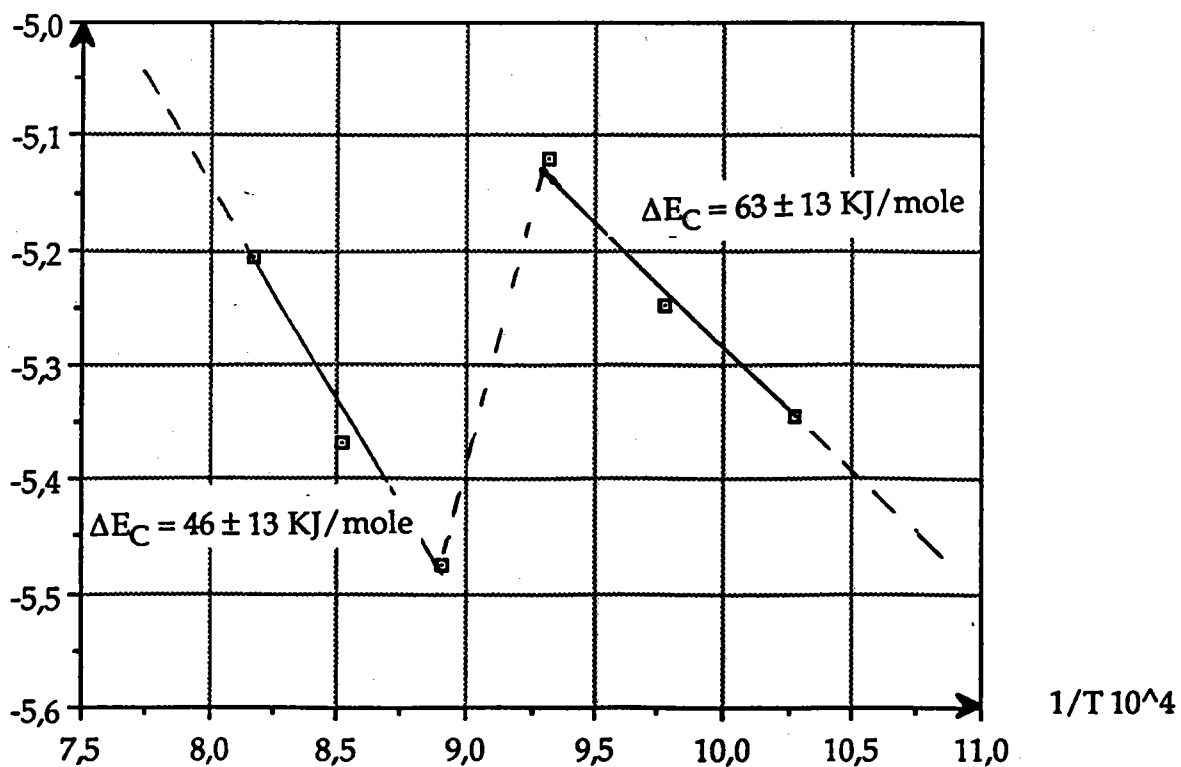


Figure IV-11: Droite d'Arrhénius dans le cas d'un régime chimique

Si on trace la vitesse de progression du front réactionnel en régime chimique, on remarque une rupture brutale dans l'augmentation de cette vitesse avec la température, vers 800°C environ (figure IV-10).

Pour déterminer l'énergie d'activation en régime chimique, nous avons tracé le $\log K$ en fonction de $1/T$ (figure IV-11). En plus de la rupture constatée sur la courbe de la vitesse de progression du front réactionnel, on remarque que de part et d'autre de cette rupture, l'énergie d'activation de la réaction chimique est légèrement différente.

- entre 700°C et 800°C, l'énergie d'activation déterminée est $\Delta E_C = 46 \pm 13$ KJ/mole,
- entre 850°C et 950°C, cette énergie est $\Delta E_C = 63 \pm 13$ KJ/mole.

Cette énergie est de même ordre de grandeur que ΔE_1 déterminée précédemment (cf page 56), en considérant les dérivées des courbes thermogravimétriques.

IV . 4 . Etude du régime mixte.

Les transformées des courbes thermogravimétriques présentent des écarts notables par rapport à la loi du régime chimique. La diffusion ou le transport de matière dans la couche réduite apparaît donc comme un phénomène limitatif de la cinétique de réduction.

Deux processus simultanés contrôlent la vitesse de réduction:

- la réaction chimique à l'interface réactionnel caractérisée par la vitesse v_C .
- le transport de matière dans la couche de la magnétite formée caractérisée par la vitesse de transport v_D .

Il s'établit ainsi un régime mixte dans le cas de la réduction des monocristaux d'hématite. Les résultats expérimentaux sont analysés en considérant que très rapidement un régime permanent s'établit. La diffusion est alors caractérisée par un coefficient de diffusion moyen constant dans la couche de magnétite comprise entre l'interface réactionnelle et la surface extérieure.

IV . 4 . 1 . Etude de l'interaction entre le régime de diffusion et le régime chimique.

En régime mixte, la loi cinétique peut se mettre sous la forme suivante:

$$\frac{B a_0}{4 D} (1 - X + X \ln X) + (1 - X^2) = \frac{B (C_0 - C^*)}{m p a_0} t \quad (IV.7)$$

la vitesse de la réaction a pour expression:

$$v_M = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{tot} = \frac{2 B (C_0 - C^*) X^{\frac{1}{2}} \Delta P_{tot}}{m p a_0 [1 + \frac{B a_0}{2 D} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X}]} = \frac{v_C \cdot v_D}{v_C - v_D} \quad (IV.8)$$

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

$$\frac{v_C}{v_D} = \frac{B a_0}{2 D} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X} = \frac{B a_0}{D} \beta \quad (IV.9)$$

où le terme $B a_0/D$ dépend uniquement de la diffusion et de la vitesse de la réaction chimique. Le terme $\beta = X^{1/2} \ln 1/X$ ne dépend que de l'avancement de la réaction. La variation de v_C/v_D en fonction de l'avancement X , est représentée sur la figure IV-12. La droite horizontale d'ordonnée $v_C/v_D = 1$ délimite les zones de prédominance de l'un ou l'autre des deux processus réactionnels.

- si $v_C/v_D < 1$ l'influence du régime chimique est prédominante,
- si $v_C/v_D > 1$ l'influence de la diffusion est prédominante.

On constate d'après les courbes théoriques obtenues que la réduction doit toujours être contrôlée en début et en fin de la réaction par le régime chimique.

Les valeurs v_C et v_D (figure IV-6 par exemple) déduites de l'exploitation des courbes expérimentales nous permettent pour tout avancement de calculer le rapport v_C/v_D .

Ce rapport est reporté sur la figure IV-12; on constate que les valeurs v_C/v_D coïncident avec la courbe $B a_0/D = 5$. Ceci nous indique que durant toute l'expérience, le rapport B/D est constant. Si l'on admet que la constante chimique B est invariante pendant la réaction, D doit également rester constant pendant toute la réduction. Ceci peut-être remarqué sur la figure IV-15 où D est effectivement constant pendant la réaction, excepté au tout début de celle-ci.

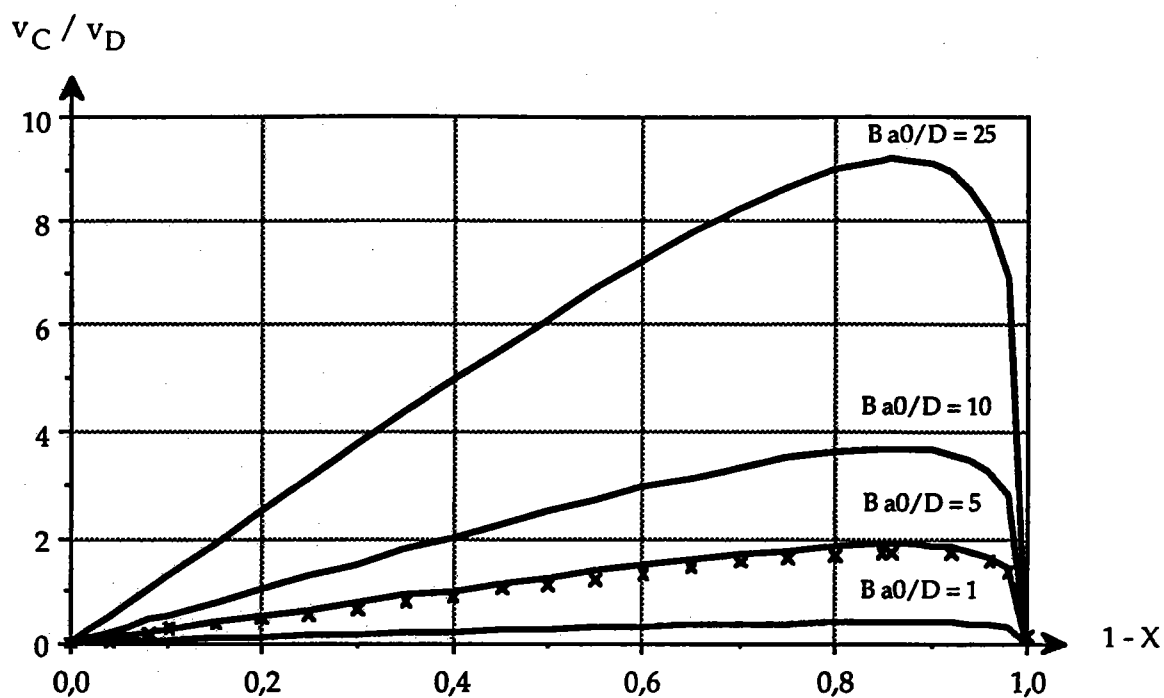


Figure IV-12: Variation du rapport v_C/v_D en fonction de l'avancement, pour différentes valeurs de Ba_0/D .

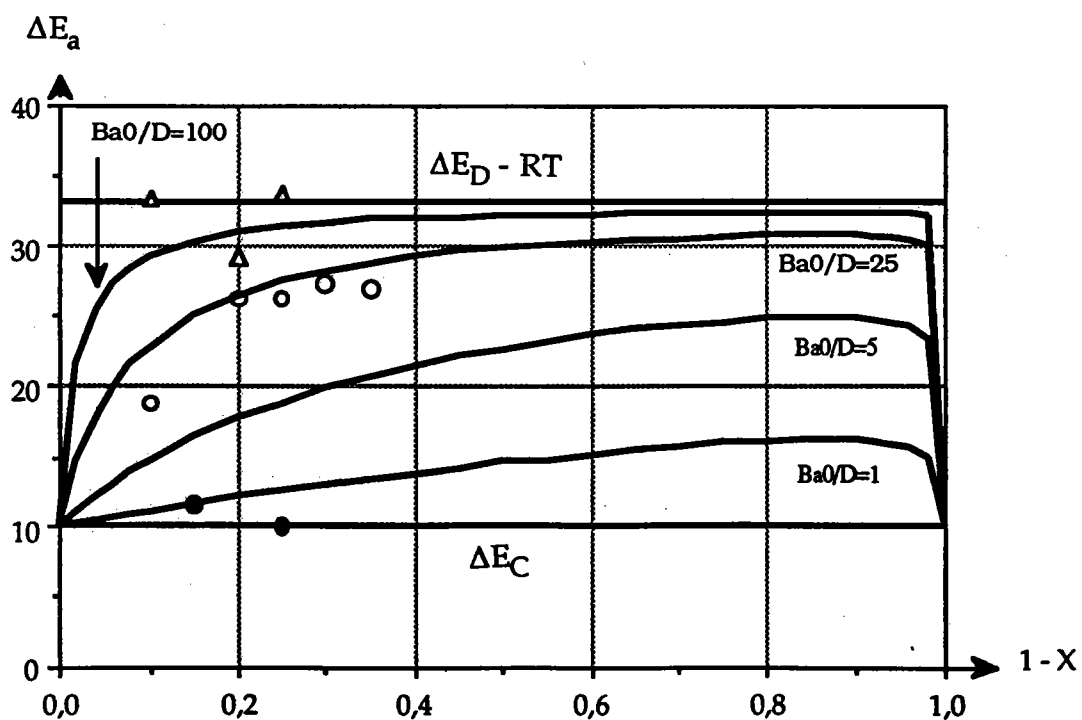


Figure IV-13: Variation de l'énergie d'activation ΔE_a en fonction de l'avancement, pour différentes valeurs de Ba_0/D .

IV . 4 . 2 . Incrément thermique relatif au régime mixte.

Il résulte de la discussion précédente que l'incrément thermique apparent qui peut être déduit des vitesses expérimentales mesurées à un avancement donné, dépend de l'incrément thermique de chacun des deux processus et de l'avancement X lui-même. L'expression de l'incrément thermique, relatif au régime mixte, a été déjà donné au paragraphe III.4 par la relation (III.78)

Lorsque l'on reporte les valeurs de l'énergie d'activation apparente du tableau IV-1 sur les courbes théoriques de l'énergie d'activation de la figure IV-13 on constate :

-que les réductions effectuées à une température inférieure à 800°C ont une énergie d'activation (ΔE_3) indépendante de $\alpha = 1-X$. Ces réductions doivent s'effectuer principalement en régime de diffusion.

-que les réductions effectuées à une température supérieure à 800°C ont une énergie d'activation (ΔE_2) proche de celle de la diffusion exceptée pour un faible avancement $\alpha = 0,1$. Pour cet avancement la diffusion n'est pas encore prépondérante et l'énergie d'activation apparente est comprise entre celle du régime chimique et celle du régime de diffusion. La réduction doit évoluer en régime mixte dans lequel l'influence de la diffusion est importante, on constate que les valeurs de ΔE_2 coïncident avec la courbe $Ba_0/D = 25$. (Figure IV-13 page 64)

Il est à noter cependant que quelques échantillons, réduits à des températures de 700°C et 750°C, nous ont donné une énergie d'activation (ΔE_1) très proche de celle du régime chimique $\Delta E_a = 46$ KJ/mole.

A cette température, très proche du domaine d'attaque fissurante de la magnétite (36), il est probable que la fissuration de cette dernière facilite l'accès des gaz et ceci permet ainsi l'observation du régime chimique.

IV . 4 . 3 . Détermination du coefficient de diffusion.

La fonction $F = 1 - X^{1/2}$, calculée à partir des valeurs expérimentales de X , s'écarte de la droite représentative du régime chimique dès que l'influence de la diffusion n'est plus négligeable (Figure IV-14).

L'écart de cette fonction à la droite du régime chimique correspond au terme

$$\Delta = \frac{B a_0}{4 D} (1 - X + X \ln X) \quad (IV.10)$$

de la loi cinétique établie pour un régime mixte. Connaissant la constante B et les dimensions de l'échantillon, cet écart permet de calculer à tout instant le coefficient de diffusion D.

Le tableau VI-3 donne les valeurs de D pour les différentes températures de travail. Nous remarquons que le coefficient de diffusion ainsi déterminé n'est pas constant durant la réduction.

On peut admettre néanmoins, en première approximation, que les lois établies précédemment reste applicables. Le coefficient de diffusion ainsi déterminé ne représente qu'un coefficient de diffusion moyen de l'espace compris entre la surface externe de l'échantillon et l'interface réactionnelle.

La figure IV-15. montre que pour une température donnée ce coefficient de diffusion décroît rapidement en fonction du temps pour devenir pratiquement constant. La réaction passe donc rapidement du régime chimique initial à un régime mixte caractérisé par un rapport $B a_0 / 4 D$ approximativement constant.

cond. exp.	T°C	a0 (cm)	4 D/B a0	B (cm/s)	B a0	*D 10 ⁴
P = 1 atm CO = 10% CO2 = 90%	700	0,19	0,03	0,36	0,07	4,31
	750	0,17	0,03	0,48	0,08	6,28
	800	0,20	0,04	0,67	0,13	12,64
	850	0,23	0,15	0,31	0,07	27,34
	900	0,21	0,22	0,41	0,09	48,84
	950	0,16	0,31	0,63	0,10	80,6

* D exprimé en cm²/s

Tableau IV-3: Valeurs de D pour différentes températures de réduction.

La courbe de la figure IV-16 montre que la variation de logD en fonction de 1/T, est une droite. Dans l'intervalle de température 700°C, 950°C le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhénius. A partir de la pente de cette droite, nous pouvons déterminer l'incrément thermique de la réaction:

$$\Delta E_D = 121 \text{ KJ/mole}$$

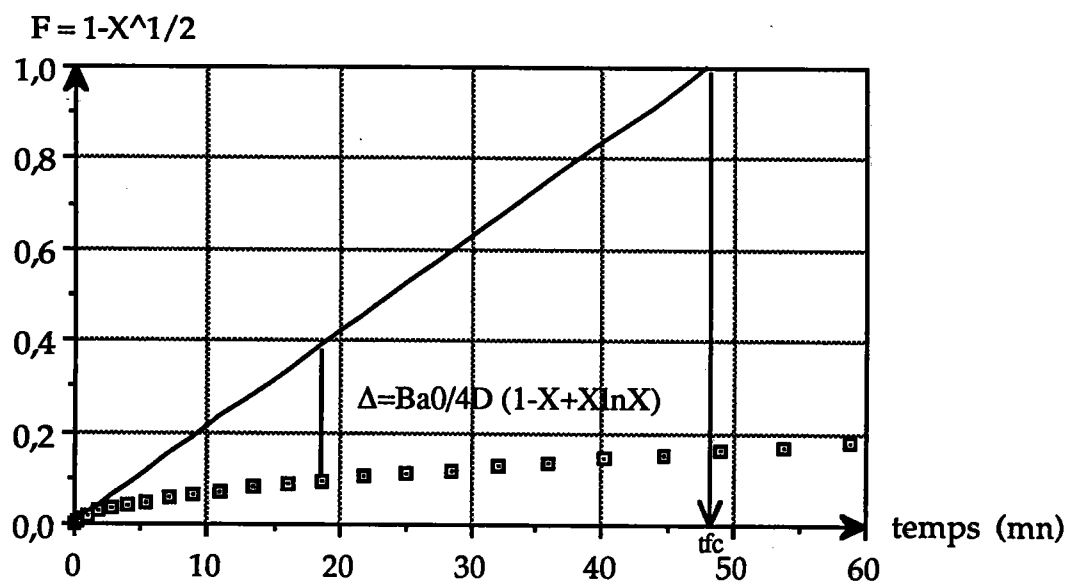


Figure IV-14: Transformée F de la courbe cinétique d'un échantillon réduit à 800°C permettant de calculer l'écart à la droite du régime chimique.

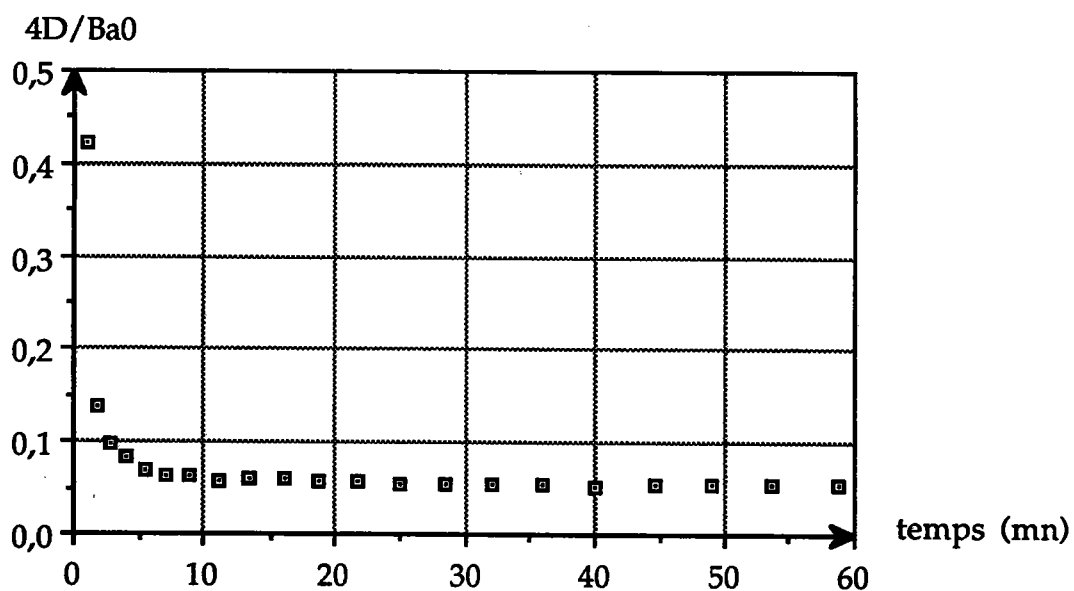


Figure IV-15: Variation du coefficient de diffusion D en fonction du temps, pour un échantillon réduit à 800°C.

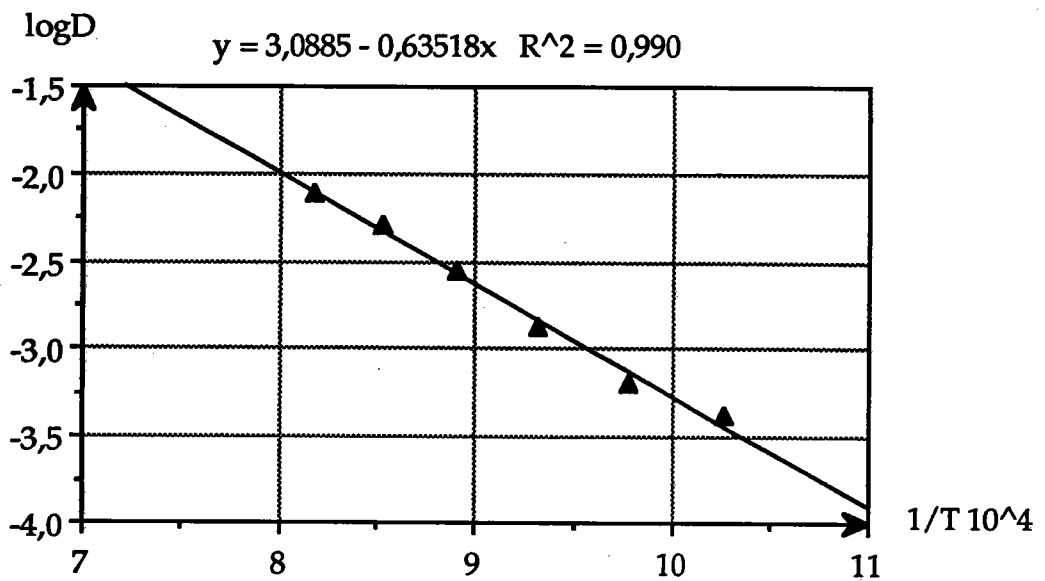


Figure IV-16: Droite d'Arrhénius $\log D$ en fonction de $1/T$.

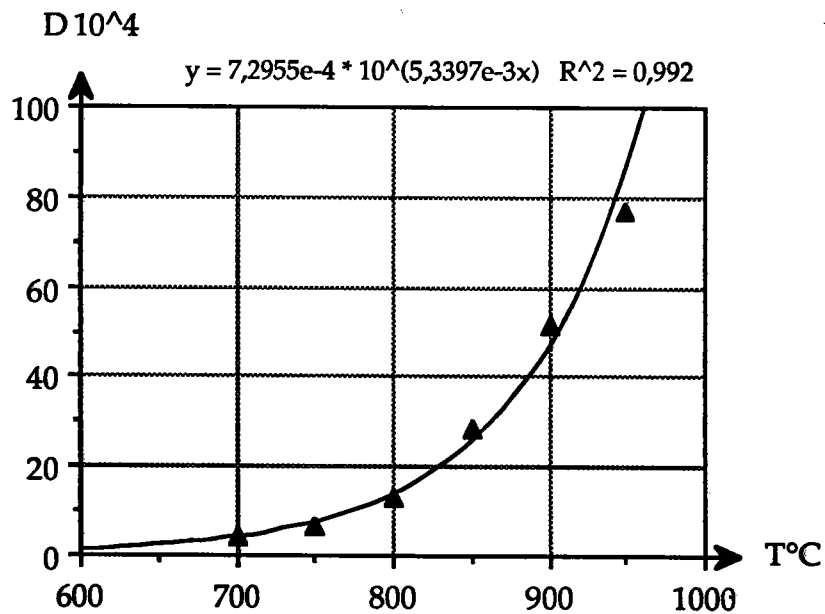


Figure IV-17: Variation de D en fonction la température T .

La figure IV-17 représente la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température. Cette variation est régulière, il n'y a apparemment pas de variation brutale du coefficient de diffusion qui pourrait expliquer l'anomalie cinétique observée à 800°C.

IV . 4 . 4 . Droite du régime mixte.

Lorsque la réaction évolue entièrement en régime mixte avec un coefficient $Ba_0/4D$ approximativement constant, la loi cinétique est donnée par la relation (III.70) soit:

$$M = A (1 - X + X \ln X) + C (1 - X^2) = K''t \quad (IV.11)$$

Cette relation décrit parfaitement l'analogie avec la relation employée par B.B.L.Seth (5) et J.J.Heizmann (13) établie dans le cas de la réduction en géométrie sphérique. En déterminant la valeur du terme $Ba_0/4D$, par la méthode du paragraphe précédent et en la reportant dans l'équation précédente, nous pouvons tracer la droite relative au régime mixte. Cette droite doit passer par l'origine si le terme $Ba_0/4D$ est constant durant toute la réduction.

Pour nos échantillons, les courbes représentatives de la fonction M sont généralement linéaires et passent par l'origine des temps. Le terme $Ba_0/4D$ que nous avons déterminé est toujours constant quelque soit la température de réduction. (Figure IV-18).

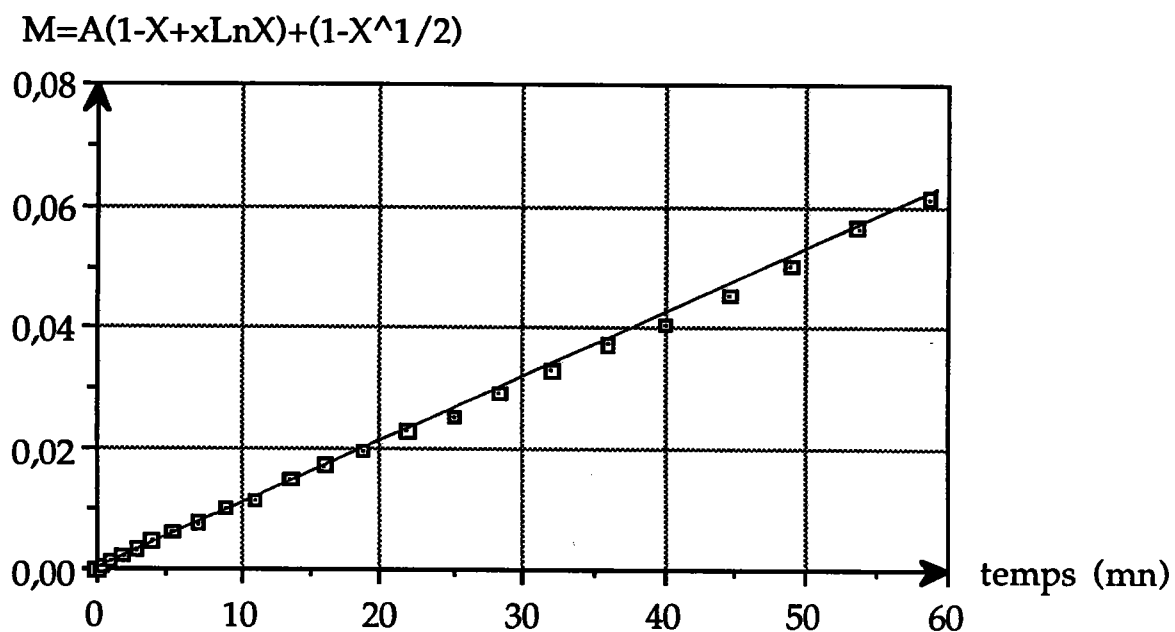


Figure IV-18: Droite du régime mixte pour un échantillon réduit à 800°C dans un mélange de CO-CO2 à 10% de CO.

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Les lois cinétiques proposées permettent de décrire la réduction d'un échantillon d'oxyde dense de géométrie simple, en considérant simplement les dimensions réelles et la forme du monocristal .

Pour les échantillons réduits à 700° et 750°C, la réduction évolue plutôt en régime diffusionnel lequel peut être décrit soit par les lois cinétiques relatives au mur plan, tant que l'épaisseur de la magnétite formée reste faible par rapport à la plus petite dimension de l'échantillon. soit par les lois établies pour une réduction en géométrie parallélépipédique.

Pour les échantillons réduits à des températures supérieures à 800°C, la réduction évolue en régime mixte avec une croissance de l'influence du processus interfacial en fonction de celle de la température de réduction.

La variation du coefficient de diffusion avec la température montre que ce coefficient varie très peu lorsque la température est inférieure à 800°C. La vitesse de diffusion est très faible par rapport à celle de la réaction chimique : c'est le processus diffusionnel qui règle la réduction; toutefois le tout début de la réduction est attribué à un régime chimique car la pente à l'origine des courbes cinétiques est très importante. Cette observation confirme les hypothèses de Mc Kewan (3) et W-K-Lu (40).

Pour des températures supérieures à 850°C, la variation du coefficient de diffusion est grande et ses valeurs deviennent élevées. En conséquence la vitesse de diffusion augmente rapidement et c'est le processus interfacial qui devient de plus en plus prépondérant.

Les coefficients de diffusion que nous avons déterminés, ont des valeurs beaucoup trop élevées ($D \approx 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) pour qu'on puisse les attribuer à une diffusion des ions interstitiels dans l'hématite ou à des lacunes dans la couche de la magnétite. En effet dans le cas d'une diffusion à l'état solide, les coefficients sont de l'ordre de $D \approx 10^{-26} \text{ m}^2/\text{s}$ (40)

Les coefficients de diffusion observés sont d'autant plus élevés que la température est grande. Cela implique une perméabilité croissante de la magnétite pour le gaz réducteur à travers les pores de la magnétite poreuse ou à travers les canaux de la magnétite lamellaire.

Ces coefficients sont comparables à ceux donnés par Heizmann et coll (42), déterminés par réduction de poudres d'hématite, formées de particules sphériques de diamètre variant 1 à 10 μm de diamètre. Et-Tabirou (10), en réduisant de l'hématite synthétique et de l'hématite naturelle de granulométrie allant de 50 à 800 μm , donne des coefficients de diffusion 10 fois plus faibles que la présente étude ($D = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 800°C).

Nous avons observé une variation brutale de la vitesse de progression du front réactionnel à 800°C . Cette variation pour l'instant inexplicée correspond-elle à une évolution morphologique particulière de la magnétite ou correspond-elle à un changement brutal du mécanisme de la réaction chimique?

Nous tenterons, dans la deuxième partie, d'analyser la texture cristallographique de la couche de la magnétite formée par réduction de l'hématite.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE .V

RAPPEL DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES DE FER

Plan :

- V . 1 . Rappel des structures cristallographiques des oxydes de fer
 - V . 1 . 1 . Structures cristallographiques de l'hématite : Fe_2O_3
 - V . 1 . 2 . Structure cristallographique de la magnétite : Fe_3O_4
- V . 2 . Goniométrie de texture
 - V . 2 . 1 . Notion de texture et d'orientation
 - V . 2 . 1 . 1 . Notion de texture
 - V . 2 . 1 . 2 . Notion d'orientation
 - V . 2 . 2 . Projection stéréographique
 - V . 2 . 3 . Figures de pôles et rayons X
- V . 3 . Etude de la désorientation cristallographique lors de la transformation hématite-magnétite
 - V . 3 . 1 . Définition de la désorientation
 - V . 3 . 1 . 1 . Désorientation en fonction de la température
 - V . 3 . 1 . 2 . Désorientation en fonction du temps

RAPPEL DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES DE FER

V.1. Structures cristallographiques des oxydes de fer.

V.1.1. Structures cristallographiques de l'hématite : α -Fe₂O₃.

L'hématite α -Fe₂O₃ cristallise dans le groupe spacial $R\bar{3}C$.

La structure cristallographique de l'hématite α -Fe₂O₃ a été déterminée par L. Pauling et L.B Hendricks (50). La maille élémentaire est rhomboédrique et les paramètres sont les suivants:

$$a = 5.42 \pm 0.01 \text{ \AA} \quad \alpha = 55^\circ 17'$$

Cette maille contient deux groupements Fe₂O₃, l'un centré aux nœuds de la maille, l'autre, au milieu de l'axe [111]. (figure V-1a).

Avant ces travaux, les ouvrages de référence (51), (52) indiquaient une maille rhomboédrique contenant un groupement Fe₂O₃. Ainsi on désignaient par "maille structurale" la maille contenant 4Fe³⁺ et 6O²⁻ et par "maille morphologique" celle contenant 2Fe³⁺ et 3O²⁻.

Dans de ce travail, nous adoptons les indices correspondant à la maille hexagonale qui est une maille triple. Les coordonnées hexagonales sont les plus utilisées et sont données par les tables internationales. Cette nouvelle maille contient donc six groupements Fe₂O₃.

Les nouveaux paramètres sont les suivants:

$$a = b = 5.034 \text{ \AA} \quad c = 13.752 \text{ \AA}$$

Les coordonnées des nœuds du réseau sont en coordonnées hexagonales:

$$(0, 0, 0, ; 1/3, 2/3, 2/3 ; 2/3, 1/3, 1/3)$$

Les ions ont les coordonnées suivantes (51):

OXYGENE: X00 ; 0X0 ; $\bar{X}\bar{X}0$; $\bar{X}01/2$; $0\bar{X}1/2$; $XX1/2$. avec X = 0.292

FER: $00\bar{Z}$; 00Z ; $001/2 + Z$; $001/2 - Z$. avec Z = 0.105

La correspondance entre les indices relatifs à chacun des modes de représentation mentionnées ci-dessus est donnée en annexe A2.

La projection stéréographique standard de l'hématite est représentée par la figure V-2. Sur cette projection sont indiquées les normales aux plans réticulaires (hkl), le réseau hexagonal n'étant pas orthornomé, seules les rangées [00.1] et [hk.0] sont confondues avec les normales aux plans de mêmes indices ([00.1]*et [hk.0]*).

V.1.2. Structure cristallographique de la magnétite: Fe_3O_4 .

La magnétite cristallise dans le groupe spatial $\text{Fd}3\text{m}$.

La structure cristallographique de la magnétite Fe_3O_4 , telle qu'elle est donnée par les tables internationales de cristallographie, est cubique faces centrées de type spinelle inverse.

La maille élémentaire contient 8 groupements Fe_3O_4 et son paramètre a est égal à 8.391 Å .

