



**HAL**  
open science

# Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octoxyde de triuranium par l'hydrogène

Stéphane Perrin

► **To cite this version:**

Stéphane Perrin. Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octoxyde de triuranium par l'hydrogène. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002. Français. NNT: . tel-00089160v2

**HAL Id: tel-00089160**

**<https://theses.hal.science/tel-00089160v2>**

Submitted on 26 May 2014

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

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

**THESE**

Présentée par

**Stéphane PERRIN**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et  
(ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la  
kaolinite et à la réduction de l'octooxyde de triuranium par  
l'hydrogène**

Soutenue à Saint-Etienne le 19 Décembre 2002

*COMPOSITION du JURY*

<b>Monsieur</b>	<b>D. ABLITZER</b>	<b>Président Rapporteur</b>
<b>Madame</b>	<b>F. ROUQUEROL</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Messieurs</b>	<b>J. M. CRIADO F. NICOLAS M. SOUSTELLE</b>	<b>Examineurs</b>
<b>Madame</b>	<b>M. PIJOLAT</b>	
<b>Mesdames</b>	<b>C. ABLITZER-THOUROUDE M. PRIN-LAMAZE</b>	<b>Invités</b>
<b>Monsieur</b>	<b>L. CARRARO</b>	



## REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier messieurs René LALAUZE et Michel COURNIL pour m'avoir accueilli au centre de recherche " Sciences des Processus Industriels et Naturels ".*

*Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Michèle PIJOLAT pour son encadrement, sa disponibilité, ses encouragements et son apport scientifique. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Michel SOUSTELLE pour son encadrement scientifique ainsi que pour son soutien. J'adresse toute ma reconnaissance à Françoise VALDIVIESO pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et pour les nombreuses discussions scientifiques qui m'ont permis de progresser.*

*Je remercie également Mesdames Françoise ROUQUEROL, Carine ABLITZER-THOUROUDE et Marie PRIN-LAMAZE, Messieurs Denis ABLITZER, François NICOLAS, José Manuel CRIADO et Laurent CARRARO pour avoir accepté de juger du contenu scientifique de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'équipe des mathématiciens du centre SIMMO, Eric TOUBOUL, Anca BADEA et Céline HELBERT, avec qui la collaboration a toujours été fructueuse.*

*Je n'oublierai pas non plus l'ensemble du personnel du centre SPIN dont l'aide, la disponibilité et les compétences ont contribué à faire avancer ce travail. Je remercie plus particulièrement Nathalie BERNE d'avoir accepté de relire cette thèse et pour son aide à la mise en page.*

*Enfin je voudrais remercier les personnes qui m'ont soutenu durant ces trois années, Tuyet, ma mère, ma famille et mes amis.*



# Sommaire

<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	5
<b>I.1 Modèles de transformation et lois cinétiques</b>	6
<b>I.1.1 Lois cinétiques de germination</b>	7
<b>I.1.2 Lois cinétiques de croissance</b>	11
<b>I.1.3 Modèles de transformation</b>	19
<b>I.1.4 Influence de la pression et de la température</b>	28
I.1.4.1 Approche utilisant la séparation des variables	29
I.1.4.1.1 Influence de la pression	30
I.1.4.1.2 Influence de la température	30
I.1.4.2 Approche sans supposer la séparation des variables	31
I.1.4.2.1 Détermination de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température et des pressions partielles des gaz	32
I.1.4.2.2 Expressions de $\phi(T,P)$	34
<b>I.1.5 Effet d'une distribution granulométrique</b>	39
<b>I.2 Modélisation en condition non isotherme</b>	41
<b>I.2.1 Objectifs</b>	41
<b>I.2.2 Classification des méthodes non isothermes</b>	42
I.2.2.1 Programmation en température	43
I.2.2.2 Analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC)	48

<b>I.3 Conclusions</b>	<b>50</b>
------------------------	-----------

---

<b>Chapitre II : Approche non isotherme et non isobare de la modélisation cinétique</b>	<b>53</b>
---	-----------

<b>II.1 Intérêts de la modélisation</b>	<b>54</b>
---	-----------

---

<b>II.2 Principe de la modélisation en conditions non isotherme et non isobare</b>	<b>58</b>
--	-----------

---

<b>II.2.1 Cas des réactions avec germination-croissance</b>	<b>58</b>
---	-----------

---

<b>II.2.2 Cas des réactions successives</b>	<b>62</b>
---	-----------

---

<b>II.3 Choix des systèmes réactionnels</b>	<b>63</b>
---	-----------

---

<b>Chapitre III : Modélisation d'une réaction avec germination-croissance : la déshydroxylation de la kaolinite</b>	<b>65</b>
---	-----------

<b>III.1 Etude bibliographique</b>	<b>66</b>
------------------------------------	-----------

---

<b>III.1.1 Structure de la kaolinite</b>	<b>66</b>
--	-----------

---

<b>III.1.2 Etude thermodynamique de la réaction</b>	<b>67</b>
---	-----------

---

<b>III.1.3 Cinétique de la déshydroxylation de la kaolinite</b>	<b>69</b>
---	-----------

---

<b>III.2 Etude expérimentale</b>	<b>71</b>
----------------------------------	-----------

---

<b>III.2.1 Caractérisation des échantillons</b>	<b>71</b>
---	-----------

---

III.2.1.1 Diffractogrammes de la kaolinite et de la métakaolinite	71
---	----

III.2.1.2 Observations microscopiques	73
III.2.1.3 Caractérisation par adsorption gazeuse	75
III.2.1.4 Distribution granulométrique	77
<b>III.2.2 Etude cinétique de la réaction par thermogravimétrie</b>	<b>79</b>
III.2.2.1 Protocole expérimental	79
III.2.2.2 Courbes cinétiques expérimentales	80
III.2.2.2.1 Influence de la pression de vapeur d'eau	80
III.2.2.2.2 Influence de la température	81
III.2.2.3 Expériences réalisées en programmation de température	82
<b>III.3 Modélisation de la réaction</b>	<b>83</b>
<b>III.3.1 Modèle de transformation</b>	<b>83</b>
III.3.1.1 Vérification des hypothèses du modèle	83
III.3.1.1.1 Pseudo-stationnarité de la réaction	83
III.3.1.1.2 Test du $\phi E$	85
III.3.1.1.3 Test du cas limite	87
III.3.1.2 Choix du modèle	88
III.3.1.3 Expression de la vitesse	90
III.3.1.3.1 Avec une seule taille de grain	90
III.3.1.3.2 Avec une distribution granulométrique	90
III.3.1.4 Comparaison avec l'expérience	91
III.3.1.4.1 Avec une seule taille de grain	91
III.3.1.4.2 Avec une distribution granulométrique	94
<b>III.3.2. Modélisation physico-chimique</b>	<b>95</b>
III.3.2.1 Variation de $\phi$ et $\gamma$ en fonction des conditions physico-chimiques	95
III.3.2.1.1 Par comparaison du modèle avec les expériences	95
III.3.2.1.2 Par la méthode des décrochements	96
III.3.2.1.3 Validation du modèle de transformation	99
III.3.2.2 Mécanisme réactionnel de croissance	100

III.3.2.3 Mécanisme réactionnel de germination	107
<b>III.3.3 Modélisation en condition non isotherme</b>	<b>110</b>
<hr/>	
<b>Chapitre IV : Modélisation de réactions successives : La réduction de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> par l'hydrogène</b>	<b>121</b>
<hr/>	
<b>IV.1 Etude bibliographique</b>	<b>122</b>
<hr/>	
<b>IV.1.1 Diagramme thermodynamique</b>	<b>122</b>
<hr/>	
<b>IV.1.2 Structure des oxydes d'uranium étudiés</b>	<b>123</b>
<hr/>	
IV.1.2.1 L'octooxyde triuranium : U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	123
IV.1.2.2 Le dioxyde d'uranium : UO <sub>2</sub>	124
<b>IV.1.3 Etude cinétique et modélisation de la réaction</b>	<b>126</b>
<hr/>	
<b>IV.2 Etude expérimentale</b>	<b>134</b>
<hr/>	
<b>IV.2.1 Etude de la réaction par thermogravimétrie</b>	<b>134</b>
<hr/>	
IV.2.1.1 Protocole expérimental	134
IV.2.1.2 Evolution de la pression d'hydrogène dans la thermobalance	136
IV.2.1.3 Courbes cinétiques	140
IV.2.1.3.1 Condition non isobare	140
IV.2.1.3.2 Condition non isotherme	141
<b>IV.2.2 Caractérisation texturale des produits</b>	<b>142</b>
<hr/>	
IV.2.2.1 Caractérisation par adsorption d'azote à 77 K	142
IV.2.2.1.1 Isothermes d'adsorption et de désorption	143
IV.2.2.1.2 Mesure de la surface spécifique	143
IV.2.2.2 Caractérisation par observations microscopiques	144
IV.2.2.2.1 Microscopie à force atomique (AFM)	144
IV.2.2.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)	146
IV.2.2.3 Distribution granulométrique	147

<b>IV.2.3 Caractérisation structurale des phases au cours de la réaction</b>	<b>148</b>
IV.2.3.1 Diffractogrammes de $U_3O_8$ et de $UO_2$	148
IV.2.3.2 Etude du début de la réaction	150
IV.2.3.3 Etude de la fin de la réaction	152
IV.2.3.3.1 Echantillons réduits à 550°C	152
IV.2.3.3.2 Echantillon réduit à 430°C	154
<b>IV.3 Modélisation en conditions non isotherme ou non isobare</b>	<b>155</b>
<b>IV.3.1 Présentation et hypothèses du modèle</b>	<b>155</b>
<b>IV.3.2 Modélisation de chaque transformation</b>	<b>162</b>
IV.3.2.1 Ecart à la stœchiométrie de $U_3O_8$	163
IV.3.2.2 Réduction de $U_3O_{8-x}$ en $U_4O_9$	168
IV.3.2.2.1 Test du $\phi E$	168
IV.3.2.2.2 Modèle de transformation	170
IV.3.2.2.3 Modèle physico-chimique	172
IV.3.2.3 Réduction de $U_4O_9$ en $UO_2$	179
IV.3.2.3.1 Modèle de transformation	179
IV.3.2.3.2 Modèle physico-chimique	181
<b>IV.3.3 Expression de la vitesse théorique</b>	<b>184</b>
IV.3.3.1 Avec une seule taille de grains	185
IV.3.3.2 Avec une distribution granulométrique	185
<b>IV.3.4 Confrontation modèle-expérience</b>	<b>191</b>
IV.3.4.1 Changement de la stœchiométrie de $U_3O_8$	192
IV.3.4.2 Condition non isobare	195
IV.3.4.3 Condition non isotherme	199
<b>Conclusion</b>	<b>203</b>

<b>Annexes</b>	<b>207</b>
<b>Annexe A :</b> Expression de la vitesse de croissance en considérant les hypothèses de pseudo-stationnarité et de l'étape limitante	207
<b>Annexe B :</b> Pseudo-stationnarité d'un système réactionnel	213
<b>Annexe C :</b> Test du $\phi E$	217
<b>Annexe D :</b> Comparaison modèle-expérience. Utilisation du paramètre de modèle	219
<b>Annexe E :</b> Modèle de germination-croissance anisotrope à développement interne avec une étape limitante de croissance de diffusion et des grains cylindriques	223
<b>Annexe F :</b> Expression de la vitesse pour la variation de stœchiométrie de l'octoxyde de triuranium	231
<b>Annexe G :</b> Modèle de germination instantanée et croissance anisotrope à développement interne avec une réaction limitant la croissance située à l'interface externe pour des grains sphériques (de rayon $r_0$ )	239
<b>Références bibliographiques</b>	<b>247</b>

## Introduction

Le traitement thermique de solides divisés joue fréquemment, dans les procédés industriels, un rôle crucial sur la qualité d'usage des produits.

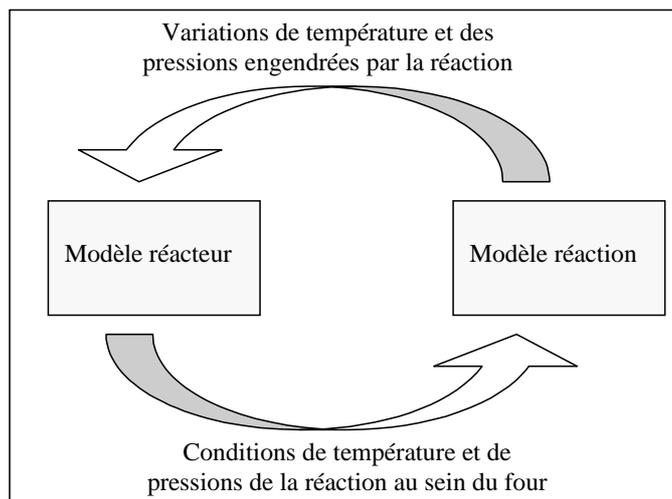
Ces réactions se déroulent à des températures élevées, dans des fours de grandes dimensions, et mettent en général en jeu un ou plusieurs gaz réactifs ou produits. Les caractéristiques (composition, surface spécifique ...) des produits formés au cours de ce traitement dépendent notamment de la manière dont la réaction s'est déroulée, et en particulier de l'évolution de la température et des variations des pressions partielles des gaz. Afin de mieux comprendre et également d'améliorer le fonctionnement de ces réacteurs industriels, il est nécessaire de développer des outils permettant de simuler les phénomènes qui se déroulent en leur sein.

Ainsi, un programme de recherches s'est fixé pour mission de mettre en place ces outils de modélisation des fours industriels. Ce projet est réalisé grâce à la participation de partenaires universitaires (le centre SPIN et le centre SIMMO de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et le centre LSG2M de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy) soutenus par plusieurs partenaires industriels (Comurhex, CEA, CRV Pechiney).

Afin d'expliquer le fonctionnement de ces fours, un certain nombre de bilans sont à prendre en compte. Nous pouvons distinguer deux types de termes entrant dans ces bilans :

- les termes d'échanges relatifs à l'ensemble des processus non réactionnels au sein du réacteur : écoulement du solide et des gaz, transfert des gaz au sein du lit de poudre, échanges thermiques avec les parois, .... ;
- les termes sources ou les vitesses de réactions qui expriment les quantités de matière et de chaleur créées ou consommées par les réactions.

Ainsi, la réalisation de ce projet peut être séparée en deux parties : une première étude doit s'intéresser à la modélisation du réacteur, et une deuxième étude à la modélisation de la réaction. Ces deux parties devront par la suite être reliées puisque, comme le montre la figure 1, chaque modèle interagit sur l'autre.

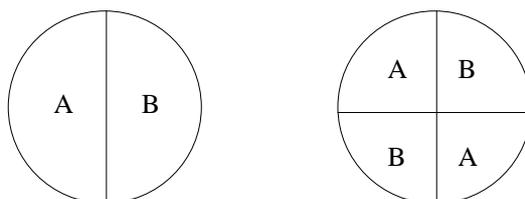


**Figure 1 :** Schéma de l'interaction entre les modèles développés

Notre étude porte sur la détermination des termes sources, donc sur la modélisation de la réaction lorsque les conditions physico-chimiques varient au cours du temps, comme c'est le cas au sein d'un réacteur.