Les coordonnées des nœuds du réseau sont les suivantes :

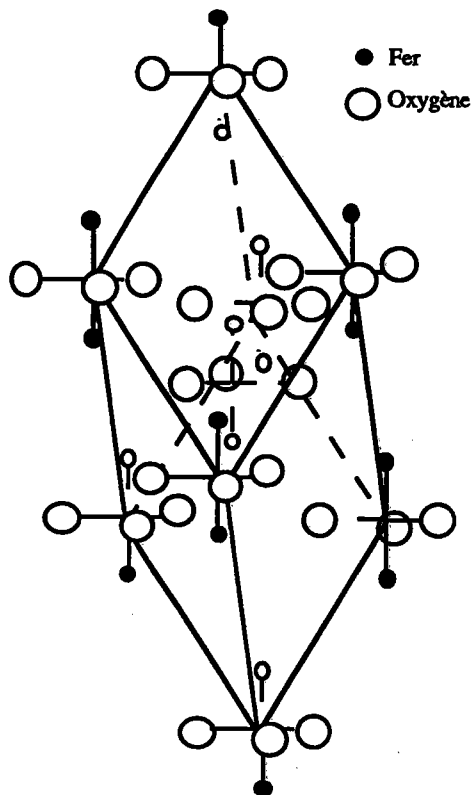
$$(0,0,0 ; 0,1/2,1/2 ; 1/2,0,1/2 ; 1/2,1/2,0)$$

Les ions ont pour coordonnées (51)

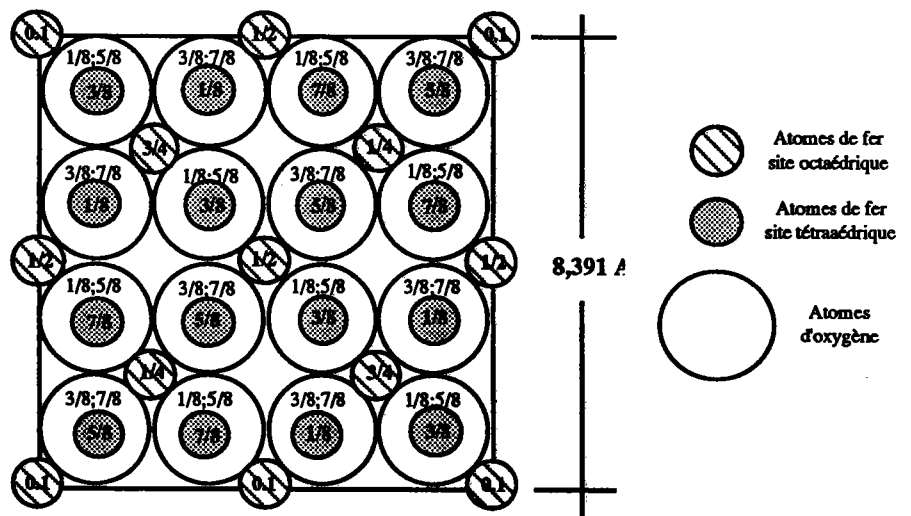
OXYGENE: $X, X, X; 1/4 - X, 1/4 - X, 1/4 - X ; X, X, X; 1/4 - X, 1/4 + X, 1/4 + X;$
 $X, X, X; 1/4 + X, 1/4 - X, 1/4 + X ; X, X, X ; 1/4 - X, 1/4 - X, 1/4 + X;$
avec $X = 3/8$

FER: $5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8;$
 $7/8, 7/8, 5/8 ; 1/4, 1/4, 1/4 ; 0, 0, 0$

La figure V-1b représente la projection de la structure de la magnétite sur le plan basal (001), en prenant l'origine des coordonnées à 43m. La projection stéréographique standard de la magnétite est représentée par la figure V-3.



a) Maille cristalline de l'hématite.



b) Projection de la structure de la magnétite sur le plan basal (001).

Figure V-1: Représentations des structures cristallographiques de l'hématite et la magnétite.

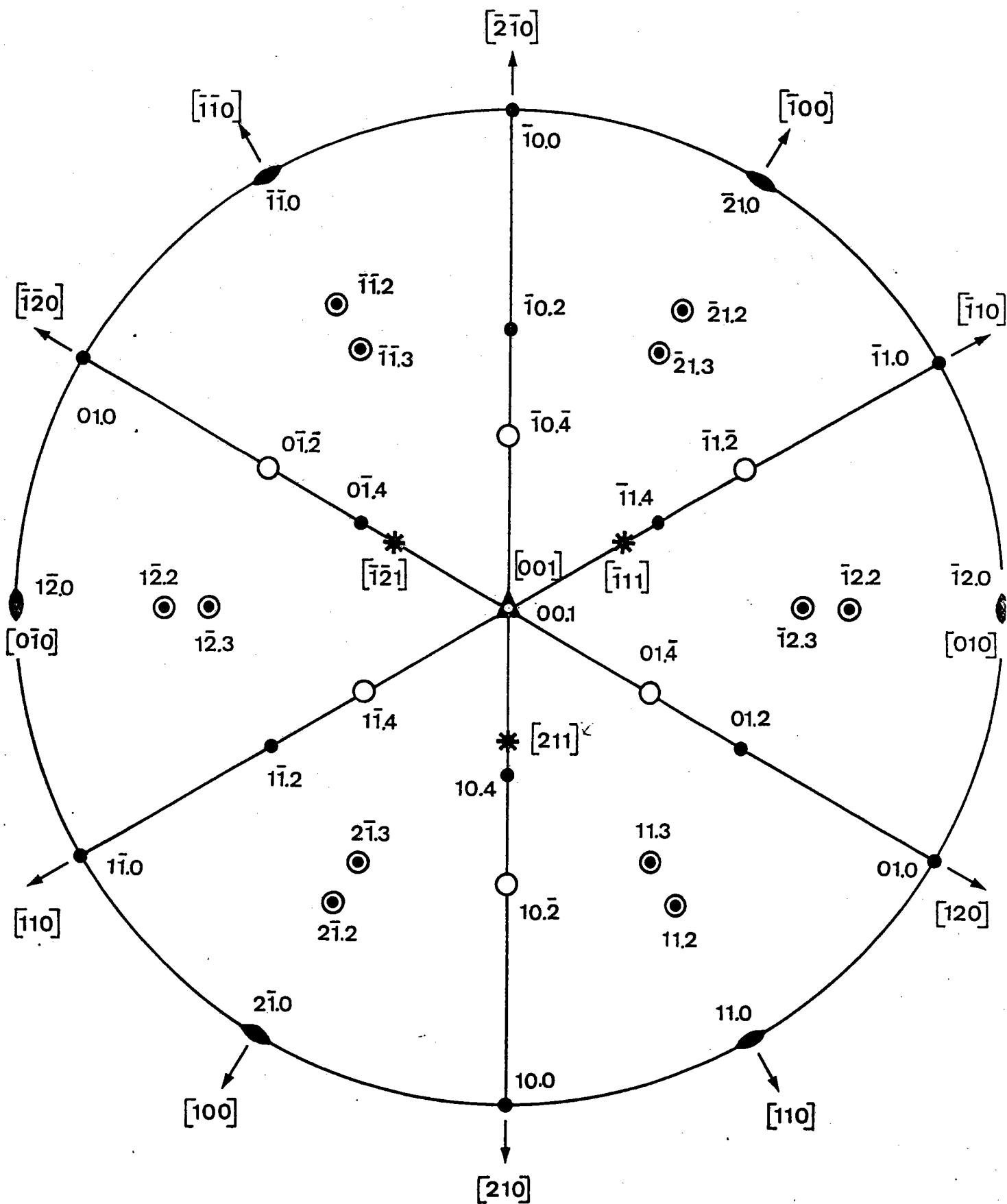


Figure V-2 : Projection stéréographique standard de l'hématite

V.2. Goniométrie de texture.

V.2.1. Notion de texture et d'orientation.

V.2.1.1. Notion de texture.

Les matériaux polycristallins peuvent être considérés comme essentiellement formés d'un assemblage de grains, où chaque grain peut être assimilé à un monocristal (désigné sous le nom de cristallite) et liés entre eux par des joints de grain.

Tout cristallite est défini par sa position, sa forme, sa taille et son orientation dans l'échantillon. On appelle "texture" la distribution de ces orientations cristallines.

V.2.1.2. Notion d'orientation.

L'orientation d'un cristallite est déterminée par la connaissance des angles que font les plans réticulaires du cristallite avec des plans ou des directions fixes liés à l'échantillon étudié.

Pour définir l'orientation d'un cristallite on détermine généralement (notation des métallurgistes) son plan réticulaire (hkl) qui est parallèle à la surface de l'échantillon et sa direction [uvw] qui est parallèle à une direction donnée de la surface de l'échantillon (généralement la direction de laminage dans le cas des tôles).

Sur la Figure V-4, le cristallite cubique représenté possède le plan (001) parallèle à la surface et la rangée [110] parallèle à la direction DL (direction de laminage) de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon est isotrope les cristallites sont orientés au hasard. Très souvent la répartition des cristallites n'est pas aléatoire et il existe des orientations préférentielles. On dit alors que l'échantillon possède une texture cristallographique.

V.2.2. Projection stéréographique.

La méthode de représentation des textures la plus utilisée est certainement la figure de pôles, qui est la projection stéréographique de la répartition des normales à une famille de plans réticulaires {hkl} de tous les cristallites de l'échantillon.

L'intérêt de la projection stéréographique réside dans le fait qu'elle conserve les angles formés par deux directions. Un plan réticulaire (hkl) étant supposé placé au centre O d'une sphère imaginaire (Σ), la normale à ce plan coupe la sphère (Σ) en deux points P1 et P2 . (figure V-5)

P2 est désigné comme le pôle du plan ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) alors que P1 est le pôle du plan (hkl). On voit qu'il existe une correspondance entre l'ensemble des plans réticulaires et les points de la sphère Σ , qui prend le nom de la sphère des pôles.

Le pôle P1 sera repéré sur la projection stéréographique par le point P, défini par les angles φ et ψ appelés azimuth et déclinaison (§ II.4.2). (Figure V-6)

V. 2. 3. Figures de pôles et rayons X.

Dans l'étude de la texture, une figure de pôles ne comprend que les pôles relatifs à une même famille de plans réticulaires {hkl}. En effet le compteur de rayons X, placé à un angle donné de Bragg 2θ , ne peut détecter que les plans (hkl) dont la distance réticulaire d_{hkl} est compatible avec la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

Une orientation préférentielle est représentée sur la figure de pôles par $m/2$ pôles (hkl) où m est la multiplicité des plans (hkl) dans le réseau. Sur une figure de pôles (220) nous devons trouver 6 pôles (220) car la multiplicité des plans (hh0) est de 12.

Les orientations (001) [100] et (111) [110] sont respectivement représentée sur la figure V-7 par les figures de pôles a) et b). Si un échantillon possède uniquement ces 2 orientations, la figure de pôles correspondante sera la superposition de ces deux figures. Notons que les pôles qui sont situés sur le cercle π appartenant à la fois à l'hémisphère nord et à l'hémisphère sud seront donc comptés pour moitié.

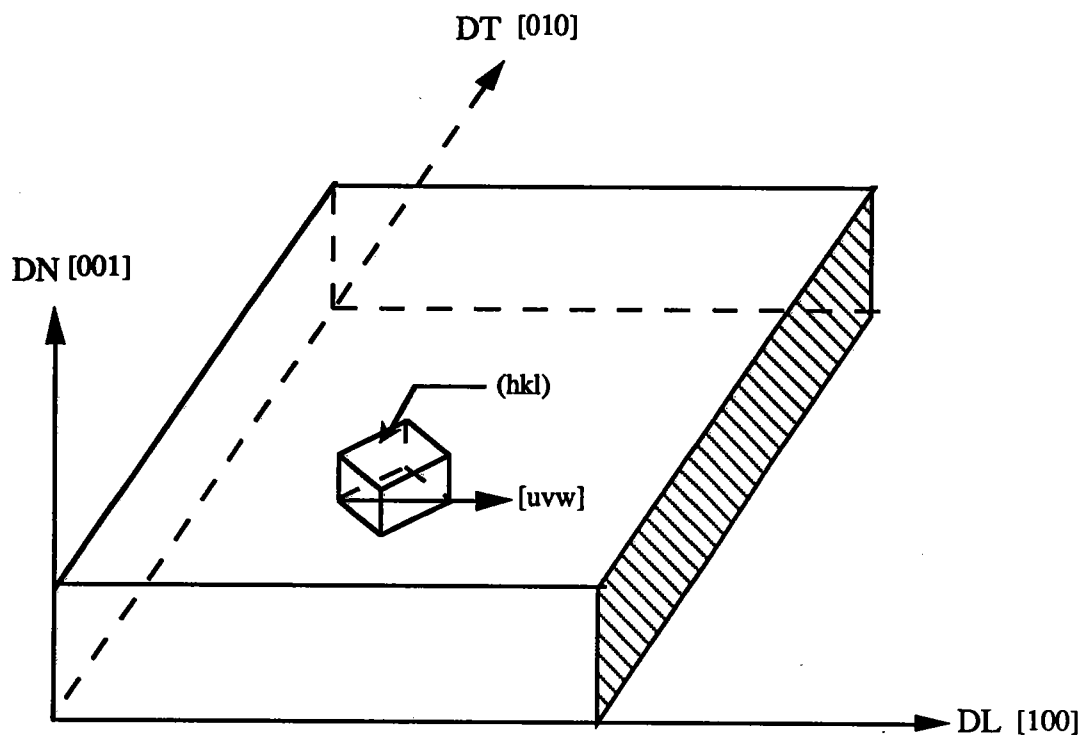


Figure V-4: Repérage de l'orientation d'un cristallite.

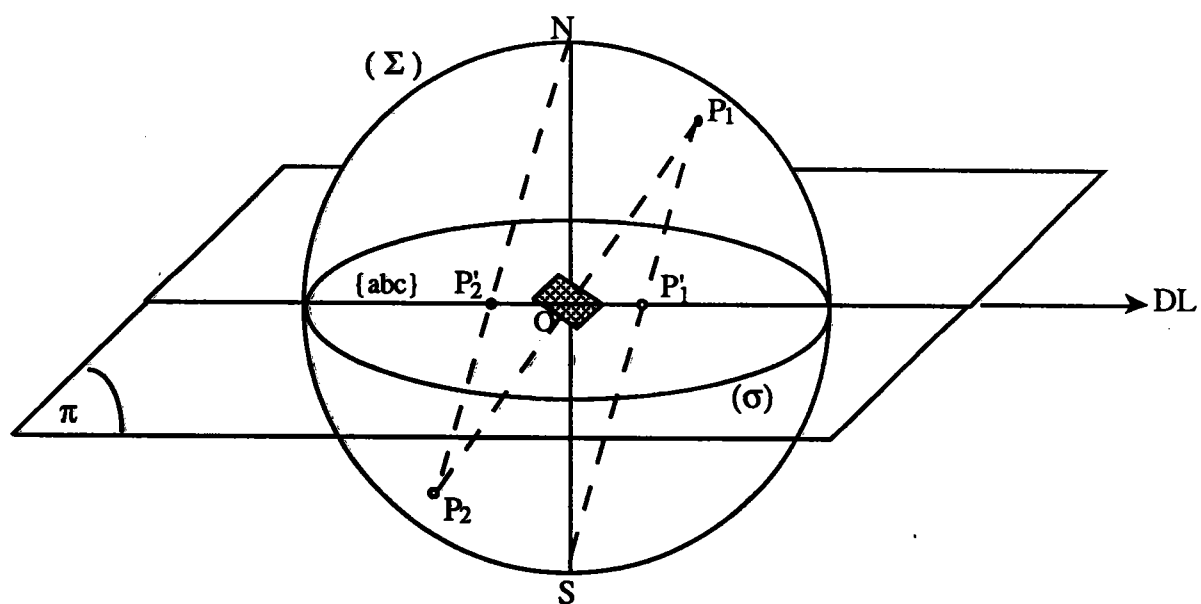


Figure V-5: Repérage d'un plan cristallographique (abc) d'un cristallite en projection stéréographique

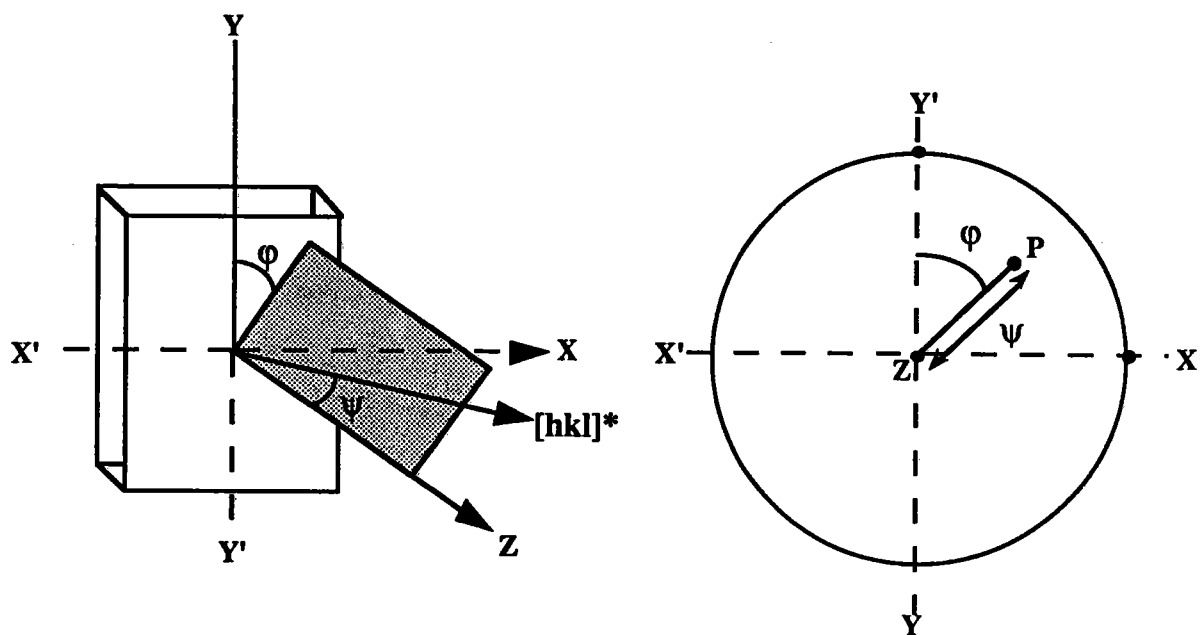
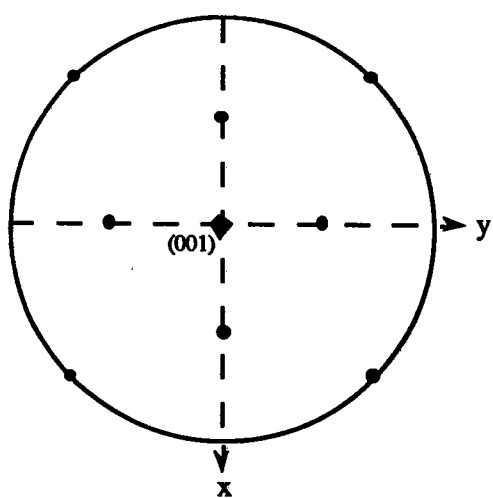
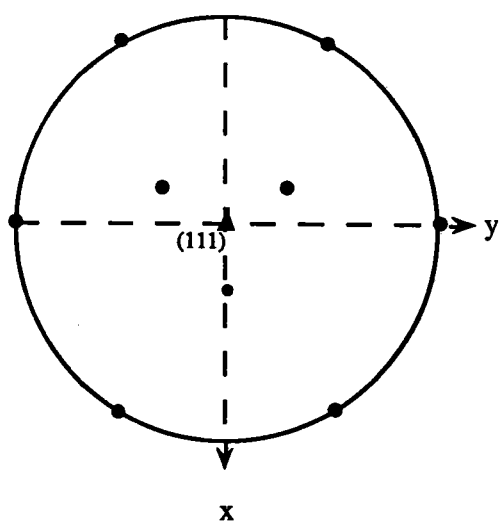


Figure V-6: Projection stéréographique du pôle P relatif au plan (hkl) .



a) orientation (001) $[100]$



b) orientation (111) $[110]$

Figure V-7: Figure de pôles (220) de la magnétite.

V. 4. Etude de la désorientation cristallographique lors de la transformation hématite-magnétite.

Les relations de structures décrivent uniquement les maximums des tâches observées sur les figures de pôles. Ce n'est pas le cas ici car les tâches présentent un élargissement significatif dû essentiellement aux conditions de réduction et à la géométrie de diffraction.

V. 4. 1. Définition de la désorientation.

Les maximums d'intensité correspondent à l'orientation "idéale". La densité des normales aux plans réticulaires (hkl) sur la figure de pôles est maximale pour des couples d'angles (ψ_0, φ_0) correspondant à cette orientation "idéale".

Une répartition présentant un certain écart par rapport à (ψ_0, φ_0) correspond à une distribution des orientations autour de cette orientation "idéale". La désorientation d'inclinaison des cristallites est définie par les angles $(\psi_0 \pm \Delta\psi, \varphi_0)$. La désorientation azimutale des cristallites est définie par les angles $(\varphi_0 \pm \Delta\varphi, \psi_0)$.

Les angles $2\Delta\psi$ et $2\Delta\varphi$ correspondent donc aux largeurs des tâches de diffraction de la figure de pôles. L'écart en déclinaison est alors l'angle dièdre entre les plans $(111)_M$ et $(00.1)_H$ en conservant les rangées $[101]_M$ et $[10.0]^*_H$ parallèles. De même l'écart azimutal est l'angle entre les rangées $[101]_M$ et $[10.0]^*_H$ tout en conservant les plans $(111)_M$ et $(00.1)_H$ parallèles. (Figure V-8 a et b)

V. 4. 1. 1. Désorientation en fonction de la température.

L'étude faite par J.J. Heizmann (13) sur la transformation hématite-magnétite révèle que la magnétite formée se réorganise au cours de la réaction. Elle s'organise d'autant mieux que la température de réduction est plus élevée.

Les désorientations mesurées $\Delta\psi$ et $\Delta\varphi$ correspondent à l'angle maximum entre deux cristallites. Les valeurs sont obtenues à partir des enregistrements linéaires de la figure de pôles, corrigées et reportées en fonction de la température. (Figure V-9 et V-10 empruntées à l'auteur). Ces figures montrent que les cristallites tendent à s'orienter vers l'orientation idéale quand la température augmente.

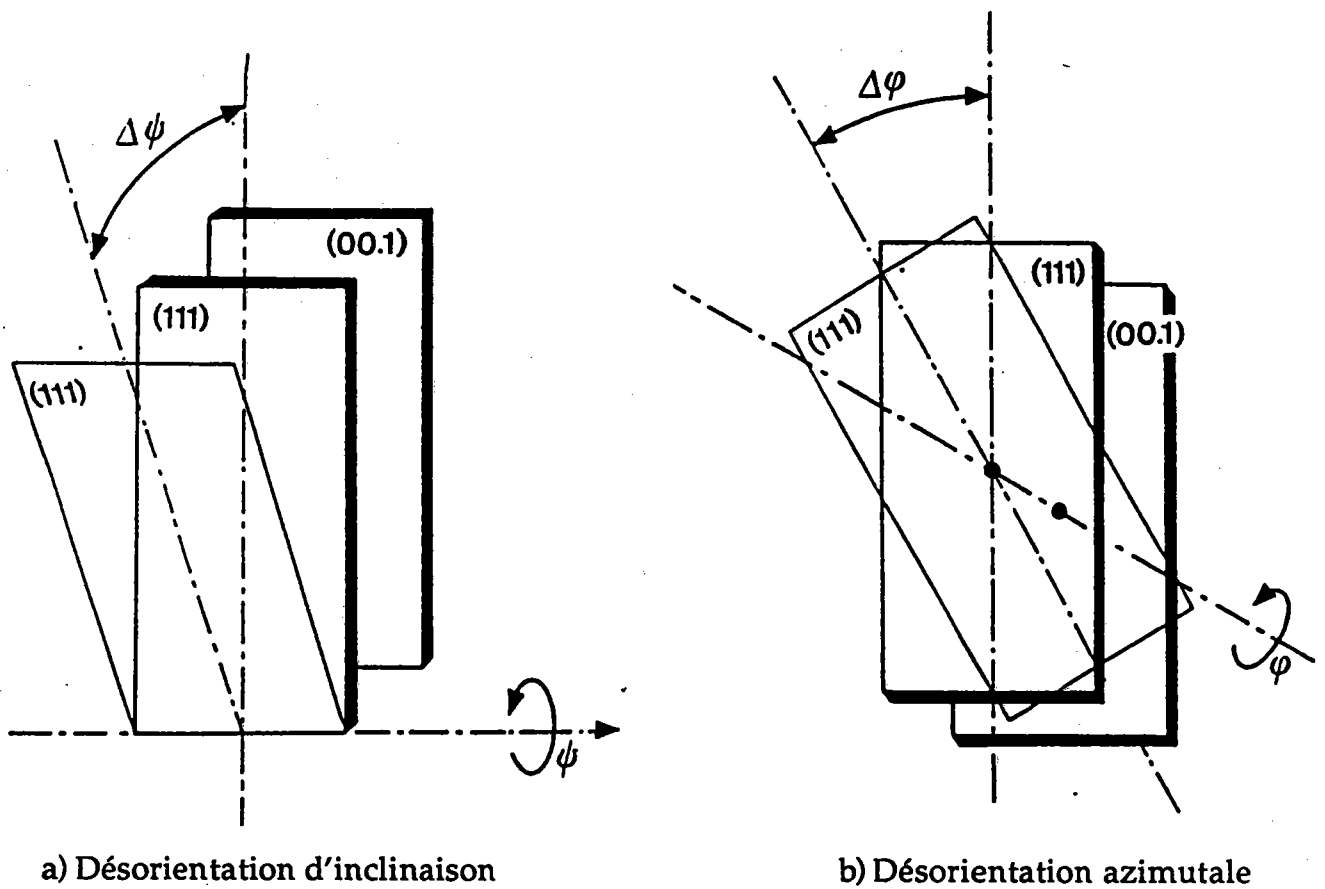


Figure V-8: Désorientations cristallographiques lors de la transformation hématite-magnétite.

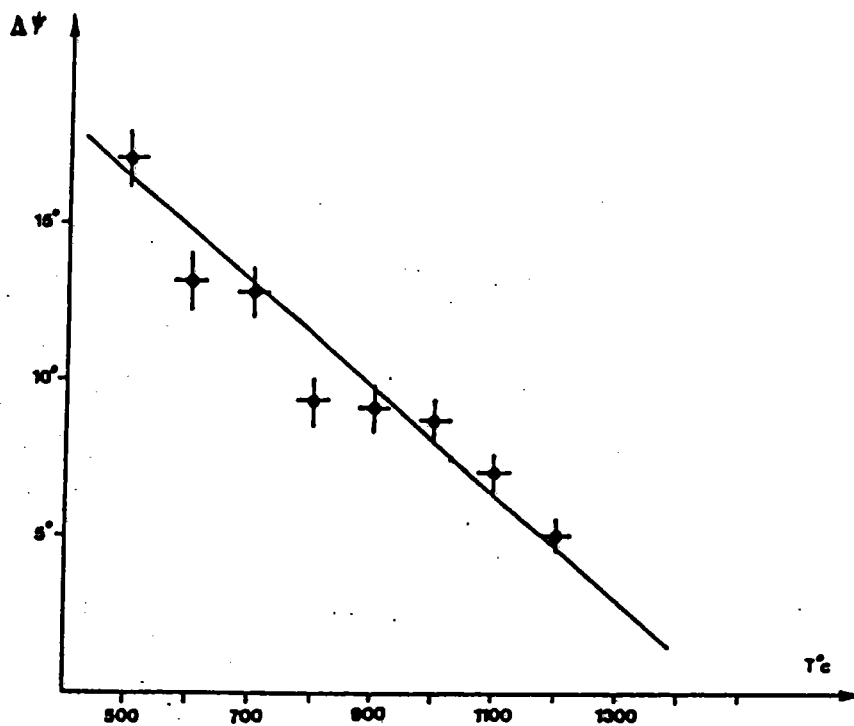


Figure V-9: Désorientation d'inclinaison des cristallites en fonction de la température

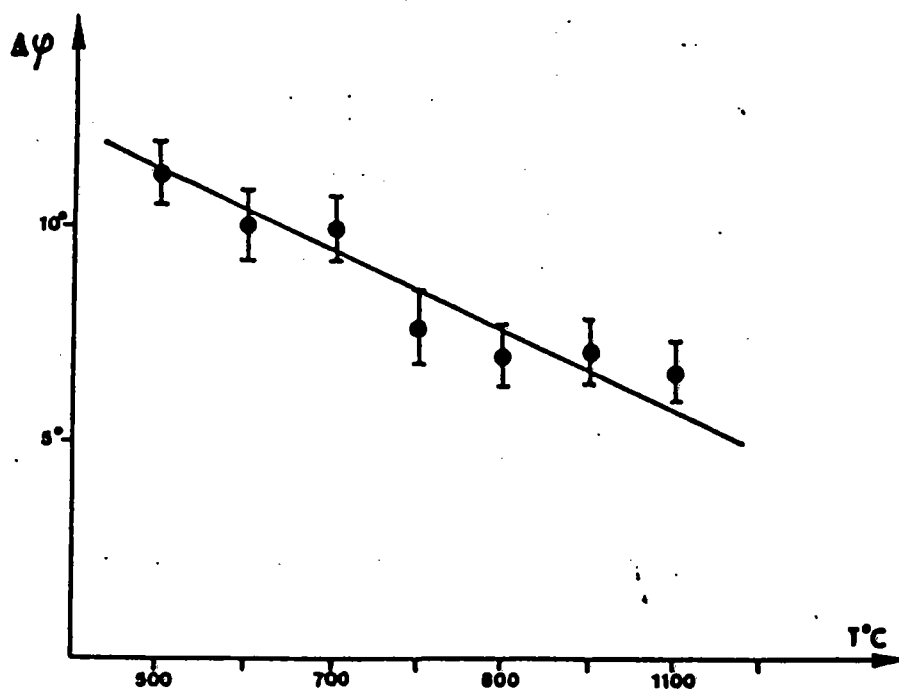


Figure V-10: Désorientation azimutale des cristallites en fonction de la température

La première étape de réduction hématite-magnétite est donc conditionnée par l'influence des conditions expérimentales, en particulier la température. L'auteur a étendu son étude en recherchant l'influence du temps de séjour de la magnétite dans le réacteur. Il constate alors que l'angle de désorientation $\Delta\psi$ diminue de près de 30 %, après traitement thermique de 8 heures, montrant ainsi que la magnétite s'ordonne au cours du temps.

V.4.1.2. Désorientation en fonction de temps.

Ce dernier point a été également étudié par H. El-Abdouni (20) sur un monocristal d'hématite réduit, pendant 2 heures, à 650°C. Il a observé 2 types d'orientations AA' et BB'. Il a cherché à caractériser cette réorganisation par la mesure de l'évolution d'une orientation par rapport à l'autre.

Après réalisation d'une figure de pôles, l'échantillon est placé à la même température 650°C, sous une atmosphère neutre d'azote pendant 8 heures. Une figure de pôles est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales sur la même face que précédemment. Ainsi la variation de l'intensité correspond aux cristallites orientés, selon chacune des orientations, avant et après recuit. (figure V-11 empruntée à l'auteur (20)).

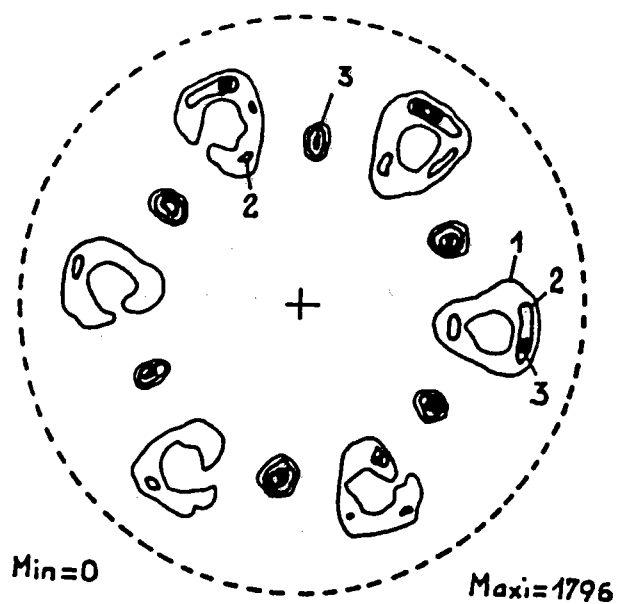
On voit que les cristallites après recuit tendent à s'orienter selon l'orientation AA', puisque l'intensité relative à cette orientation a augmenté de près de 18% alors que celle des cristallites orientés selon BB' a chuté de 17%. (Tableau V-1)

Ceci nous indique que la magnétite s'ordonne au cours du temps et ce temps peut-être celui correspondant à une réduction. Cette organisation doit se produire progressivement pendant la réaction de telle sorte que la magnétite tende à s'orienter selon AA', qui est l'orientation la plus stable.

ORIENTATION	INTENSITE MOYENNE AVANT SEJOUR	INTENSITE MOYENNE APRES SEJOUR	VARIATION RELATIVE
AA'	692	816	18%
BB'	1212	1005	-17%

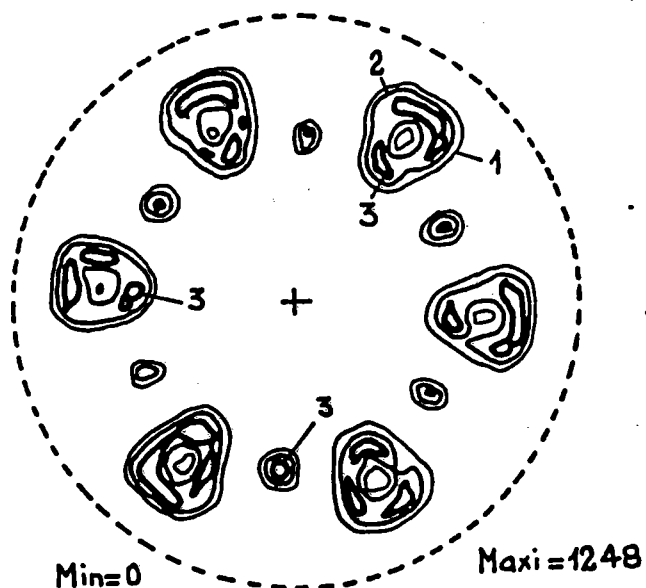
Tableau V-1: Effet du traitement thermique sur les cristallites de la magnétite.

a) AVANT



NIVEAUX: 1=800
2=1000
3=1100

b) APRES



NIVEAUX : 1=700
2=800
3=900

Figure V-11: Evolution de la texture de la magnétite en fonction du temps de maintien à la température 620°C sous azote

CHAPITRE .VI

EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA MAGNETITE ISSUE DE LA REDUCTION DE L'HEMATITE

Plan :

- VI . 1 . Questions soulevées par l'étude cinétique**
- VI . 2 . Conditions expérimentales**
- VI . 3 . Orientation du cristal de l'hématite avant réduction**
- VI . 4 . Figures de pôles**
- VI . 5 . Conditions de polissage**
- VI . 6 . Résultats expérimentaux**
 - VI . 6 . 1 . Surfaces externes**
 - VI . 6 . 1 . 1 . Détermination des orientations AA'**
 - VI . 6 . 1 . 2 . Détermination des orientations BB'**
 - VI . 6 . 2 . Evolution et détermination des orientations à 700°C**
 - VI . 6 . 2 . 1 . Evolution des orientations à 700°C**
 - VI . 6 . 2 . 2 . Détermination des orientations L**
 - VI . 6 . 2 . 3 . Détermination des orientations H**
 - VI . 6 . 3 . Evolution et détermination des orientations à 720°C**
 - VI . 6 . 3 . 1 . Evolution des orientations à 720°C**
 - VI . 6 . 3 . 2 . Détermination de l'orientations J**
 - VI . 6 . 4 . Evolution des orientations à 750°C**
 - VI . 6 . 5 . Evolution et détermination des orientations à 800°C**
 - VI . 6 . 5 . 1 . Evolution des orientations à 800°C**
 - VI . 6 . 5 . 2 . Détermination des orientations K et N**
 - VI . 6 . 6 . Evolution des orientations à 850°C**
 - VI . 6 . 7 . Evolution des orientations à 900°C**
 - VI . 6 . 8 . Evolution des orientations à 950°C**
 - VI . 6 . 8 . 1 . Etudes expérimentales**
 - VI . 6 . 8 . 2 . Figures de pôles et micrographies**
 - VI . 6 . 8 . 3 . Conclusion**

VI. 1. Questions soulevées par l'étude cinétique.

Dans la partie cinétique nous avons proposé une relation (III.67) donnant la vitesse globale de réduction d'un échantillon de forme parallélépipédique.

$$v_M = - \frac{dX}{dt} \Delta P_{\text{tot}} = \frac{2 B (C_0 - C^*) X^{\frac{1}{2}} \Delta P_{\text{tot}}}{m p a_0 \left[1 + \frac{B a_0}{2 D} X^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{X} \right]} \quad (\text{III.67})$$

Cette vitesse globale est déduite des deux autres vitesses v_C et v_D , en considérant que le coefficient de diffusion dans la couche de la magnétite formée est constant au cours de la réaction.