Ces réactions procèdent par la superposition de deux phénomènes : la germination qui crée de petits îlots de la nouvelle phase, suivie par la croissance de ces petites étendues. Selon les cas, un seul des deux processus est à prendre en considération (l'autre étant instantané), ou bien il existe une compétition entre la germination et la croissance.

La vitesse à un instant donné dépend des conditions physico-chimiques mais peut, dans le deuxième cas, également dépendre du passé thermique de la réaction c'est-à-dire des conditions dans lesquelles la réaction s'est déroulée. En effet, considérons l'exemple idéalisé de la figure 2, illustrant deux grains en cours de transformation. Chaque grain est supposé avoir subi des conditions de transformations différentes. Ainsi, le premier grain est soumis à des conditions physico-chimiques telles qu'il n'a pu se former qu'un seul germe. Pour le deuxième, les conditions ont engendré la formation de deux germes. La phase A est la phase initiale, et la phase B la phase finale. Nous supposons ici que la vitesse est proportionnelle à l'aire de l'interface A/B.



**Figure 2 :** Grains en cours de réaction, influence du passé thermique

Les deux grains sont au même degré d'avancement 0,5. Mais l'interface entre les deux phases est double dans le deuxième cas. Ainsi, la vitesse est également deux fois plus grande dans cet exemple.

Le degré d'avancement ne permet donc pas toujours de déterminer la vitesse et les conditions du « passé » ont une influence sur la vitesse, ce qui rend difficile la résolution des équations bilans.

Par ailleurs, la modélisation des réacteurs industriels est généralement basée sur l'hypothèse d'une réaction unique à partir de laquelle est exprimée la vitesse.

Aussi, notre travail a porté sur la modélisation de deux types de transformations :

- une réaction avec compétition entre la germination et la croissance (comme le cas illustré schématiquement par la figure 2),
- une transformation mettant en jeu trois étapes réactionnelles successives (mais pas de compétition entre germination et croissance),

dans un champ de contraintes physico-chimiques variant avec le temps, et en tenant compte de l'influence de ces variations sur la transformation.

Afin d'atteindre cet objectif, cette étude s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la description des études de modélisation réalisées en condition non isotherme en cinétique du solide. Pour cela, nous détaillons préalablement les principaux modèles développés pour décrire une réaction de type solide-gaz. Cette première partie aborde également les carences de la modélisation développée en programmation de température.
- Le deuxième chapitre met en avant la méthodologie utilisée afin de réaliser une approche cinétique en conditions non isotherme et non isobare. Nous montrerons notamment que celle-ci s'appuie sur le développement de deux modèles : un modèle de transformation et un modèle physico-chimique. Cette méthodologie est ensuite employée dans l'étude des réactions décrites dans les chapitres III et IV.
- Ainsi, le troisième chapitre présente un modèle pour une décomposition thermique, la déshydroxylation de la kaolinite, et l'application de ce modèle lorsque la température

varie au cours de cette réaction. Ce modèle correspond à un cas où les processus de germination et de croissance interviennent dans la loi de vitesse.

- Enfin, le quatrième et dernier chapitre traite de la modélisation cinétique en conditions non isotherme et non isobare de la réduction de l'octoxyde de triuranium en dioxyde d'uranium par l'hydrogène. Comme nous l'aborderons dans cette partie, la réaction étudiée se divise en plusieurs transformations successives. Nous verrons ainsi comment prendre en compte ces différentes transformations dans la modélisation non isotherme et non isobare.

## **Chapitre I**

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Les réactions de transformation des solides interviennent dans de nombreux procédés industriels.

L'étude de la cinétique de ces réactions présente d'abord un intérêt fondamental pour comprendre les mécanismes intervenant dans ces réactions. Ainsi de nombreuses études ont pour objectifs d'expliquer comment se déroulent ces réactions afin d'obtenir les lois de vitesse de celles-ci en fonction du temps et également parfois en fonction des contraintes physico-chimiques de la réaction (température, pressions des gaz).

Ensuite ces études cinétiques possèdent également un intérêt industriel puisqu'elles doivent permettre de bien maîtriser, voire d'améliorer les procédés et les réacteurs qui mettent en jeu ces réactions.

Ces études cinétiques ont d'abord été réalisées en conservant tout au long de ces transformations les conditions expérimentales (température, pressions des gaz ...) constantes. Elles ont permis le développement de modèle expliquant l'évolution de la vitesse de la réaction au cours de celle-ci.

Dans un deuxième temps, en s'appuyant sur les lois cinétiques mises en place en condition isotherme, de nombreux travaux ont consisté à développer des méthodes de travail sur la cinétique des transformations de solides en faisant varier la température en cours de réaction. L'avantage visé de ces études est en particulier de pouvoir étudier une réaction sur un grand domaine de température en réalisant peu d'expériences.

Afin de rendre compte de ces travaux, nous présentons dans une première partie de cette étude bibliographique les lois cinétiques et les modèles de transformation utilisés dans la littérature ainsi que l'influence de la température et de la pression sur la vitesse de la réaction. Nous nous intéressons essentiellement aux solides se présentant sous forme de poudres et

nous montrons également, à travers certaines études, l'influence d'une distribution granulométrique sur les courbes cinétiques.

Dans une deuxième partie, nous développons les travaux menés sur la modélisation de ces réactions en condition non isotherme.

Nous terminons en mettant en avant les problèmes liés à ces études.

Ces réactions hétérogènes, c'est-à-dire où les produits réagissant et formés par la réaction appartiennent à des phases différentes, possèdent une grande variété selon le nombre de phases qui interviennent. Dans le cadre de cette étude, nous étudions principalement deux types de réactions avec des solides :

- **les décompositions thermiques** où un solide  $S_1$  va se transformer en solide  $S_2$  avec la formation d'un gaz  $G$  :  $S_1 \rightarrow S_2 + G$  ;
- **les réactions** où un solide  $S_1$  va réagir avec un gaz  $G_1$  pour former un solide  $S_2$  et un gaz  $G_2$  :  $S_1 + G_1 \rightarrow S_2 + G_2$ .

## I.1 Modèles de transformation et lois cinétiques

---

Au cours de la transformation d'un solide A en solide B, deux processus interviennent : la **germination** et la **croissance**.

*La germination est la fabrication de petites étendues de la phase B, appelées germes. Ces germes peuvent naître en surface ou dans le volume du solide A. Ce processus correspond à la création de l'interface réactionnelle.*

*La croissance est la progression de l'interface qui conduit au grossissement des germes formés.*

Ces deux processus contribuent à l'évolution de l'interface réactionnelle qui caractérise la vitesse de la réaction. Ainsi, les modèles de transformation décrivant ces réactions dépendent de la manière dont ces deux phénomènes vont se dérouler.

## I.1.1 Lois cinétiques de germination

---

D'après *Galwey et al.* [1], la germination peut être décrite par une succession de deux étapes différentes :

- la transformation chimique de certains constituants de la phase initiale en constituants du produit de réaction,
- l'association de ces constituants du produit en réseau cristallin afin de former la nouvelle phase.

Plusieurs lois ont été développées afin de décrire la vitesse de formation des germes. La détermination expérimentale de cette vitesse n'est pas aisée et repose en général sur des observations microscopiques en début de réaction.

Nous développons dans ce paragraphe les principales lois décrivant la germination et leur interprétation. Celles-ci ont été répertoriées dans divers ouvrages de cinétique hétérogène [1,2,3,4,5,6,7].

Nous notons  $N$  le nombre de germes formés à l'instant  $t$  et  $N_0$  le nombre total de germes qui vont se former. Pour chaque cas, les expressions du nombre de germes et de la vitesse de formation de ces germes seront données.

### ① Germination instantanée

Dans ce cas, tous les germes sont formés au même moment, au début de la réaction. La loi de germination s'écrit donc sous la forme :

$$\begin{aligned} A \ t < 0 \quad N &= 0 \\ A \ t \geq 0 \quad N &= N_0 \end{aligned} \quad (I.1)$$

### ② Germination à vitesse constante ou linéaire

La vitesse de germination est indépendante du temps et quel que soit l'avancement de la réaction, la probabilité pour qu'un germe se forme est la même.

L'expression de la loi de germination s'écrit sous la forme :

$$\frac{dN}{dt} = k_g \quad (I.2)$$

$$N = k_g t \quad (I.3)$$

$k_g$  représente la probabilité pour qu'un germe apparaisse pendant l'unité de temps.

Cette loi est également appelée germination d'ordre 0.

### ③ Germination d'ordre 1 ou en une seule étape

Cette loi correspond au cas où on suppose l'existence de sites potentiels de germination. Ceux-ci ont la même probabilité d'être activés et donc de former un germe. La vitesse de germination et le nombre de germes s'expriment par :

$$\frac{dN}{dt} = k_g(N_0 - N) \quad (I.4)$$

$$N = N_0(1 - \exp(-k_g t)) \quad (I.5)$$

où  $k_g$  est la probabilité qu'un site potentiel de germination soit activé par unité de temps.

Le nombre de sites potentiels et par conséquent la vitesse de germination vont décroître avec le temps.

### ④ Germination selon une loi puissance ou en plusieurs étapes

La germination est dans ce cas due à une succession d'évènements ou se déroule par l'association de plusieurs « individus » chimiques. Les expressions de la vitesse de germination et du nombre de germes sont données par :

$$\frac{dN}{dt} = Kt^{n-1} \quad (I.6)$$

$$N = Kt^n \quad (I.7)$$

où  $n$  est le nombre d'évènements nécessaires à la formation d'un germe et  $K$  représente le produit des probabilités que chaque évènement se produise si on considère une succession d'évènements. Dans le cas d'une association de plusieurs entités chimiques,  $n-1$  est le nombre d'entités chimiques qui en s'associant vont former un germe et  $K$  est la probabilité totale pour que chaque espèce s'associe.

### ⑤ Germination en chaînes branchées

On suppose que la germination (et éventuellement la croissance du germe formé) provoque la naissance d'autres germes. Ce phénomène est appelé branchement ou ramification des germes. Cette théorie a été développée pour expliquer des accélérations brutales de la vitesse en début de certaines réactions. Les équations relatives à la germination sont de la forme :

$$\frac{dN}{dt} = k_g N_0 \exp(k_b t) \quad (I.8)$$

$$N = \frac{k_g N_0}{k_b} (\exp(k_b t) - 1) \quad (I.9)$$

où  $k_g$  représente la probabilité qu'un germe se forme par unité de temps selon un processus spontané et  $k_b$  est la probabilité qu'un germe se forme par unité de temps due au phénomène de « branchement ».

*Delmon* [2] reprend les lois précédentes en distinguant celles de probabilité uniforme, c'est-à-dire où un germe peut se former en n'importe quel point de la surface ou du volume du solide, aux lois de germination où les germes se forment sur des sites particuliers localisés en des points bien définis, appelés sites potentiels. Il explique que sauf dans les transformations polymorphiques, **l'interface réactionnelle ne peut naître que sur la surface du réactif solide**. Afin de relier le nombre de germes à la surface du solide, il définit une vitesse spécifique de germination  $dy/dt$  comme le nombre de germes formés par unité de temps sur l'unité de surface.

Toutes ces lois de cinétique de germination ne peuvent en aucun cas être utilisées à un instant quelconque quand le processus de croissance est entamé. Nous verrons qu'il s'agit en fait de réactivité de germination (stationnaire ou non) et qu'il faudra leur adjoindre, pour atteindre la vitesse de germination, l'étendue de l'espace réactionnel concerné c'est-à-dire la surface libre de germination à chaque instant.

Cependant trop peu d'expressions de lois se raccordent aux mécanismes de germination proprement dits et de ce fait, ne permettent pas de prendre en compte l'influence des variables intensives en particulier les pressions partielles de gaz sur la germination.

Certains [1,8] proposent de faire un bilan sur les germes potentiels. Pour cela, ils écrivent que le nombre de germes susceptibles de se former à un instant  $t$ ,  $N_1(t)$ , est égal au nombre de germes potentiels total,  $N_0$ , auquel on soustrait les germes ayant déjà réagi,  $N(t)$ , et le nombre de germes, notés  $N_2(t)$ , ayant été éliminés par recouvrement au cours de la croissance des germes précédents :

$$N_1(t) = N_0 - N(t) - N_2(t) \quad (\text{I.10})$$

En différenciant cette expression, il est possible d'obtenir :

$$-dN_1 = dN + dN_2 \quad (\text{I.11})$$

Or la variation du nombre de germes qui réagissent à un instant  $t$  dépend du nombre de germes potentiels restant (germination d'ordre un) :

$$dN = k_g N_1 dt \quad (\text{I.12})$$

La variation des germes potentiels « ingérés »,  $dN_2$ , est exprimée par :

$$dN_2 = \left( \frac{N_1}{1-\alpha} \right) d\alpha \quad (\text{I.13})$$

Ainsi à partir des équations (I.10) à (I.13), il est possible de déterminer le nombre de germes qui se forment en fonction du temps. Cependant le degré d'avancement,  $\alpha$ , présent dans l'équation (I.13), est caractéristique de l'évolution du volume. Cette approche de la germination se limite donc aux germes apparaissant au sein du volume de solide. Ainsi cette loi de germination traitant du recouvrement des germes ne permet pas de considérer une germination en surface.

Afin de tenir compte de la modification du domaine de la réaction due à l'apparition de germes et à la croissance de ces derniers, *Soustelle et Pijolat* [9] supposent une germination en surface et définissent une **surface libre de germination**, notée  $S_L$ , qui correspond à la surface non transformée des grains de la poudre. Ils définissent une **fréquence surfacique de germination**, notée  $\gamma$ , comme le nombre de germes formés par unité de surface et par unité de temps. Celle-ci correspond à la vitesse spécifique de germination définie par *Delmon* [2]. Cette grandeur dépend des conditions physico-chimiques. La vitesse de germination (nombre de germes formés par unité de temps) s'exprime alors sous la forme :

$$v_g = \frac{dN}{dt} = \gamma S_L \quad (\text{I.14})$$

L'utilisation d'une surface libre de germination pour décrire la germination est intéressante puisqu'elle prend en compte l'effet de la croissance des germes sur la vitesse de germination. C'est cette approche que nous utiliserons dans notre étude.

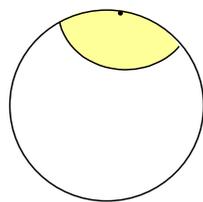
La formation d'un germe est suivie par sa croissance. Comme pour la germination, il est nécessaire d'expliquer ce phénomène à l'aide de lois qui permettent de décrire ce deuxième processus.

## I.1.2 Lois cinétiques de croissance

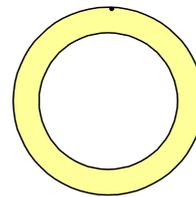
---

### ➤ Description de la croissance

Comme le montre la figure I.1, la croissance peut avoir la même vitesse quelle que soit la direction (**croissance isotrope**), ou alors des directions privilégiées (**croissance anisotrope**). Dans ce dernier cas, la composante radiale de la vitesse est seule prise en compte, la vitesse étant supposée infinie dans les deux directions tangentiels à la surface.



Croissance isotrope

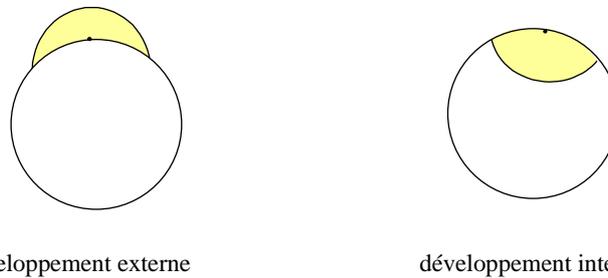


Croissance anisotrope

*Figure I.1 : Mode de croissance du germe*

Dans le cas d'une croissance anisotrope, celle-ci est souvent considérée comme se déroulant selon une, deux ou trois dimensions de l'espace. Ce nombre de dimensions de l'expansion de la nouvelle phase dépend en général de la géométrie des grains. Pour des grains en plaquettes minces (en supposant uniquement l'attaque des champs), la croissance se déroule selon une dimension de l'espace. Pour des grains cylindriques (cylindres « allongés »), elle a lieu selon deux dimensions de l'espace (en négligeant la croissance au niveau des faces des cylindres). Pour des grains de géométrie sphérique, la nouvelle phase se développe selon les trois dimensions de l'espace. Enfin pour des parallélépipèdes, le développement de la nouvelle phase se déroule également selon trois dimensions mais avec des constantes différentes.

Un autre élément qui joue au niveau de la croissance est le **sens du développement de la nouvelle phase**. En effet, si on se réfère aux travaux réalisés sur l'oxydation des métaux ou des alliages par un gaz [10], les études, développées en général en géométrie plane et pour une germination instantanée, présentent des mécanismes où la croissance de la couche d'oxyde peut se faire soit vers l'intérieur du métal, soit vers l'extérieur. Ce sens dépend notamment du type de défauts présents dans l'oxyde (lacunes, atomes en positions interstitielles ...). On peut citer comme exemple de développement externe, le cas de l'oxydation du magnésium par l'oxygène [11]. Ainsi comme le présente la figure I.2, la phase solide produite peut se développer soit vers l'extérieur du grain (développement externe) soit vers le cœur du grain (développement interne).



développement externe                      développement interne  
**Figure I.2** : Schéma du développement de la nouvelle phase

Enfin, la croissance d'un germe se déroule en plusieurs **étapes élémentaires** qui ont lieu dans des **zones réactionnelles** différentes. Ces étapes sont des réactions interfaciales et des étapes de diffusion [12]. Les réactions interfaciales peuvent se dérouler soit à l'interface interne (interface solide initial/solide final), soit à l'interface externe (interface solide final/gaz). Pour établir l'expression de la vitesse de croissance, les auteurs considèrent qu'une étape est limitante et qu'elle fixe la vitesse de croissance.

### ➤ Expression de la vitesse de croissance

La plupart des études cinétiques considère que le développement de la nouvelle phase se fait aux dépens de la phase initiale.

Pour de nombreux auteurs, en supposant que l'étape limitante se déroule à l'interface interne, la vitesse de l'avancement de l'interface s'exprime alors a priori sous la forme [1,4,6] :

$$\frac{dr}{dt} = k_c \quad (\text{I.15})$$

où  $r$  est une direction de la croissance du germe et  $k_c$  est la « constante » cinétique pour la croissance.

Pour *Delmon* [2], la vitesse de croissance, définie comme la quantité de réactif transformée par unité de temps, est proportionnelle à l'aire de l'interface réactionnelle entre les deux phases solides notée  $S_i$  et s'écrit sous la forme :

$$V_c = k_i S_i \quad (\text{I.16})$$

où  $k_i$  est la vitesse interfaciale spécifique c'est-à-dire la vitesse de croissance ramenée à l'unité de surface de l'interface réactionnelle. Il suppose donc que l'étape limitante se situe à l'interface entre les deux phases solides.

Dans la majorité des études, les auteurs ne s'intéressent pas à la signification de la constante  $k_i$  (ou  $k_c$ ) par rapport à l'étape limitant la croissance.

**Remarque 1** : les équations (I.15) et (I.16) expriment la vitesse de croissance de deux manières différentes. Ainsi les constantes  $k_i$  et  $k_c$  peuvent être reliées par la relation :

$$k_c = V_{m_A} k_i \quad (\text{I.17})$$

où  $V_{m_A}$  est le volume molaire de la phase initiale.

**Remarque 2** : de manière générale, on peut noter chez la plupart des auteurs (excepté les études d'oxydation de métaux), l'absence de la proposition de mécanismes en étapes élémentaires (avec les intermédiaires réactionnels des deux phases) comme en cinétique homogène.

En se basant sur des mécanismes de croissance en étapes élémentaires, *Soustelle et Pijolat* [9] proposent d'exprimer la vitesse sous la forme :

$$V_c = n_0 \phi E \quad (\text{I.18})$$

où  $n_0$  est la quantité initiale du solide de départ ;

$\phi$  est la réactivité surfacique de croissance de l'étape limitante et s'exprime en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ;

$E$  est appelée fonction d'espace et dépend de l'évolution au cours de la réaction de la zone réactionnelle où se produit l'étape limitant la croissance et s'exprime en  $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

Comme on le verra dans la suite, cette écriture offre de nombreux avantages, dont en particulier :

- la décomposition de la vitesse en deux fonctions séparées ;
- pour chaque étape élémentaire d'un mécanisme, on peut calculer les expressions des deux fonctions  $\phi$  et  $E$ .

Quelle que soit l'approche considérée, il apparaît que l'hypothèse d'une étape limitante est à la base des modèles de croissance. Le paragraphe suivant montre que cette hypothèse n'est valable que dans certaines conditions, et qu'il est possible de la vérifier expérimentalement.

### ➤ Hypothèse de l'étape limitante de croissance

Pour établir une loi de vitesse de croissance, les auteurs supposent donc que la vitesse est imposée par une étape particulière du mécanisme, se produisant dans une zone réactionnelle donnée. L'équation (I.18) est ainsi une généralisation de ce principe communément (et parfois implicitement) admis.

Un mécanisme faisant intervenir généralement plusieurs étapes élémentaires et plusieurs intermédiaires réactionnels, il est en général impossible de résoudre le système d'équations différentielles déduit des bilans de matière à tout instant. Pour simplifier, il est possible d'avoir recours à des hypothèses dont celles de la stationnarité et de l'étape limitante.

*Soustelle* [12] précise que pour les transformations de solides, il est nécessaire de considérer des systèmes « **pseudo-stationnaires** » pour lesquels les concentrations en espèces intermédiaires ( $[X_i]$ ) ne varient pas au cours du temps et la variation du logarithme du volume ( $V_i$ ) ou de la surface des zones réactionnelles ( $S_i$ ) évolue peu dans le temps. Ces deux conditions s'écrivent sous la forme :

$$\frac{\partial [X_i]}{\partial t} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \ln(S_i)}{\partial t} \approx 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \ln(V_i)}{\partial t} \approx 0 \quad (\text{I.19})$$

Ces deux conditions peuvent également se traduire par la faible variation des quantités de chaque intermédiaire réactionnel ( $\delta n_i / \delta t \approx 0$  où  $n_i$  est le nombre de mole d'un intermédiaire

i). Il est possible de démontrer que les vitesses des étapes élémentaires constituant le mécanisme réactionnel d'un système pseudo-stationnaire sont liées entre elles [12].

Dans **l'annexe A**, nous montrons que la vitesse de croissance peut s'exprimer par l'équation (I.18), lorsque les hypothèses de pseudo-stationnarité et de l'étape limitante sont satisfaites.

La vérification de l'hypothèse de pseudo-stationnarité a été faite pour la première fois (à notre connaissance) par *Lalauze et al.* [13] pour l'oxydation du niobium par l'oxygène. Le principe, démontré en **annexe B**, est simple : **les courbes de vitesse d'un système pseudo-stationnaire obtenues par deux méthodes de mesure différentes, doivent être affines entre elles**. Cette méthode a notamment été développée en réalisant des couplages thermogravimétrie-calorimétrie. Elle a été appliquée à l'étude de la décarbonatation du carbonate de calcium [14], de l'oxydation du magnésium par l'oxygène [11] et de l'oxydation d'alliages de zirconium par l'oxygène et par la vapeur d'eau [15].

Il est également possible de vérifier l'hypothèse de l'étape limitante de la croissance. En effet, en se basant sur l'expression (I.18) de la vitesse, *Soustelle et Pijolat* [9] proposent une méthode expérimentale basée sur des « décrochements », c'est-à-dire la variation brutale de l'un des paramètres physico-chimiques de l'expérience. Cette méthode, appelée test du  $\phi E$ , est décrite dans **l'annexe C**. Pour chaque expérience, la vitesse est mesurée avant le décrochement (notée  $(d\alpha/dt)_{av}$ ) et après le décrochement (notée  $(d\alpha/dt)_{ap}$ ). Comme le montre **l'annexe C**, **si la vitesse est décomposable sous la forme  $\phi E$  alors quel que soit l'instant du décrochement le rapport  $(d\alpha/dt)_{ap}/(d\alpha/dt)_{av}$  est le même**.

Cette méthode a notamment été utilisée par *Viricelle et al.* [16] pour la transformation de l'hydroxycarbonate de cérium en cérine et par *Bouineau* [14] pour la décomposition du carbonate de calcium.

**Remarque** : le test du  $\phi E$  peut également être vérifié pour un cas mixte (c'est-à-dire quand il y a deux étapes limitantes) où les deux étapes limitantes se produisent dans des zones réactionnelles de même dimension. En effet dans ce cas de figure, d'après le théorème des lenteurs [12], il est possible d'écrire la vitesse sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\left( \frac{1}{\phi_1 E_1} + \frac{1}{\phi_2 E_2} \right)} \quad (\text{I.20})$$

où  $\phi_1, \phi_2$  sont les réactivités surfaciques de croissance de chacune des étapes considérées limitantes et  $E_1, E_2$  sont les fonctions d'espace de ces deux étapes. Sachant que ces deux étapes se produisent dans des zones réactionnelles de même dimension,  $E_1$  est égale à  $E_2$ . La vitesse est alors égale à :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left( \frac{\phi_1 \phi_2}{\phi_1 + \phi_2} \right) E_1 \quad (\text{I.21})$$

La vitesse peut une nouvelle fois être considérée comme le produit de deux fonctions  $\phi.E$  et le test sera également vérifié dans ce cas de figure.

Ainsi, nous pouvons conclure, à l'aide du tableau I.1, que le test du  $\phi E$  sera vérifié uniquement dans certains cas (sauf cas très particulier de diffusion sous champ électrique [15]).

Cas pur, pseudo-stationnaire		$\frac{d\alpha}{dt} = \phi E$
Cas mixte, pseudo-stationnaire	Zones réactionnelles de mêmes dimensions	$\frac{d\alpha}{dt} = \phi E$
	Zones réactionnelles de dimensions différentes	$\frac{d\alpha}{dt} \neq \phi E$
Autre cas : E n'est pas définissable		$\frac{d\alpha}{dt} \neq \phi E$

**Tableau I.1** : Résultats du test du  $\phi E$

En conclusion, il est possible de vérifier expérimentalement l'hypothèse de l'étape limitante.

### ➤ Choix d'une étape limitant la croissance

L'expression (I.18) pour la vitesse de croissance est celle que nous utiliserons dans la suite car elle permet d'imaginer toutes les étapes limitantes de la croissance : diffusion ou réaction d'interface. En effet, le tableau I.2 [9] montre quelles seraient les expressions de  $\phi$  et  $E$  dans les deux cas précédents.

	$\phi$	<b>E</b>
<b>Réaction élémentaire d'interface</b>	$k_0 f(T,P)$	$S/n_0$
<b>Diffusion</b>	$D(T)\Delta C/l_0$	$G_D S_I/n_0$

*Tableau I.2 : Expressions de  $\phi$  et E selon l'étape limitant la croissance*

Expliquons la signification des termes de ce tableau.

Si l'étape limitante est une réaction **d'interface interne**, c'est-à-dire à l'interface entre les deux phases solides, on retrouve l'expression de *Delmon* pour la croissance (I.16) avec :

$$\phi = k_i \quad (\text{I.22})$$

$$E = \frac{S_i}{n_0} \quad (\text{I.23})$$

On peut également imaginer l'étape limitant la croissance située à **l'interface externe**, c'est-à-dire à la surface transformée des grains. La fonction d'espace est alors :

$$E = \frac{S_e}{n_0} \quad (\text{I.24})$$

où  $S_e$  représente l'aire de l'interface externe.

Si l'étape limitante est une réaction d'interface (interne ou externe), alors l'expression de  $\phi$  est donnée dans le tableau I.2 où  $k_0$  est le facteur de fréquence de l'étape élémentaire qui limite la réaction et  $f(T,P)$  est une fonction qui dépend notamment du mécanisme réactionnel de croissance.

Dans le cas où une étape de **diffusion** est l'étape limitant la croissance, on montre que l'expression de la réactivité surfacique de croissance, en régime pseudo-stationnaire de diffusion, est alors :

$$\phi = \frac{D\Delta C}{l_0} \quad (\text{I.25})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante au sein de la nouvelle phase formée,  $\Delta C$  est la différence de concentrations de l'espèce diffusante entre l'interface interne et l'interface externe et  $l_0$  est une longueur arbitraire. Ainsi, la réactivité surfacique de croissance s'exprime également en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  dans ce cas de figure.

L'expression de la fonction d'espace (en  $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) pour une diffusion limitant la croissance est :

$$E = \frac{G_D S_i}{n_0} \quad (\text{I.26})$$

où  $G_D$  est un terme sans dimension qui vient de l'expression du flux pour une géométrie particulière. L'expression de celui-ci est donnée dans le tableau I.3 pour différentes géométries de grains :

Géométrie	$G_D$
Plaquette	$\frac{l_0}{x}$
Cylindre	$\frac{l_0}{r_i \ln(r_e/r_i)}$
Sphère	$\frac{l_0 r_e}{r_i (r_i - r_e)}$

*Tableau I.3 : Expression de  $G_D$  selon la géométrie des grains*

Dans le tableau I.3,  $x$  est la demi-épaisseur de la couche de produit formé pour une plaquette,  $r_i$  et  $r_e$  sont respectivement le rayon interne et le rayon externe de la couche de solide produit pour une sphère ou un cylindre.

On pourra être amené à prendre pour  $l_0$  une valeur liée à la géométrie et à la taille du grain comme par exemple, dans le cas de plaquettes, la demi-épaisseur initiale  $x_0$  ou dans le cas de la sphère et du cylindre, le rayon initial  $r_0$ .