Nous avons vérifié la validité du modèle réactionnel pour lequel la réaction chimique et le transport de matière par diffusion sont deux processus compétitifs. Nous avons de plus remarqué une anomalie cinétique au voisinage de 800°C. Cette anomalie peut-elle s'expliquer par un changement des caractéristiques, particulièrement l'orientation de la magnétite fraîchement formée?

Des changements morphologiques de la magnétite ont déjà été signalés par (6), (7) et (10). En effet lors d'une étude de la réduction de l'hématite en magnétite, Heizmann (13) observe:

- un coefficient de diffusion plus faible dans la couche de la magnétite proche de l'interface.

- un coefficient de diffusion élevé dans le reste de la magnétite supposée réorganisée.

A.Bessières (16) dans une étude de la réaction double hématite-magnétite-wüstite, a mis en évidence l'évolution des caractéristiques des produits de réaction de la seconde réaction durant la réduction. Il montre que la réactivité de la seconde réaction magnétite-wüstite est fonction des caractéristiques de la magnétite formée par la première réaction. Pour mettre en évidence ce changement des caractéristiques de la magnétite au cours de la réduction, l'auteur a fait des mesures de surfaces spécifiques par la méthode B.E.T. de la magnétite fraîchement formée.

Heizmann et coll (42), supposent que la magnétite serait formée de deux zones:

- l'une sous-jacente à la surface externe possédant une structure ordonnée
- l'autre adjacente au front de réduction beaucoup plus perturbée.

Et-Tabirou (10), observe que la structure morphologique de la magnétite formée est fonction de la température et de la composition du gaz réducteur. Pour un mélange à 10% de CO il montre que:

- aux températures inférieures à 800°C, elle est poreuse
- aux températures supérieures à 900°C, elle est lamellaire.
- aux températures comprises entre 800°C et 900°C, elle est mixte

Ces études indiquent que la structure de la magnétite est fonction d'une part des conditions expérimentales, et d'autre part du temps de séjour dans le réacteur.

Pour étudier cette évolution et connaissant le faible pouvoir pénétrant des rayons X estimé à 30µm dans la magnétite (AnnexeA3), nous avons effectué des figures de pôles dans différentes couches de la magnétite comprises entre l'interface et la surface externe.

VI. 2. Conditions expérimentales.

L'étude est faite sur des monocristaux d'hématite dont les faces (00.1) sont bien développées. Les échantillons choisis ont été réduits en magnétite sous un débit suffisant en gaz réducteur CO/CO₂ à 10% de CO, dans une thermobalance préalablement chauffée à la température T sous atmosphère neutre (N₂). Ces échantillons ont été réduits à des températures allant de 700°C à 950°C, car en fonction de la température, différentes orientations peuvent apparaître. Les réductions ont été suivies par thermogravimétrie. Au taux de réduction voulu, la réduction est arrêtée et l'échantillon est balayé par un courant d'azote afin d'éviter toute réoxydation éventuelle lors du refroidissement.

VI. 3. Orientation du cristal de l'hématite avant réduction.

Avant toute réduction, on détermine l'orientation du monocristal d'hématite. On cherche, par diffraction des RX, la répartition des plans (10.4)_H de l'hématite en fonction des angles d'inclinaison et d'azimut.

Nous avons remarqué, sur la figure de pôles expérimentale, trois pics de diffraction ayant une intensité très importante. Ces trois pics sont disposés à 120° l'un de l'autre sur une seule couronne. Cela indique qu'ils ont même coordonnées en déclinaison.

Plan : **10.4** Echantillon: **Hématite**

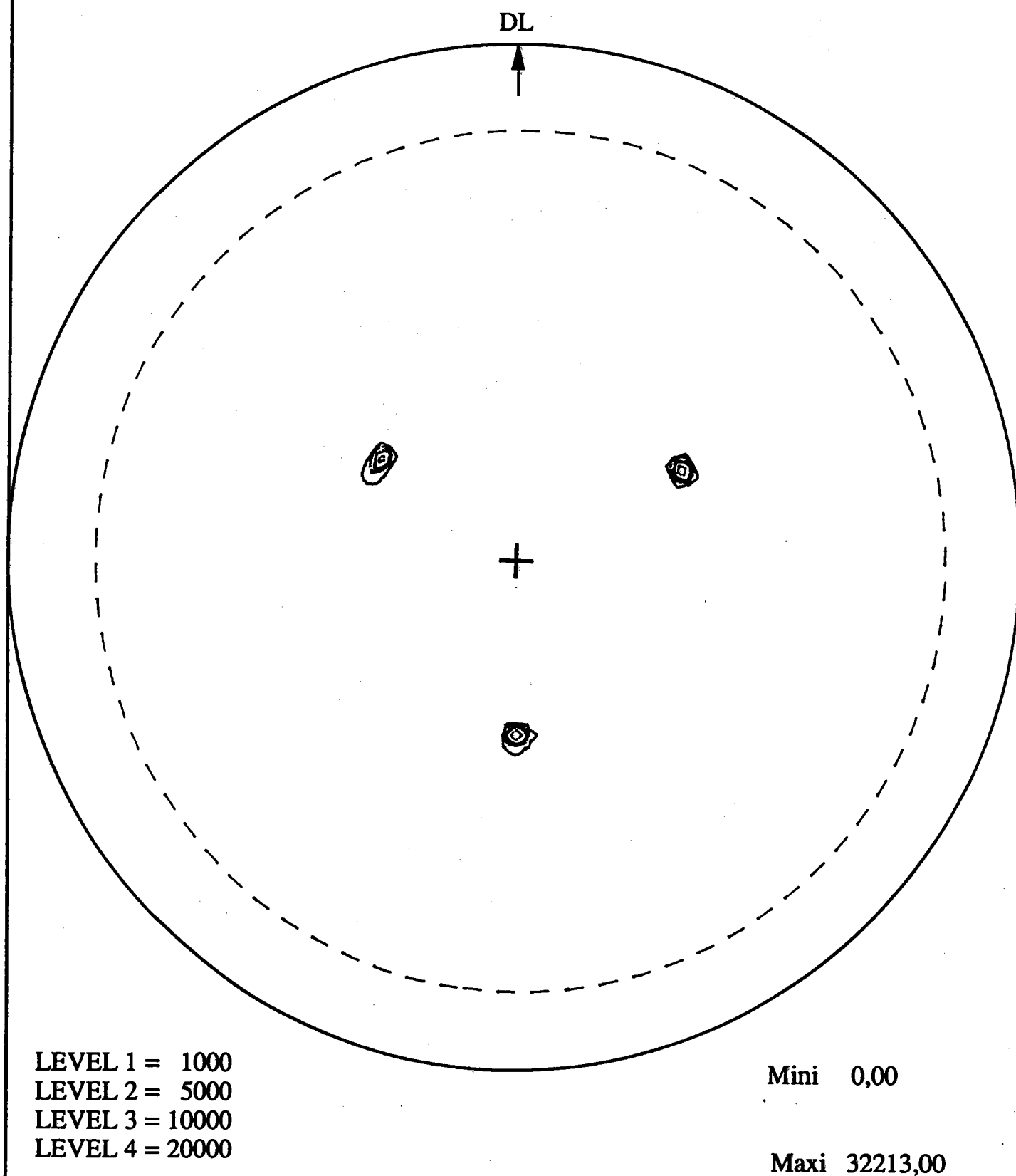


Figure VI-1: Orientation de l'hématite avant réduction

La superposition de la projection stéréographique théorique et de la figure de pôles expérimentale, nous indique que le centre de celle-ci est la normale au plan $(00.1)_H$ de l'hématite. Nous concluons que la face naturelle de l'hématite est une face (00.1) . (Figure VI-1)

Cette orientation nous servira de référence macroscopique pour l'étude des relations d'orientation entre la magnétite issue de la transformation et le monocristal de départ. L'absence de pôles supplémentaires nous indique que le cristal de départ est non maclé.

VI. 4. Figures de pôles.

Pour repérer l'orientation des cristallites, les plans visés par les rayons X sont ceux qui diffractent avec une intensité notable. Le tableau VI-1 reproduit partiellement les fiches JCPDS pour Fe_3O_4 et Fe_2O_3 . Nous y trouvons:

- les indices des principales familles de plans
- les distances interréticulaires
- les angles de diffraction

D'après ce tableau, nous avons choisi pour déterminer les orientations, les pôles $(10.4)_H$ de l'hématite et les pôles $(220)_M$ de la magnétite. Notons que les pôles $(10.4)_H$ de l'hématite et les pôles $(220)_M$ de la magnétite ont des angles de diffraction voisins, ce qui permettra d'observer simultanément l'hématite et la magnétite lorsque la couche de la magnétite est très fine.

Pour chaque température, les figures de pôles sont effectuées dans les conditions géométriques suivantes:

- pas de mesure: $2,5^\circ$ en déclinaison et 5° en azimuth
- même temps de comptage (5 secondes)
- même angle de Bragg $2\theta = 38^\circ 12'$ relatif aux plans $(220)_M$ visés
- même ouverture des fenêtres du compteur.

Ces figures obtenues sont relatives au référentiel lié à l'hématite de départ, en prenant le plan $(00.1)_H$ au centre de la figure de pôles et en choisissant $[10.0]^*$ comme direction de référence ($\varphi = 0$).

OXYDE	PLANS	d_{hkl} (Å)	θ	2θ	Confusion éventue
Fe₃O₄	(111)	4,852	12°19	24°39	---
	(220)	2,967	19°06	38°12	---
	(311)	2,532	22°5	45°02	(110)Fe ₂ O ₃
	(400)	2,099	27°47	27°95	(202)Fe ₂ O ₃
Fe₂O₃	(104)	2,703	20,99	41,98	---
	(110)	2,510	22°6	45°23	(311)Fe ₃ O ₄
	(113)	2,208	26°02	52°04	---
	(116)	1,690	34°80	69°63	(422)Fe ₃ O ₄

Raie K moyen du Fer $\lambda = 1.9373$ Å

Tableau VI-1: Extrait des fiches JCPDS

VI. 5. Conditions de polissage.

Pour accéder aux couches sous jacentes à la surface externe, nous effectuons un polissage mécanique (papier abrasif très fin 1000-1200 suivi d'une finition à la pâte diamantée 1 μ m).

Les figures de pôles obtenues sur les monocristaux d'hématite avant et après polissage sont semblables et l'intensité totale avant et après chaque polissage est la même. Ceci indique effectivement que le polissage n'a pas d'influence sur la texture de nos échantillons et qu'ils ne sont pas mâclés en profondeur.

Pour déterminer l'épaisseur de la magnétite enlevée nous avons, après chaque polissage, mesuré l'épaisseur totale du cristal à l'aide d'un micromètre au 1/100 mm. Puisque la pénétration des rayons X dans la magnétite est de l'ordre de 30 μ m, nous avons effectué des polissages enlevant des couches de magnétite supérieures à 30 μ m, pour qu'il n'ait pas recouvrement de l'information.

VI. 6. Résultats expérimentaux.

Les résultats seront présentés de la façon suivante:

- analyse des orientations sur les surfaces externes pour les différentes températures de réduction,
- analyse de l'évolution des orientations en fonction de l'épaisseur pour chaque température 700 - 750 - 800 - 850 - 900 - 950°C.

Nous avons constaté que l'intensité totale sur une figure de pôles est pratiquement constante, avec un écart n'excédant pas 5%, pour toutes les figures réalisées, quelque soient la température de réduction et l'emplacement de la magnétite dans la couche réduite. Ceci indique que nous observons un volume constant de magnétite. (Figure VI-2)

VI. 6. 1. Surfaces externes.

Les figures de pôles (220)_M sont représentées sur les Planches I et II. Sur ces figures de pôles différents niveaux d'intensité sont tracés. Les intervalles d'intensité sont constants pour chacune des figures et sont choisis en fonction du maximum et du minimum d'intensité de la figure.

■ Ech M23/700°C/1h
 ◆ Ech M24/750°C/1h
 ○ Ech M25/800°C/1h
 ● Ech M26/850°C/1h
 ■ Ech M27/900°C/1h
 □ Ech M28/950°C/1h
 ▲ Ech M22/950°C/1h
 ▲ Ech M20/850°C/45'
 ■ Ech M19/915°C/40'
 ● Ech M13/800°C/1h

95

Toutes ces figures possèdent six grosses taches à 35° du centre. Ces taches représentent l'orientation AA' :

$$(111)_M // (00.1)_H$$

$$[\bar{1}\bar{1}0]_M // [10.0]^*_H$$

Sur les figures, nous avons également six petites taches à 30° du centre, intercalées entre les tâches de l'orientation AA'. Elles correspondent à l'orientation BB' :

$$(112)_M // (00.1)_H$$

$$[\bar{1}\bar{1}0]_M // [10.0]^*_H$$

A 750°C l'orientation BB' n'est pas observée, mais une orientation L est présente :

$$(1312)_M // (00.1)_H$$

$$[\bar{3}\bar{1}0]_M // [10.0]^*_H$$

Lorsque la température augmente l'orientation AA' s'affine et les orientations BB' et L disparaissent.

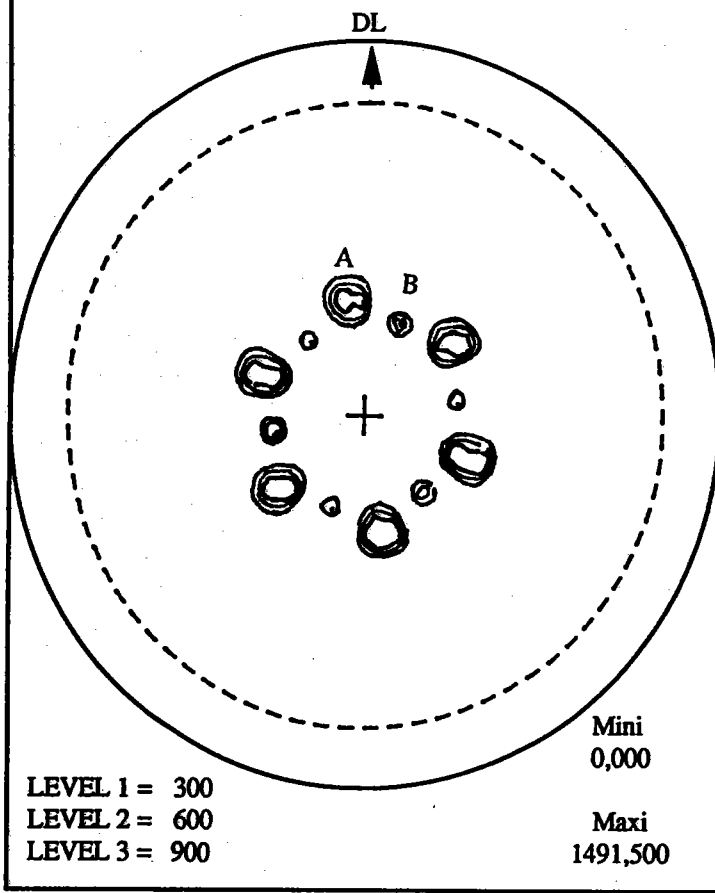
L'orientation BB' est peu visible à la surface externe. Elle a été observée à 20µm sous la surface d'un échantillon réduit à 720°C. En fait cette orientation BB' correspond à six orientations équivalentes. L'explication du nombre d'orientations équivalentes rencontrées dépend de la symétrie de l'hématite et de la symétrie de la magnétite (voir Annexe A4).

Le tableau VI-2 résume les orientations observées en surface en fonction de la température.

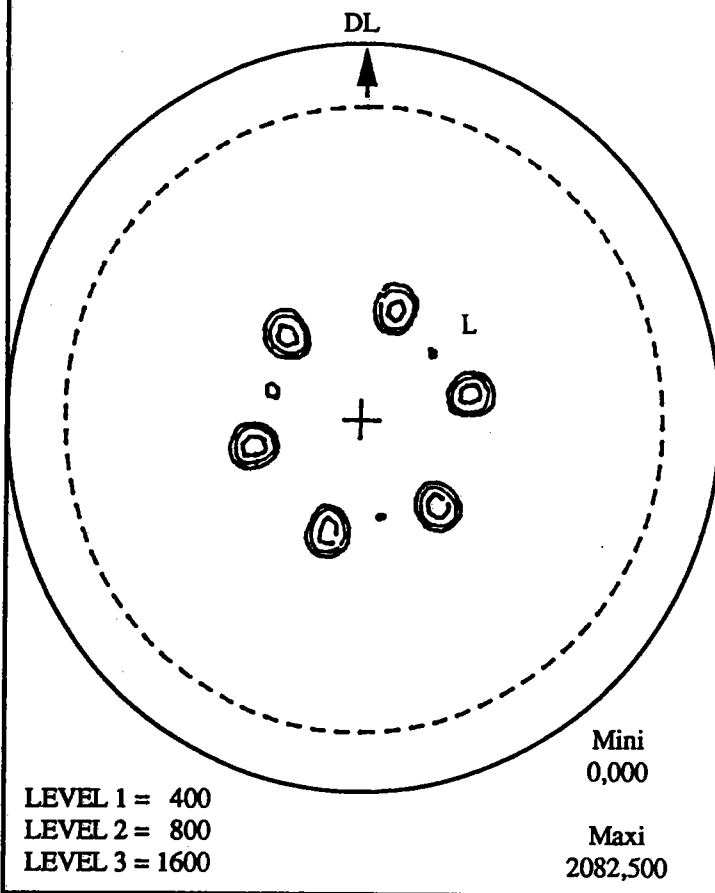
Températures de réduction	Orientations observées
700°C	Orientations AA',BB' et L
750°C	Orientations AA' et L
800°C	Orientations AA'
850°C	Orientations AA'
900°C	Orientations AA'
915°C	Orientations AA'
950°C	Orientations AA'

Tableau VI-2

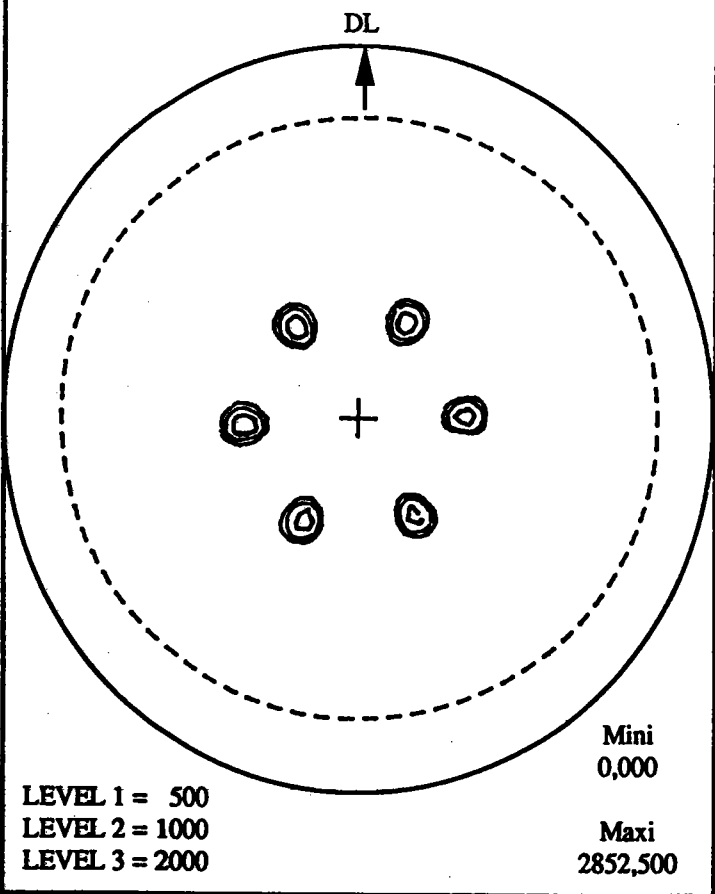
Plan : 220 Echantillon: Réduit à 700°C



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 750°C



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 800°C



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 850°C

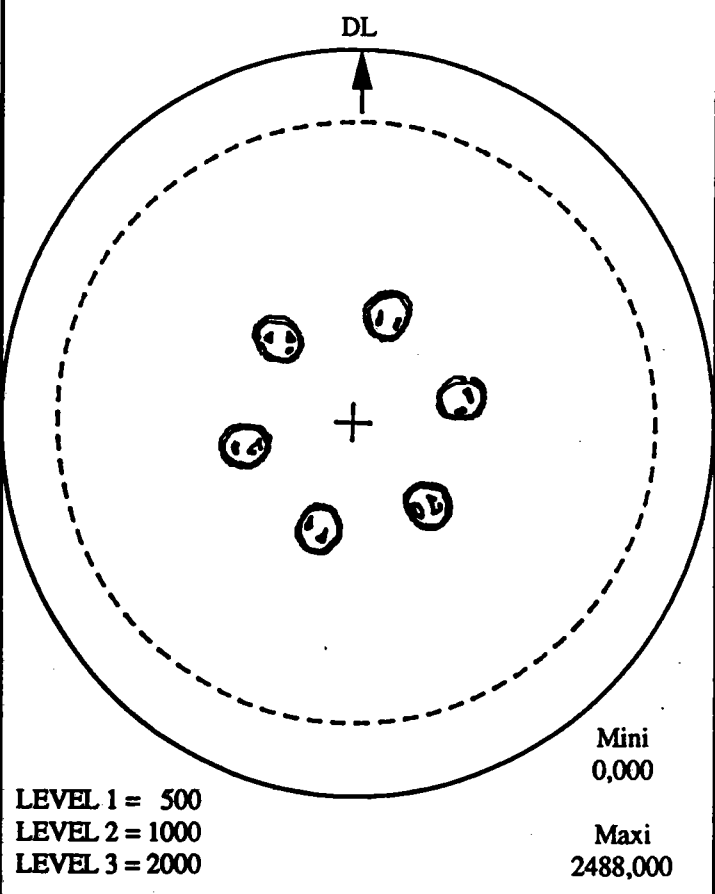
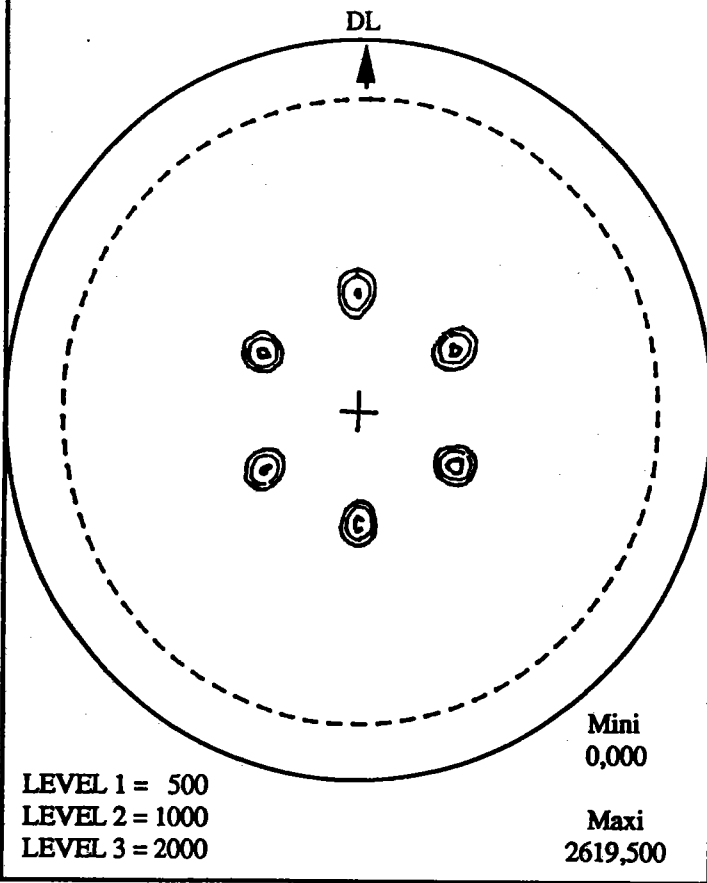
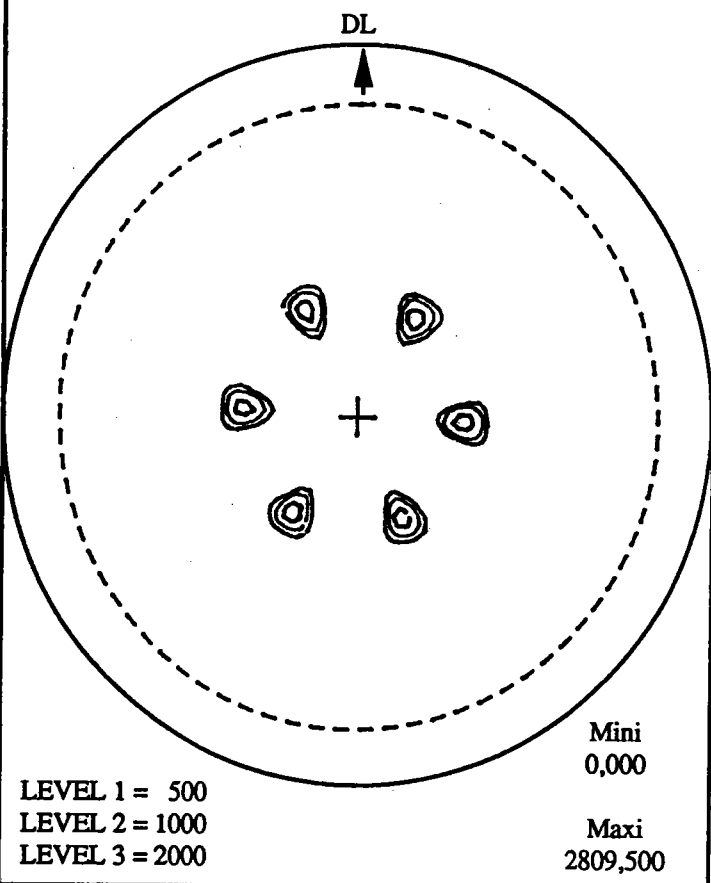


PLANCHE I Orientations à différentes températures

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 900°C



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 915°C



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 950°C

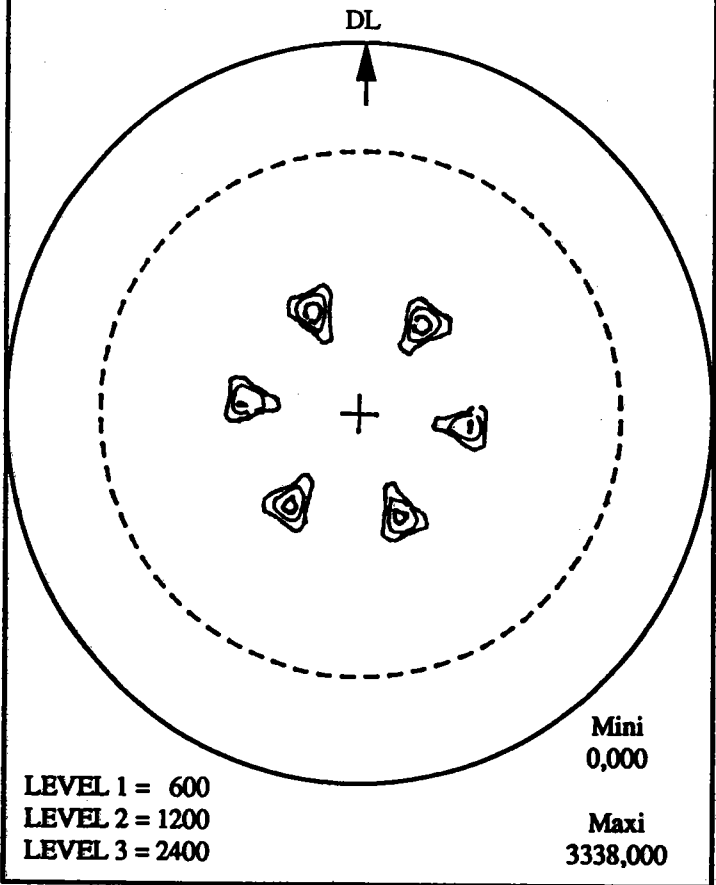


PLANCHE II Orientations à différentes températures

VI. 6. 1. 1. Détermination des orientations AA'.

Trois parmi les six grosses tâches Planche III sont décrites par l'orientation idéale de la magnétite A qui coïncide avec les maxima de ces trois tâches. Cette orientation idéale A est représentée sur le calque A1.

La relation d'orientation que l'on décrit par la superposition de la figure de pôles expérimentale et le calque A1 est l'orientation A de la magnétite par rapport à l'hématite.

$$(111)_M // (00.1)_H$$

$$[\bar{1}\bar{1}0]_M // [10.0]^*_H$$

Les trois autres tâches sont décrites par une rotation de 60° de la magnétite autour de l'axe $[111]_M$ perpendiculaire à la figure. Ceci conduit à l'orientation A'.

$$(111)_M // (00.1)_H$$

$$[\bar{1}\bar{1}0]_M // [01.0]^*_H$$

Généralement on ne conserve que la première relation d'orientation pour décrire A et A' car ces deux orientations sont équivalentes. Comme les rangées $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ sont des rangées équivalentes du cube nous ne conservons pas l'indice négatif.

VI. 6. 1. 2. Détermination de l'orientation B.

Cinq des 18 petites tâches Planche IV sont décrites par l'orientation idéale de la magnétite représentée sur le calque B1 la relation d'orientation entre la magnétite et l'hématite est la suivante:

$$(112)_M // (00.1)_H$$

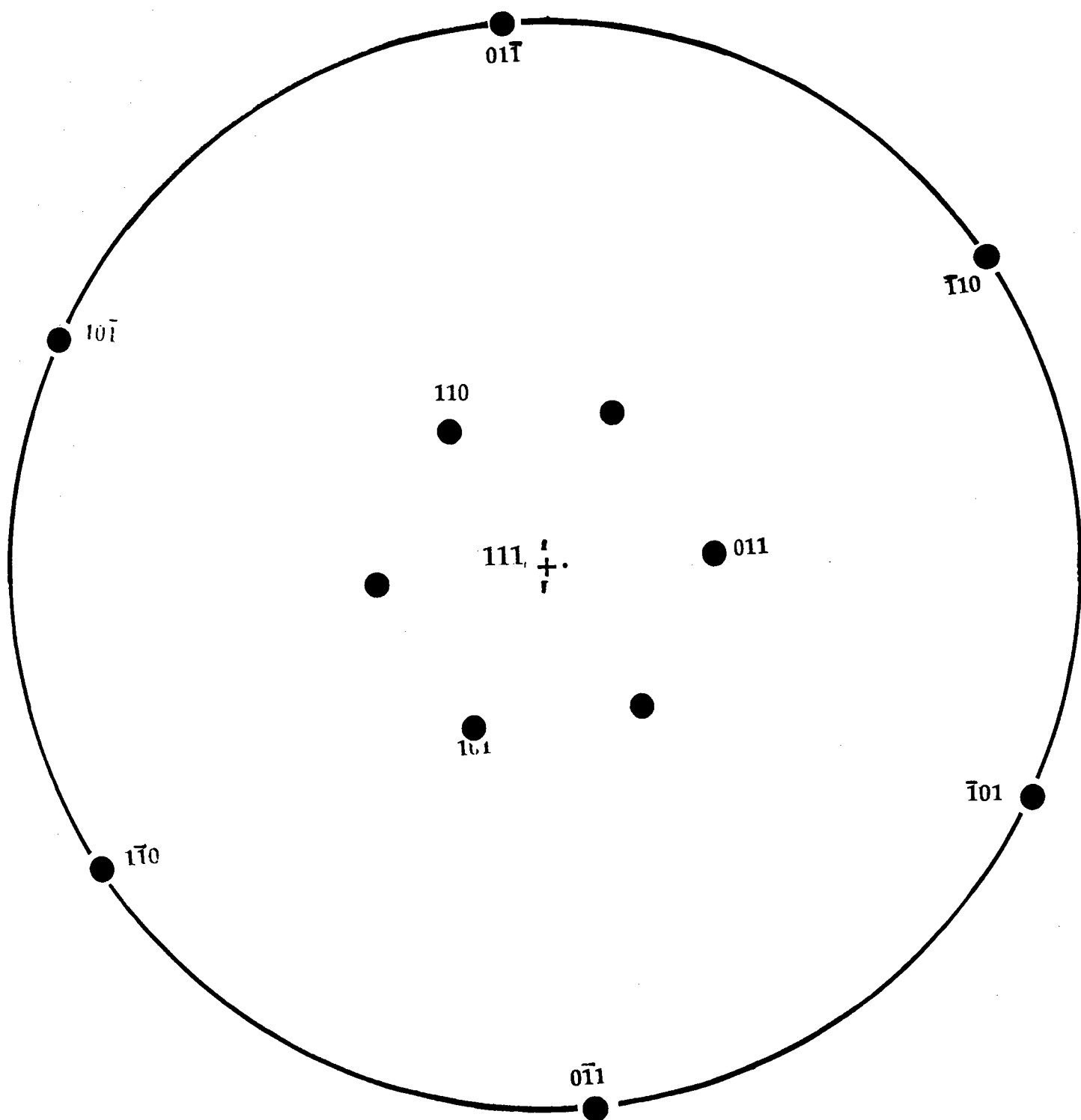
$$[\bar{1}\bar{1}0]_M // [10.0]^*_H$$

Toutes les tâches restantes sont expliquées par 6 rotations de 60° de la magnétite autour de l'axe $[00.1]_H$, c'est à dire que nous avons six orientations différentes de la magnétite par rapport à l'hématite. Ces orientations sont appelées BB'.

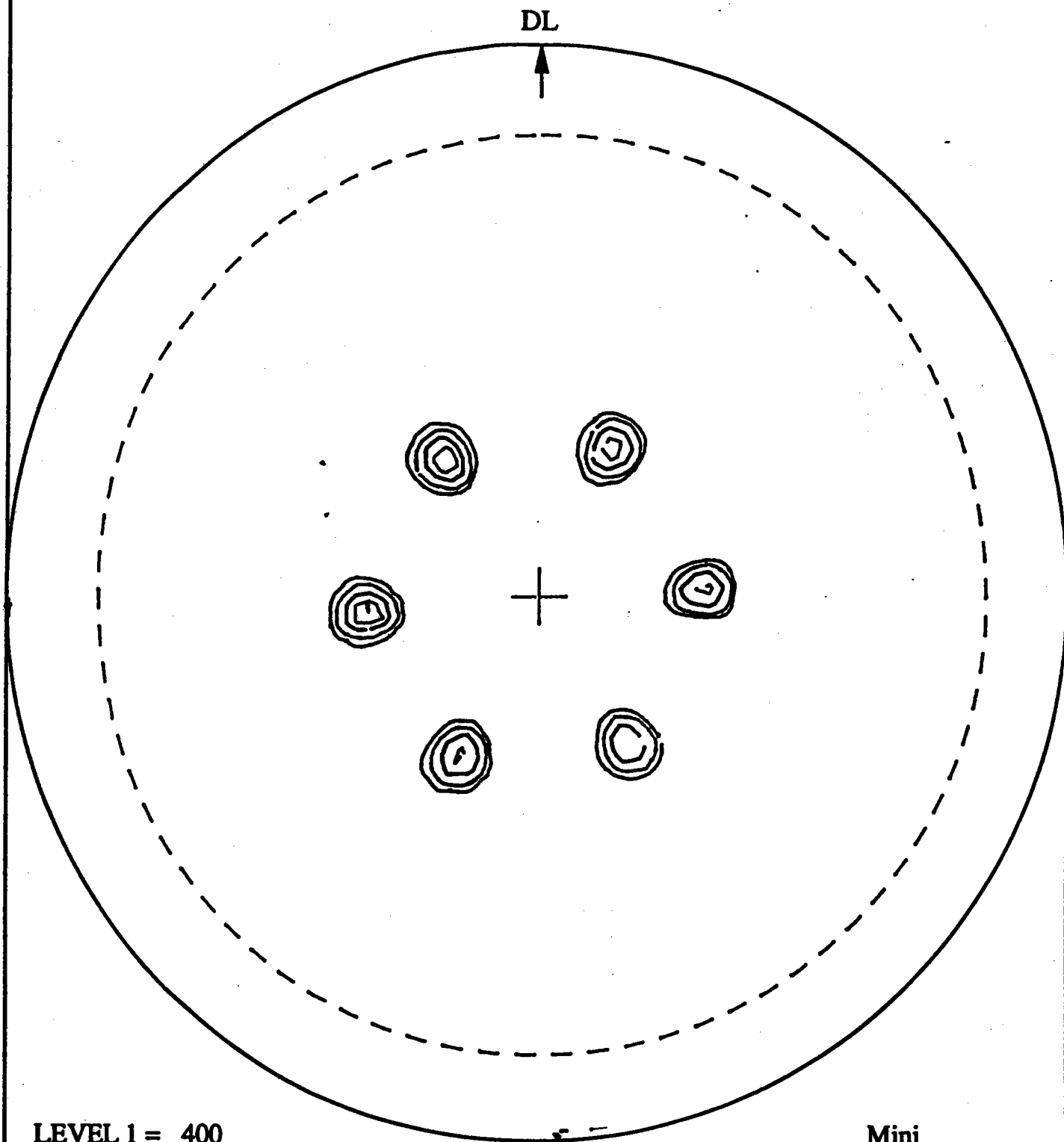
Le calque B2 représente ces six orientations, certains pôles sont représentés deux fois plus gros que les autres pour indiquer que leurs intensités doit être deux fois plus importantes. En effet, lors des six rotations les deux pôles (101) et (011) du calque B1 vont donner six pôles du calque B2, tandis que le pôle (110) du calque B1 va également donner six pôles sur le calque B2.

Sur la figure expérimentale Planche IV on retrouve ce rapport d'intensité excepté pour les pôles du bord de la figure, à 72° du centre; ceci est dû aux conditions géométriques de diffraction (phénomène de défocalisation).

calque A2
calque A1



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 800°C
Surface externe

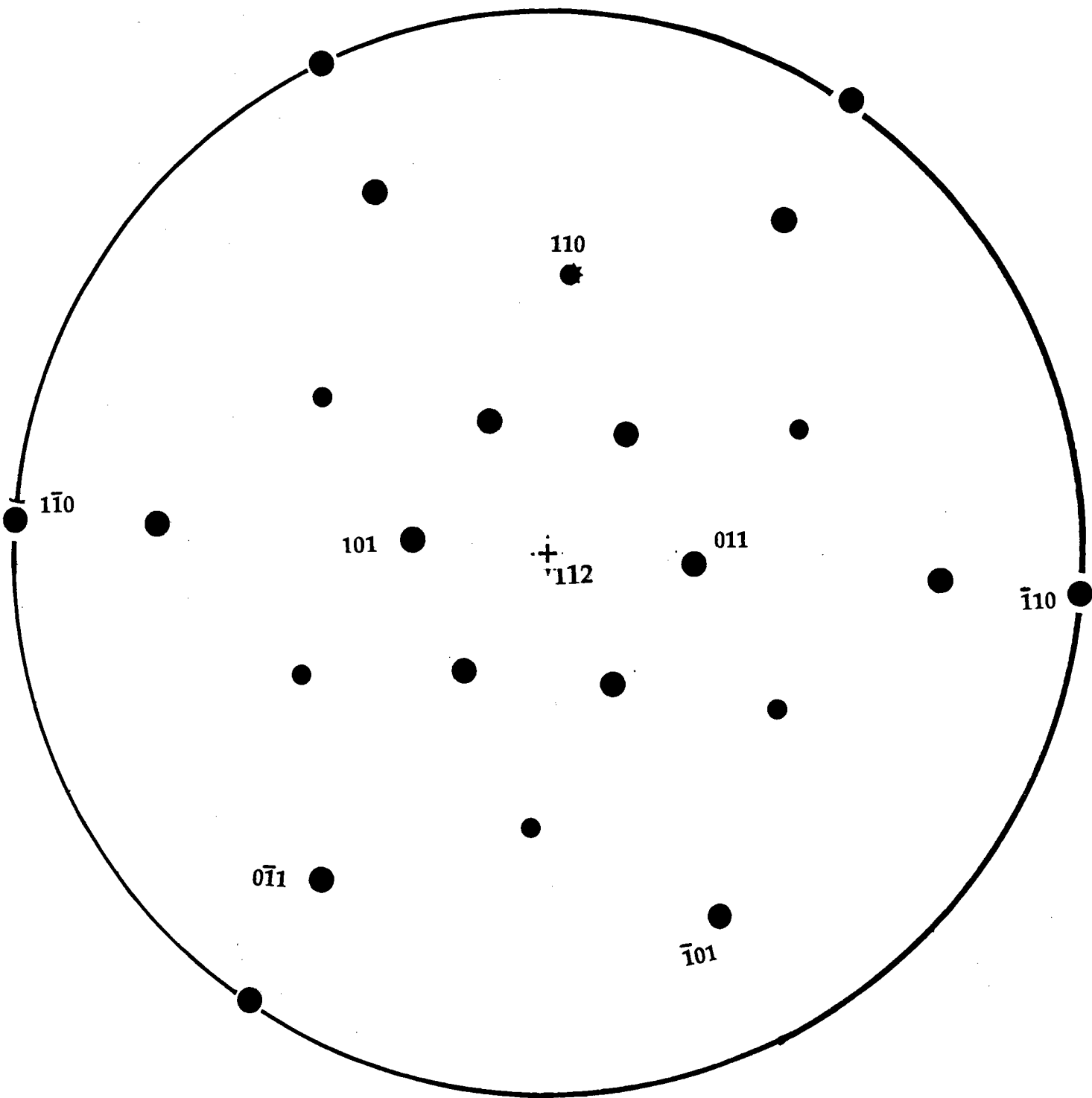


LEVEL 1 = 400
LEVEL 2 = 800
LEVEL 3 = 1600
LEVEL 4 = 2400
LEVEL 5 = 2800

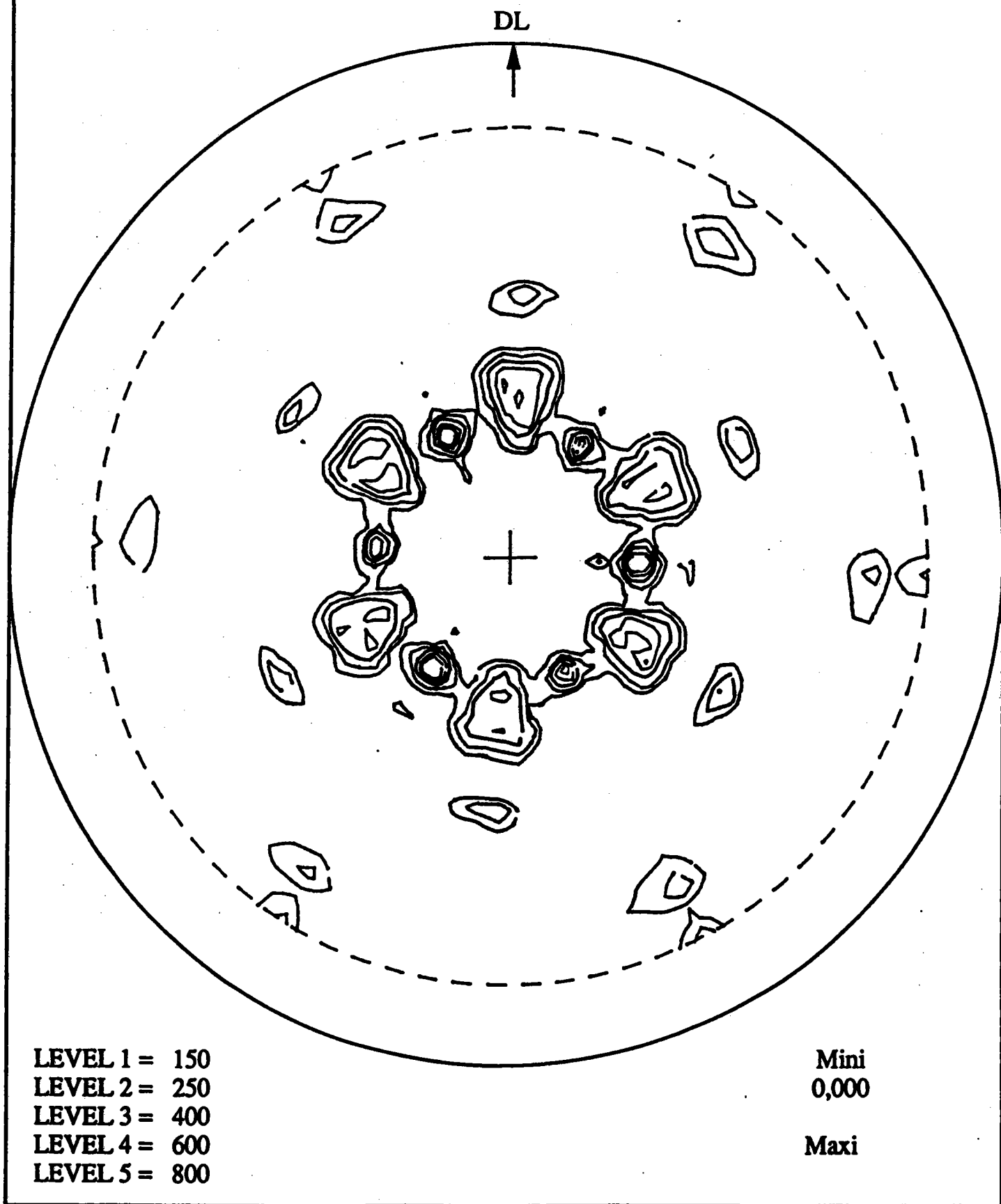
Mini
0,000

Maxi

calque B2
calque B1



Plan : **220** Echantillon: Réduit à 720°C
20 μ sous la surface externe



VI. 6. 2. Evolution et détermination des orientations à 700°C

Entre l'interface où a lieu la réaction et la surface externe, la couche de la magnétite n'est pas homogène, d'un point de vue cristallographique, car différentes orientations intermédiaires ont été observées.

El-Abdouni et al (54) ont remarqué qu'à la surface, l'orientation AA' est toujours observée et qu'au cœur de la magnétite une autre orientation intermédiaire apparaît (orientation N).

VI. 6. 2. 1. Evolution des orientations à 700°C

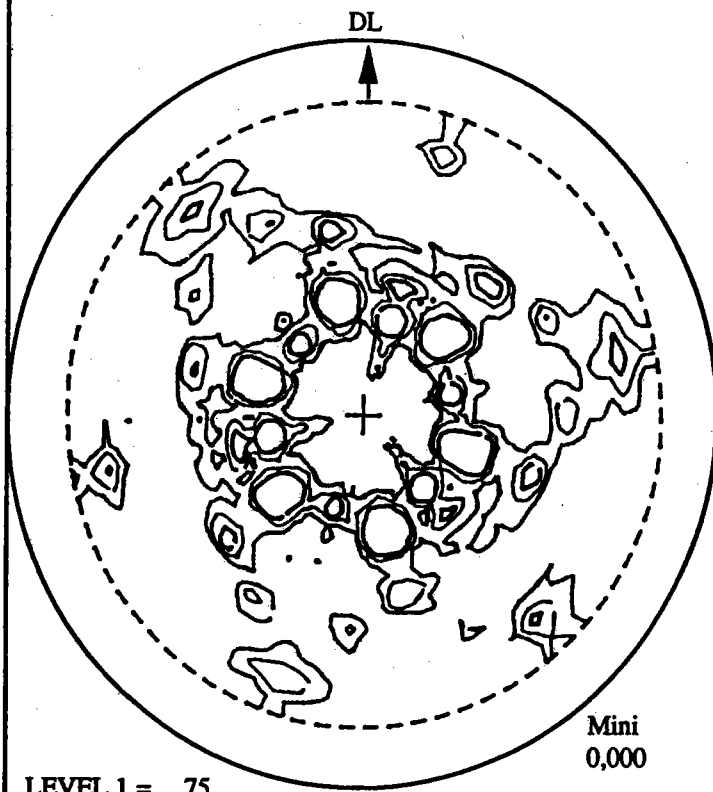
Pour pouvoir observer les orientations dans la couche de la magnétite entre l'interface et la surface externe, des polissages successifs sont effectués. Le tableau VI-3 donne les épaisseurs enlevées après chaque polissage, (au dernier polissage toute la magnétite est enlevée). les figures de pôles relatives à chaque polissage sont rassemblées sur la Planche V.

On observe une symétrie d'ordre trois, l'axe de symétrie étant perpendiculaire à la figure de pôles est l'axe $[00.1]_H$ de l'hématite qui un axe inverse d'ordre 3.

N° de polissage	Epaisseur mesurée (mm)	Epaisseur enlevée (μm)
P0	3,82	0,00
P1	3,80	20,00
P2	3,77	50,00
P3	3,74	80,00
P4	3,71	110,00
P5	3,67	150,00

Tableau VI-3

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 700°C
20 µ sous la surface externe

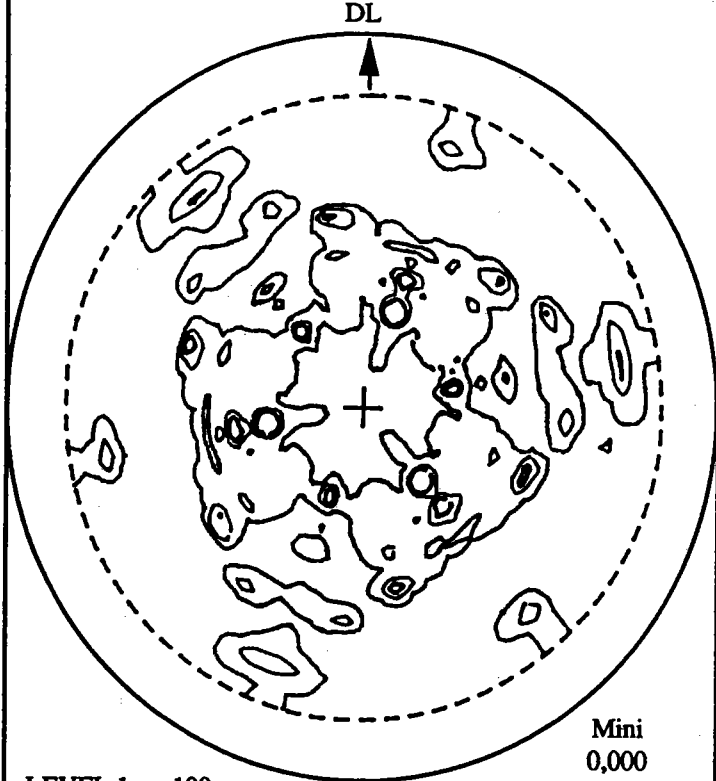


LEVEL 1 = 75
LEVEL 2 = 150
LEVEL 3 = 300

Mini
0,000

Maxi
2171,500

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 700°C
50 µ sous la surface externe

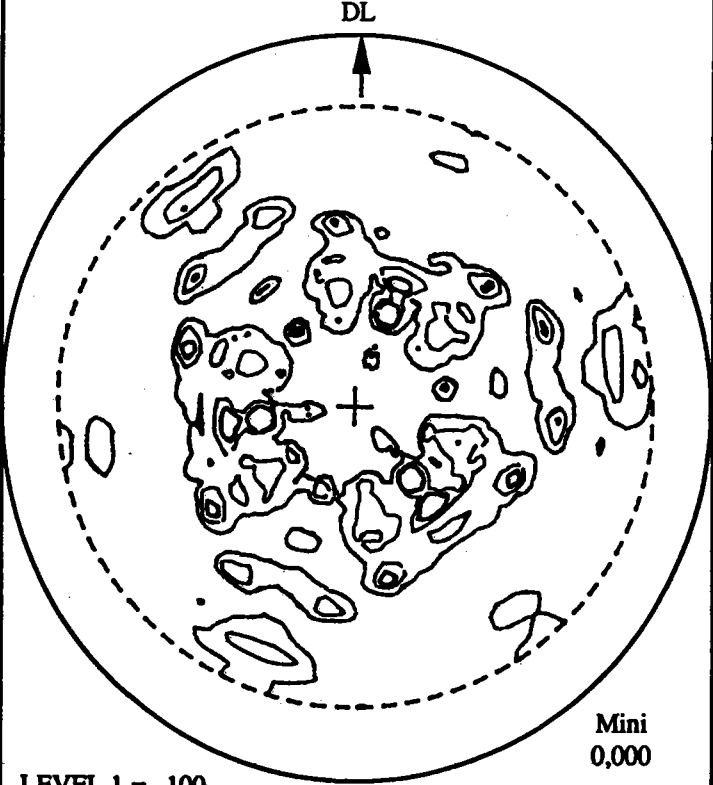


LEVEL 1 = 100
LEVEL 2 = 400
LEVEL 3 = 800

Mini
0,000

Maxi
4320,500

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 700°C
80 µ sous la surface externe

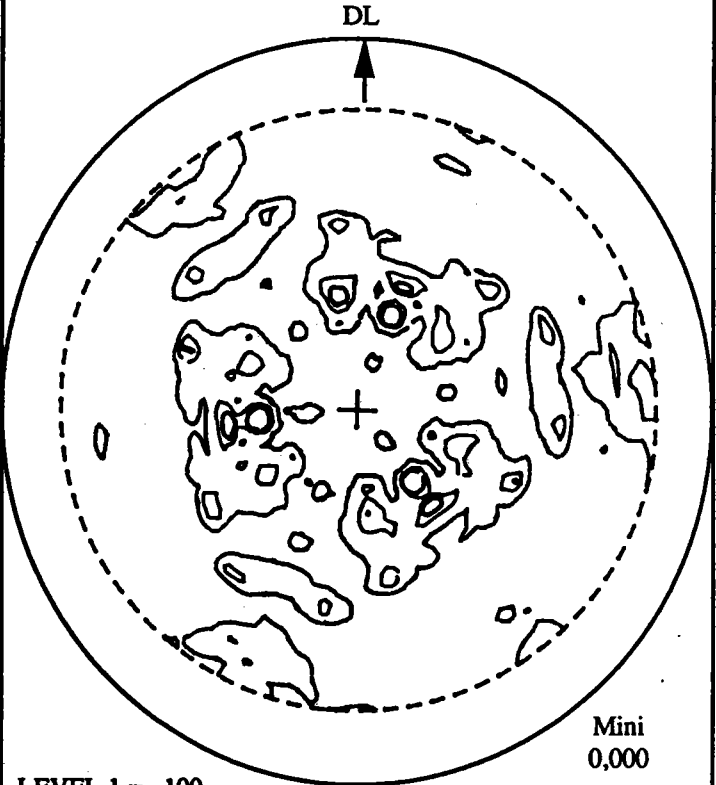


LEVEL 1 = 100
LEVEL 2 = 300
LEVEL 3 = 600

Mini
0,000

Maxi
3502,000

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 700°C
110 µ sous la surface externe



LEVEL 1 = 100
LEVEL 2 = 400
LEVEL 3 = 700

Mini
0,000

Maxi
3466,000

VI. 6. 2. 2. Détermination des orientations L.

Sur la figure expérimentale Planche VI, la symétrie d'ordre trois est conservée. On trouve les orientations AA' et BB' précédemment décrites. Les tâches non expliquées par les orientations idéales AA' et BB' appartiennent à une nouvelle orientation qui n'a jamais été observée que nous appelons orientation L.

L'orientation idéale de la magnétite représentée sur le calque L1 explique la présence de cinq tâches.

$$\begin{aligned} (1312)_M // (00.1)_H \\ [\bar{3}\bar{1}0]_M // [10.0]^*_H \end{aligned}$$

Une rotation de 120° autour de l'axe $[00.1]^*_H$ de l'hématite permet d'expliquer 15 tâches. Une opération miroir confondu avec celui de l'hématite décrit les tâches restantes et explique le dédoublement des pôles au bord de la figure (calque L2).

VI. 6. 2. 3. Détermination des orientations H.

Sur la figure Planche VII, on note la disparition de l'orientation A. On retrouve les tâches expliquées par les orientations (BB' et L), et 12 tâches situées sur une même couronne à 45° du centre. La symétrie d'ordre trois est conservée. Ces tâches appartiennent à une nouvelle orientation qui n'a jamais été observée et que nous avons appelé orientation H.

L'orientation idéale de la magnétite représentée par le calque H1 décrit la présence de quatre tâches parmi les 12.

$$\begin{aligned} (001)_M // (00.1)_H \\ [110]_M // [10.0]^*_H \end{aligned}$$

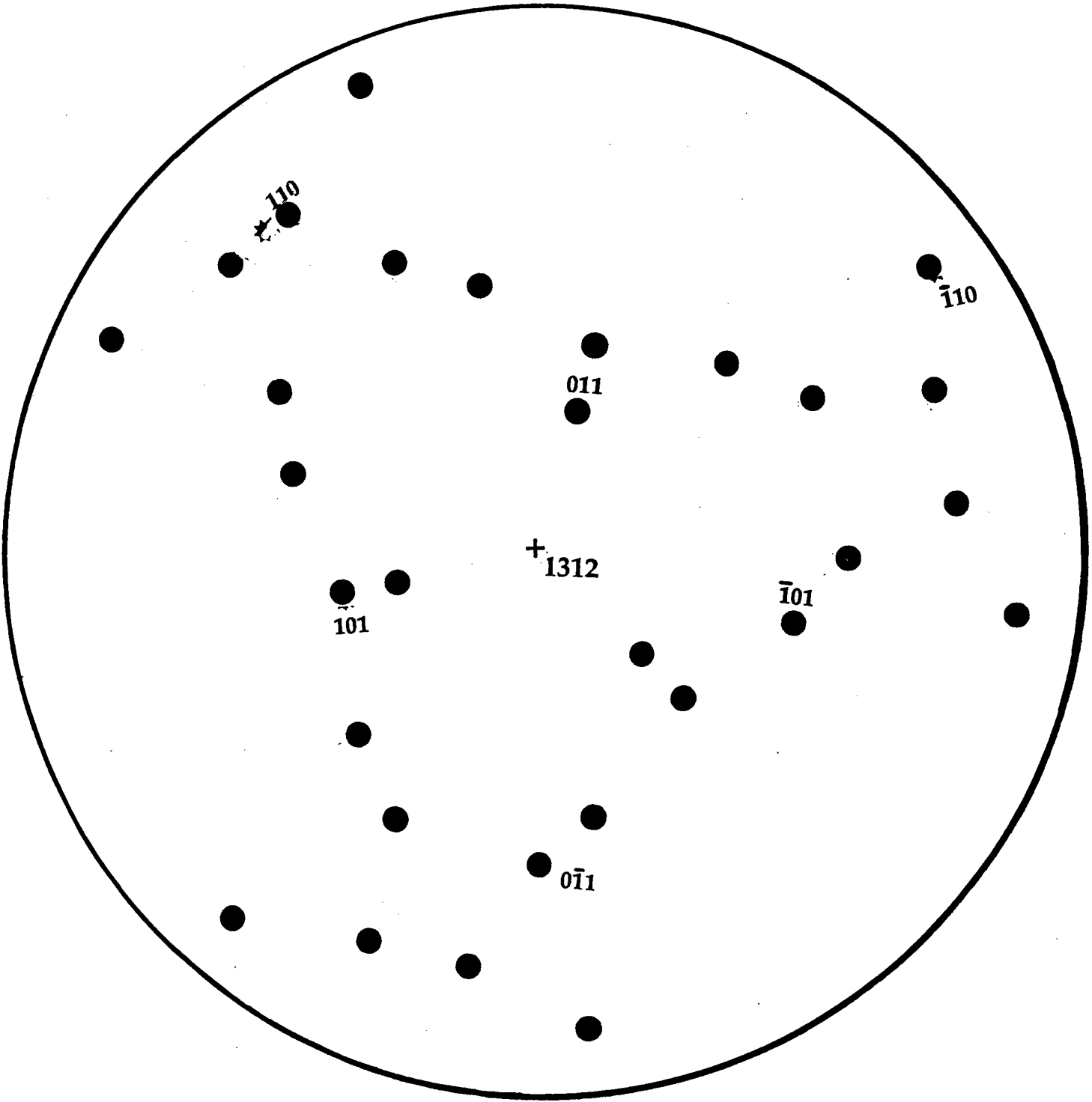
trois rotations de 120° autour de l'axe $[00.1]^*_H$ de l'hématite explique les tâches restantes (calque H2).

Evolution de la texture à 700°C

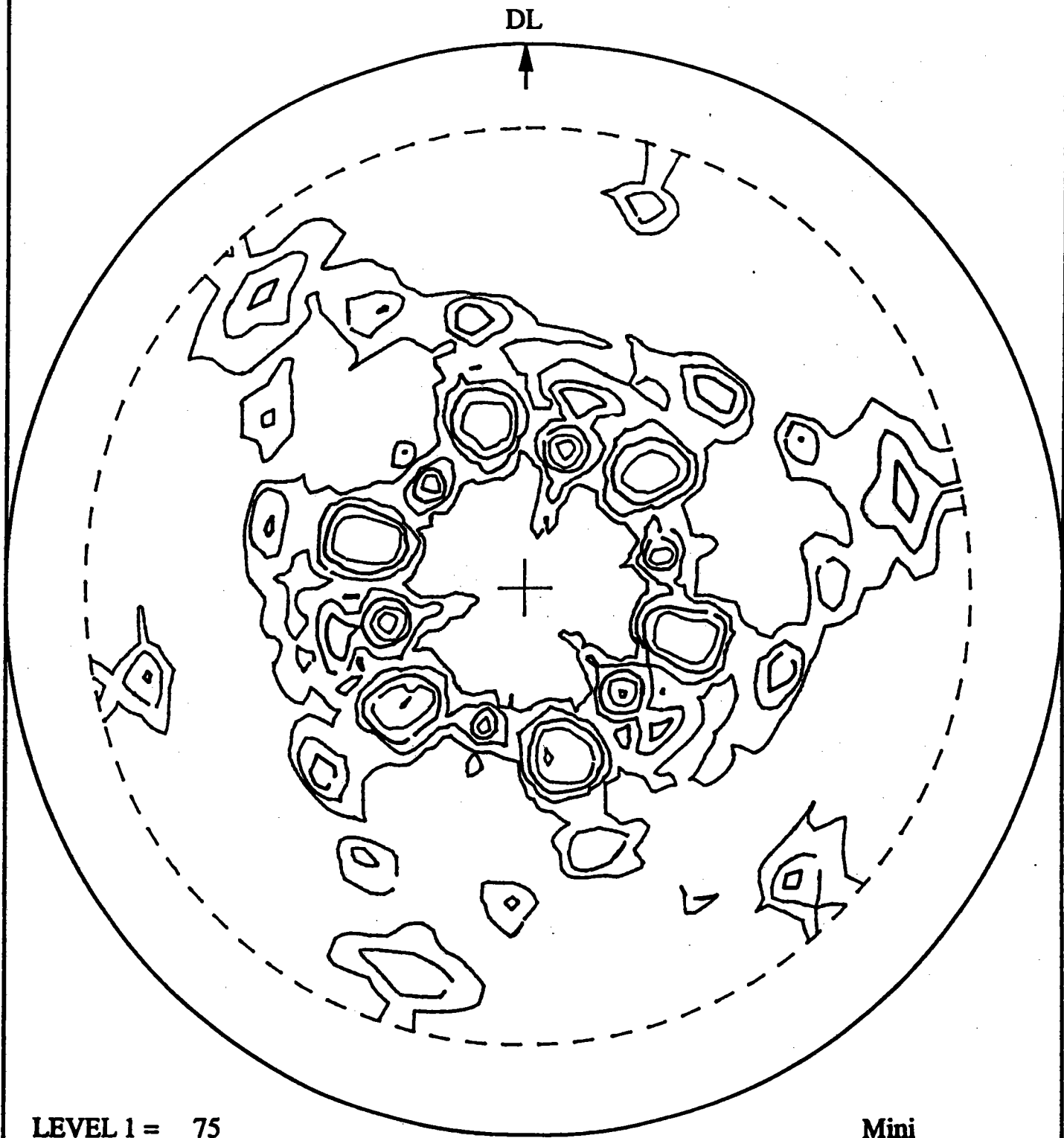
Epaisseur enlevée (µm)	0	20	50	100	150
orientations observées dans la couche de magnétite	AA' et BB'	AA' BB' L	L et H	AA' BB' L	AA' BB' L

calque L2

calque L1



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 700°C
20 μ sous la surface externe



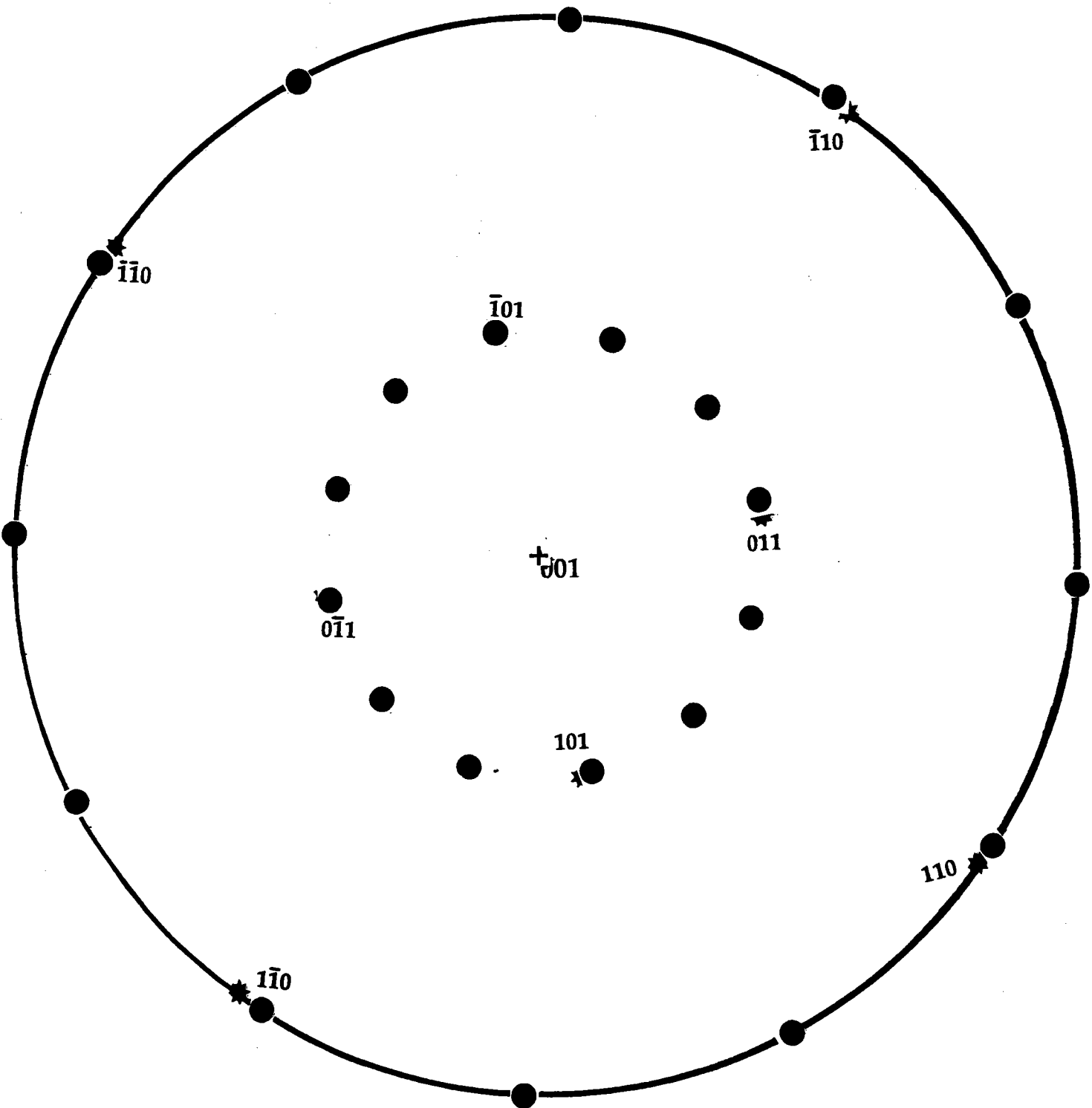
LEVEL 1 = 75
LEVEL 2 = 150
LEVEL 3 = 300
LEVEL 4 = 600
LEVEL 5 = 1200

Mini
0,000

Maxi
2171,500

calque H2

calque H1



Plan : **220** Echantillon: Réduit à 700°C
50 μ sous la surface externe

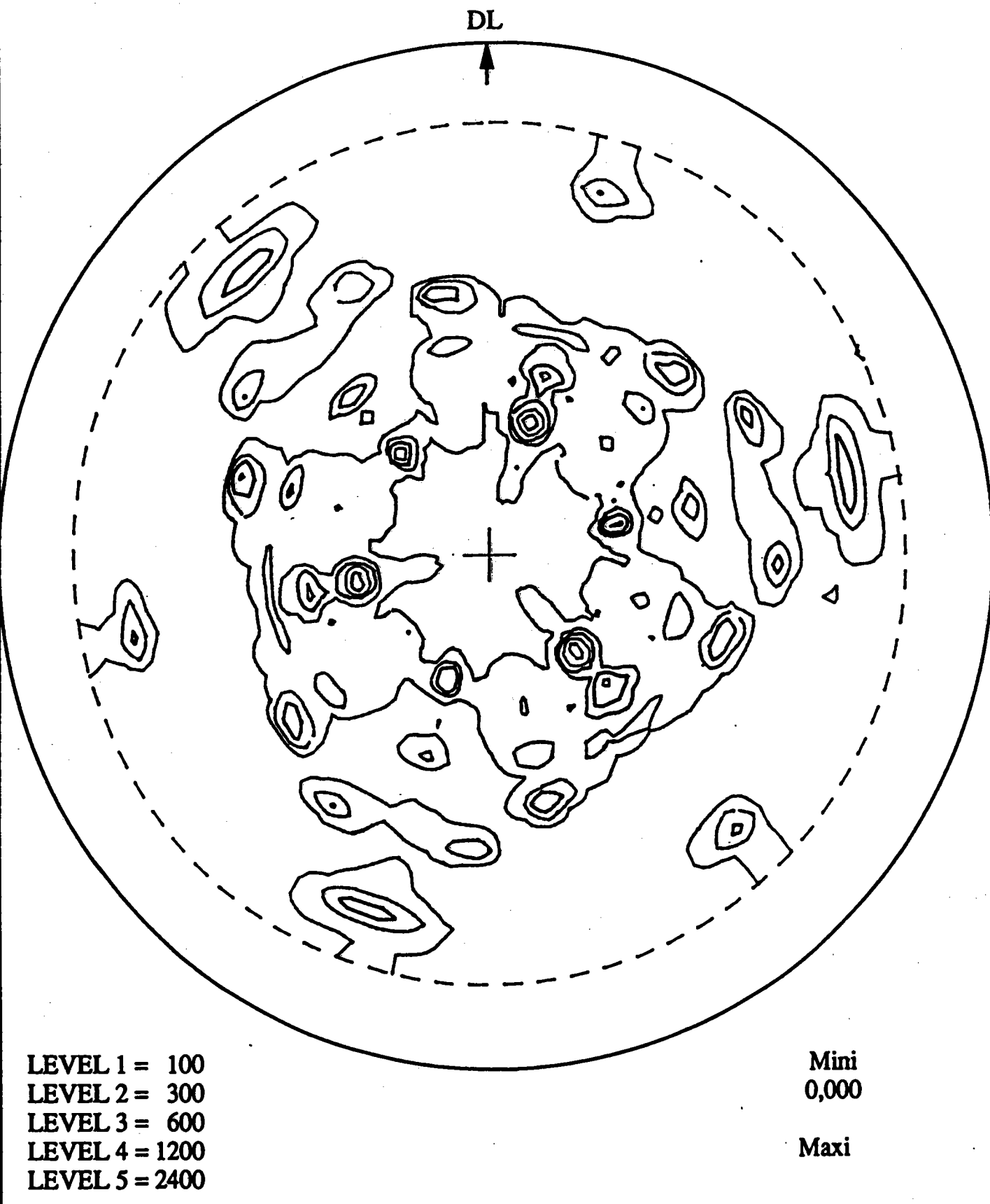


PLANCHE VII Orientation H

VI. 6. 3. Evolution et détermination des orientations à 720°C.

VI. 6. 3. 1. Evolution des orientations à 720°C.

Sur Planche VIII on observe les orientations AA' et BB' bien connues à 20 µm sous la surface externe. A 60 µm ces deux orientations ont disparu et on observe une nouvelle orientation qui a été mise en évidence pour la première fois par El-Abdouni (30) lors d'une faible réduction à 800°C. A 100 µm on observe que l'orientation L se maintient jusqu'à une surface légèrement au dessus de l'interface où l'on constate un retour de l'orientation AA'.