**Remarque** : si la diffusion est l'étape limitante de la croissance alors celle-ci se déroule a priori de manière anisotrope. En effet en supposant une croissance isotrope et une étape limitante de diffusion, alors la vitesse à l'interface « triple » solide réactif, solide produit, phase gazeuse est infinie puisque l'épaisseur de diffusion à cet endroit est nulle. Ainsi, à chaque fois que les trois phases sont en contacts directs, on a une vitesse infinie. Ceci a pour conséquence la formation d'une couche de la nouvelle phase autour du grain. La croissance est alors anisotrope.

En conclusion, quelle que soit l'étape limitant la croissance, diffusion ou réaction d'interface, il est possible d'écrire la vitesse de croissance à l'aide de l'équation (I.18).

La loi décrivant la croissance de la nouvelle phase est déterminée avec les différents éléments que nous venons de détailler (mode de croissance du germe, géométrie des grains, développement de la nouvelle phase, étape limitante) dans le calcul de la fonction d'espace.

La croissance d'un germe va entraîner une diminution de la surface où de nouveaux germes sont susceptibles de se former. Afin de décrire une réaction en cinétique hétérogène, il paraît donc impossible de considérer séparément la germination et la croissance. Ainsi, les modèles de transformation relatifs aux réactions, mettant en jeu des solides et décrivant la fonction d'espace, seront obtenus en considérant les deux processus en même temps.

### I.1.3 Modèles de transformation

L'évolution du degré d'avancement d'une réaction est la conséquence de l'évolution de l'interface réactionnelle due à la germination et à la croissance. Deux échelles de temps sont nécessaires pour décrire cette évolution : une échelle pour la germination ( $\tau$ ) et une échelle pour la croissance ( $t$ ). La loi de germination permet de connaître le nombre de germes qui apparaissent par unité de temps,  $dN/dt$ . La vitesse de croissance caractérise l'évolution de l'interface réactionnelle d'un germe né à l'instant  $\tau$ . Elle est notée  $v_c(t,\tau)$ . L'expression du degré d'avancement  $\alpha(t)$ , proposée par plusieurs auteurs [1,5], est obtenue en considérant l'évolution de l'ensemble des germes nés à différents instants  $\tau$  et qui vont croître entre  $\tau$  et  $t$  :

$$\alpha(t) = \int_0^t \sigma \left( \int_{\tau}^t v_c(t,x) dx \right) \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=\tau} d\tau \quad (\text{I.27})$$

où  $\sigma$  est un facteur de forme du germe et  $(dN/dt)_{t=\tau}$  est une loi de germination du type (I.1) à (I.13).

Certains auteurs [14,17,18] proposent d'utiliser la loi de germination (I.14). Ils prennent ainsi en considération l'apparition de germes à une fréquence  $\gamma$  donnée sur la surface « libre » de la poudre, c'est-à-dire la surface correspondant au solide initial. En prenant l'équation (I.18) pour exprimer la vitesse de croissance, ils établissent alors une expression de la vitesse sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi(t)}{n_0} \int_0^t [\gamma(\tau) S_L(\tau) G_d(t,\tau) s_p(t,\tau)] d\tau \quad (\text{I.28})$$

où  $S_L(\tau)$  est la surface libre de germination à l'instant  $\tau$ ,  $s_p(t,\tau)$  est la surface à l'instant  $t$  de la zone où se déroule l'étape limitant la croissance d'un germe né à l'instant  $\tau$  et  $G_d$  est le terme défini pour une étape limitant la croissance de diffusion. Dans le cas contraire (étape limitante d'interface), celui-ci est égal à 1.

On retrouve ici une expression du type (I.18), et la vitesse peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions,  $d\alpha/dt = \phi E$ , avec la fonction d'espace égale à :

$$E(t) = \frac{1}{n_0} \int_0^t [\gamma(\tau) S_L(\tau) G_d(t, \tau) s_P(t, \tau)] d\tau \quad (\text{I.29})$$

**Remarque** : dans le cas où la vitesse de germination est très lente par rapport à la vitesse de croissance, chaque fois qu'un germe apparaît sur un grain il recouvre complètement celui-ci. La vitesse de la réaction s'exprime alors sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n_g \gamma S_L}{n_0} \quad (\text{I.30})$$

où  $n_g$  est la quantité de matière dans un grain. Il est donc possible d'écrire de nouveau la vitesse sous la forme d'un produit de fonctions :  $d\alpha/dt = n_g \gamma E$  avec  $E = S_L/n_0$ .

Selon les lois de germination et de croissance choisies, différents modèles ont été développés par de nombreux auteurs depuis environ 70 ans. En 1966, *Sharp et al.* [19] ont publié un article dans lequel ils répertorient neuf modèles de transformation présentés dans le tableau I.4. Ils proposent d'écrire les lois de vitesse en utilisant deux fonctions,  $f(\alpha)$  et  $g(\alpha)$  définies par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (\text{I.31})$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (\text{I.32})$$

La définition de la **constante cinétique k** est différente selon les lois utilisées pour la germination, pour la croissance et dépend des paramètres géométriques des grains. Dans la dernière colonne de ce tableau, nous avons ajouté l'expression de la fonction d'espace selon l'équation (I.18) pour les modèles cités.

**Remarque** : comme nous le verrons, il n'est pas toujours possible d'écrire l'équation (I.28) qui exprime la vitesse de la réaction comme une fonction du degré d'avancement (équation I.31).

Symbole	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	$E(\alpha)$
$A_2$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	
$A_3$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	
$F_1$	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	$(s_0/n_0)(1-\alpha)$
$R_2$	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	$(s_0/n_0)(1-\alpha)^{1/2}$
$R_3$	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$(s_0/n_0)(1-\alpha)^{2/3}$
$D_1$	$1/2\alpha$	$\alpha^2$	$(s_0/n_0)/2\alpha$
$D_2$	$1/-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$(2s_0/n_0)/-\ln(1-\alpha)$
$D_3$	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	
$D_4$	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	$(s_0/n_0)/([ (1-\alpha)^{-1/3}-1])$

( $s_0$  étant la surface initiale des grains)

**Tableau I.4 : Lois cinétiques répertoriées par Sharp et al. [19]**

La signification de ces lois est décrite ci dessous.

① **Germination dans le volume et croissance isotrope ( $A_n$ )**

Ce modèle a été développé par *Avrami* [8] et par *Jonhson et Mehl* [20]. Il a ensuite été repris par *Erofeev* [21] avec une loi de germination différente. Ces auteurs considèrent une germination dans le volume du solide suivie par une croissance isotrope des germes. Ce modèle tient compte du recouvrement de sites potentiels à la germination et du recouvrement des germes en cours de croissance. L'expression de la loi cinétique est de la forme :

$$-\ln(1-\alpha)^{1/n} = kt \quad (\text{I.33})$$

Cette loi est notée  $A_n$  où n dépend de la forme des germes et de la loi de germination.

② **Germination aléatoire et croissance instantanée ( $F_1$ )**

Pour cette loi couramment appelée d'ordre 1 (et notée  $F_1$ ), *Sharp et al.* ne donnent pas de signification physique. Or, si nous supposons que la germination aléatoire est suivie d'une croissance instantanée sur chaque grain, il est aisé de démontrer que c'est précisément cette loi qui en résulte :

$$\ln(1-\alpha) = -kt \quad (\text{I.34})$$

**Remarque :** on retrouve cette loi en considérant le modèle d'Avrami pour des plaquettes et une germination supposée instantanée c'est à dire l'équation (I.33) avec  $n=1$ .

③ **Germination instantanée et croissance limitée par une étape d'interface interne avec un développement interne de la nouvelle phase ( $R_n$ )**

La germination a lieu sur tous les grains en même temps et chaque germe recouvre la surface d'un grain. La croissance tangentielle est considérée comme très rapide par rapport à la croissance radiale (croissance anisotrope). La réaction, qui est considérée limitante pour la croissance, est située au niveau de l'interface réactionnelle entre la phase initiale et la nouvelle phase formée. La loi cinétique s'écrit sous la forme :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = kt \quad (\text{I.35})$$

où n dépend de la géométrie de l'interface réactionnelle. Pour une plaquette, n=1, la loi est appelée  $R_1$ . Pour une interface de forme cylindrique, n=2, la loi est notée  $R_2$  alors que pour une interface de forme sphérique, n=3, la loi est notée  $R_3$  et appelée couramment cœur rétrécissant. On trouve la même expression dans le cas du cube rétrécissant.

④ **Germination instantanée et croissance limitée par une étape de diffusion avec un développement interne de la nouvelle phase ( $D_n$ )**

Comme pour le cas précédent, la germination est instantanée sur tous les grains et chaque germe occupe toute la surface d'un grain. La diffusion d'intermédiaires réactionnels au sein de la couche de produit formé est l'étape limitante. Il est supposé que le rapport des volumes molaires entre la phase produite et la phase initiale, noté Z (coefficient de Pilling-Bedworth), est égal à 1.

La loi cinétique dépend de la géométrie du système. Pour une géométrie où la diffusion a lieu selon une seule dimension (grains en plaquettes), la loi, notée  $D_1$  et appelée loi parabolique, s'écrit sous la forme :

$$\alpha^2 = kt \quad (\text{I.36})$$

Pour une diffusion se déroulant dans des grains cylindriques, l'équation cinétique notée  $D_2$  a été obtenue par *Holt et al.* [22] :

$$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = kt \quad (\text{I.37})$$

Cette expression pourrait également être calculée dans le cas où le coefficient de Pilling-Bedworth, Z, est différent de 1.

Enfin pour une diffusion à l'intérieur de grains sphériques, la loi cinétique déterminée par *Ginstling et Brounshtein* [23] est notée  $D_4$  et s'exprime sous la forme :

$$1 - 2\alpha / 3 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (I.38)$$

L'expression de la loi de diffusion dans des grains sphériques a également été calculée par *Valensi* [24] et *Carter* [25] dans le cas où le volume molaire de la phase finale est différent du volume molaire de la phase initiale ( $Z \neq 1$ ). Ceci conduit à une variation du volume des grains. L'équation cinétique s'écrit :

$$\frac{Z - [1 + (Z - 1)\alpha]^{2/3} - (Z - 1)(1 - \alpha)^{2/3}}{2(Z - 1)} = kt \quad (I.39)$$

Une dernière loi de diffusion est fréquemment utilisée dans la littérature. Il s'agit du modèle de *Jander* [26], noté  $D_3$  et qui s'exprime par l'équation :

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (I.40)$$

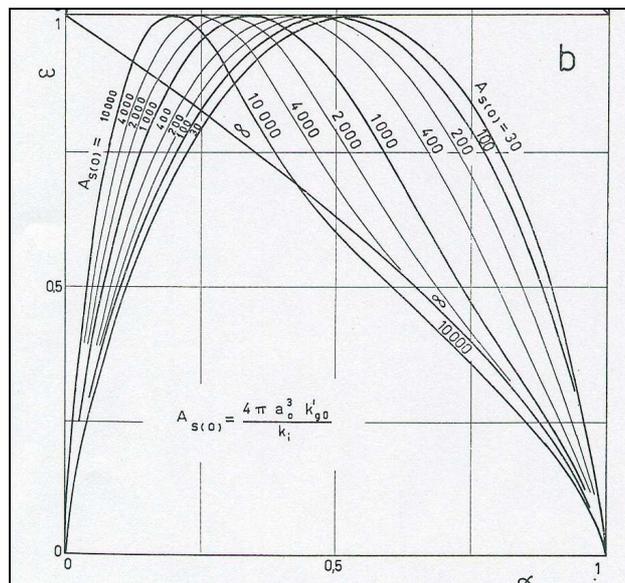
Cependant comme le soulignent plusieurs auteurs [27,28], cette loi n'a aucune signification physique. Elle est l'application directe de la loi parabolique, uniquement valable en symétrie plane, à une géométrie sphérique. Elle ne peut être envisagée que pour des couches de faible épaisseur car en début de réaction, les expressions des flux de diffusion en coordonnées planes et sphériques sont sensiblement les mêmes.

Excepté les lois d'Avrami ( $A_n$ ), les lois du tableau I.4 correspondent à des modèles dans lesquels, soit la germination ( $R_n, D_n$ ), soit la croissance ( $F_1$ ) est supposée instantanée. Les lois d'Avrami étant établies sur la base de l'apparition aléatoire de germes en volume, elles ne sont en principe pas utilisables dans le cas des réactions entre un solide et un gaz ou des décompositions de solides inorganiques pour lesquelles les germes se forment à la surface du solide. Cependant, sans doute parce que les lois d'Avrami sont simples et donnent des courbes d'allure sigmoïde, force est de constater qu'elles ont été fréquemment choisies pour rendre compte des courbes expérimentales quel que soit le type de transformation (et donc de germination).

Il existe cependant dans la littérature un modèle, développé par *Mampel* [29] en 1940 et par ailleurs par *Johnson et Mehl* [20] en 1939, qui est bien adapté à la germination en surface suivie d'une croissance isotrope. Peu utilisé dans le passé, probablement à cause de l'importance des calculs mis en jeu par rapport aux moyens de l'époque, le modèle de

Mampel a été repris par **Delmon** (pour des grains sphériques et des plaquettes) [2]. L'intérêt de ce modèle est qu'il permet de remonter à deux grandeurs caractéristiques de la germination et de la croissance, notées respectivement  $k'_{g0}$  et  $k_i$  par Delmon :  $k'_{g0}$  correspond à la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  (nombre de germes. $s^{-1}.m^{-2}$ ) et  $k_i$  est la vitesse spécifique de croissance et sera remplacé avec, l'expression de vitesse donnée par l'équation (I.18), par  $\phi$ .

Avec le modèle de Mampel, en faisant varier un seul paramètre de modèle (noté A), qui est proportionnel au rapport  $\gamma/\phi$  (quelle que soit la forme géométrique des grains), il est possible de rendre compte des courbes expérimentales [2]. Des exemples de courbes de vitesses réduites  $\omega$  (vitesse divisée par vitesse maximum) en fonction du degré d'avancement sont représentés pour différentes valeurs du paramètre de modèle sur la figure I.3.



**Figure I.3** : Courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement pour le modèle de Mampel et pour différentes valeurs du paramètre de modèle A [2]

Grâce aux moyens de calculs actuels, il est assez facile de calculer la vitesse selon le modèle de Mampel. **Viricelle** [18] et **Bouineau** [14] ont pu interpréter leurs courbes de vitesse grâce à ce modèle pour la transformation de l'hydroxycarbonate de cérium en cérine et la décomposition du carbonate de calcium, respectivement.

De manière analogue à la mise en équation du modèle de Mampel à l'aide d'un paramètre A, et en considérant que la croissance des germes est cette fois-ci anisotrope (cf. figure I.1), divers modèles de germination-croissance anisotrope ont été établis sur la base de l'équation (I.28). En effet, en choisissant un sens de développement de la nouvelle phase, une

étape limitante pour la croissance et une forme de grains, les expressions de  $G_D$ ,  $s_0$  et  $S_L$  sont déterminées. Ainsi, **Bouineau** [14] a interprété les courbes de vitesse obtenues pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, et **Brun** [17] celles de la réduction de  $U_3O_8$  par l'hydrogène. Nous reviendrons plus tard sur cette réaction.