VI. 6. 3. 2. Détermination de l'orientation J.

Elle est expliquée par la relation d'orientation suivante:

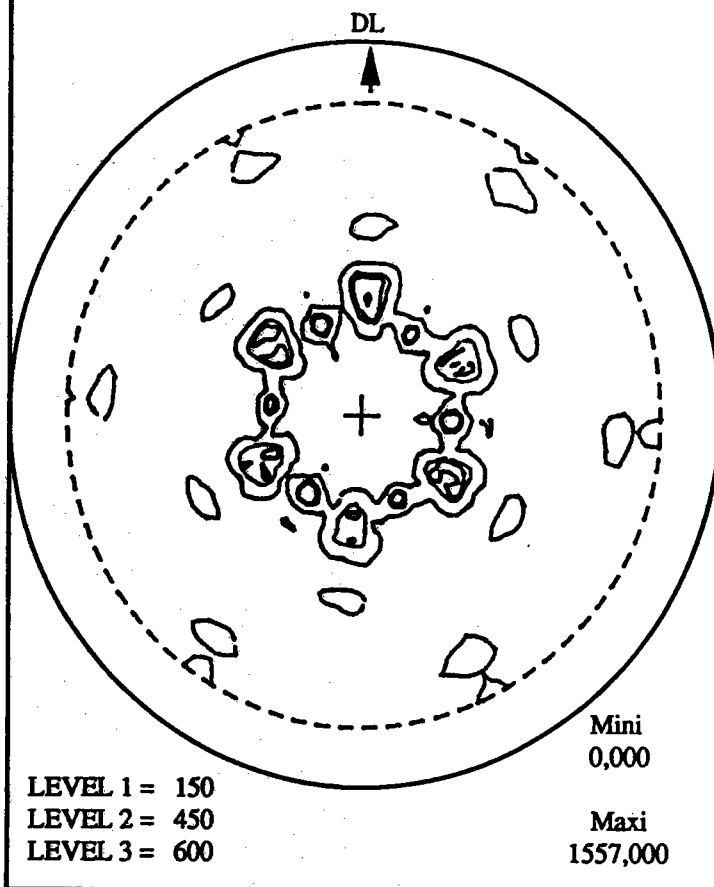
$$\begin{array}{l} (104)_M // (00.1)_H \\ [\bar{0}41]_M // [10.0]^*_H \end{array}$$

Toute la figure de pôles expérimentale présentée par la planche IX, est décrite par trois orientations équivalentes de la magnétite (55).

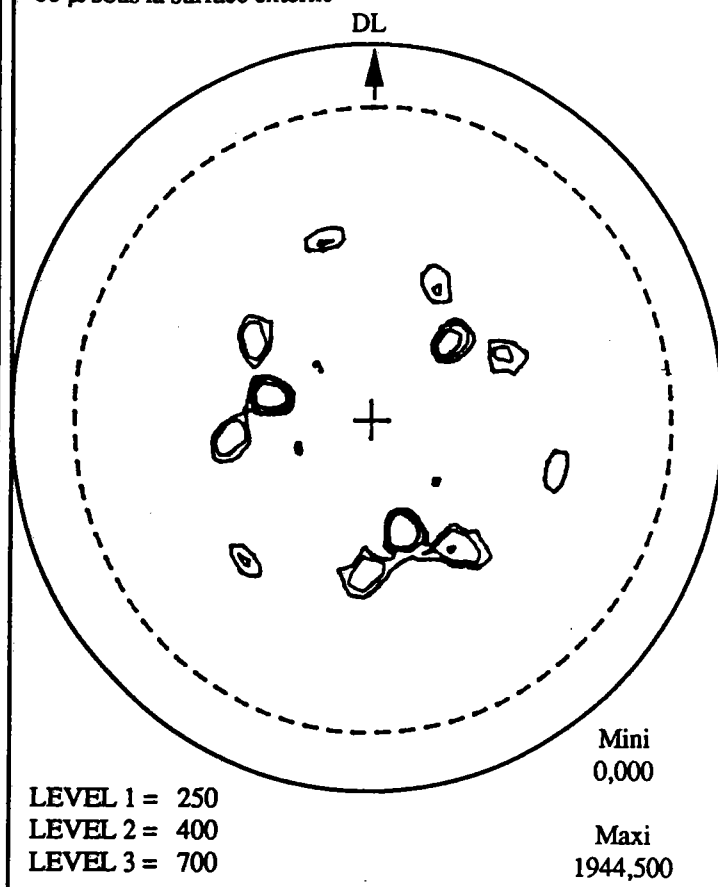
Evolution de la texture à 720°C

Épaisseur enlevée (µm)	0	20	60	100	350
orientations observées dans la couche de magnétite	AA' et BB'	AA' et BB'	J	L	AA' et L

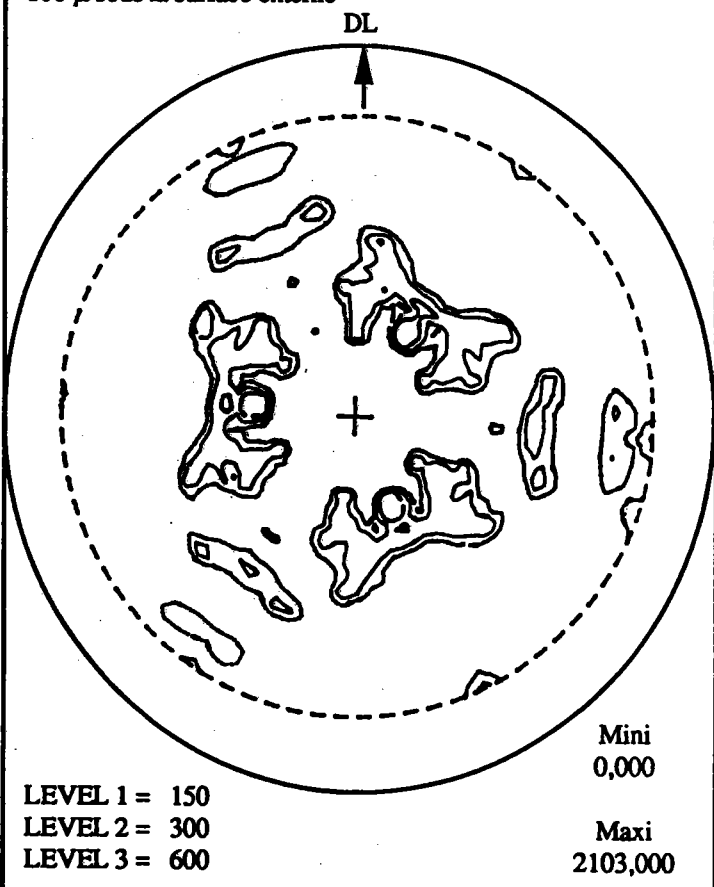
Plan : 220 Echantillon: Réduit à 720°C
20 μ sous la surface externe



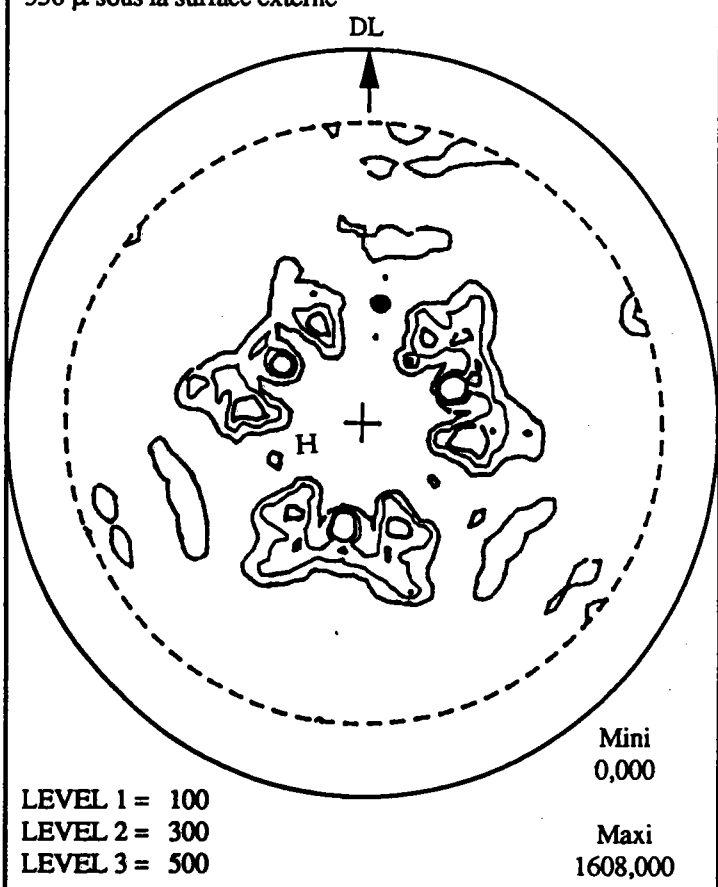
Plan : 220 Echantillon: Réduit à 720°C
60 μ sous la surface externe



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 720°C
100 μ sous la surface externe

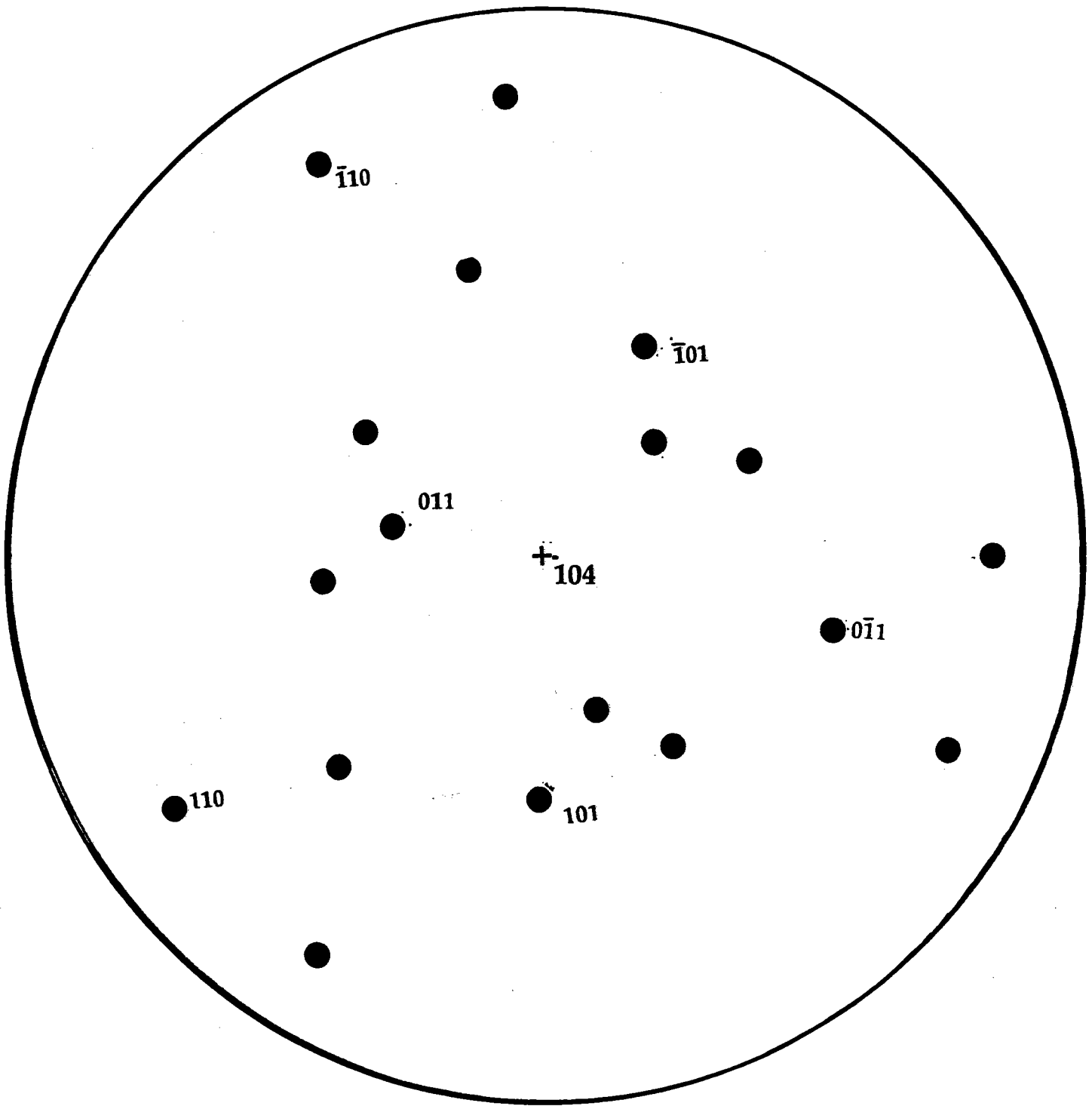


Plan : 220 Echantillon: Réduit à 720°C
350 μ sous la surface externe

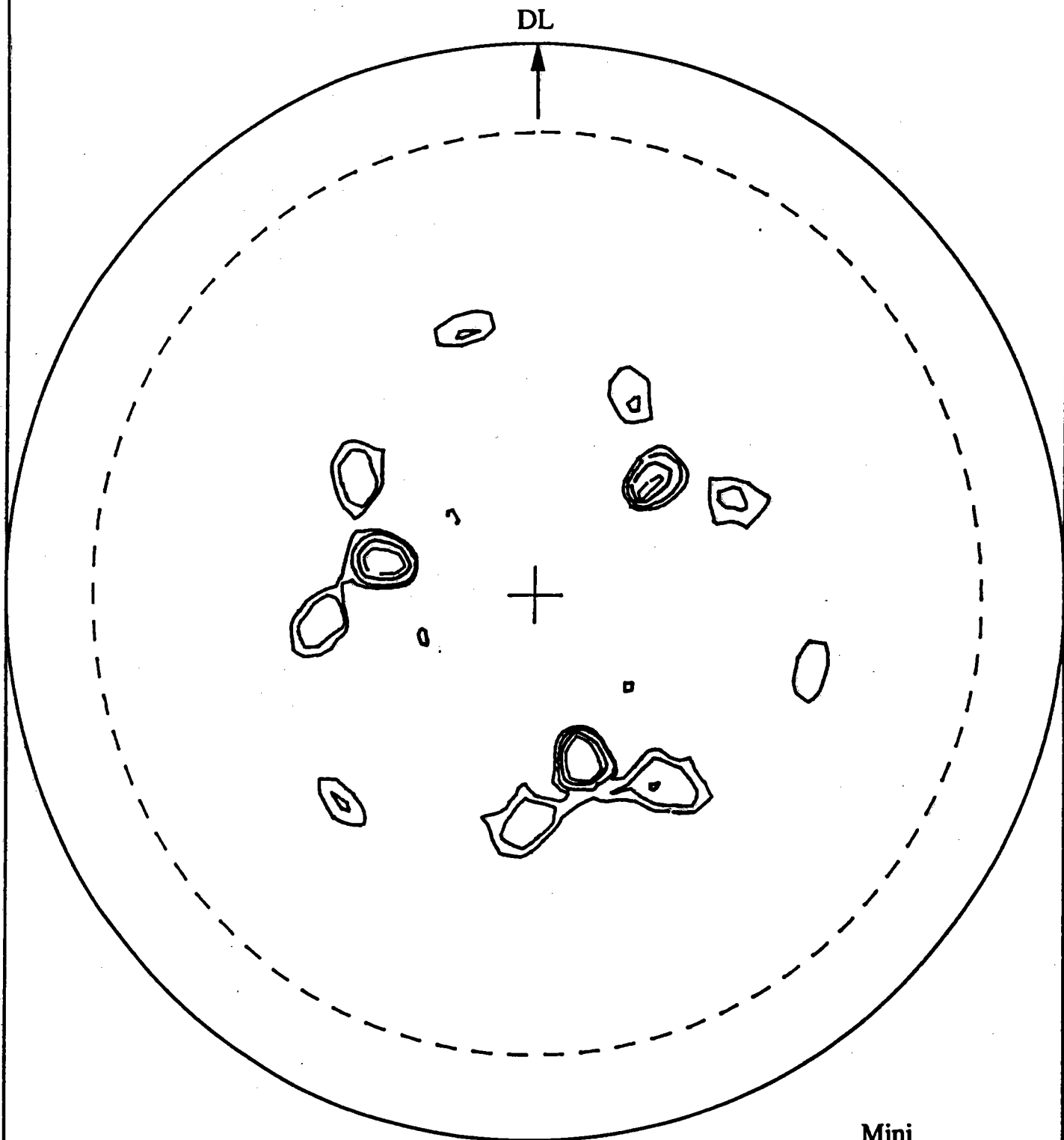


calque J2

calque J1



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 720°C
60 μ sous la surface externe



LEVEL 1 = 250
LEVEL 2 = 400
LEVEL 3 = 700
LEVEL 4 = 1000

Mini
0,000

Maxi
1944,500

Planche IX Orientations J.

VI. 6. 4. Evolution des orientations à 750°C

La planche X, représente l'évolution des orientations, à cette température, depuis la surface externe jusqu'à l'interface. On remarque que la symétrie d'ordre trois est une fois de plus conservée, et que l'on retrouve les orientations AA', BB' et L. L'effet marquant de cette évolution est la chute progressive de l'intensité relative à chacune des deux orientations BB' et L jusqu'à ce qu'elles disparaissent à l'interface.

Sur la figure de pôles en bas à droite de la planche X, on voit autour de l'orientation AA', c'est à dire à 35° du centre, des petites tâches très serrées et regroupées par petit paquet de trois tâches. Cette disposition suggère deux possibilités:

Premier cas: Il semble qu'au voisinage de l'interface réactionnelle, il y ait éclatement de l'orientation AA' en une multitude d'orientations avec une désorientation plus au moins importante, provenant d'une réorganisation de l'édifice par une relaxation des contraintes (56). C'est la magnétite qui doit "encaisser" la déformation, car le coefficient de déformation de la magnétite ($\chi_M=10^{11} \text{ N.m}^{-2}$) est plus faible que celui de l'hématite ($\chi_M=125 \cdot 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$) (57). cette organisation de la magnétite permettrait l'accès au gaz réducteur à l'interface réactionnelle.

Deuxième cas: l'existence de l'orientation AA' à la surface externe est probablement due essentiellement au phénomène de frittage lors de la réduction, où les cristallites s'orientent selon AA', qui est l'orientation la plus stable.

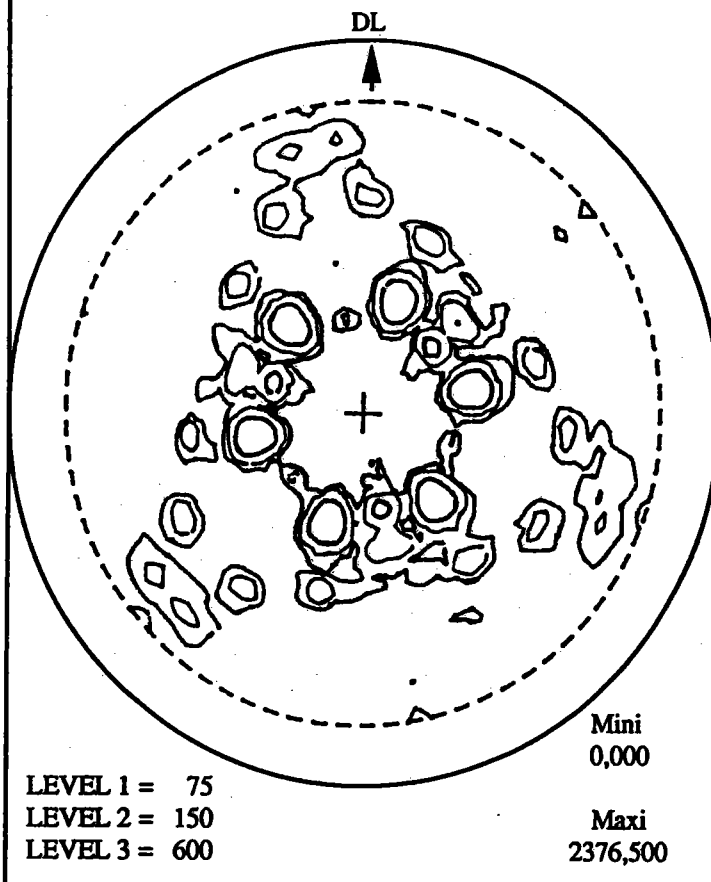
Ces deux cheminements doivent avoir lieu simultanément:

- Eclatement de l'orientation AA', au fur et à mesure, que le front progresse,
- Regroupement vers l'orientation AA', à la surface, par frittage.

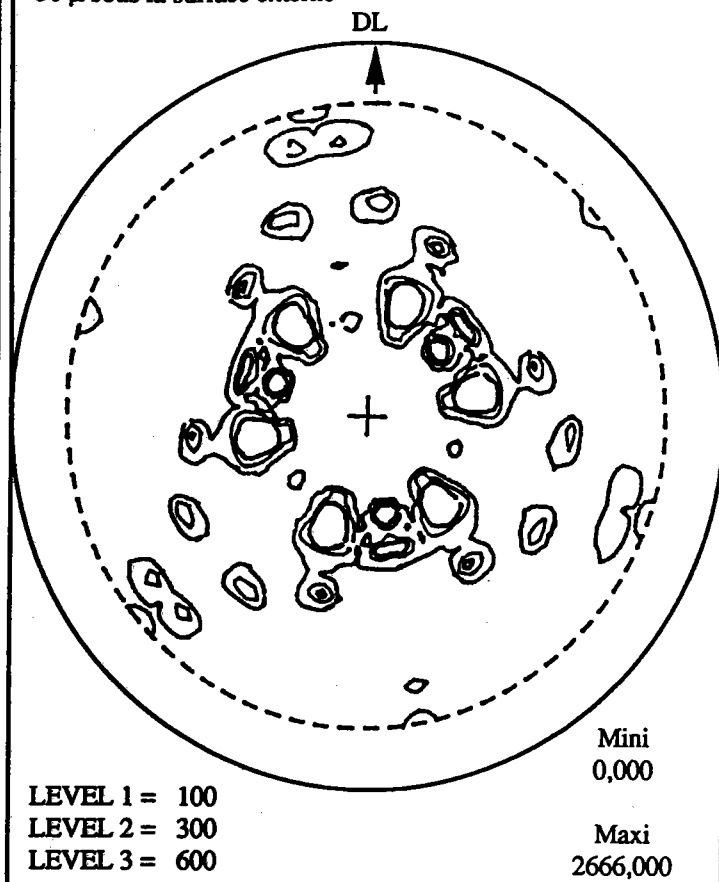
Evolution de la texture à 750°C

Epaisseur enlevée (µm)	0	50	80	150	200
orientations observées dans la couche de magnétite	AA' et L	AA' et L	AA' et L	AA' et L	AA' et (10.4)H

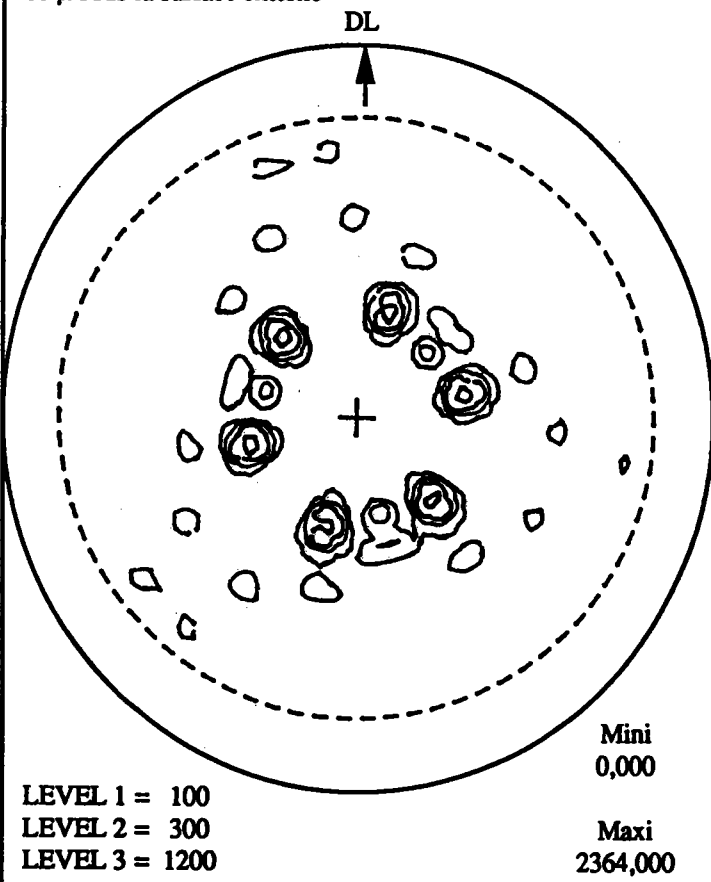
Plan : 220 Echantillon: Réduit à 750°C
20 μ sous la surface externe



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 750°C
50 μ sous la surface externe



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 750°C
80 μ sous la surface externe



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 750°C
contrôle à l'interface

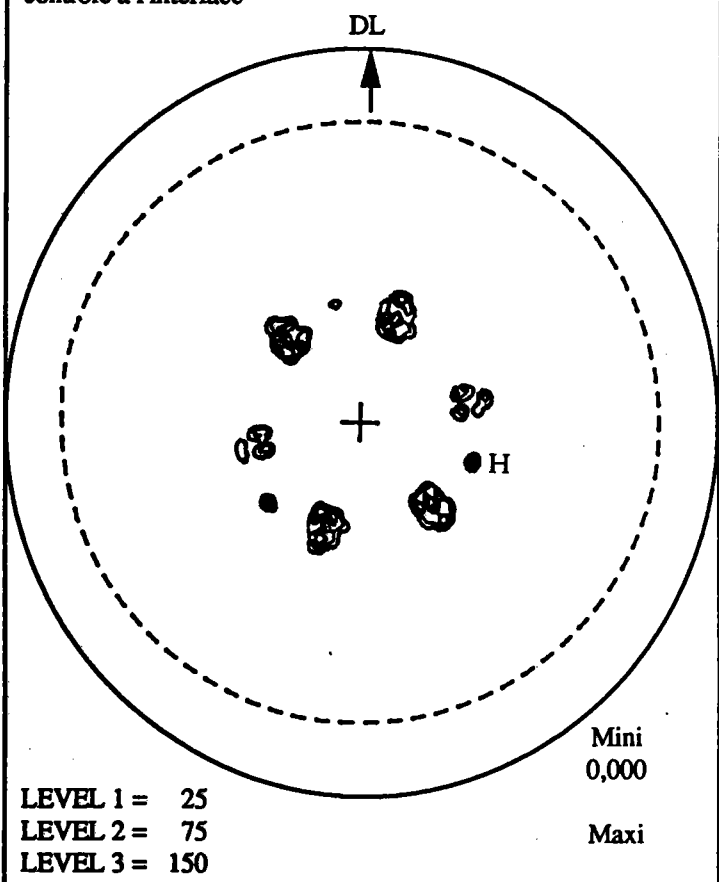


PLANCHE X Evolution à 750°C

VI. 6. 5. Evolution et détermination des orientations à 800°C.

VI. 6. 5. 1. Evolution des orientations à 800°C.

A cette température, il y a une évolution des orientations moins importante que celle observée dans le cas d'une réduction 700°C. On observe une orientation AA' mieux organisée depuis la surface sous jacente à la surface externe jusqu'à 160 μm sous cette dernière. On a mis en évidence une nouvelle orientation que l'on a appelée orientation K (Planche XI). De 160 μm jusqu'à une surface légèrement au dessus de l'interface, on observe l'orientation N (Planche XII).

VI. 6. 5. 2. Détermination des orientations K et N.

Sur la figure expérimentale (Planche XI) la symétrie d'ordre trois est conservée. L'intensité de l'orientation AA' a fortement diminuée et on constate l'apparition d'un nombre de petites tâches groupées par paquet de trois autour des maximums qui appartenaient à l'orientation AA'.

L'orientation idéale de la magnétite représentée sur le calque N1 décrit la présence de trois de ces petites tâches parmi les 18 qui se trouvent à l'intérieur et de trois parmi les six situées au bord. L'orientation K est caractérisée par la relation de structure suivante:

$$\begin{aligned}(332)_M & // (00.1)_H \\ [1\bar{1}0]_M & // [10.0]^*_H\end{aligned}$$

Six rotations de 60° autour de l'axe $[00.1]_H$ de l'hématite, permet d'expliquer toutes les tâches présentes sur la figure expérimentale. Bien que les tâches du bord soient parcourues deux fois lors des six rotations leurs intensités reste la même (défocalisation) (58).

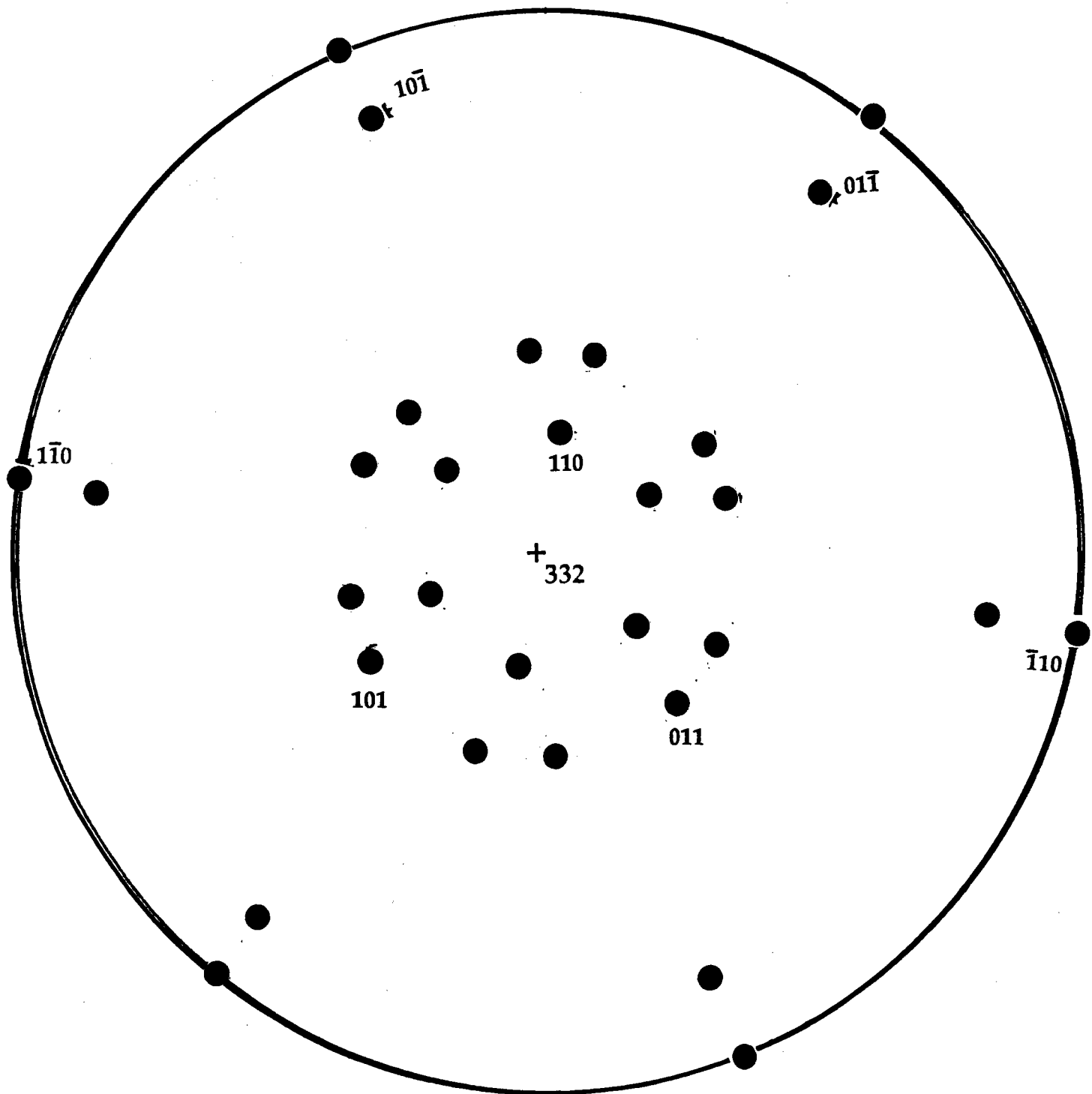
L'orientation N (Planche XII) est proche de l'orientation K et se caractérise par une relation de structure dont les indices sont élevés:

$$\begin{aligned}(9710)_M & // (00.1)_H \\ [010\bar{7}]_M & // [10.0]^*_H\end{aligned}$$

L'orientation idéale de la magnétite représentée sur le calque N1 décrit la présence de 3 petites tâches parmi les 36 qui se trouvent à l'intérieur et de 3 situées au bord. Toutes les tâches présentes sur la figure sont décrites par six rotations de 60° autour de l'axe $[00.1]^*_H$ et une opération miroir confondu avec celui de l'hématite (58).

calque K2

calque K1



Plan : **220** Echantillon: Réduit à 800°C
70 μ sous la surface externe

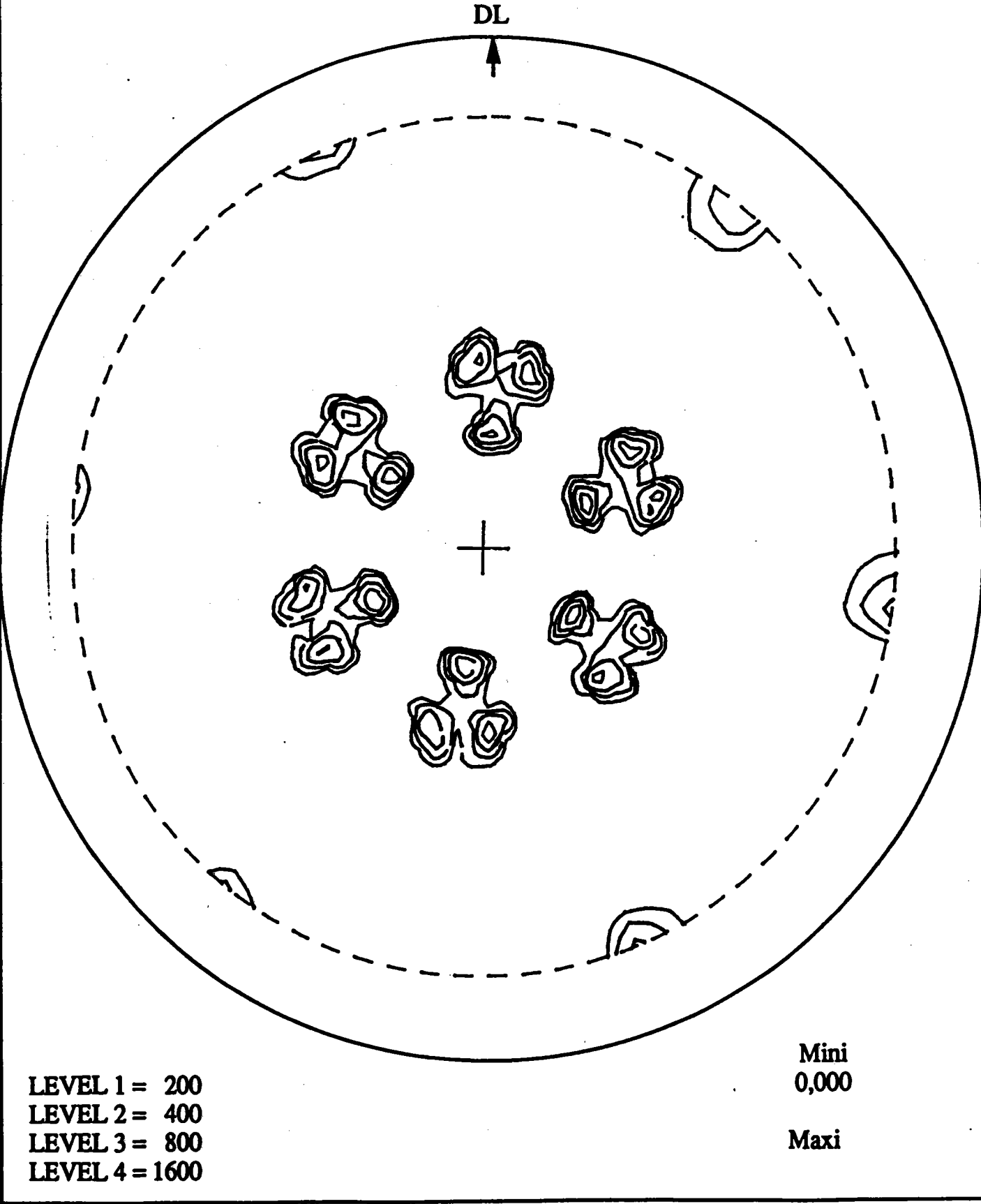
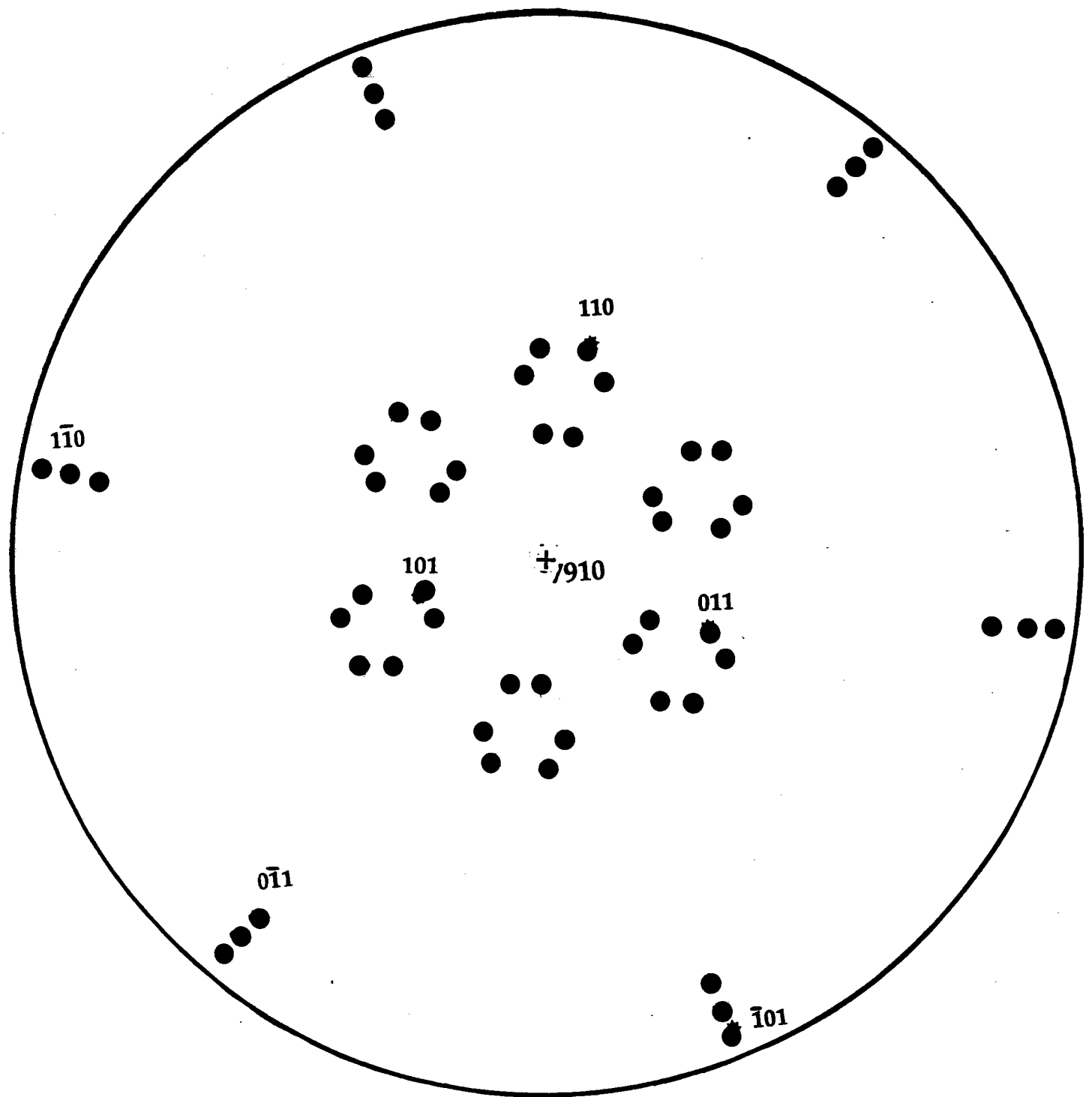


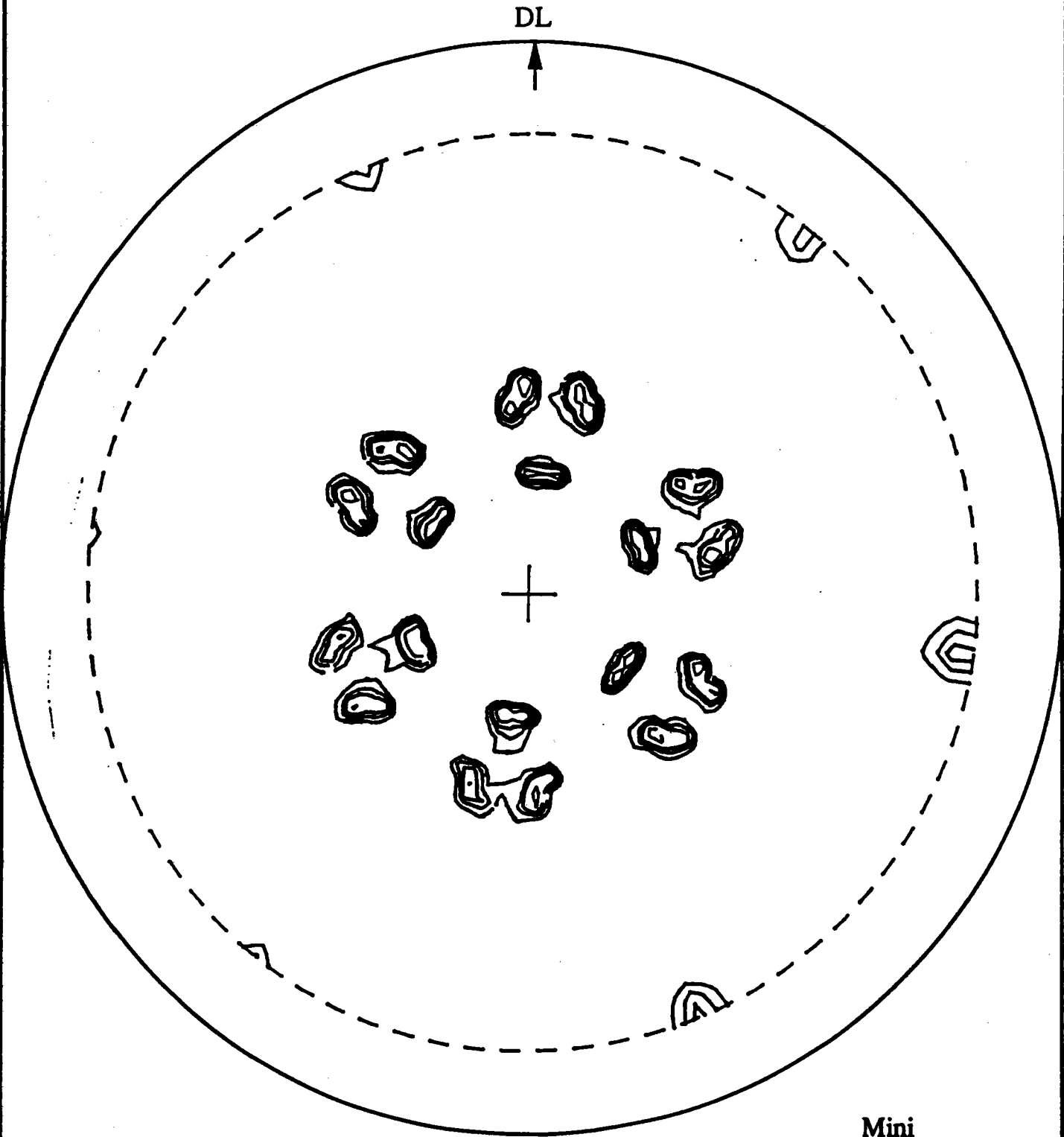
PLANCHE XI Orientations K

calque N2

calque N1



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 800°C
160 μ sous la surface externe



LEVEL 1 = 400
LEVEL 2 = 600
LEVEL 3 = 800
LEVEL 4 = 1200

Mini
0,000

Maxi

Evolution de la texture à 800°C

Epaisseur enlevée (µm)	0	70	110	160	280
orientations observées dans la couche de magnétite	AA'	AA' et K	AA' et K	AA' et N	AA' et N

VI . 6 . 6 . Evolution des orientations à 850°C.

A cette température, l'évolution des orientations est encore moins importante que les précédentes. Pour cette température, seule l'orientation AA' se maintient entre la surface externe jusqu'à une surface légèrement au dessus de l'interface réactionnelle. On observe par contre, un paquet de deux ou trois petites tâches très serrées à l'intérieur des grosses tâches de l'orientation AA'. Il semble que la température de 850°C ne soit pas assez élevée pour que tous les cristallites puissent s'aligner sur AA', ou sur l'une des deux orientations K ou N (PlancheXIII).

VI . 6 . 7 . Evolution des orientations à 900°C.

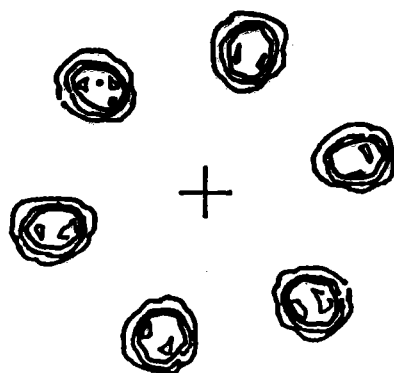
L'essentiel de cette évolution est consignée dans le tableau "évolution de la texture à 900°C". La planche XIV donne les orientations observées lors de cette évolution. Deux figures de pôles expérimentales parmi les plus représentatives permettent de voir le passage de l'orientation N à l'orientation K précédemment décrites. Cette dernière se maintenant jusqu'à une surface proche de l'interface.

Evolution de la texture à 900°C

Epaisseur enlevée (µm)	0	30	60	120	200	360
orientations observées dans la couche de magnétite	AA'	AA' et N	AA' et N	AA' et K	AA' et K	AA' et K

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 850°C
Surface externe

DL



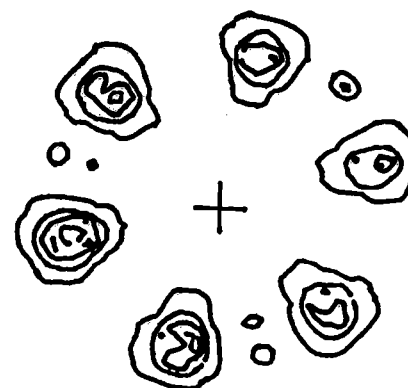
LEVEL 1 = 200
LEVEL 2 = 800
LEVEL 3 = 1400
LEVEL 4 = 2000

Mini
0,000

Maxi
2488,000

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 850°C
250 μ sous la surface externe

DL

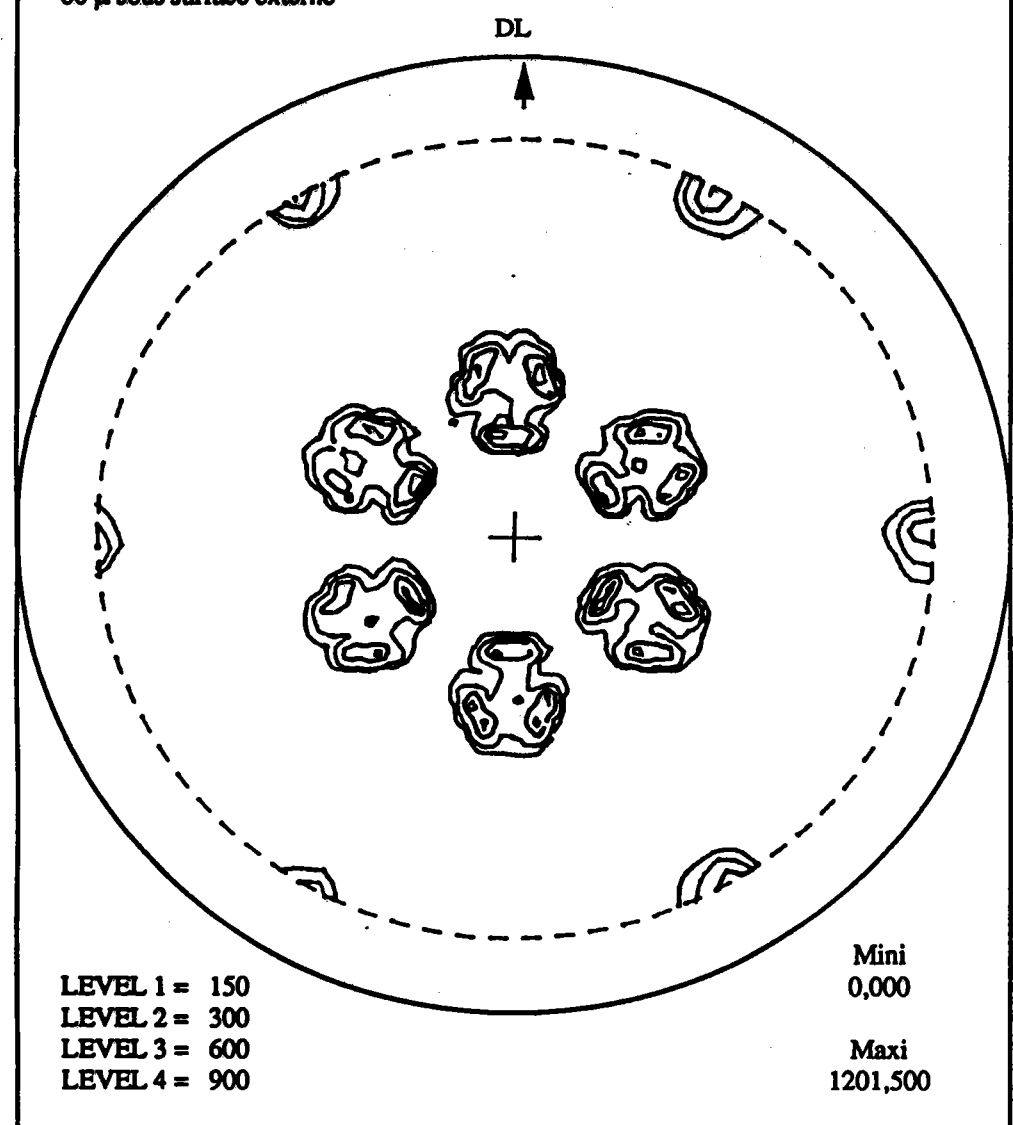


LEVEL 1 = 50
LEVEL 2 = 500
LEVEL 3 = 1000
LEVEL 4 = 1500

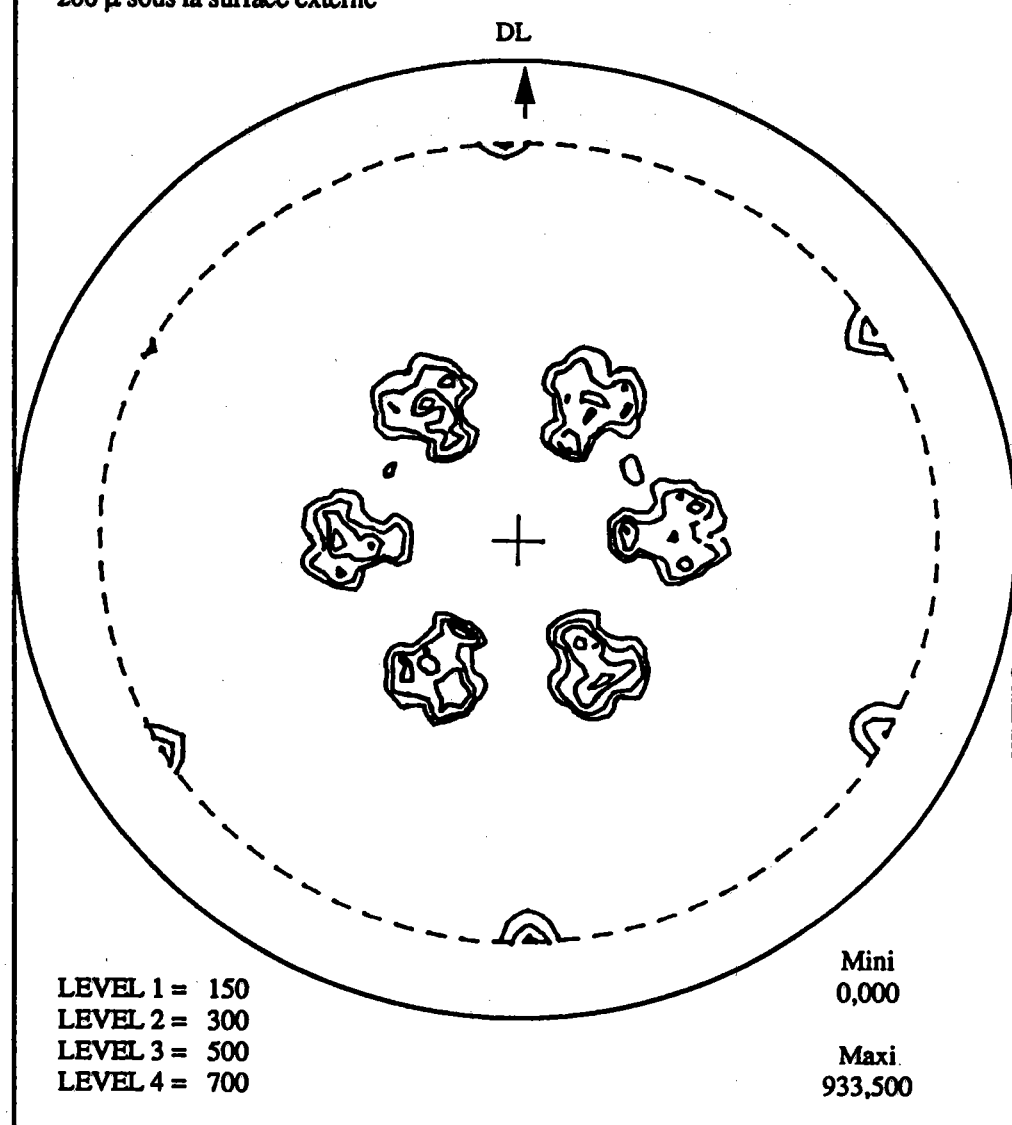
Mini
0,000

Maxi
1978,000

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 900°C
60 µ sous surface externe



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 900°C
200 µ sous la surface externe



VI.6.8. Evolution des orientations à 950°C.

A cette température l'évolution des orientations a été étudiée avec plus de précision. Une analyse micrographique par microscopie à balayage a été effectuée.

VI.6.8.1. Etude expérimentale.

Des monocristaux d'hématite, sont réduits par un mélange de CO/CO₂ à 10% de CO à 950°C. Quand la réduction atteint un taux de 30%, le cristal est trempé sous atmosphère d'azote (59).

Parmi les cristaux réduits, nous avons choisi un monocristal partiellement cassé comme le montre la figure IV-3. La partie détachée II correspond uniquement à la couche de la magnétite formée. Sur ce cristal un nombre important de micrographies et de figure de pôles ont été réalisées. L'épaisseur de la magnétite formée est de 540 μm environ.

Des figures de pôles ont été réalisées aux emplacements indiqués par des lettres minuscules (Figure IV-3). Parmi toutes ces figures de pôles, nous présentons uniquement celles qui sont caractéristiques et utiles à la compréhension de cette évolution. Un montage est réalisé à partir des micrographies obtenues sur cet échantillon.

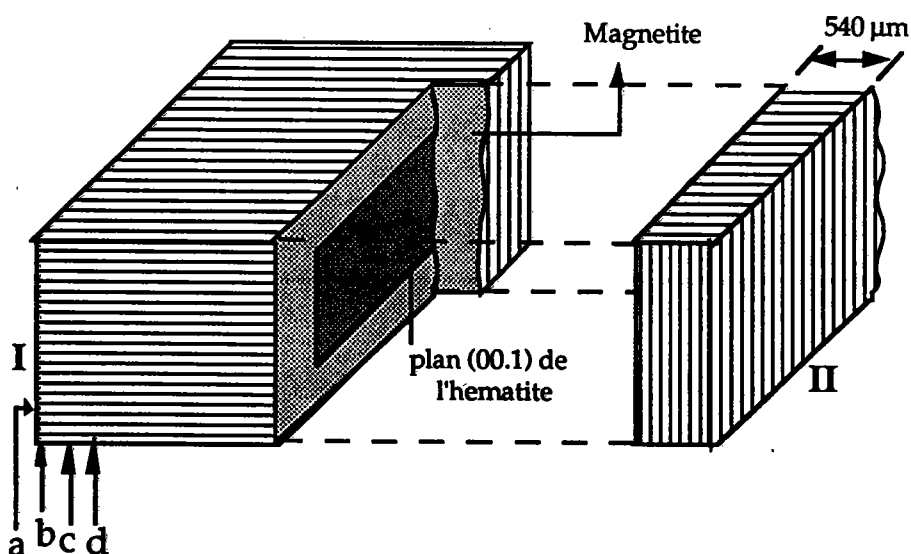


Figure VI-3: Schéma de l'échantillon.

VI.6.8.2. Figures de pôles et micrographies.

Toutes les figures de pôles relatives aux plans (220) visés, ont été mesurées dans les mêmes conditions géométriques. Ainsi la totalité de l'intensité de chaque figure de pôles est la même avec un écart de 5%. (Figure IV-2 page 95)

La figure en haut à droite de la planche XV correspondant à une figure de pôles de la surface de l'échantillon montre une magnétite bien orientée. Cette orientation n'est autre que l'orientation A et son équivalente cristallographique A'.

Un polissage de 20 μm , s'avère favorable pour déterminer l'orientation K de multiplicité 6, représentée par la figure en haut à gauche de la planche XV. Entre 100 μm et jusqu'à 20 μm de l'interface, on trouve l'orientation N de multiplicité 12, représentée en bas à droite de la planche XV. Les orientations K et N sont très proches l'une de l'autre du fait que l'écart entre elles n'excède pas 3 degrés.

A quelques microns de l'interface nous observons l'orientation A et les pôles (10.4) et (10.8) de l'hématite sous-jacente représentés par la figure en bas à gauche de la planche XV. Cette orientation présente des pics extrêmement fins et très intenses, comparable à ceux que l'on observerait dans le cas d'une magnétite monocristalline.

Notons cependant que la multiplicité de ces pics est six. Pour pouvoir expliquer cette multiplicité d'ordre six on suppose que la magnétite, dont l'axe 3 est perpendiculaire à surface (multiplicité 3), doit:

- être maclée (macle du dauphiné)
- posséder des fautes d'empilement provenant de la transformation du réseau AB AB d'oxygène de l'hématite en réseau ABC ABC d'oxygène de la magnétite.

Cette magnétite adjacente au front de réaction est quasi-monocristalline et de ce fait est très dense.

On peut donc dire que la magnétite nouvellement formée et parfaitement orientée éclate en 12 orientations N qui se regroupent en 6 orientations K pour donner finalement les deux orientations AA'.

L'étude faite au microscope électronique confirme cette évolution. Sur la planche montage réalisée à partir de ces micrographies, on observe:

- une vue de la magnétite selon une direction perpendiculaire au plan (00.1) de l'hématite,
- une vue générale en coupe de la magnétite située entre la surface et l'interface,
- un montage micrographique représentant en détail la texture morphologique de la magnétite. La figure VI-4, déduite d'observations micrographiques est une figure auxiliaire représentant schématiquement cette corrélation texture-morphologie.

A proximité du bord de l'échantillon on distingue deux zones:

- sur la première zone de 10 à 20 μm de largeur, les tunnels sont perpendiculaires à la surface, et l'orientation dans cette zone correspond à l'orientation AA'.
- dans la deuxième zone, on observe une magnétite lamellaire. Les lamelles ont un même diamètre et une longueur dépassant, généralement, les 100 μm . Les tunnels larges de 0,5 μm forme un angle de 10° environ avec la normale à la surface de l'échantillon. Cet angle correspond à l'angle de désorientation entre A et K ou A et N. Ces tunnels sont interconnectés.

A proximité de l'interface, (localisée sur la partie droite du montage), et sur une épaisseur de 2 μm la couche de la magnétite est dense et sans fissure c'est la couche de magnétite quasi-monocristalline. La désorientation dans cette zone entre les deux structures hématite et magnétite, doit être négligeable.

L'endroit qui sépare la magnétite dense de la magnétite lamellaire est parallèle à la surface comme on peut le constater sur la micrographie. La partie II de l'échantillon qui s'est détachée parallèlement à la face (00.1)_H se trouve approximativement à cet endroit. La surface du plan de rupture, est parallèle au plan (00.1)_H de l'hématite. Sur cette surface on peut noter de nombreuses cellules de forme triangulaires ou hexagonales. Ces cellules représentant l'intersection des tunnels avec le plan (00.1)_H qui est approximativement perpendiculaire aux tunnels. Les tunnels qui séparent les branches lamellaires de la magnétite sont limités par des plans (hkl) tels que $h+k+l=0$. Les bords de ces tunnels sont probablement des plans $[\bar{1}\bar{1}0]$. (figure VI-4)

VI. 6. 8. 3. Conclusion.

L'étude de la structure de la magnétite élaborée par réduction d'un minerai d'hématite, complétée par des observations au microscope électronique, nous a apporté d'importants renseignements sur le caractère topochimique de la transformation de phase entre l'hématite et la magnétite. Les différentes orientations déterminées par goniométrie de texture nous ont permis d'analyser avec plus de précision les micrographies.

La magnétite lamellaire joue un rôle important permettant à l'atmosphère réductrice d'atteindre l'interface réactionnelle. Ces tunnels sont les canaux d'accès du gaz réducteur.

Au voisinage de l'interface, une magnétite dense s'est formée ce qui fait obstacle au gaz réducteur pour atteindre l'interface réactionnelle. Dans ce cas le front réactionnel ne peut progresser que par diffusion à l'état solide.

A la surface de l'échantillon la réorganisation de la magnétite est due au frittage au fur et à mesure que le front progresse.

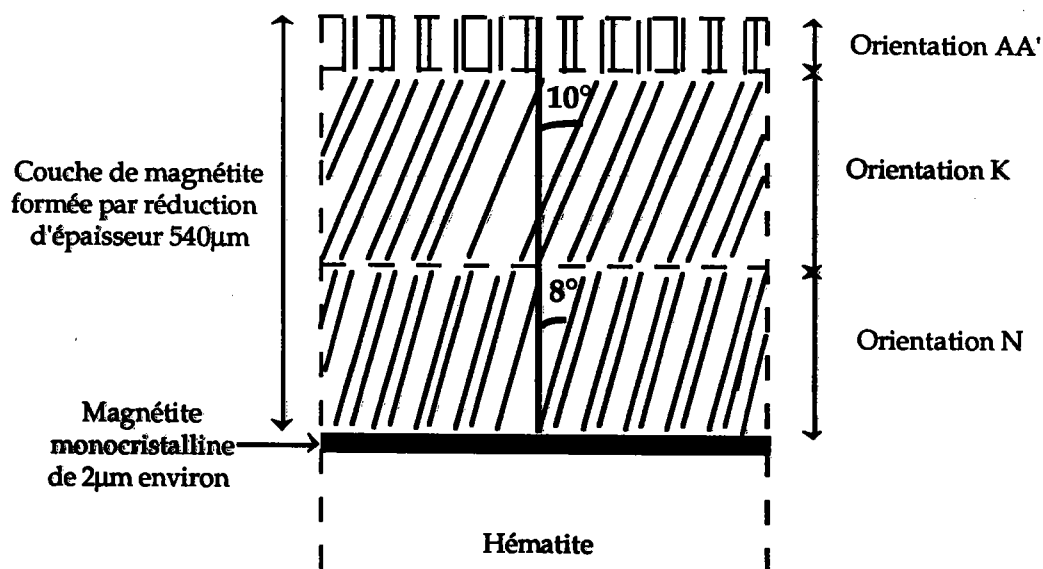
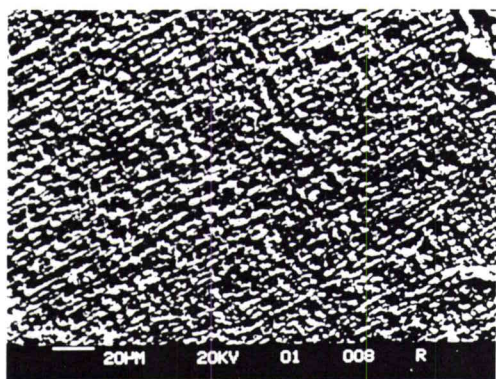
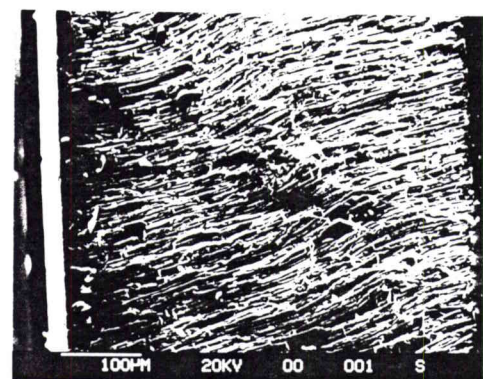


Figure VI-4: Schéma obtenu à partir d'observations micrographiques, représentant la texture de la magnétite formée par réduction de l'hématite à 950°C par CO-CO₂ à 10% de CO.