Comme pour le calcul de la vitesse d'après le modèle de Mampel, avec les modèles de germination-croissance anisotrope, il est possible de paramétrer les courbes calculées à l'aide d'un seul paramètre de modèle, également noté  $A$ , défini de la même manière. La comparaison des courbes expérimentales aux lois de vitesse à l'aide du paramètre de modèle est présentée dans **l'annexe D**.

**Remarque** : des modèles de germination-croissance anisotrope [30] ont été proposés dans le passé à partir de l'équation (I.27). Nous ne les présentons pas ici car le choix d'une loi de germination en surface indépendante de la quantité de surface restant disponible pour la formation de nouveaux germes ne nous a pas semblé très réaliste.

### ➤ Modèles de transformation

Finalement on s'aperçoit que l'ensemble des modèles pouvant être développés afin de décrire une transformation prend en compte :

- le mode de germination : instantanée ou non ;
- le mode de croissance du germe : instantanée, anisotrope ou isotrope ;
- le sens du développement de la nouvelle phase : interne ou externe ;
- l'étape limitant la croissance : réaction interfaciale (interne ou externe) ou diffusion ;
- la géométrie des grains : sphère, cylindre, plaquette.

Le tableau I.5 rassemble à notre connaissance la plupart des modèles ainsi déterminés.

Les modèles correspondant aux lois répertoriées par **Sharp** sont précisés dans le tableau I.5. De plus, dans ce tableau figurent également des références d'exemples de réactions correspondant à d'autres modèles. On peut remarquer que c'est à partir de l'équation (I.18) de la vitesse que certains modèles ont été construits sans qu'il n'existe (à notre connaissance) de cas concret correspondant.

		Grains sphériques	Grains cylindriques	Grains plaquettes
Croissance instantanée		( $F_1$ )	( $F_1$ )	( $F_1$ )
Germination instantanée	Développement interne	Interface interne ( $R_3$ )	Interface interne ( $R_2$ )	Interface interne
		Interface externe	Interface externe	Interface externe
		Diffusion ( $D_4$ )	Diffusion ( $D_2$ )	Diffusion ( $D_1$ )
	Développement externe	Interface interne	Interface interne	Interface interne
		Interface externe	Interface externe [11]	Interface externe
		Diffusion	Diffusion	Diffusion
Germination-croissance anisotrope	Développement interne	Interface interne [31]	Interface interne	Interface interne
		Interface externe [32]	Interface externe	Interface externe
		Diffusion	Diffusion	Diffusion
	Développement externe	Interface interne	Interface interne	Interface interne
		Interface externe	Interface externe	Interface externe
		Diffusion	Diffusion	Diffusion
Germination-croissance isotrope	Développement interne	Interface interne [33,34]	Interface interne	Interface interne
		Interface externe	Interface externe	Interface externe
	Développement externe	Interface interne	Interface interne	Interface interne
		Interface externe [35]	Interface externe [35]	Interface externe

**Tableau I.5 : Modèles de transformation**

**Remarque** : dans le cas d'une étape limitante d'interface externe ou de diffusion, il est également nécessaire de tenir compte dans le calcul de la vitesse du coefficient de Pilling-Bedworth (ou coefficient d'expansion volumique) Z.

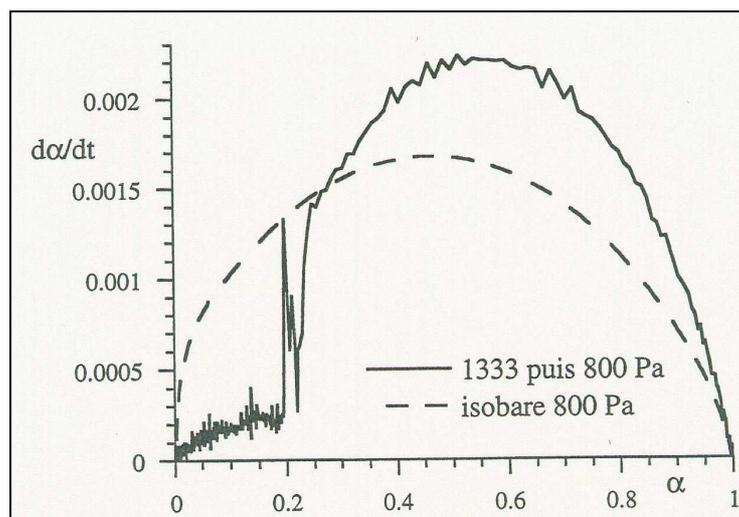
Ce tableau met en évidence le grand nombre de modèles possibles pour décrire une réaction en cinétique hétérogène. Chaque modèle entraîne un calcul spécifique afin de déterminer l'expression de la fonction d'espace afin d'obtenir la vitesse de la réaction.

Les modèles décrits précédemment peuvent être divisés en deux groupes :

- **les modèles limites** où un des deux phénomènes, germination ou croissance, est considéré comme se déroulant très rapidement par rapport à l'autre ;
- **les modèles complexes de germination-croissance.**

Dans le premier cas, le degré d'avancement caractérise complètement la vitesse de la réaction pour des conditions physico-chimiques données (la fonction d'espace est une fonction de  $\alpha$ ).

Plusieurs études ont montré qu'il est possible de vérifier expérimentalement dans quel groupe de modèles se situe le système étudié [9,14]. Comme le présente la figure I.4, dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium [14], deux expériences sont réalisées avec au début de la réaction des conditions physico-chimiques différentes. Pour les expériences de la figure I.4, la pression de dioxyde de carbone est différente. Puis à un degré d'avancement donné, on place ces deux expériences dans les mêmes conditions (ici  $P_{CO_2}=800Pa$ ). Si à partir de ce même degré d'avancement, les expériences ont la même vitesse alors la réaction peut être décrite par un modèle limite. En effet dans ce cas, le passé n'influence pas la vitesse de la réaction. Dans le cas contraire, comme pour la décarbonatation du carbonate de calcium, la réaction suit un modèle complexe de germination-croissance.



**Figure I.4 :** test du cas limite appliqué à la décomposition du carbonate de calcium [14]

**Soustelle et Pijolat** [9] ont appelé ce test le test du cas limite. **Flynn** [36] propose une méthode similaire afin de vérifier l'influence de l'histoire thermique sur la vitesse de réaction.

**Remarque :** il est également possible de savoir si le modèle correspond à un cas limite selon la forme des courbes expérimentales. En effet, la présence d'un maximum sur les courbes de vitesse est en général caractéristique d'une « compétition » entre la germination et la croissance et donc d'un modèle où les deux phénomènes jouent un rôle sur la vitesse.

Nous avons détaillé, au sein de ce paragraphe, les modèles de transformation et leur signification. Nous avons pu mettre en avant deux approches concernant les lois de vitesses de ces modèles. La première se limite aux lois de Sharp alors que la deuxième prend en compte l'ensemble des modèles de germination-croissance.

Les équations de vitesse liées à ces deux approches (I.31) et (I.28) dépendent de grandeurs cinétiques,  $k$  ou  $\phi$  selon les notations utilisées. Il paraît nécessaire de connaître l'influence des conditions expérimentales sur ces grandeurs afin de comprendre comment la vitesse de la réaction évolue lorsqu'on modifie celles-ci.

### I.1.4 Influence de la pression et de la température

---

La vitesse d'une réaction peut dépendre de plusieurs paramètres : température, pressions partielles des différents gaz ...

Afin de comprendre comment ces paramètres jouent un rôle sur la vitesse d'une réaction, deux approches différentes ont été également développées.

La première approche, utilisée par un grand nombre d'auteurs, suppose de pouvoir écrire la vitesse sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f_1(T) f_2(P_1) \dots f(\alpha) \quad (\text{I.41})$$

Cette équation est à **variables séparées**  $T, P_1, \dots, \alpha$ . Comme nous l'avons déjà évoqué, elle n'est notamment pas utilisable pour décrire les cas complexes de germination croissance.

La deuxième approche ne suppose pas d'hypothèse sur l'expression de la vitesse en fonction des paramètres intensifs. Elle revient à utiliser l'équation (I.18),  $d\alpha/dt = \phi(T, P_1, \dots) E(t)$ , et à déterminer l'influence de ces paramètres sur la réactivité surfacique de croissance.

**Remarque** : pour les travaux menés en considérant la séparation des variables, la constante cinétique est toujours notée  $k$  et dépend seulement de la température.

Pour les études prenant en compte la non-séparation des variables, les notations diffèrent selon les auteurs. Afin de rendre plus compréhensible cette partie de l'étude bibliographique, nous utiliserons l'équation (I.18). La grandeur cinétique sera à chaque fois la réactivité surfacique de croissance  $\phi$ . Ces études supposent une succession d'étapes élémentaires pour décrire les mécanismes réactionnels. Ainsi, nous noterons  $k_i$  la constante de vitesse de l'étape élémentaire  $i$ . Les constantes  $k_i$  dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius [12].

### **I.1.4.1 Approche utilisant la séparation des variables**

L'expression de la vitesse dans ce cas est sous la forme de l'équation (I.41). Cette équation dépend du type de réaction.

Pour les **décompositions de solides**, la vitesse s'écrit en général :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (\text{I.42})$$

Pour les **réactions solide-gaz**, la vitesse de croissance peut dépendre ici de la pression du gaz réactif,  $P_1$  et de la pression du gaz produit,  $P_2$ . Comme nous le verrons dans le chapitre IV avec l'exemple de la réduction d'oxyde d'uranium par l'hydrogène, de nombreux auteurs se contentent de chercher une loi à ordre vis-à-vis de la pression  $P_1$ . Ainsi, ils écrivent la vitesse de réaction sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) P_1^n f(\alpha) \quad (\text{I.43})$$

Etant donné que les variables sont séparées, il apparaît possible d'étudier indépendamment l'influence de la température et de la pression en comparant les vitesses en gardant deux variables constantes (par exemple en étudiant l'influence de la température à pression et degré d'avancement constants).

#### **I.1.4.1.1 Influence de la pression**

Pour le **gaz réactif**, les auteurs ne justifient pas le choix de rendre compte de l'influence de la pression à l'aide d'une loi à ordre. Ils n'expliquent pas la signification physique de cet ordre n.

Pour les deux équations (I.42) et (I.43), la **pression du gaz produit** n'est pas prise en compte. Or ceci ne peut être vrai que si la réaction se déroule loin des conditions d'équilibre thermodynamique. Mais comme le souligne *Bertrand et al.* [37], si la pression est proche de la pression d'équilibre, il est nécessaire de prendre en compte dans l'équation cinétique l'écart à l'équilibre, c'est-à-dire l'écart entre la pression de la réaction et la pression d'équilibre. Cette dernière dépend de la température. Dans ce cas de figure, les variables température et pression ne sont plus séparées et cette approche paraît donc ne plus convenir.

#### **I.1.4.1.2 Influence de la température**

La plupart des études décrivent la variation de la constante cinétique en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius sous la forme :

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (\text{I.44})$$

où A est appelé facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence et  $E_a$  est l'énergie d'activation. Celle-ci est souvent définie comme la barrière d'énergie (sans préciser ce qui doit franchir cette barrière) qu'il faut surmonter pour que la réaction se déroule. Le but de nombreuses études en cinétique hétérogène est la détermination du « triplet cinétique » A,  $E_a$ ,  $f(\alpha)$ .

Dans les études cinétiques, la valeur de l'énergie d'activation varie avec les conditions expérimentales. Un exemple est la décomposition du carbonate de calcium où selon les auteurs, l'énergie d'activation varie de  $146 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $960 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [38]. Il paraît alors nécessaire de remettre en cause l'équation (I.44) pour exprimer l'influence de la température sur la constante cinétique puisqu'elle conduit à des résultats si dispersés. De plus certaines études conduisent également à une variation de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement de la réaction. Comme le souligne *Garn* [39], si la valeur de l'énergie d'activation varie avec les conditions expérimentales, la loi d'Arrhenius n'est pas applicable directement. Dans ce cas de figure, l'auteur suppose que la loi d'Arrhenius n'a aucun sens ou

que certains paramètres n'ont pas été pris en compte dans la vitesse alors qu'ils jouent un rôle sur celle-ci.

Bien que selon les études réalisées sur une même réaction et selon les conditions expérimentales, les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel ne soient pas les mêmes, certains auteurs observent une relation entre les valeurs de l'énergie d'activation et les valeurs du facteur pré-exponentiel sous la forme :

$$\ln A = a + bE_a \quad (I.45)$$

Cette relation entre A et  $E_a$  est appelée **effet de compensation**.

Afin de résumer cette approche sur la séparation des variables, prenons un exemple. Dans le cas d'une réaction limitée par une étape interfaciale, et où on suppose l'adsorption gazeuse (décrite par la théorie de Langmuir) à l'équilibre, la vitesse peut suivre une loi homographique en fonction de la pression et s'écrire :

$$k(T, P) = \frac{a(T)P}{1 + b(T)P} \quad (I.46)$$

Il apparaît clairement que, dans ce cas, les variables température et pression ne sont pas séparées.

De plus, la séparation de la variable  $\alpha$  dans l'équation (I.41) restreint cette approche aux modèles limites.

Afin de pouvoir palier à ces problèmes, une deuxième approche a été proposée sans supposer la séparation des variables.

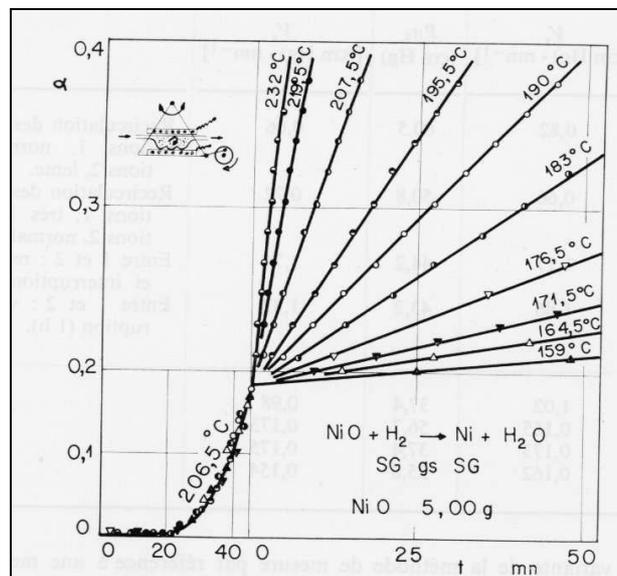
#### **I.1.4.2 Approche sans supposer la séparation des variables**

Dans cette approche aucune hypothèse n'est réalisée sur la loi liant la grandeur cinétique ( $\phi$ ) aux paramètres intensifs de la réaction. Les études réalisées ont essayé de montrer comment ces différents paramètres pouvaient jouer sur la réactivité surfacique de croissance.

### I.1.4.2.1 Détermination de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température et des pressions partielles des gaz

*Delmon* [2] puis *Barret* [3] ont développé une méthode afin d'accéder directement à l'évolution de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température ou de la pression partielle des gaz de la réaction. Cette méthode est connue sous le nom de méthode de l'isolement.