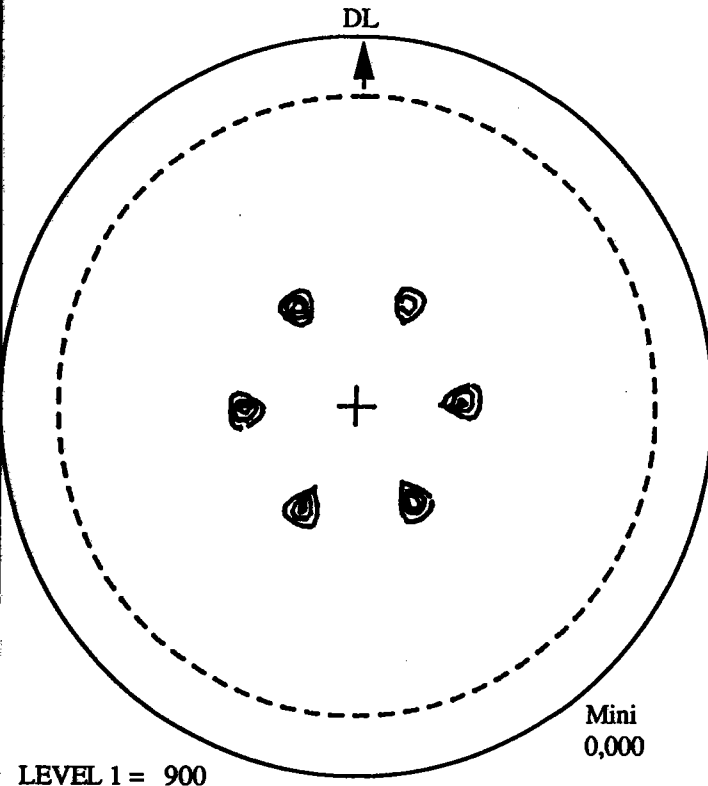
Etat de la surface



Vue générale, en coupe, de l'échantillon



Plan : 220 Echantillon: Réduit à 950°C
surface externe

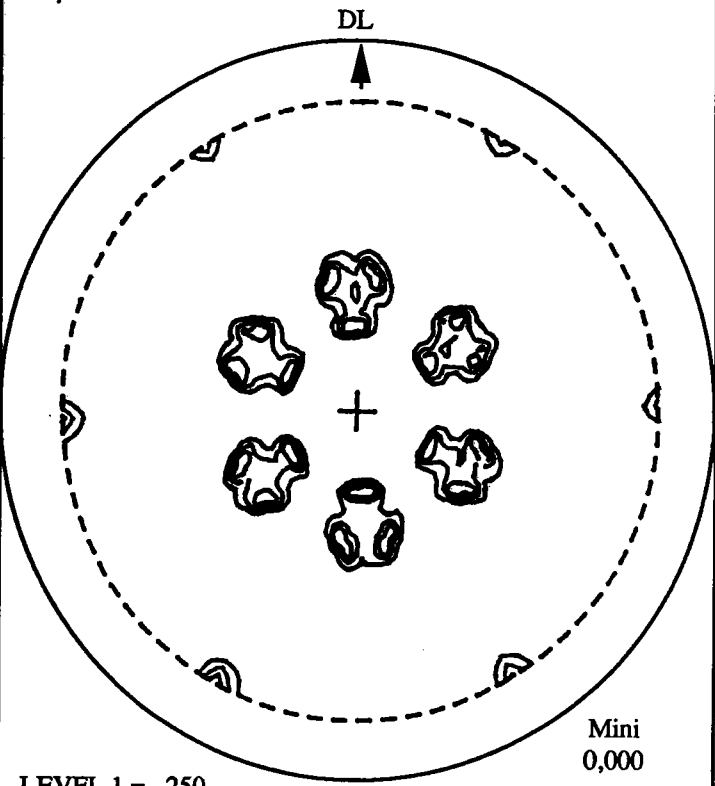


LEVEL 1 = 900
LEVEL 2 = 1000
LEVEL 3 = 2700

Mini
0,000

Maxi
3794,000

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 950°C
20 μ sous la surface externe

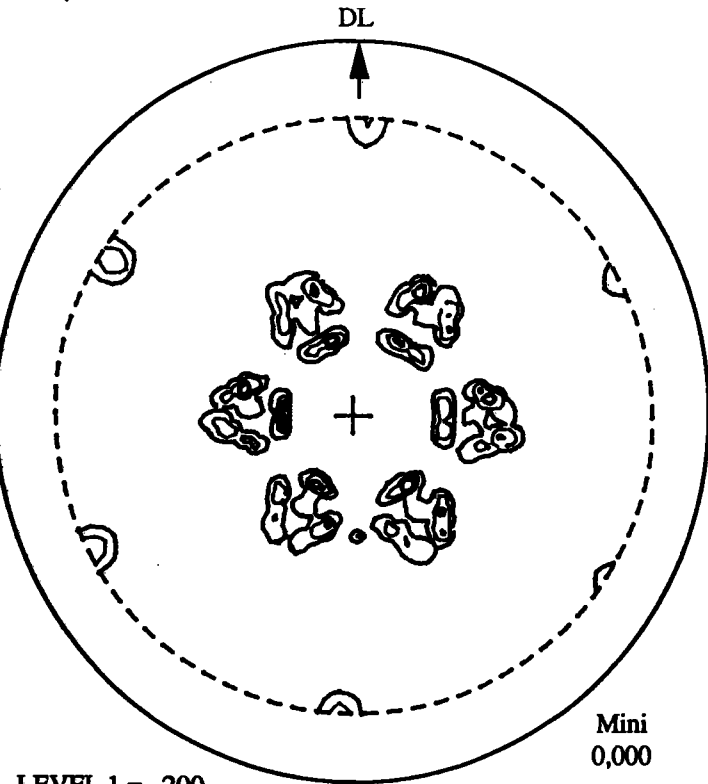


LEVEL 1 = 250
LEVEL 2 = 500
LEVEL 3 = 750

Mini
0,000

Maxi
1345,000

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 950°C
260 μ sous la surface externe

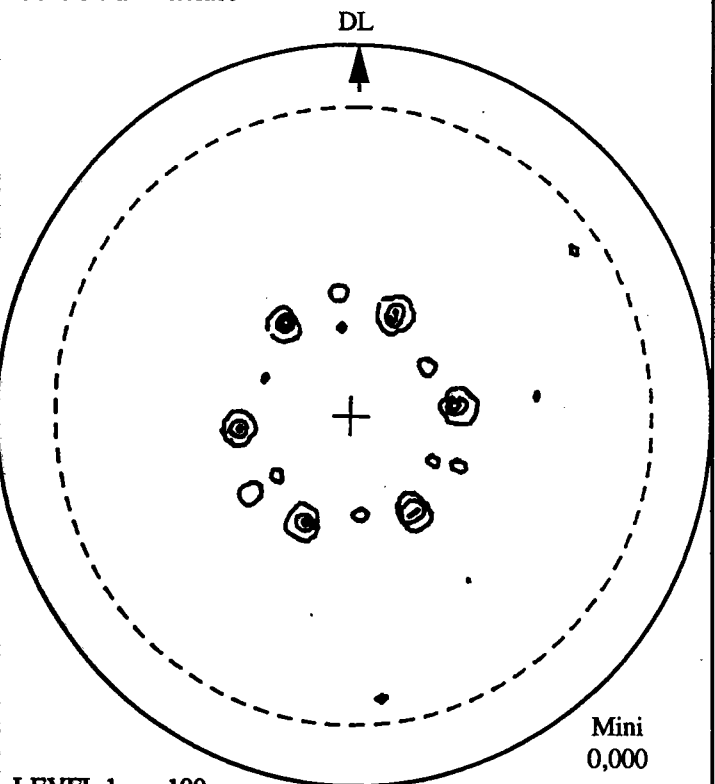


LEVEL 1 = 200
LEVEL 2 = 600
LEVEL 3 = 1400

Mini
0,000

Maxi
4039,500

Plan : 220 Echantillon: Réduit à 950°C
Contrôle à l'interface



LEVEL 1 = 100
LEVEL 2 = 2500
LEVEL 3 = 10000

Mini
0,000

Maxi
20433,000

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE.

Lors de la réduction de l'hématite en magnétite, cette réaction est topochimique c'est à dire que l'interface réactionnelle reste parallèle à la surface externe. En dépit de ces observations, la transformation entre ces deux phases n'est pas topotactique car les orientations existant entre hématite et magnétite ne sont pas les mêmes dans tout le volume de l'hématite qui s'est réduit.

Dans cette étude nous avons pu corréler l'évolution des orientations dans la couche de la magnétite (déterminée par goniométrie de texture) à la morphologie de cette dernière. Cette corrélation texture-morphologie permet d'expliquer la fissuration de la magnétite qui est bénéfique à l'avancement de la réaction. Par contre cette fissuration est indésirable pour les propriétés mécaniques des minerais de fer chargés dans le réacteur lors de la réduction.

Lors de la réduction de l'hématite en magnétite, les relations structurales montrent une équivalence entre les plans $(00.1)_H$ d'oxygène de l'hématite et les plans $(111)_M$ d'oxygène de la magnétite.

Le désaccord entre les paramètres des deux structures non relaxées induit un champ de contraintes. Ce champ de contraintes estimé par Gorbatchev (56) a pour conséquences de créer une désorientation géométrique des cristallites, et de créer des dislocations interfaciales. Ces dernières peuvent aussi se former par condensation de défauts et par canalisation de ceux-ci dans certaines directions cristallographiques. En comparant les modules d'élasticité des deux structures, on peut prévoir que c'est la magnétite qui se déformera plus que l'hématite.

Lorsque les contraintes sont suffisamment importantes, la faible ductilité des oxydes à des températures élevées peut entraîner la décohésion du produit, comme nous l'avons observé dans le cas d'une réduction à 950°C. Ce phénomène est amplifié quand les contraintes thermiques s'ajoutent aux contraintes de changement de phase.

La magnétite se brise donc facilement et les cristallites s'orientent différemment en fonction des conditions de réduction, en particulier, la température et l'avancement de la réaction (Tableau IV-4).

Cependant on observe toujours l'orientation AA' à la surface externe quelque soient les conditions expérimentales. Cette orientation AA' provient soit d'un regroupement d'orientations voisines, soit qu'elle éclatera en plusieurs orientations voisines quand l'interface progresse.

Ces deux cheminements peuvent avoir lieu simultanément comme le suggère El-Abdouni dans une étude de désorientation cristallographique de la magnétite (30).

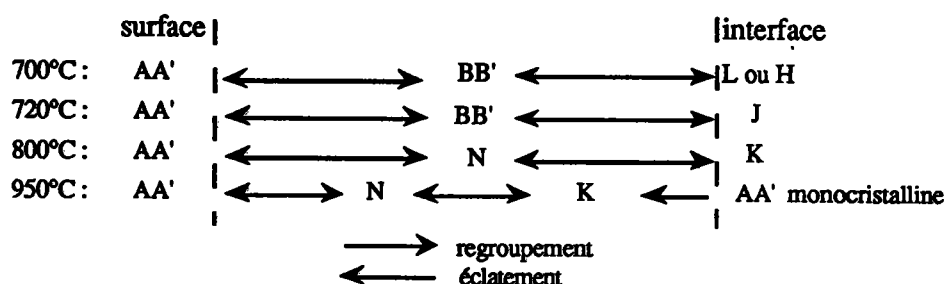
Pour le premier scénario: "Regroupement"

L'évolution des orientations en fonction du temps de séjour quand il n'y a pas réaction chimique, indique que l'orientation BB' se transforme en AA'. Ce regroupement vers AA' peut s'expliquer par des mécanismes de frittage (§ V.4).

Pour le deuxième scénario: "Eclatement"

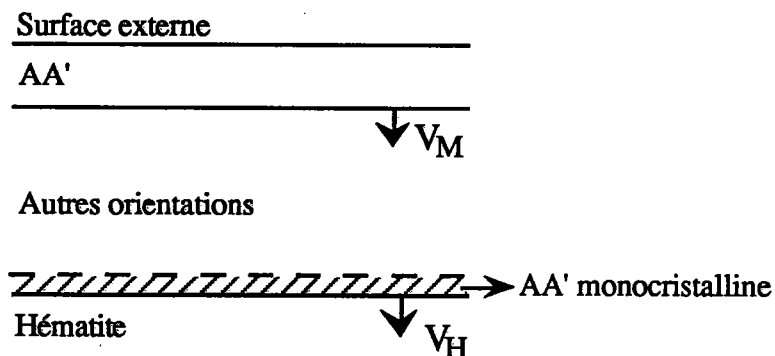
L'orientation AA' est présente à l'interface d'un échantillon faiblement réduit, (observée lors de la réduction à 750°C), alors qu'elle ne l'est plus à l'interface de l'échantillon fortement réduit, mais présente à sa surface externe. On peut supposer que l'orientation AA' qui s'est créée à la surface de l'hématite au début de la réaction se maintient tant que l'épaisseur de la magnétite reste faible et peut absorber le désaccord paramétrique entre les plans $(111)_M$ de la magnétite et $(00.1)_H$ de l'hématite. Dès que cette épaisseur atteint une valeur critique il y aurait libération des contraintes internes soit par fissuration à des températures inférieures à 600°C (20), soit par désorientation du réseau de la magnétite entraînant de ce fait une multitude d'orientations voisines à celle de AA' (éclatement).

Ceci paraîtrait logique si l'on compare la désorientation angulaire des plans de coïncidences $(111)_M$ et $(00.1)_H$ (Planche XVII) . On pourrait donc conclure que l'on passe de l'orientation AA' à l'orientation L ou H par l'intermédiaire de l'orientation B à 700°C. De A à J par B à 720°C et de A à K par N à 800°C.



A 950°C, nous avons observé un phénomène particulier: un film très mince de magnétite monocristalline s'est produite à l'interface. Ce film se recontre-t-il entre 800°C et 950°C? a-t-il une épaisseur trop faible pour être détecté?

Ces deux processus de réorganisation et de dégradation peuvent avoir lieu simultanément avec des vitesses sans doute différentes. La réaction pourrait être schématisée de la façon suivante:



Une interface réactionnelle progressant à une vitesse V_H , suivi d'une magnétite composée de différentes orientations, puis au voisinage de la surface externe d'une magnétite bien orientée selon AA' dont l'épaisseur croîtrait en fonction du temps et l'on pourrait admettre la présence d'une interface de réorganisation des orientations progressant à la vitesse V_M .

Heizmann et coll (42) lors d'études cinétiques sur la réduction de l'hématite montrent que les produits de réaction devraient évoluer en cours de réduction et suggèrent que la couche de la magnétite fraîchement formée peut se scinder en deux zones:

- une première zone sous-jacente à la surface externe, bien organisée et où le coefficient de diffusion est sensiblement constant.
- une deuxième zone qui s'étend jusqu'à l'interface réactionnelle, très perturbée dont le coefficient de diffusion n'a qu'une valeur moyenne.

Cette étude de l'évolution de la texture cristallographique des oxydes en cours de réaction confirme ces hypothèses. Cette nouvelle approche cristallographique dans l'étude de la réaction des oxydes métalliques permet d'expliquer en partie leur comportement cinétique et leur fragilisation mécanique en cours de réduction.

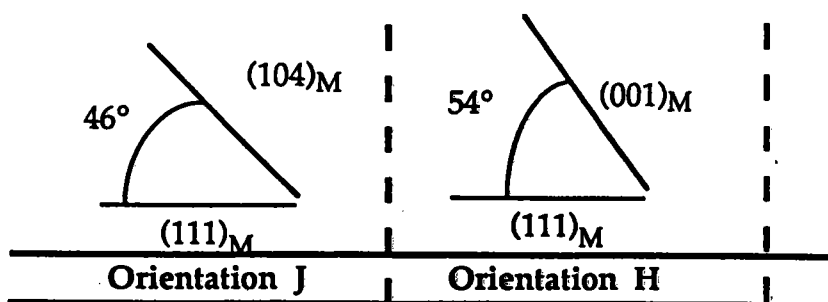
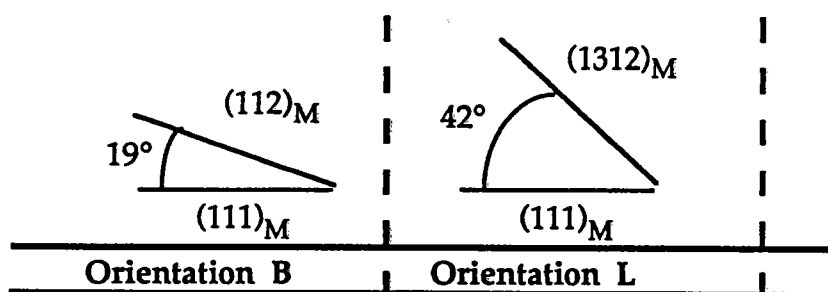
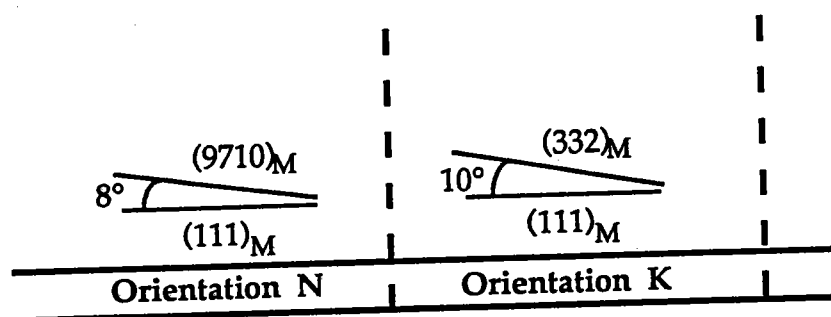
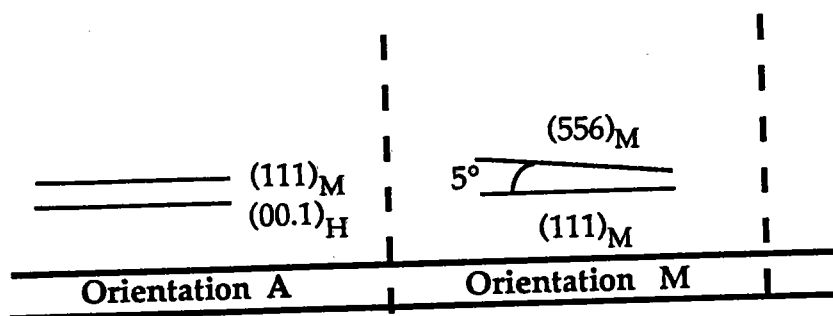


Planche XVII: Désorientations entre l'hématite et la magnétite.

Tableau VI-4: Les orientations de la magnétite observées lors de la réduction de l'hématite à différentes températures.

Orientation observée	Nombre	Relation de structures				Température (°C)	Localisation	Références
		(M)	(H)	(M)	(H)			
A	2	(111)	// (00.1)	$[1\bar{1}0]$	// $[10.0]^*$	300 - 900	surface	/1/ - /8/
A	2	(111)	// (00.1)	$[1\bar{1}0]$	// $[10.0]^*$	950	interface	/8/
B	6	(112)	// (00.1)	$[1\bar{1}0]$	// $[10.0]^*$	300 - 800	surface	/1/ - /8/
C	6	(113)	// (00.1)	$[1\bar{1}0]$	// $[10.0]^*$	300 - 400	surface	/5/
D	6	(115)	// (00.1)	$[1\bar{1}0]$	// $[10.0]^*$	300 - 400	surface	/5/
M	6	(556)	// (00.1)	$[1\bar{1}0]$	// $[10.0]^*$	720	surface	/6/ & /8/
N	12	(9710)	// (00.1)	$[010\bar{7}]$	// $[10.0]^*$	650 & 900	couche interne	/6/ & /8/
I	6	(014)	// (00.1)	$[3\bar{1}64]$	// $[10.0]^*$	750	couche interne	/7/
J	3	(014)	// (00.1)	$[0\bar{4}1]$	// $[10.0]^*$	800	couche interne	/6/
K	6	(332)	// (00.1)	$[1\bar{1}0]$	// $[10.0]^*$	700 & 950	couche interne	/8/
L	6	(1312)	// (00.1)	$[3\bar{1}0]$	// $[10.0]^*$	700	couche interne	/8/
H	3	(001)	// (00.1)	$[110]$	// $[10.0]^*$	700	couche interne	/8/

/1/ KEELING & WICK
 /2/ BLACKMANN & KAYE
 /3/ MOINEAU & BARO
 /4/ WITHERS & BURSILL

/5/ BECKER & HEIZMANN
 /6/ EL-ABDOUNI
 /7/ MODARESSI & EL-ABDOUNI
 /8/ PRESENTE ETUDE

CONCLUSION GENERALE.

Nous avons établi des lois cinétiques pour décrire la réduction d'un échantillon d'oxyde dense de géométrie simple, en considérant uniquement les dimensions réelles et la forme du monocristal. Ces lois ont été obtenues en raisonnant sur la décroissance de l'étendue surfacique qui un paramètre essentiel de la cinétique hétérogène.

Aux basses températures ($T < 800^{\circ}\text{C}$), la réduction évolue plutôt en régime diffusionnel .

Aux hautes températures ($T > 800^{\circ}\text{C}$), la réduction évolue en régime mixte avec une croissance de l'influence du processus interfacial lorsque la température de réduction augmente.

Les coefficients de diffusion que nous avons déterminés, ont des valeurs de l'ordre ($D \approx 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$), sont compatibles avec une diffusion à l'état gazeux.

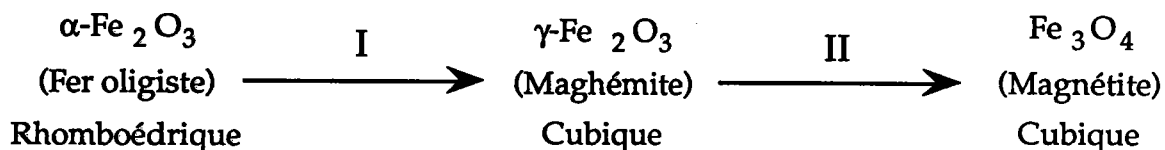
L'étude de l'évolution de la texture cristallographique dans la couche de la magnétite, par la mesure de la désorientation cristallographique, confirme le changement morphologique prédit par l'étude cinétique.

Nous avons observé une variation brutale de la vitesse de progression du front réactionnel à 800°C . Cette variation est due à un changement brutal du mécanisme de la réaction chimique. Pour expliquer ce phénomène, nous avançons les deux hypothèses suivantes:

Première hypothèse:

Dès 800°C , le chauffage d'un cristal naturel de fer oligiste ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) spéculaire donne naissance à une couche de sesquioxyde cubique ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (64).

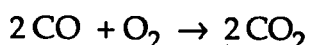
L'anomalie observée aux environs de 800°C, pourrait être expliquée par la présence, à l'interface réactionnelle, d'une phase intermédiaire $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de la famille des spinelles. Cette phase métastable appelée maghémite se réduit ensuite en magnétite.



La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ serait donc responsable du ralentissement brutal de la vitesse de progression du front réactionnel, observé à partir de 800°C.

Deuxième hypothèse:

On pourrait supposer l'existence, à l'interface réactionnelle, d'un film mince de magnétite dense aux environs de 800°C. Cette magnétite dense qui a été effectivement observée à 950°C présenterait un obstacle à l'accès des molécules de gaz réducteur. La progression de la réaction ne pourrait alors se faire que par la diffusion à l'état solide, à travers ce film, des ions fer ou des ions oxygène. Ceci entraînerait un brusque ralentissement de la réaction. A l'interface magnétite dense-magnétite poreuse aurait lieu la réaction chimique:



et de ce fait la diffusion à l'état solide, à travers le film mince, aurait été intégrée comme une étape élémentaire dans le mécanisme de notre réaction chimique (Figure IV-5).

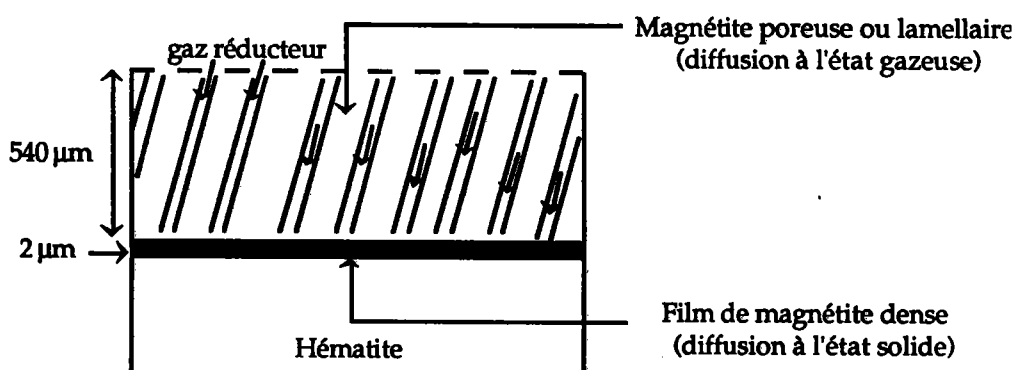


Figure IV-5: Morphologie de la magnétite d'un échantillon réduit à 950°C.

Notons en fin que ce film dense pourrait être aussi bien de la magnétite que de la maghémite car ces deux oxydes ont une même structure cubique type spinelle avec des paramètres de maille très voisins $a_M = 8,391 \text{ \AA}$ pour la magnétite et $a_M = 8,322 \text{ \AA}$ pour la maghémite.

La goniométrie de texture et la diffractométrie X ne permettrait pas de les distinguer, il faudrait faire appel à d'autres techniques expérimentales; notamment l'analyse thermomagnétique, qui permet de mesurer le coefficient d'aimantation, pour pouvoir distinguer les deux oxydes et savoir si ce film d'oxyde dense produit à l'interface est de la maghémite ou non.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) I. MICHARD.
Mém . Techniques . Rev . Mét . 10 (1968) 627.
- 2) P. HANSEN , G. BITSIANES & T. L. JOSEPH.
coke oven and Raw materials conference . AIME . 19 (1960) 185.
- 3) W. H. MC KEWAN.
Trans . AIME . 218 (1960) 2.
- 4) I. O. EDSTROM.
Jernk . Ann . 141 (1957) 809.
- 5) B. B. L. SETH.
J of iron institute . (1969) 1104.
- 6) D. DUTILLOY , C. GOSH & A. RIST.
Rev . Mét . 12 (1964) 1043.
- 7) D. DUTILLOY , C. GOSH & A. RIST.
Rev . Mét . 1 (1965) 15.
- 8) L. V. BOGDANDY & H. J. ENGEL.
Reduction of iron ores , Springer - Verlag . Berlin (1971).
- 9) E. T. TURKDOGAN & J. V. VINTERS.
Met . Trans . 3B (1972) 1561.
- 10) M. ET-TABIROU.
Thèse , Nancy , 1985.
- 11) S. SAYAMA , Y. SUZUKI , Y. UEDA & S. YOKOYAMA.
Trans . ISIJ 19 (1979) 521.
- 12) P. R. SWANN & N. J. TIGHE.
Met . Trans . 8B (1977) 479.
- 13) I. J. HEIZMANN.
Thèse , Metz , 1973.
- 14) P. BECKER.
Thèse , Metz , 1978.
- 15) I. BESSIERES.
Thèse , Metz , 1983.
- 16) A. BESSIERES.
Thèse , Metz , 1984.

- 17) I. GABALLAH.
Thèse , Nancy , 1983.
- 18) Y. ROA & M. MOINPUR.
Ibid. , p . 711.
- 19) G. GEIGER & J. B. WAGNER.
Trans . Met . Soc . AIME 233 (1965) 2092.
- 20) S. EL-MOUJAHID.
Thèse , Nancy , 1983.
- 21) S. KHALAFALLAH , G. REMERS & M. BAIRD.
Met . Trans . 5 (1974) 1013.
- 22) R. WALKER & D. CARPENTER.
JISI 208 (1970) 67.
- 23) R. P. VISWANATH , B. VISWANATHAN & M. V. C. SASTRI.
Trans . JIM . 18 (1977) 149.
- 24) S. TANIGUCHI , M. OHMI & H. HUKUHARA.
Trans . ISIJ 20 (1980) 753.
- 25) A. BRADSHAW & A. MATYAS.
Met . Trans . 7B (1976) 81.
- 26) H. BRILL-EDWARDS , B. DANIEL & R. SAMUEL.
JISI , 203 (1965) 361.
- 27) P. HAYES & P. GRIEVESAN.
Met . Trans . 12B (1981) 319.
- 28) P. HAYES & P. GRIEVESAN.
Met . Trans . 12B (1981) 579.
- 29) A. UNAL & A. BRADSHAW.
Met . Trans . 14B (1983) 743.
- 30) H. EL-ABDOUNI.
Thèse . Metz . 1986.
- 31) C. BEAULIEU , Y. BERUBE , F. CLAISSE & A. VAN NESTE.
Mem . Sci . Rev . Met . 67 (1970) 471.
- 32) H. BRILL-EDWARDS , B. L. DANIELL & R. L. SAMUEL.
JISI . E (1965) 301.
- 33) I. R. PORTER & P. R. SWANN.
JISI . 5 (1977) 300.

- 34) P. BARO, H. MOINEAU & J. J. HEIZMANN.
Advances In X-Ray Analysis . 11 (1968) 473.
- 35) B. C. H. STELLE.
Ridcharson conference , London (1974).
- 36) F. ADAM.
Thèse , Nancy , 1988.
- 37) LOTGERING & GONTER.
F. K. J. Inorg. G. nucl. chem. a113(1953).
- 38) I. D. BERNAL.
Schweiz. Arch (1960) 69.
- 39) H. R. OSWALD & J. R. GUNTER.
Journal of solid state chemistry . 13 (1975) 330.
- 40) R. O. KEELING & D. A. WICK.
Science . 141(1963) 117.
- 41) M. BLACKMAN & G. KAYE.
proc. phy. soc. London 55(1960)364.
- 42) I. J. HEIZMANN, P. BECKER & P. BARO.
Mém. Sci. Rev. Mét.
LXIX n° 7 - 8 1972
LXX n° 9 1973
- 43) E. GHARIBI, F. JEANNOT, B. DUPRE & C. GLEITZER.
Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie. 07-08(1990)413.
- 44) L. G. SCHULZ.
J. App. Pay. 20 (1949)1030.
- 45) E. C. HUIJSER-GERITS & G. D. RIECK.
J. App. Cryst. 7(1974)286.
- 46) G. BITSIANES & T. L. JOSEPH.
Trans. AIME 203(1955)639.
- 47) B. DELMON.
Introduction à la cinétique hétérogène. Editions Technip. Paris (1969).
- 48) WEI-KAO-LU.
Trans.AIME. 227(1963)203
- 50) L. PAULING & S. HENDRICK.
J. Amer. Chem. Society. 47(1925)781

- 51) Tables internationales de cristallographie
(Vol. I . page.274)
(Vol. II . page.150)
- 52) W . H . BRAGG & W . L . BRAGG.
Rrayon X et structure cristalline. Gauthier-Villars & Cie. Paris (1921)
- 53) C . H . MAUGUIN.
C . R. Ac. Sci. 178(1924)785.
- 54) H . EL-ABDOUNI, A . MODARESSI & J . I . HEIZMANN.
Reactivity of Solids. 5(1988)129
- 55) A . MODARESSI, H . EL-ABDOUNI & J . I . HEIZMANN.
Reactivity of Solids. 7(1989)19
- 56) V . GORBATCHEV & S . SHAVRIN.
Russian Metallurgy. 2(1980)16
- 57) G . SAMSONOV.
the oxide handbook . IFI, Plenum, New-York
- 58) E-H . AHRA, A . MODARESSI & J . I . HEIZMANN.
EUROMAT. DGM VERLAG (1990)
- 59) E-H . AHRA, A . MODARESSI & J . I . HEIZMANN.
Séminaire Franco-Germano-Polonais. (1993)
- 60) M. FLOQUET.
Thèse , Dijon 1977
- 61) I . SZEKELY & I . EVANS.
Trans. AIME. 2(1971)1691
- 62) I . Y . PARK & O . LEVENSPIEL.
Chem. Eng. Sci. 30(1974)1207
- 63) P. PASCAL.
Nouveau traité de chimie minérale. Tome XVII, premier fascicule.
Masson & Cie. Paris(1967)644

DIRECT REDUCTION USING COAL GASIFICATION	GABRIEL CARINCI DAVID MESSMER	E/MJ	1976		20

SOMMAIRE DES ANNEXES

- A1 . Lois cinétiques de la réduction d'une sphère d'oxyde dense**
- A2 . Correspondance entre les différents types de mailles permettant de
décrire la structure de l'hématite**
- A3 . Estimation de la pénétration des rayons X dans la magnétite**
- A4 . Explication du nombre d'orientations**

Annexe A1

Lois cinétiques de la réduction d'une sphère d'oxyde dense .

Si l'on considère:

R_0 : rayon de la sphère,

R_i : rayon de l'interface réactionnel,

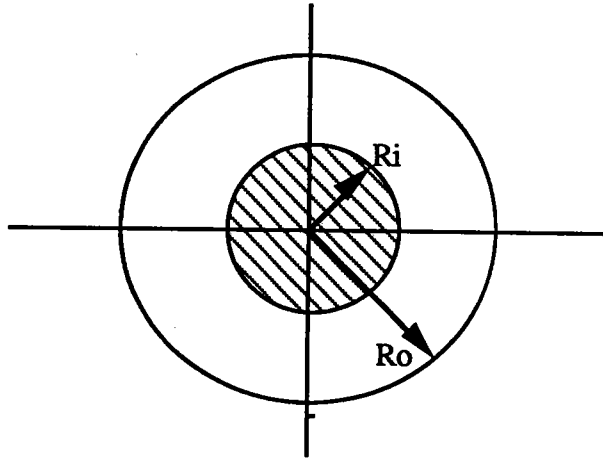
m : la masse de l'atome d'oxygène,

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

ΔP : perte de poids à un instant quelconque t ,

ΔP_{tot} : perte de poids par la réduction totale,

ΔP_r : le poids d'oxygène restant à enlever au temps t



$$\Delta P = \Delta P_{\text{tot}} - \Delta P_r = m q \frac{4}{3} \pi R_0^3 - m q \frac{4}{3} \pi R_i^3$$

$$X = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_{\text{tot}}} = \frac{R_i^3}{R_0^3}$$

C_0 : la concentration extérieure du gaz,

C^* : la concentration correspondant à l'équilibre du gaz,

C_i : la concentration à l'interface.

Réaction chimique.

Si la réaction chimique est du premier ordre, la vitesse de réaction définit par :

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

aura la forme suivante :

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

$4\pi (R_i)^2$ est la surface réactionnelle et B constante dépendant de la

température, en exprimant R_i en fonction de X et de R_0 , on obtient la relation suivante :

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

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

$$1 - X^{1/3} = \frac{B (C_i - C^*)}{R_0 m q}$$

dans le cas où $C_i = C_0$, on définit le régime interfacial ; si la réaction évolue entièrement en régime interfacial, le temps nécessaire t_{fc} pour obtenir la réduction totale, soit $X = 0$, sera :

$$t_{fc} = \frac{R_0 m q}{B (C_0 - C^*)}$$

la loi cinétique en régime interfacial pourra alors s'écrire :

$$1 - X^{1/3} = \frac{t}{t_{fc}}$$

l'expression de la vitesse de réaction se calcule à partir de la relation :

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

Régime de diffusion.