Elle consiste à commencer une série d'expériences avec les mêmes contraintes physico-chimiques ( $T_1, P_1, \dots$ ) jusqu'à un même instant  $t_d$ . A cet instant, une des contraintes (celle dont on veut évaluer l'influence) est brusquement modifiée et amenée rapidement à une nouvelle valeur. Comme le montre la figure I.5, dans le cas de la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène, étude réalisée par *Delmon* [2] avec des variations de température, la valeur de la contrainte modifiée (ici la température) est différente après le décrochement pour chaque expérience. Il réalise des décrochements en température entre  $206,5^\circ\text{C}$  et différentes températures ( $T_i$ ).



**Figure I.5 :** Application de la méthode de l'isolement à la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène, influence de la température [2]

A chaque expérience, sont mesurées les vitesses avant ( $(d\alpha/dt)_{av}$ ) et après le décrochement ( $(d\alpha/dt)_{ap}$ ). Le rapport de ces vitesses, dans le cas d'une variation de température, est égal à :

$$\frac{(d\alpha/dt)_{ap}(t_d)}{(d\alpha/dt)_{av}(t_d)} = \frac{\phi(T_i, P, \dots)E(t_d)}{\phi(T_1, P, \dots)E(t_d)} \quad (\text{I.47})$$

Cette variation doit être rapide afin que la fonction d'espace reste constante durant le temps du décrochement. Le rapport des vitesses se simplifie pour obtenir le rapport des réactivités de croissance :

$$\frac{(d\alpha/dt)_{ap}(t_d)}{(d\alpha/dt)_{av}(t_d)} = \frac{\phi(T_i, P, \dots)}{\phi(T_1, P, \dots)} \quad (\text{I.48})$$

Ainsi, il est possible de déterminer l'évolution de  $\phi(T)$  directement à partir d'expériences. En fait ce n'est pas exactement les valeurs de  $\phi(T)$  qui sont obtenues mais les rapports  $\phi(T)/\phi(T_1)$ . De même, en réalisant des décrochements en pression, il est possible d'obtenir l'évolution de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle d'un gaz à une constante près.

Cette méthode a été reprise par *Viricelle et al.* [16] pour la transformation de l'hydroxycarbonate de cérium en cérine. Ainsi, la figure I.6 représente d'une part les courbes du degré d'avancement (noté ici  $\lambda$ ) en fonction du temps pour des décrochements en pression de dioxyde de carbone et d'autre part l'évolution de la vitesse mesurée après le décrochement, qui est proportionnelle à la réactivité surfacique de croissance, en fonction de cette pression. Ils ont pu ainsi mettre en évidence l'influence de la pression de dioxyde de carbone sur la réactivité surfacique de croissance de cette réaction.

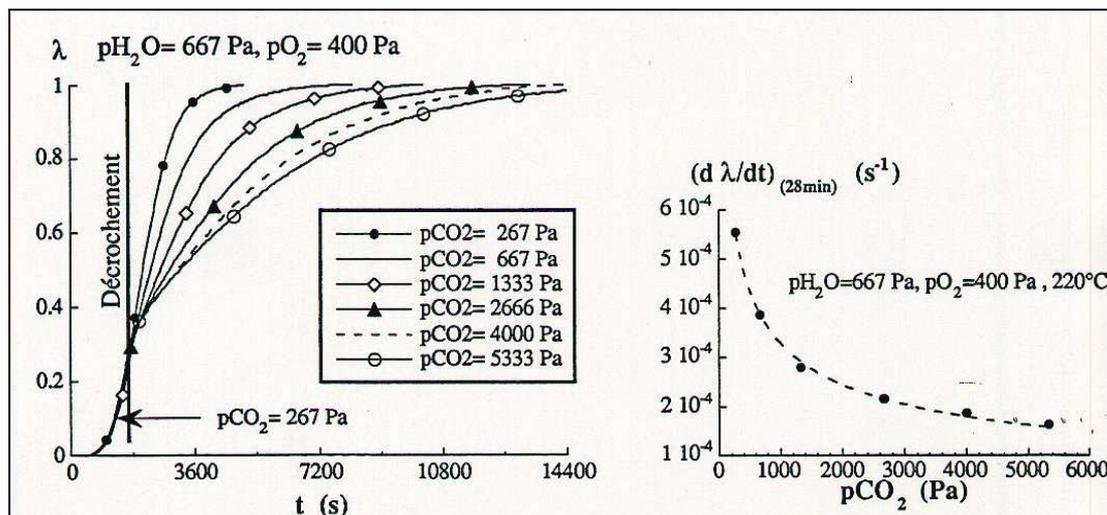


Figure I.6 : Détermination de  $\phi(P_{CO_2})$  par la méthode des décrochements pour la transformation de l'hydroxycarbonate de cérium en cérine [16]

Ils ont réalisé un travail similaire pour étudier l'influence de la pression d'oxygène sur cette réaction.

**Bouineau** [14] a également utilisé cette méthode pour déterminer l'influence de la pression de dioxyde de carbone sur la décarbonatation du carbonate de calcium.

Cette méthode, appelée aussi méthode des décrochements, est très intéressante car elle peut être réalisée sans connaître le modèle de transformation de la réaction et permet donc d'accéder directement par l'expérience à la connaissance de  $\phi(T)$  et  $\phi(P)$  à une constante près.

**Remarque 1** : comme l'a montré *Surla et al.* [11] pour l'oxydation du magnésium, un autre intérêt de cette méthode est la possibilité d'obtenir l'expression de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température et de la pression même avec des expériences non reproductibles dues à la non-reproductibilité de la fonction d'espace.

**Remarque 2** : il n'est pas possible de connaître l'évolution de la fréquence surfacique de germination,  $\gamma$ , en fonction des contraintes intensives de la réaction en utilisant cette méthode.

**Remarque 3** : si le modèle géométrique et l'équation de la vitesse sont connus, il est également possible de connaître l'évolution de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination en fonction de la température et de la pression en réalisant une série d'expériences en conditions isotherme et isobare. L'ajustement des courbes calculées par rapport aux courbes expérimentales permet de déterminer les valeurs de la fréquence surfacique de germination et de la réactivité surfacique de croissance dans les conditions expérimentales où ont été réalisées les expériences. On obtient ainsi les courbes  $\phi(T)$ ,  $\phi(P)$ ,  $\gamma(T)$  et  $\gamma(P)$ , si un nombre suffisamment grand d'expériences a été effectué avec différentes températures et différentes pressions partielles du gaz étudié. Comme le montre l'**annexe D**, la détermination de ces grandeurs est facilitée par le passage en vitesse réduite (vitesse divisée par vitesse à demi réaction) et la connaissance du paramètre de modèle A (cf. I.3).

#### **I.1.4.2.2 Expressions de $\phi(T,P)$**

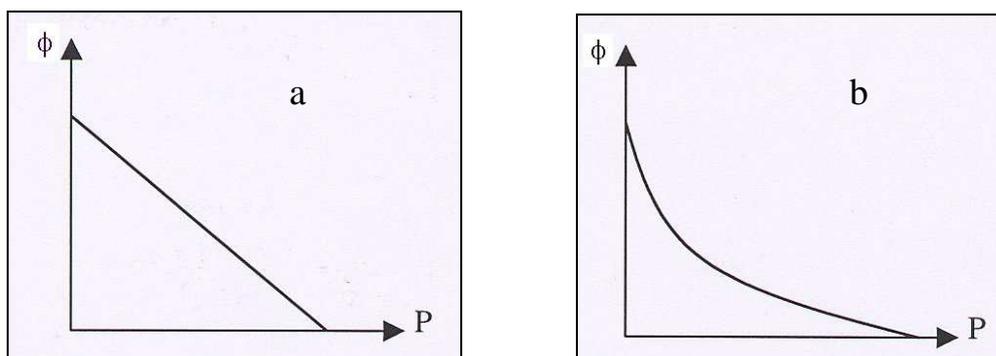
La croissance est la conséquence d'une succession d'étapes élémentaires qui se déroulent dans des zones réactionnelles différentes. Il est possible d'imaginer un mécanisme réactionnel qui représente cet ensemble d'étapes.

En supposant qu'une étape est très lente par rapport aux autres, celle-ci impose sa vitesse à la réaction. Les autres étapes élémentaires sont alors considérées comme étant à l'équilibre. La recherche de l'étape limitante va permettre d'interpréter les courbes  $\phi(T,P)$ .

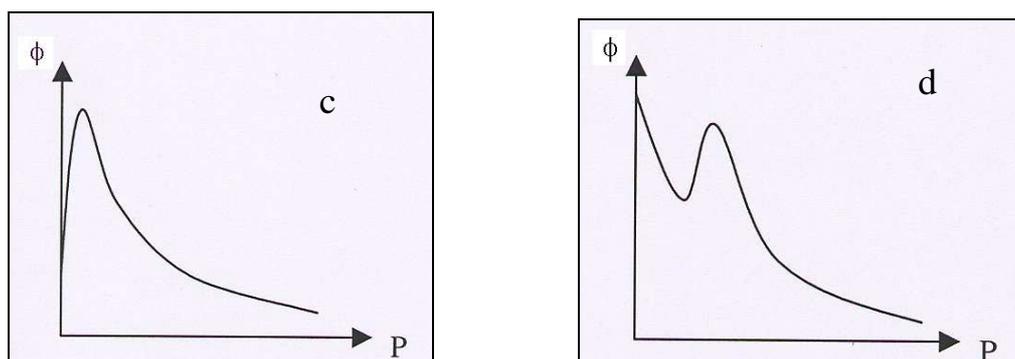
Dans la suite de ce chapitre nous développons quelques études qui illustrent la manière de déterminer  $\phi(T,P)$ .

Pour les **décompositions thermiques**, *Bouineau* [14] classe les courbes  $\phi(P)$  en deux catégories :

- celles qui sont monotones où  $\phi$  diminue avec la pression et qui sont représentées sur la figure I.7 ;
- celles qui présentent un ou plusieurs extremum représentées sur la figure I.8.



*Figure I.7 : Influence de la pression, courbes décroissantes*



*Figure I.8 : Influence de la pression, courbes à extremum*

Dans le cas où la courbe  $\phi(P)$  admet un ou plusieurs extremum, elles sont représentatives d'un effet Smith-Toppley. Ces auteurs sont les premiers à avoir mis en évidence ce phénomène pour la déshydratation de l'oxalate de manganèse hydraté [40]. Cet effet est souvent observé pour les réactions de déshydratation.

Afin d'interpréter les courbes constamment décroissantes, **Barret** [3] propose un mécanisme de croissance en trois étapes pour la décomposition thermique d'oxydes métalliques :

- 1) passage d'un ion oxygène du réseau en position d'oxygène adsorbé ;
- 2) désorption de l'oxygène ;
- 3) réorganisation du réseau pour former la nouvelle phase.

Il suppose le système quasi-stationnaire (ce qui revient en fait à la pseudo-stationnarité que nous avons définie). L'adsorption est par hypothèse conforme à l'isotherme de Langmuir. Il suppose également que la dernière étape n'est pas limitante.

Comme le présente le tableau I.6, selon l'étape limitante choisie pour le mécanisme, il obtient des lois de vitesse qui décroissent linéairement avec la pression (figure I.7.a) ou des lois de vitesse homographiques en pression (figure I.7.b).

Etape limitante	Vitesse de réaction
Réaction interfaciale (passage de l'ion oxygène du réseau dans la couche de gaz adsorbé)	$\phi_1 = k_1 \frac{P_{eq} - P}{P_{eq}(1 + K_a P)}$ (figure I.7.b)
Désorption	$\phi_2 = k_2 \frac{P_{eq} - P}{1 + K_a P_{eq}}$ (figure I.7.a)

**Tableau I.6** : Expression de la vitesse de réaction selon l'étape limitante pour la décomposition thermique d'oxydes métalliques [3]

Dans le tableau I.6,  $K_a$  représente la constante d'équilibre d'adsorption,  $P_{eq}$  est la pression partielle d'oxygène à l'équilibre et  $P$  la pression de l'oxygène de la réaction. Les grandeurs  $K_a$  et  $P_{eq}$  dépendant de la température, les variables température et pression ne sont pas séparées.

Dans son étude sur la décarbonatation du carbonate de calcium et la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, **Bouineau** [14] a établi le même mécanisme de croissance en trois étapes pour chacune des réactions :

- 1) passage d'une molécule du solide à l'état adsorbé ;
- 2) désorption du gaz produit ;
- 3) changement de phase et avancement de l'interface.

Selon l'étape limitante choisie, il obtient plusieurs lois exprimant  $\phi(T,P)$ . En comparant aux valeurs expérimentales de  $\phi$ , il trouve pour les deux réactions la même étape limitante, l'étape 1, et obtient l'expression suivante :

$$\phi = k_1 \frac{K_2}{(K_2 + P)} \left( 1 - \frac{P}{P_e} \right) \quad (I.49)$$

où  $K_2$  est la constante d'équilibre de l'étape 2,  $P$  est la pression du gaz étudié et  $P_e$  est la pression d'équilibre de ce même gaz à la température de la réaction.

Pour les **réactions solide-gaz**, la réactivité surfacique de croissance peut dépendre de la pression du gaz réactif,  $P_1$  et de la pression du gaz produit,  $P_2$ . L'étude de l'influence des paramètres intensifs doit permettre de déterminer  $\phi(T,P_1,P_2)$ .

De nouveau *Barret* [3] s'appuie sur l'écriture d'un mécanisme de croissance relatif à la réduction d'oxyde métallique par l'hydrogène pour rendre compte de l'influence des différents paramètres sur cette réaction. Il considère une nouvelle fois le système quasi-stationnaire (ou plutôt pseudo-stationnaire) et suppose un mécanisme en quatre étapes :

- 1) adsorption de l'hydrogène ;
- 2) formation d'une molécule d'eau adsorbée à partir d'un anion superficiel ;
- 3) désorption de l'eau ;
- 4) réorganisation du réseau du métal et renouvellement de l'interface.

Cette dernière étape est considérée comme étant à l'équilibre et n'est donc pas l'étape limitante.

**Remarque** : dans les deux mécanismes écrits par *Barret*, décomposition d'oxydes métalliques et réduction d'oxydes métalliques par l'hydrogène, celui-ci suppose l'absence de couche protectrice c'est-à-dire que le solide produit ne constitue pas une couche imperméable au gaz. Ainsi, il ne fait pas intervenir, dans ses mécanismes réactionnels, d'étapes de diffusion au sein de la nouvelle phase formée.

L'influence de la pression et de la température dépend de l'étape limitante. Les différentes lois trouvées, selon l'étape choisie comme limitante, sont rassemblées dans le tableau I.7 avec  $K_i$  représentant la constante d'équilibre de l'étape élémentaire  $i$  et dépendant de la loi de Van't Hoff,  $K_0$  égale au produit de ces constantes.

Etape limitante	Vitesse de réaction
Adsorption d'hydrogène	$\phi_1 = k_1 \frac{1}{K_1} \frac{K_0 P_1 - P_2}{P_2 (1 + K_2) + K_2 K_3}$
Formation d'une molécule d'eau adsorbée	$\phi_2 = k_2 \frac{K_0 P_1 - P_2}{K_2 P_2 + P_1 K_0 + K_2 K_3}$
Désorption de la vapeur d'eau	$\phi_3 = k_3 \frac{1}{K_3} \frac{K_0 P_1 - P_2}{P_1 K_1 K_4 (1 + K_2) + 1}$

**Tableau I.7 :** Expression de la vitesse de réaction selon l'étape limitante pour la réduction d'oxyde métallique par l'hydrogène [3]

**Brun** [17] a également développé un mécanisme de croissance pour la réduction de l'octaoxyde de triuranium par l'hydrogène. Elle imagine quatre étapes élémentaires : adsorption de l'hydrogène, désorption de l'eau, diffusion des défauts au sein de la nouvelle phase formée et réorganisation pour former la nouvelle phase.

En considérant que l'étape limitante est la désorption de l'eau, elle obtient l'expression de la réactivité surfacique de croissance suivante :

$$\phi = \frac{k_2 K_1 K_4^{1/2} P_{H_2}}{\left(1 + K_1^{1/2} K_4^{1/8} \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_1 K_2 K_4^{1/2}}\right) \quad (I.50)$$

Ce mécanisme sera présenté plus en détail dans le quatrième chapitre.

Comme on le voit à travers ces exemples, l'influence de la pression et de la température dépend du mécanisme réactionnel et de l'étape limitant la croissance. Les variables température et pression ne sont pas séparées puisque les constantes cinétiques ( $k_i$ ) et thermodynamiques ( $K_i$ ) dépendent de la température.

**Remarque :** afin de rendre compte de l'évolution de la grandeur cinétique caractéristique de la germination (la fréquence surfacique de germination,  $\gamma$ ), **Brun** [17] et **Bouineau** [14] ont également développé des mécanismes réactionnels en plusieurs étapes élémentaires pour la germination. Ils obtiennent ainsi, comme pour la croissance, les fonctions  $\gamma(T,P)$  qui dépendent de l'étape limitante choisie pour la germination.

Dans les études que nous allons développer dans ce manuscrit, nous décrirons la croissance à l'aide d'une succession d'étapes élémentaires. Pour prendre en compte l'influence de la pression et de la température, il sera nécessaire de déterminer l'étape limitante du

mécanisme réactionnel. On remarquera que la détermination de la zone où se déroule cette étape est également nécessaire pour la détermination d'un modèle de transformation. Nous chercherons également à déterminer un mécanisme réactionnel et une étape limitante pour la germination.

L'écriture d'un mécanisme de croissance et d'un mécanisme de germination et la détermination d'une étape limitante pour chacun de ces mécanismes sera appelée **modélisation physico-chimique**.

### I.1.5 Effet d'une distribution granulométrique

Les différents modèles de transformation décrits dans le paragraphe I.1.3 sont développés pour des poudres constituées de grains de même forme et de même taille. Afin de se rapprocher des solides réels, certains auteurs ont travaillé sur l'effet engendré par une distribution de tailles de grains sur les courbes cinétiques. Les fonctions mathématiques représentant les distributions granulométriques sont en général des lois normales ou log-normales en fonction du rayon des grains :

$$g(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \text{ (loi normale)} \quad (\text{I.51})$$

$$g(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}r} \exp\left(-\frac{(\ln r - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \text{ (loi log-normale)} \quad (\text{I.52})$$

où  $\mu$  est le rayon moyen,  $\sigma$  est la déviation standard qui caractérise l'étalement de la granulométrie et  $r$  est le rayon des grains de la poudre ;  $g(r)$  représente alors la proportion de grain dont le rayon est compris entre  $r$  et  $r+dr$ .

La prise en compte de cette distribution granulométrique dans la modélisation se fait en calculant le degré d'avancement des grains de chaque taille en fonction du temps,  $\alpha(t,r)$ , et en intégrant sur l'ensemble des tailles des grains pour obtenir le degré d'avancement global de la réaction,  $\alpha(t)$  :

$$\alpha(t) = \int_0^{\infty} \alpha(t,r)g(r)d(r) \quad (\text{I.53})$$

Cette étude bibliographique montre l'influence de la granulométrie pour des modèles particuliers.

**Delmon** [2] a étudié l'influence de la granulométrie de la poudre dans le cas d'un **cube rétrécissant**. Il montre que les variations de  $\mu$  et  $\sigma$  ont une influence sur la forme des courbes cinétiques.

**McIlvried et Massoth** [28] ont étudié l'influence d'une distribution granulométrique suivant les lois normales et log-normales pour les modèles **R<sub>3</sub>** et **D<sub>4</sub>**. Ils déduisent de la forme des courbes obtenues que seulement dans le cas où la loi granulométrique est log-normale et le modèle diffusionnel (**D<sub>4</sub>**), la distribution granulométrique a un effet réel sur les courbes cinétiques. Ils montrent également que la forme de la courbe cinétique obtenue par l'équation de Jander (**D<sub>3</sub>**), qui n'a pas de signification physique, peut être obtenue à partir de la loi **D<sub>4</sub>** et d'une distribution granulométrique. Ils expliquent ainsi pourquoi le mécanisme **D<sub>3</sub>** est souvent trouvé comme loi décrivant le mieux certaines réactions.

**Miyokawa et Masuda** [41] ont étudié l'effet d'une distribution granulométrique sur trois modèles : **cube contractant**, **modèle de Jander** et **modèle d'Avrami**. Ils regardent l'influence de la distribution granulométrique sur les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel et constatent que ces grandeurs varient avec la distribution granulométrique seulement pour le modèle d'Avrami. **Lahiri** [42] réalise une étude similaire pour un modèle de cœur rétrécissant (**R<sub>3</sub>**) en condition non isotherme. Il observe que  $E_a$  et  $A$  varient avec la distribution granulométrique et propose d'interpréter l'effet de compensation ( $\ln A = a + bE_a$ ) comme provenant des effets de la distribution granulométrique.

**Koga et Criado** [43,44] ont réalisé l'étude du rôle d'une distribution de taille de grains sur les modèles **D<sub>1</sub>**, **D<sub>2</sub>**, **D<sub>3</sub>**, **D<sub>4</sub>**, **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>** et **R<sub>3</sub>**. Ils constatent que la détermination de l'énergie d'activation ne dépend pas de la distribution granulométrique par contre celle-ci a une influence sur les valeurs du facteur pré-exponentiel et sur la forme des courbes cinétiques. Ainsi, la figure I.9 où sont tracées, pour les modèles **R<sub>3</sub>** et **D<sub>4</sub>**, les courbes cinétiques de  $\alpha$  en fonction du temps réduit (temps divisé par le temps à demi réaction) pour différentes valeurs de  $\sigma$ , montre que la distribution granulométrique a une influence sur la fin de courbes. Ils observent également que plus l'étalement de la granulométrie est grand ( $\sigma$  élevée), plus il est difficile de faire le choix entre les modèles de transformation. **Johnson et Kessler** [45] obtiennent le même type de courbe (figure I.9) pour le modèle **D<sub>4</sub>** au cours de leur étude sur l'influence d'une distribution granulométrique sur la déshydroxylation de la kaolinite.

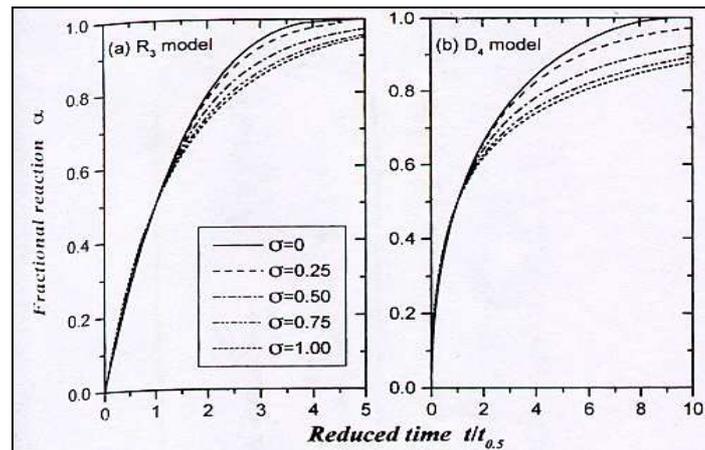


Figure I.9 : Courbes cinétiques  $R_3$  et  $D_4$  avec différentes distributions granulométriques [43]

*Hutchinson et al.* [46] ont étudié la décomposition de  $PbN_6$  avec des poudres de granulométries différentes. En choisissant un modèle de germination-croissance où la croissance est du type cœur rétrécissant ( $R_3$ ), ils arrivent à bien interpréter les courbes cinétiques expérimentales en tenant compte des différentes distributions granulométriques des poudres étudiées.

A travers cette étude bibliographique, il apparaît que la distribution granulométrique d'une poudre a souvent un effet non négligeable sur la courbe cinétique d'une réaction. Par conséquent, nous essaierons d'estimer le rôle d'une distribution de taille de grains sur la cinétique des réactions que nous allons étudier par la suite.

Après ce rappel sur les modèles relatifs aux réactions solide-gaz, voyons à présent comment ceux-ci sont utilisés en condition non isotherme.

## I.2 Modélisation en condition non isotherme

---

### I.2.1 Objectifs

---

La modélisation en condition non isotherme a pour but de rendre compte des modèles de transformation décrits précédemment lorsque la température varie au cours de la réaction.

Les premières études réalisées en programmation de température datent des années 1960. Les avantages de faire varier la température au cours de la réaction sont nombreux comme le souligne *Carrasco* [47].

Tout d'abord ces expériences permettent d'étudier et de modéliser la réaction sur un large domaine de température. Une expérience suffit pour connaître l'évolution des grandeurs cinétiques en fonction de la température alors qu'en condition isotherme, il fallait réaliser toute une série d'expériences à différentes températures pour balayer le même domaine. Ainsi, la modélisation et l'étude en condition non isotherme apparaissent plus rapides.

De plus, étant donné que moins d'expériences sont nécessaires, les quantités de produit nécessaires sont également moins importantes. Cela présente surtout un avantage dans le cas de réactifs coûteux ou difficiles à obtenir.

Ensuite dans le cas d'échantillons présentant de grandes hétérogénéités, il est évident que l'utilisation d'un seul échantillon pour étudier tout un domaine de température simplifiera l'étude.

Enfin un dernier avantage provient du problème qui existe en condition isotherme pour amener l'échantillon à la température de réaction. En fait le début de l'expérience ne se déroule pas à température constante, or la modélisation considère que durant toute la réaction, la température ne varie pas. Dans le cas de la modélisation en condition non isotherme, ce problème ne se présente pas.

Ces raisons ont rendu les expériences en programmation de température très utilisées.

Cependant il faut observer que l'étude directe en programmation de température ne permet pas de prendre en compte un changement éventuel de régime cinétique avec la température, ni d'observer la formation de nouveaux composés lorsque la température varie.

## I.2.2 Classification des méthodes non isothermes

---

Nous distinguons deux types d'études réalisées à température variable :

- les études en **programmation en température** qui consistent en général à étudier la réaction au cours d'une montée linéaire en température ;
- les études effectuées en **analyse thermique à vitesse contrôlée**.

### **I.2.2.1 Programmation en température**

*Galwey et Brown* [1] ont fait une synthèse de ces méthodes. Celles-ci utilisent en général des programmations linéaires en température en fonction du temps et appliquent le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = kf(\alpha) \end{array} \right. \quad (I.31)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \end{array} \right. \quad (I.44)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial t} \end{array} \right. \quad (I.54)$$

où  $\beta$  est la pente de la montée programmée en température.

Cependant comme nous l'avons vu précédemment, ces équations conduisent à deux hypothèses :

- l'utilisation de la loi d'Arrhenius (I.44) de cette manière suppose la séparation des variables température et pression, or ce n'est pas toujours le cas ;
- l'équation (I.31) est très restrictive car cette équation est seulement vraie pour des régimes cinétiques correspondant à des modèles limites (germination instantanée ou croissance instantanée).

De plus, au départ de l'utilisation des méthodes non isothermes, certains auteurs écrivaient la fonction  $f(\alpha)$  sous la forme :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (I.55)$$

où  $n$  est appelé improprement l'ordre de la réaction. Le but est alors de déterminer la valeur de  $n$ . Cette écriture provient de la cinétique homogène. De nombreux auteurs [48,49,50,51] insistent sur l'impossibilité d'utiliser cette expression en cinétique hétérogène. Ils constatent l'absence de signification physique de l'ordre de la réaction écrit sous la forme de l'équation (I.55). En réalité  $n$  n'a de signification que si sa valeur est égale à 1, 2/3, 1/2 et 0 qui correspond respectivement aux modèles  $F_1$ ,  $R_3$ ,  $R_2$ ,  $R_1$ , et dans ce cas  $n$  n'est pas un ordre.

Ces méthodes d'étude en programmation de température peuvent être classées selon la méthode du calcul développée pour obtenir la loi ou les paramètres cinétiques de la réaction.

On distinguera les méthodes dérivées des méthodes intégrales. Pour chaque cas, nous donnerons quelques exemples d'études réalisées ainsi.

### 1) Méthodes dérivées

Elles consistent à reprendre les équations (I.31), (I.44) et (I.54) sous la forme logarithmique :

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{I.56})$$

**Friedman** [52] propose ainsi de représenter  $\ln(d\alpha/dt)_i$  en fonction de  $1/T_i$ , mesuré pour un même degré d'avancement  $\alpha_i$ , pour différentes montées en température et utilise l'équation (I.56) sous la forme :

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln\left(\frac{Af(\alpha)}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{I.57})$$

Les lignes parallèles, obtenues pour différents  $\alpha_i$ , ont une pente  $-E_a/R$  et une ordonnée à l'origine  $\ln(Af(\alpha_i))$ . Il est possible de déterminer  $A$  par extrapolation lorsque  $\alpha_i$  tend vers 0. Cette méthode permet la détermination des paramètres cinétiques sans connaître  $f(\alpha)$ . Cela suppose que  $f(\alpha)$  existe, donc qu'il s'agisse d'un cas limite.

Il applique cette méthode à l'étude de la décomposition de polymère phénolique.

**Kissinger** [53] a étudié la décomposition de solides en programmation linéaire de température en utilisant l'analyse thermique différentielle. Il détermine ainsi la température correspondant à la vitesse maximale de la réaction ( $T_m$ ). A partir des équations (I.31), (I.44) et en supposant que la réaction obéisse à un ordre suivant l'équation (I.55), il obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (\text{I.58})$$

Il détermine alors les équations donnant l'expression de  $\alpha$ ,  $d\alpha/dT$ ,  $d^2\alpha/dT^2$  et établit une relation entre l'énergie d'activation, la vitesse de montée en température ( $\beta$ ) et  $T_m$  :

$$\frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (\text{I.59})$$

En réalisant différentes expériences, à différentes montées en température, il en déduit l'énergie d'activation. Il obtient la valeur de « l'ordre » de la réaction en utilisant les courbes d'analyse thermique différentielle. Il applique ces résultats aux décompositions de plusieurs

solides (magnésite, calcite, brucite ...) et trouve des valeurs pour les différents paramètres cinétiques (E,A,n) proches de celles trouvées en utilisant des méthodes isothermes.