Les transports de matière par la diffusion dans la couche réduite obéissent à la loi de Fick où J est le flux de matière et D le coefficient de diffusion, en intégrant entre R_0 et R_i nous obtenons la valeur du flux, ou la vitesse de diffusion en fonction de R_i

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

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

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

Dans le cas où $C_i = C^*$ on définit le régime de diffusion pur, si la réaction évolue entièrement en régime de diffusion pur, la durée t_{fD} nécessaire pour obtenir la réduction totale sera :

$$t_{fD} = \frac{R_0^2 m q}{6 D (C_0 - C^*)}$$

la loi cinétique en régime de diffusion pur, pourra s'écrire :

$$1 - 3X^{2/3} + 2X = \frac{t}{t_{fD}}$$

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

$$V_D = \frac{X^{1/3} \Delta P_{\text{tot}}}{2 \cdot t_{fD} (1 - X^{1/3})}$$

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

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

Régime mixte.

Comme les deux étapes : réaction chimique et diffusion sont en série, dans le cas d'un régime stationnaire les deux vitesses sont égales.

$$V_c = V_D = V_M$$

d'où

$$\frac{3X^{2/3} B (C_i - C^*)}{R_0 m q} = \frac{X^{1/3} 6 D (C_0 - C_i)}{2 R_0^2 m q}$$

ce qui permet de calculer la valeur de C_i à l'interface.

$$C_i = \frac{C_0 + \frac{B R_0}{D} (X^{1/3} - X^{2/3}) C^*}{1 + \frac{B R_0}{D} (X^{1/3} - X^{2/3})}$$

or $V_M = V_C$ d'où

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3 X^{2/3} B (C_i - C^*)}{R_0 m q}$$

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

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

* pour $BR_0 \ll D$ le terme $BR_0/6D$ est négligeable on retrouve la loi cinétique du régime interfacial.

* pour $BR_0 \gg D$ le terme $1 - X^{1/3}$ devient négligeable on retrouve la loi cinétique du régime de diffusion pur. Si la réaction évolue entièrement en régime mixte, le temps t_{fM} nécessaire pour obtenir la réduction totale sera :

$$t_{fM} = \frac{R_0^2 m q}{6 D (C_0 - C^*)} + \frac{R_0 m q}{B (C_i - C^*)} = t_{fD} + t_{fC}$$

La loi cinétique peut encore s'écrire ;

$$A (2X - 3 X^{2/3} + 1) - C (X^{1/3} + 1) = \frac{t}{t_{fM}} \quad (**)$$

$$A = \frac{\frac{B R_0}{6 D}}{1 + \frac{B R_0}{6 D}} \quad C = \frac{1}{1 + \frac{B R_0}{6 D}}$$

Le terme $BR_0/6D (2X - 3 X^{2/3} + 1)$ représente l'écart de la fonction F à la droite du régime interfacial la pente de cette droite est $BR_0/6D$.

l'équation (*, **) permet de tracer la droite correspondant au régime mixte , de plus si on connaît R_0 , on peut en déduire le coefficient de diffusion D.

Variation de l'incrément thermique au cours de la réduction de particule sphérique.

Dans le cas d'un régime mixte la vitesse de réaction s'écrit :

$$\frac{V_M}{\Delta P_{tot}} = - \frac{dX}{dt} = \frac{3 X^{2/3} kRT (C_i - C^*)}{R_0 m q}$$

en remplaçant C_i par sa valeur

$$-\frac{dX}{dt} = \frac{3 X^{2/3} kRT (C_0 - C^*) D}{R_0 m q [D + kRT R_0 (X^{1/3} - X^{2/3})]} = \frac{3 X^{2/3} kRT (C_0 - C^*) D}{R_0 m q [D + kRT R_0 \cdot \alpha]}$$

$$\alpha : R_0 (X^{1/3} - X^{2/3}),$$

k : constante de la réaction chimique,

R : constante des gaz parfaits,

T : température.

En effectuant la dérivée partielle par rapport à la température, le premier terme fournit l'incrément thermique apparent ΔE_a du phénomène, mesurée pour un degré d'avancement à la température T

Soit pour X donné,

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

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

compte-tenu de la loi d'Arrhenius,

$$\frac{\Delta E_\alpha}{RT^2} = \frac{\frac{\Delta E_C}{RT^2} \cdot D + \frac{\Delta E_D}{RT^2} \cdot kRT \alpha - RT \alpha}{D + kRT \alpha}$$

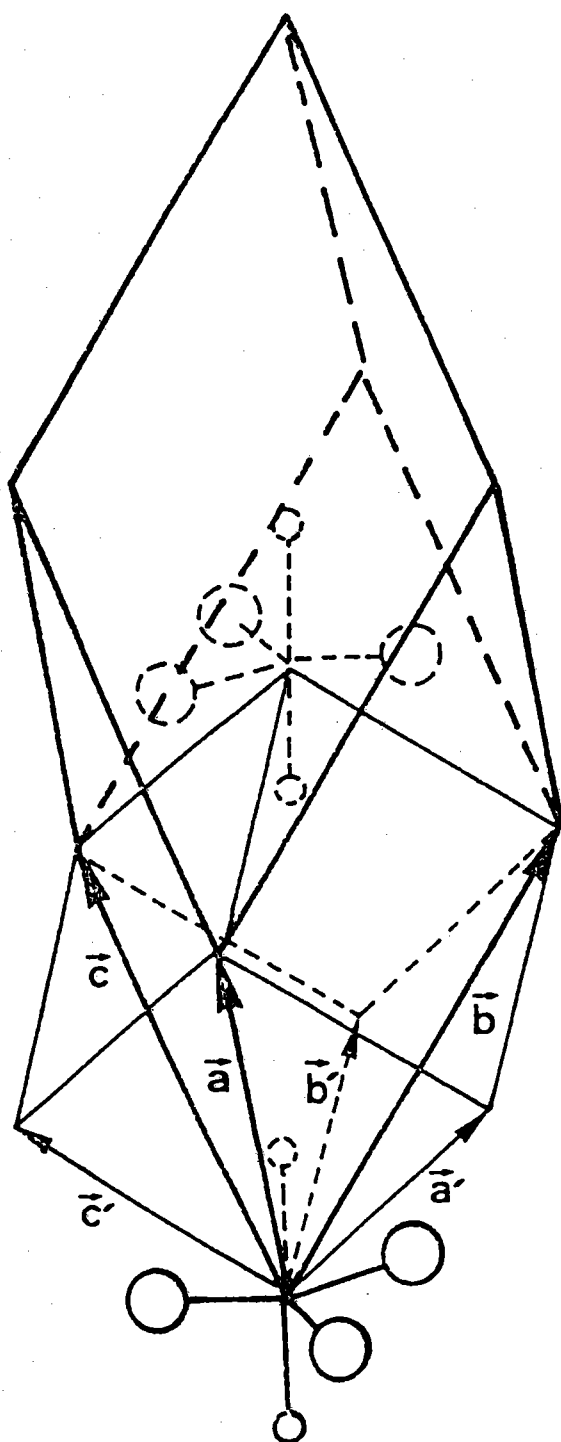
posant $B = kRT$

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

Si $D \gg B R_0$ pour a donné $\Delta E_a = \Delta E_C$,

Si $D \ll B R_0$ pour a donné $\Delta E_a = \Delta E_D - RT$.

Annexe A2



Correspondance entre la maille rhomboédrique structurale
et la maille rhomboédrique morphologique et orientation des deux
"molécules" Fe_2O_3 considérées.

Correspondance entre les indices des plans et des rangées obtenus à partir de la maille structurale, respectivement

(h, k, l) et $[p, q, r]$,

et de la maille morphologique, respectivement

(h', k', l') et $[p', q', r']$,

Cas des mailles rhomboédriques.

$$\begin{bmatrix} h_R \\ k_R \\ l_R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h'_R \\ k'_R \\ l'_R \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} h'_R \\ k'_R \\ l'_R \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_R \\ k_R \\ l_R \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} p_R \\ q_R \\ r_R \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p'_R \\ q'_R \\ r'_R \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} p'_R \\ q'_R \\ r'_R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_R \\ q_R \\ r_R \end{bmatrix}$$

Cas des mailles hexagonales qui en dérive.

$$\begin{bmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h'_H \\ k'_H \\ l'_H \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} h'_H \\ k'_H \\ l'_H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} p_H \\ q_H \\ r_H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p'_H \\ q'_H \\ r'_H \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} p'_H \\ q'_H \\ r'_H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_H \\ q_H \\ r_H \end{bmatrix}$$

Maille	Maille rhomboédrique	Maille hexagonale
Paramètres de la maille	arête l : $l = \frac{a}{3} \sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}$ angle α : $\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2} \frac{1}{\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}}$	axe a : $a = 2 l \sin \frac{\alpha}{2}$ $\frac{c}{a} : \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{9}{4 \sin^2 \frac{\alpha}{2}} - 3}$
Nombre d'atomes par maille	1	3, de coordonnées $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix}$
axes	$\vec{a} \quad \vec{b} \quad \vec{c}$ $\vec{a} = \frac{1}{3} (2 \vec{A} + \vec{B} + \vec{C})$ $\vec{b} = \frac{1}{3} (-\vec{A} + \vec{B} + \vec{C})$ $\vec{c} = \frac{1}{3} (-\vec{A} - 2 \vec{B} + \vec{C})$	$\vec{A} \quad \vec{B} \quad \vec{C}$ $\vec{A} = \vec{a} - \vec{b}$ $\vec{B} = \vec{b} - \vec{c}$ $\vec{C} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$
Indices d'un plan réticulaire dans les 2 systèmes	$(h \ k \ l)$ $h = \frac{1}{3} [2H + K + L]$ $k = \frac{1}{3} [-H + K + L]$ $l = \frac{1}{3} [-H - 2K + L]$	$(H \ K \ L)$ $H = h - k$ $K = k - l$ $L = h + k + l$
Distance inter-réticulaire	$d_{hkl} = l \sqrt{\frac{1 + 2 \cos^2 \alpha - 3 \cos^4 \alpha}{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}}$	$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} (H^2 + K^2 + HK) + L^2 \frac{a^2}{c^2}}}$
Facteur de structure	$F_{hkl} = f$ quels que soient h, k et l	$F_{HKL} = 3f$, si $-H + K + L$ multiple de 3 et $F_{HKL} = 0$ dans le cas contraire

Correspondance entre la maille rhomboédrique structurale et la maille multiple hexagonale.

Correspondance entre les indices des plans et des rangées obtenus à partir de la maille rhomboédrique, respectivement

(h_R, k_R, l_R) et $[p_R, q_R, r_R]$,

et de la maille multiple hexagonale correspondante, respectivement

(h_H, k_H, l_H) et $[p_H, q_H, r_H]$,

$$\begin{bmatrix} h_R \\ k_R \\ l_R \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_R \\ k_R \\ l_R \end{bmatrix}$$

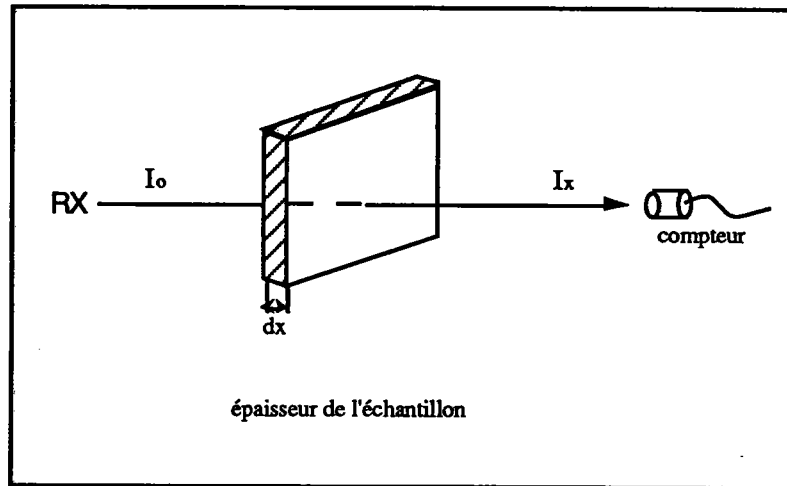
$$\begin{bmatrix} p_R \\ q_R \\ r_R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_H \\ q_H \\ r_H \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} p_H \\ q_H \\ r_H \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_R \\ q_R \\ r_R \end{bmatrix}$$

Annexe A3

Estimation de la pénétration des rayons X dans la magnétite.

Cette pénétration peut être évaluée à partir de la loi d'absorption des rayons X qui est une loi d'interaction rayonnement-matière.

" la fraction d'intensité absorbée par un élément de volume d'épaisseur dx est proportionnelle à l'intensité recueillie par le compteur ou réémise par l'élément de volume d'épaisseur dx ".



Cette loi se traduit par:

$$\frac{dI_x}{dx} = -\mu I_x$$

où μ est le coefficient de proportionnalité appelé aussi coefficient d'absorption linéaire exprimé en cm^{-1} .

Le signe moins traduit le fait que c'est cette fraction qui manque donc absorbée lors de la diffraction des RX sur l'élément de volume d'épaisseur dx .

Après intégration de cette équation, en tenant compte des conditions initiales il vient:

$$I_x = I_0 \exp(-\mu x)$$

ou encore

$$I_x = I_0 \exp(-\rho x \mu / \rho)$$

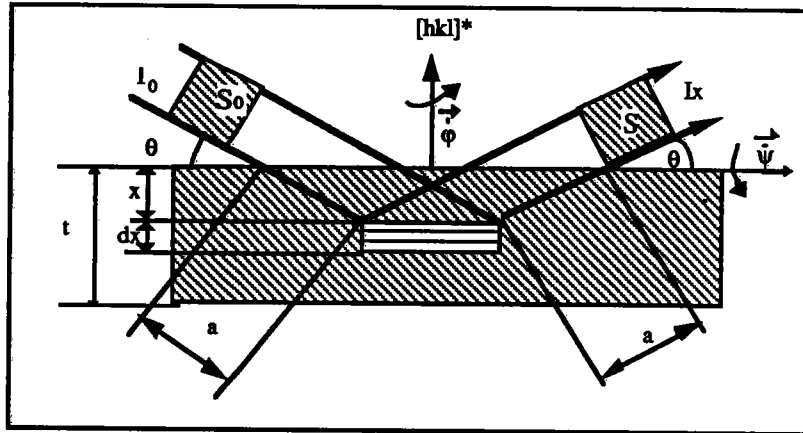
où μ / ρ est le coefficient d'absorption massique exprimé en cm^2/g et ρ la masse de la matière diffractante ici donc la magnétite.

pour un échantillon de taille l'intensité totale recueillie par le compteur est:

$$I_{\text{totale}} = \int_0^{\infty} I_x$$

Diffraction des RX sur une famille de plans {hkl}.

Considérons un faisceau de RX d'intensité initiale I_0 et de section S_0 ; ce faisceau est diffracté par un élément de volume d'épaisseur dx et de section S à une profondeur x de la surface de l'échantillon après avoir parcouru une distance a comme l'indique le schéma suivant:



d'après l'équation précédente, il vient:

$$I_x = I_0 \exp(-\mu 2a)$$

comme

$$a = x/\sin\theta \quad \text{et} \quad S = S_0/\sin\theta$$

θ étant l'angle de Bragg pour la famille de plans (hkl) visée

$$I_x = I_0 \exp(-2\mu/\sin\theta \cdot x)$$

Soit i l'intensité émise par un élément de volume unitaire à la surface de l'échantillon alors:

$$I_0 = i S dx = i S_0/\sin\theta dx$$

donc

$$I_x = i S_0/\sin\theta dx \exp(-2\mu/\sin\theta \cdot x)$$

La pénétration y est définie comme étant l'épaisseur qui permettra de recueillir une intensité I_y de l'intensité totale

$$I_y = \int_0^y I_x$$

$$I_y = \frac{i S_0}{2 \mu} \left[1 - \exp\left(-\frac{2 \mu}{\sin \theta} y\right) \right]$$

pour un échantillon de taille (épaisseur infinie)

$$I_\infty = \frac{i S_0}{2 \mu}$$

$$\frac{I_y}{I_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{2\mu}{\sin \theta} y\right)$$

Supposons que I_y représente 99% de I_∞ , on a alors

$$y = -\frac{\sin \theta}{2\mu} \text{Log}(0,01)$$

Calcul du coefficient d'absorption linéaire de la magnétite.

Le coefficient d'absorption pour une substance quelconque est donnée par:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_s = \sum_i \alpha_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

où α_i sont les rapports massique des éléments dans la substance et $(\mu/\rho)_i$ les coefficients d'absorption massique

le coefficient d'absorption linéaire est alors

$$\mu = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_s \rho_s$$

Cas d'une anticathode de Fer.

La pénétration relative des RX d'une anticathode de fer dans la couche de la magnétite; pour l'angle de Bragg $2\theta = 38^\circ 12'$ relatif aux plans (220) visés et pour 99% d'intensité recueillie est de l'ordre de 25 μm calculer d'après les données suivantes:

- masse volumique de la magnétite est $5,197 \text{ g/cm}^3$
- le coefficient d'absorption massique du fer $66,4 \text{ cm}^2/\text{g}$
- le coefficients d'absorption massique de l'oxygène $22,4 \text{ cm}^2/\text{g}$

Cas d'une anticathode de Molybdène.

La pénétration relative des RX d'une anticathode de Molybdène dans la couche de la magnétite; pour l'angle de Bragg $2\theta = 27^\circ 60'$ relatif aux plans (440) visés et pour 99% d'intensité recueillie est de l'ordre de 40 μm calculer d'après les données suivantes:

- masse volumique de la magnétite est $5,197 \text{ g/cm}^3$
- le coefficient d'absorption massique du fer $38,5 \text{ cm}^2/\text{g}$
- le coefficients d'absorption massique de l'oxygène $1,31 \text{ cm}^2/\text{g}$

Annexe A4

Explication du nombre d'orientations.

On peut se poser une première question sur le nombre des orientations présentes. L'orientation AA' se compose de 2 orientations, B de six orientations etc...

Le tableau VI-3 résume ces observations.

Ce nombre peut s'expliquer par les symétries cristallines de l'hématite et de la magnétite. FLOQUET (60) explique ce nombre lors de la décomposition de CdCO_3 en CdO ($m3m$) par la multiplicité des plans de l'ancienne phase qui génèrent la nouvelle phase. Cette façon d'aborder le nombre d'orientations n'explique pas toutes les possibilités que nous avons rencontrées.

Le plan de la magnétite parallèle au plan $(00.1)_H$ de l'hématite possède des indices (hkl) qui dépendent de la relation d'orientation. Ces indices sont (111) pour la relation A, (hhl) pour B, C, D, M, et K, (0kl) pour la relation J et (hkl) quelconques pour N, L, et I.

Le plan (111) est perpendiculaire à un axe d'ordre 3 et trois miroirs de la magnétite sont perpendiculaires à ce plan.

Les plans (hhl) sont des plans possédant une symétrie binaire. Un miroir de la magnétite est perpendiculaire à ce plan.

Les plans (0kl) sont également des plans possédant une symétrie binaire. Un miroir de la magnétite est perpendiculaire à ce type de plan.

Les traces de ces différents types de plans sur les faces du cube de la magnétite sont représentées /Planche XVI/. Ces traces délimitent une figure qui peut-être un triangle équilatéral, isocèle ou quelconque, ou bien un rectangle, ou un carré.

Cette figure est dans le plan $(00.1)_H$ de l'hématite. La deuxième partie de la relation de structure oriente cette figure par rapport à l'hématite. L'hématite appartient au groupe ponctuel $3m$ (ou $32/m$ ou $32/m$).

Faisons subir à cette figure orientée les différentes opérations de symétrie de l'hématite. Le nombre de figures différentes déterminera le nombre d'orientations.

Relation A

Sur la planche XVI bis la figure est un triangle équilatéral /figure a)/. L'axe 3 génère 3 triangles noirs qui ont la même orientation (orientation A).

Le miroir de l'hématite transforme ces triangles noirs en triangles blancs. Tous les triangles blancs ont la même orientation (orientation A').

Les axes 2 laissent les triangles inchangés. Il y a donc 2 types de triangles: les noirs et les blancs correspondant à A et à A'.

Relation B

Dans ce cas la figure est un triangle isocèle /figure b)/. L'axe 3 donne trois triangles d'orientations différentes (1-2-3).

Les miroirs donnent trois nouvelles orientations (4-5-6).

Les axes 2 laissent les triangles inchangés. Il y a donc 6 orientations.

Relation N

Dans ce cas le triangle est quelconque et possède une orientation non particulière par rapport à l'hématite /figure c)/.

L'axe 3 et les miroirs génèrent les 6 triangles noirs.

Les 6 triangles blancs sont obtenus par les axes 2. Au total nous avons 12 orientations.

Relation I

Dans ce cas la figure est un rectangle qui est orienté de façon à ce que le miroir de l'hématite et le miroir de la magnétite soient confondus /figure d)/.

L'axe trois transforme ce rectangle en trois rectangles (1, 2, 3) d'orientations différentes.

Les miroirs ne transforment pas ce rectangle.

Les axes 2 les transforment en rectangle (1', 2', 3') qui ont la même orientation que (1, 2, 3). Il y a donc 3 orientations.

Relation L

Dans ce cas, en fonction des indices (1, 3, 12) nous sommes dans le cas général d'un triangle quelconque. Ceci devrait nous conduire à 12 orientations. En fait on n'en observe que six. La relation structurale n'est pas celle indiquée.

Lors de la détermination de cette relation nous avons signalé que un plan d'indices compris entre (115) et (116) pouvait également être considéré comme parallèle au plan (00.1) puisqu'il avait un écart angulaire de 3 à 4 degré avec le plan (1312).

Comme nous n'avons que 6 orientations la relation d'orientation est du type:

$$(hhl)_M // (00.1)_H$$

$$[110]_M // [10.0]^*_H$$

Relation I

Dans ce cas la figure est un rectangle qui orienté de façon à ce que miroir de l'hématite et le miroir de la magnétite ne soient pas confondus /figure e)/.

L'axe trois génère trois rectangle blancs (1, 2, 3) d'orientations différentes.

Les miroirs transforment ces rectangles blancs en trois rectangles noirs (4, 5, 6).

Les axes 2 les transforment en rectangles de mêmes orientations (55).

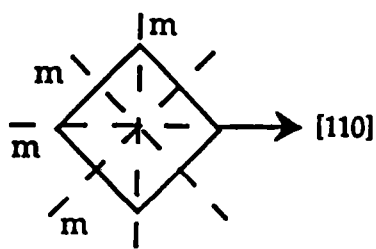
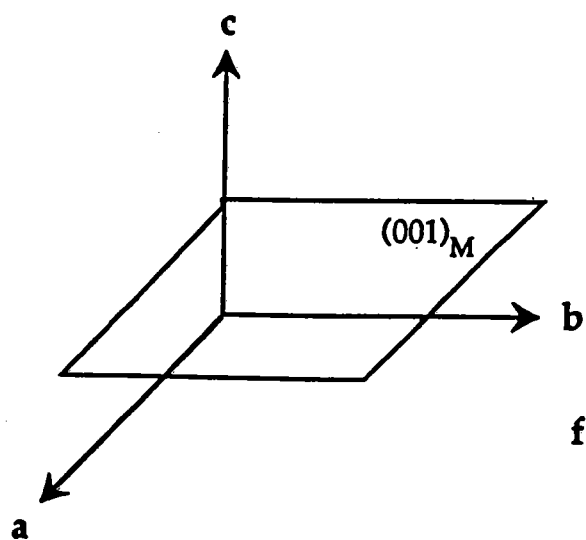
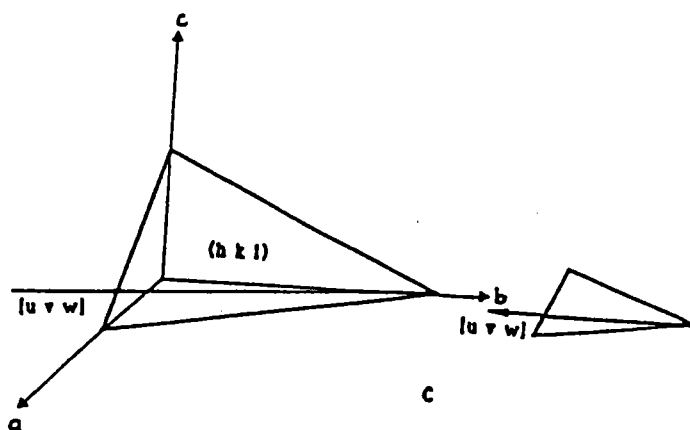
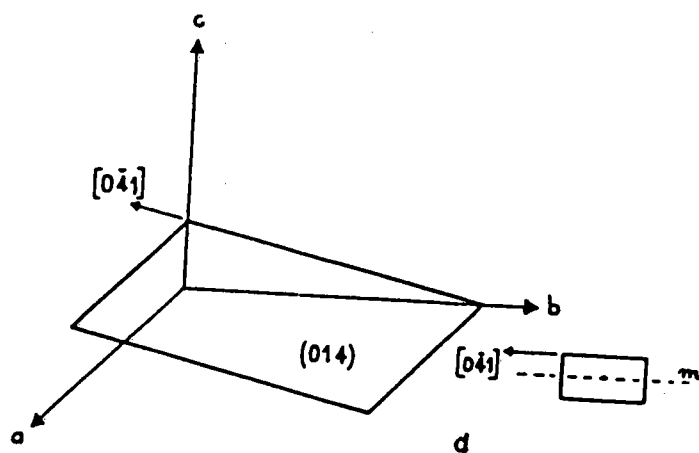
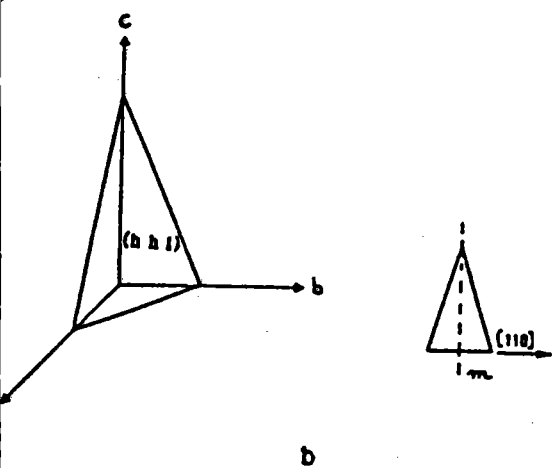
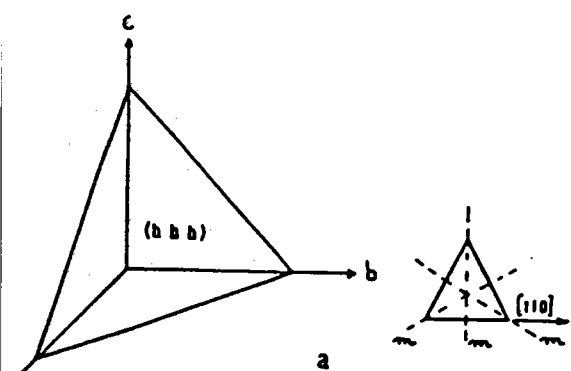
Relation H

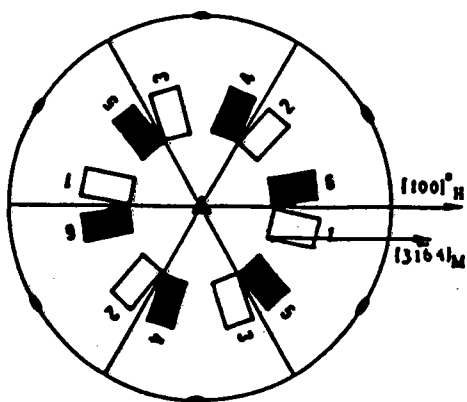
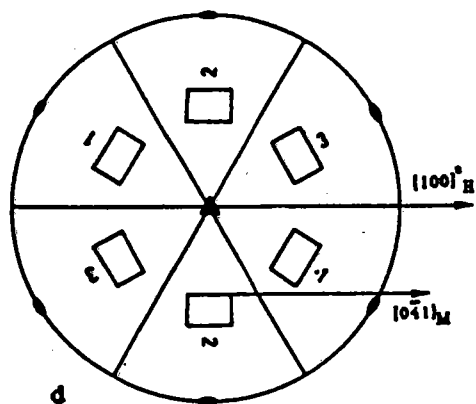
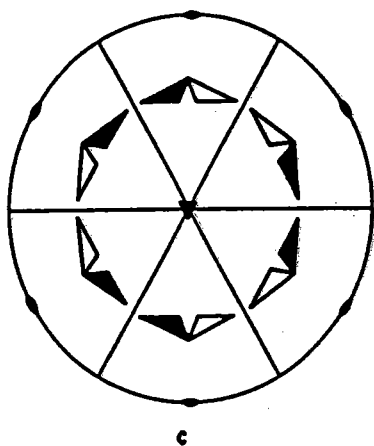
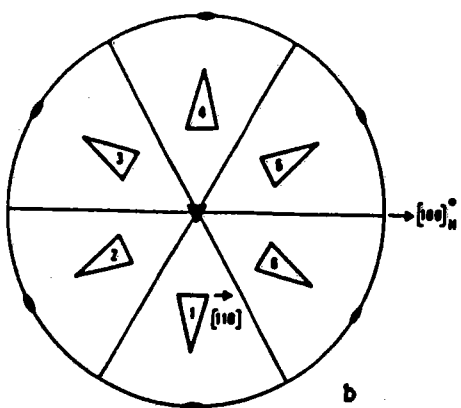
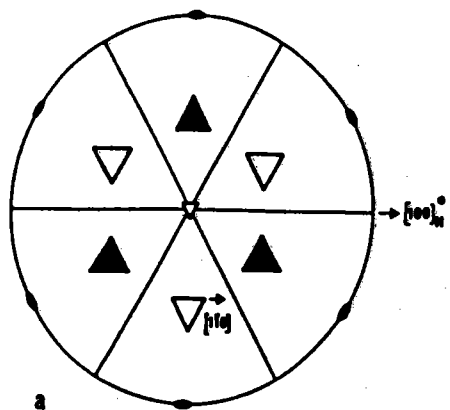
Dans ce cas la figure est un carré orienté de façon à ce que miroir de l'hématite et le miroir de la magnétite soient confondus.

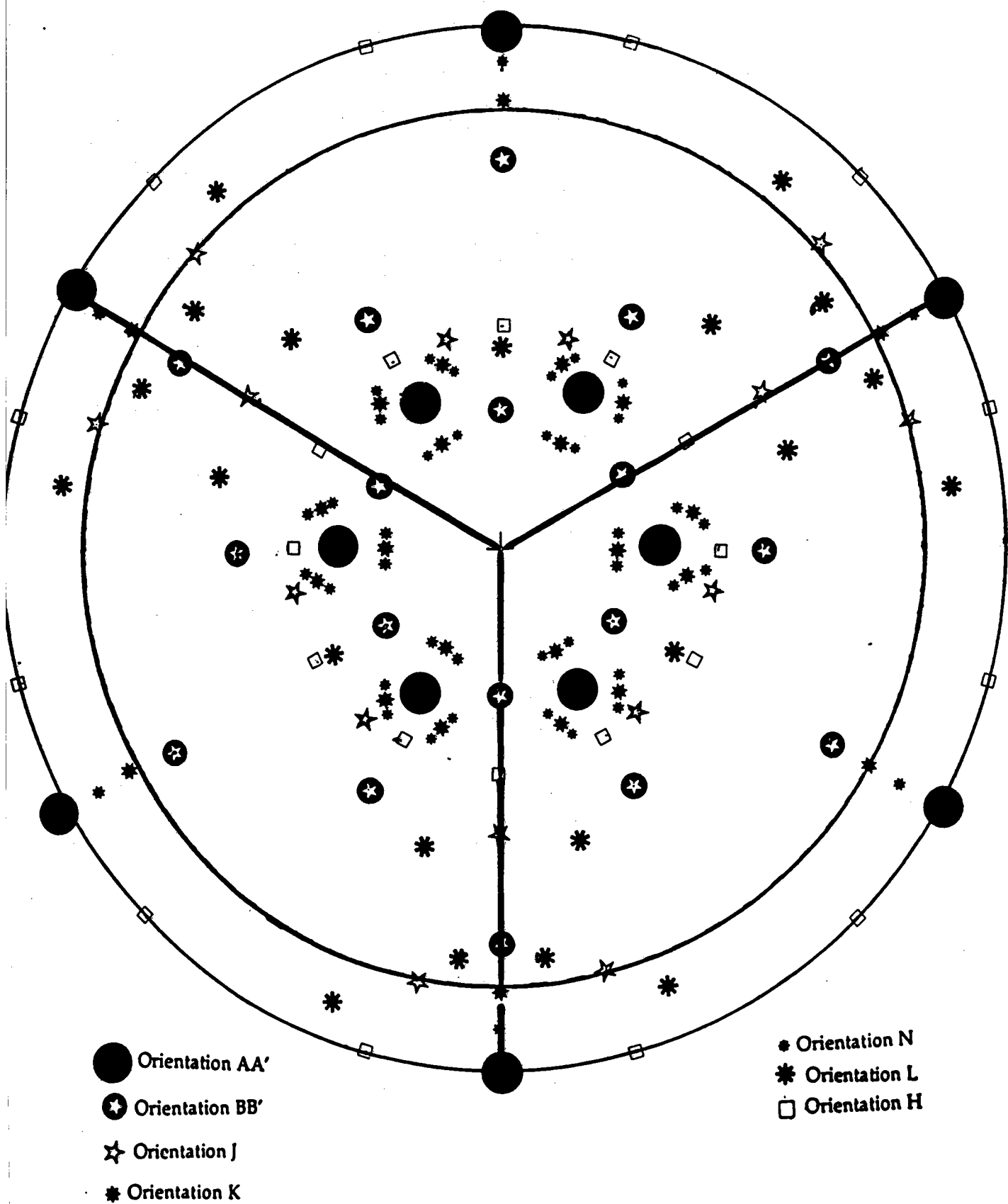
L'axe trois transforme ce carré en trois carrés (1, 2, 3) d'orientations différentes.

Les miroirs ne transforment pas ce carré.

Les axes 2 les transforment en rectangles (1',2',3') qui ont la même orientation que (1 2 3). Il y a donc 3 orientations.







Superposition de toutes les orientations observées.

Résumé:

La réduction de l'hématite en magnétite donne lieu à un important changement de structure entre l'oxyde initial et son produit de réduction. En effet l'hématite ayant une structure rhomboédrique se transforme par réduction en magnétite de structure cubique faces centrées. Ce passage de la structure pseudo-hexagonale à la structure cubique est caractérisé par des relations de structures entre ces deux phases.

La première partie est consacrée à l'étude cinétique de la réduction de monocristaux d'hématite de forme parallélépipédique par thermogravimétrie. La seconde partie est consacrée à l'étude, par diffraction X, de l'organisation cristallographique de la magnétite qui apparaît lors de la réduction. Nous pouvons ainsi suivre son évolution en fonction de deux paramètres qui sont la durée d'avancement de la réaction et la température. Nous essayerons de voir si un lien existe entre la cinétique et la cristallographie du produit formé par réduction.

Abstract:

During hematite-magnetite reduction there is an important crystallographic change. Hematite is rhomboedral and magnetite is cubic (F c c). There is topotactical relationships between the two oxides. The first part is the kinetic study of hematite single crystal having a parallelepipedic shape. The second part is the study of the evolution of the crystallographic texture of the magnetite layer between the interface and outside surface. These two studies help us to understand the kinetical behaviour of the reaction.

Mots-clés:

Réduction, Hématite, Magnétite, thermogravimétrie, cinétique.

Diffraction X, Relation d'orientations, texture, Morphologie.