**Freeman et Carroll** [54], à partir de l'équation (I.56), obtiennent la relation :

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = n \Delta \ln(1-\alpha) - \frac{E_a}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{I.60})$$

Ainsi ils déterminent l'énergie d'activation en traçant  $[\Delta \ln(d\alpha/dT) / \Delta \ln(1-\alpha)]$  en fonction de  $[\Delta(1/T) / \Delta \ln(1-\alpha)]$  ou en traçant  $[\Delta \ln(d\alpha/dT) / \Delta \ln(1/T)]$  en fonction de  $[\Delta \ln(1-\alpha) / \Delta(1/T)]$ .

## 2) Méthodes intégrales

Ces méthodes sont basées sur l'intégration de l'équation (I.31) sous la forme :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (\text{I.61})$$

En effectuant un changement de variable, on obtient :

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (\text{I.62})$$

$$\text{avec } x = \frac{E_a}{RT} \text{ et } p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx$$

Afin de déterminer  $g(\alpha)$ , il faut évaluer la fonction  $p(x)$ . Trois méthodes sont utilisées :

- utilisation de valeurs numériques de  $p(x)$  ;
- approximation de  $p(x)$  à l'aide d'une somme de termes d'une série ;
- approximation de  $p(x)$  à l'aide d'une fonction.

**Ozawa** [55] s'appuie au départ de son raisonnement sur une loi à "ordre" pour exprimer  $f(\alpha)$  et il fait une approximation de l'intégrale  $p(x)$  à l'aide d'une fonction mathématique. Il établit une relation permettant de déterminer l'énergie d'activation. L'auteur démontre qu'à un avancement donné, il existe une relation liant la pente ( $\beta_i$ ) de la montée en température et la température ( $T_i$ ) :

$$-\log \beta_1 - 0.4657 \frac{E_a}{RT_1} = -\log \beta_2 - 0.4657 \frac{E_a}{RT_2} = \dots \quad (\text{I.63})$$

La valeur de l'énergie d'activation trouvée ainsi et la forme de la courbe expérimentale permettent de déterminer l'ordre de la réaction et le facteur pré-exponentiel.

La méthode est appliquée à deux transformations : la décarbonatation de l'oxalate de calcium en carbonate de calcium et la dégradation du nylon 6.

*Coats et Redfern* [56] utilisent eux aussi une équation avec un "ordre" pour décrire une réaction du type  $aA_{(s)} \rightarrow bB_{(s)} + cC_{(g)}$ . Les auteurs établissent, en faisant une approximation sur  $p(x)$  et en le remplaçant par une somme de termes d'une série, les équations suivantes :

$$Y = -\frac{E_a}{2.3RT} \text{ avec}$$

$$Y = \log\left(\frac{1-(1-\alpha)^n}{T^2(1-n)}\right) \text{ pour } n \neq 1 \quad (I.64)$$

$$Y = \log\left(\frac{-\log_{10}(1-\alpha)}{T^2}\right) \text{ pour } n=1$$

En traçant les courbes  $Y=f(1/T)$ , ils choisissent la valeur de  $n$  correspondant à une droite et la pente de celle-ci leur permet d'accéder à l'énergie d'activation.

Ils utilisent cette méthode afin de déterminer les paramètres cinétiques de trois réactions : la déshydratation de  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  puis la décarbonatation de  $CaC_2O_4$  et enfin la décarbonatation de  $CaCO_3$ .

*Pan et al.* [57] combinent les méthodes *de Coats et Redfern* [55] et d'*Ozawa* [56] pour étudier en condition non isotherme la déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté. Ils aboutissent à une loi  $R_2$ ,  $f(\alpha)=(1-\alpha)^{1/2}$  et à une énergie d'activation égale à 162kJ/mol.

*Carrasco* [47] s'appuie sur une équation du type :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) q(\alpha, T) \quad (I.65)$$

D'après l'auteur, le terme  $q(\alpha, T)$  doit prendre en compte les interactions entre la température et le degré d'avancement. Ce terme dépend de plusieurs facteurs comme la modification des propriétés physiques de l'échantillon durant la réaction. Il admet qu'étant difficile à déterminer, celui-ci est égal à 1. Il suppose que  $f(\alpha)$  s'écrit comme une loi à "ordre". Il obtient, comme *Kissinger* [53], des équations donnant l'expression de  $\alpha$ ,  $d\alpha/dT$ ,  $d^2\alpha/dT^2$  et établit la relation :

$$E_a = nRT_m^2 \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m}{(1-\alpha_m)} \quad (I.66)$$

où  $T_m$ ,  $\alpha_m$ , et  $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m$  sont la température, le degré d'avancement et la vitesse correspondant à la vitesse maximum de la réaction.

Il applique cette méthode à la décomposition du polystyrène, compare les valeurs trouvées pour l'énergie d'activation à d'autres méthodes et constate des écarts importants sur ces valeurs selon la méthode utilisée.

**Tomashevitch et al.** [58] ont repris la méthode par intégration mais en opérant avec une programmation en température selon :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \gamma \quad (\text{I.67})$$

Ils obtiennent une expression de  $f(\alpha)$  sans approximation :

$$f(\alpha) = \frac{\partial \alpha}{\partial t} \frac{1}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_0}\right) \exp\left(-\frac{E_a \gamma}{R}\right)} \quad (\text{I.68})$$

Ils calculent alors  $f(\alpha)$  grâce à l'expression précédente pour différentes valeurs de  $E$  avec différentes pentes « réciproques »  $\gamma$ . Quelle que soit la pente,  $f(\alpha)$  est le même pour une valeur donnée de  $\alpha$ . Ils tracent  $f(\alpha)$  et choisissent la valeur de l'énergie d'activation qui correspond le mieux à cette hypothèse, c'est-à-dire pour que, quel que soit  $E_a$ , toutes les courbes  $f(\alpha)$  soient confondues. Enfin ils déterminent le meilleur modèle qui correspond à la courbe  $f(\alpha)$  trouvée.

Ils appliquent cette technique à la réaction  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 = 2\text{LiFeO}_2 + \text{CO}_2$ .

**Li et Tang** [59] essaient aussi d'utiliser une méthode intégrale sans approximation. Pour cela, ils passent par le logarithme de la vitesse avant d'intégrer :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) d\alpha = -\frac{E_a}{R} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{T} + G(\alpha) \quad (\text{I.69})$$

$$\text{avec} \quad G(\alpha) = \alpha \ln A + \int_0^\alpha \ln(f(\alpha)) d\alpha$$

Le tracé de  $\int_0^\alpha \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) d\alpha$  en fonction de  $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{T}$ , pour différentes pentes et à un avancement donné, permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ .

Ils appliquent leur méthode à la réaction  $\text{SrCO}_3 = \text{SrO} + \text{CO}_2$ .

Afin de vérifier le bon accord entre toutes ces méthodes, des études ont consisté à vérifier les paramètres cinétiques obtenus en utilisant différentes méthodes. Ainsi, *Koga et Tanaka* [60] ont étudié la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté en utilisant à la fois des méthodes isothermes et non isothermes. Des paramètres d'Arrhenius différents sont obtenus selon les méthodes utilisées. Par certaines méthodes, ils obtiennent une énergie d'activation qui évolue avec  $\alpha$ . Cette variation de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de la réaction confirme que les méthodes et les modèles de transformation utilisés ne sont pas toujours adaptés aux réactions étudiées.

*Achar et al.* [61] recommandent l'utilisation simultanée d'expériences isothermes et non isothermes. Ils se servent d'expériences isotherme-isobare dans la détermination de  $f(\alpha)$  puis des montées en température pour obtenir les paramètres d'Arrhenius. Ils appliquent cette méthode à la déshydroxylation de la kaolinite.

Ce paragraphe donne quelques exemples du traitement des données cinétiques en programmation de température. Les défauts de ces méthodes proviennent essentiellement de leur point de départ : **l'application uniquement à des modèles limites et l'utilisation de la loi d'Arrhenius** pour décrire l'évolution de la constante cinétique,  $k$ , en fonction de la température, ce qui suppose notamment la séparation des variables, température et pression.

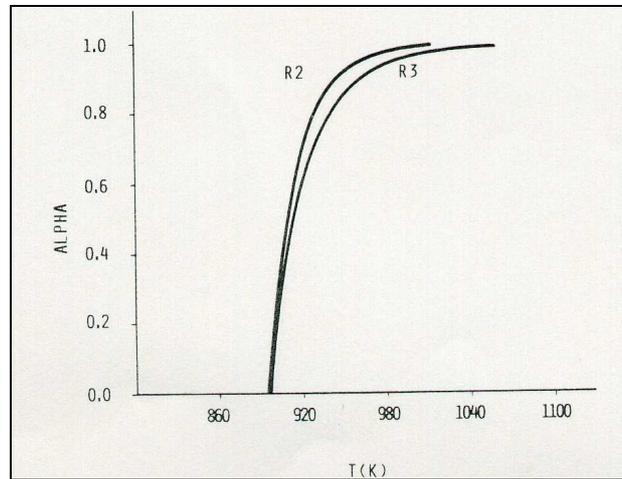
### **I.2.2.2 Analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC)**

Cette méthode, appelé également ATCE (Analyse thermique contrôlée par l'échantillon) et développée par *Rouquérol* [38], consiste à asservir le chauffage de l'échantillon à une grandeur expérimentale (pression d'un gaz, débit gazeux, variation de masse, puissance thermique ...) afin que celle-ci reste constante tout au long de la réaction.

Cette technique permet de séparer des réactions successives, d'obtenir des solides de compositions précises et surtout d'éviter les problèmes de transferts de chaleur, de masse et de gaz au sein du réacteur d'étude à condition que la vitesse de réaction soit suffisamment lente.

*Criado et al.* [62] ont calculé l'allure des courbes d'analyse thermique à vitesse contrôlée,  $\alpha(T)$ , pour les lois répertoriées par *Sharp et al.* (tableau I.4). La forme de ces courbes permet de différencier les différents modèles de transformation ( $A_n$ ,  $D_n$ ,  $R_n$ ,  $F_1$ ).

Cependant, comme le montre la figure I.10, qui représente les courbes obtenues en ATVC pour les modèles  $R_2$  et  $R_3$ , il n'y a par contre pas beaucoup de différence entre les lois d'une même famille.



**Figure I.10 :** Courbe  $\alpha(T)$  obtenue en ATVC pour les modèles  $R_2$  et  $R_3$  [62]

Ces études, menées en analyse thermique à vitesse contrôlée, se limitent pour l'instant aux modèles limites et supposent la séparation des variables au niveau de la constante cinétique.

La détermination de l'énergie d'activation peut être réalisée à l'aide de la méthode des créneaux de vitesse développée par **Rouquérol et Rouquérol** [63] qui est similaire à la méthode des décrochements. L'obtention de cette énergie d'activation a lieu sans avoir besoin de connaître le modèle (à condition que ce soit un cas limite). Cette méthode consiste à faire varier la vitesse de la réaction entre deux valeurs  $C_1$  et  $C_2$  au cours de l'expérience et à mesurer à chaque fois les températures avant ( $T_1$ ) et après ( $T_2$ ) le saut de vitesse. La valeur de l'énergie d'activation est alors obtenue par la formule :

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right) \quad (I.70)$$

**Remarque :** *Flynn et al.* [64] utilisent également cette méthode de décrochements en analyse thermique classique en arguant l'avantage par rapport aux méthodes isothermes où le passé réactionnel peut influencer la vitesse de réaction. Avec cette méthode, tous les échantillons ont la même histoire thermique. En utilisant les équations (I.31) et (I.44), ils obtiennent l'expression de l'énergie d'activation en réalisant des sauts en température :

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right) \quad (I.71)$$

$T_2$  et  $T_1$  étant les températures avant et après le décrochement,  $v_2$  et  $v_1$  étant les vitesses obtenues avant et après le décrochement. La valeur de la vitesse après le décrochement est extrapolée à l'instant du décrochement.

L'analyse thermique à vitesse contrôlée est de plus en plus utilisée pour étudier la cinétique d'une réaction. Par exemple, *Tiernan et al.* [51] ont étudié par ATVC la réduction de CuO et NiO par l'hydrogène en gardant constante la vitesse de production de vapeur d'eau. Par la méthode des créneaux, ils obtiennent une variation de l'énergie d'activation avec le degré d'avancement de la réaction. Ils en déduisent par un raisonnement qualitatif la présence et l'effet simultané de la germination et de la croissance sur les courbes cinétiques. Ils mettent ainsi en évidence la nécessité de prendre en compte les deux phénomènes. Ils suggèrent aussi qu'il faut mesurer une énergie d'activation pour la germination et une pour la croissance.

Par conséquent, il serait très intéressant de prendre en compte les modèles complexes de germination-croissance en analyse thermique à vitesse contrôlée.

### I.3 Conclusions

---

Dans cette revue bibliographique, nous avons d'abord tenté de comprendre l'origine des lois de vitesse utilisées pour l'étude cinétique des réactions de transformation des solides. En recherchant les hypothèses utilisées lors de l'établissement de ces lois, il a été possible de recenser les différentes sortes de modèles en se basant sur les équations (I.14) et (I.18) et sur les hypothèses suivantes :

- la pseudo-stationnarité de la croissance,
- la germination aléatoire en surface,
- l'étape limitante de la croissance,
- le mode de croissance des germes (isotrope ou anisotrope),
- le sens de développement de la nouvelle phase,
- la forme géométrique du solide initial.

**Remarque** : un logiciel (« CIN ») regroupe l'ensemble des modèles du tableau I.5, permettant ainsi d'avoir rapidement accès à l'allure théorique des courbes ( $\alpha(t)$  et  $d\alpha/dt(\alpha)$ ) et à la détermination de  $\phi$  et/ou  $\gamma$ .

Les critiques que nous avons pu émettre lors de cette analyse s'ajoutent à celles déjà exprimées par de nombreux auteurs. En effet, *Brown et Galwey* [65] faisaient remarquer en 2000 le manque d'une théorie générale et la nécessité de la prise en considération de la complexité des phénomènes. *Baram* [66] reproche notamment l'utilisation de modèle en cinétique se limitant en général à des cas où la germination est instantanée.

De plus comme nous l'avons montré, de nombreuses études supposent la séparation des variables température et pression sans la justifier. Ainsi, certaines études montrent que l'énergie d'activation varie selon la méthode cinétique non isotherme utilisée et selon le degré d'avancement de la réaction.

Certains auteurs remettent en cause les études menées en **programmation de température**. Ainsi *Boldyreva* [67] critique celles-ci pour leur manque de signification physique. Il explique que le seul avantage de ces méthodes est leur rapidité pour éventuellement caractériser un procédé mais elles ne donnent pas d'informations sur l'aspect physico-chimique de la réaction. Ainsi, seules les études isothermes peuvent permettre la modélisation cinétique d'une réaction.

De plus, *Galwey et Brown* [1] expliquent que l'utilisation systématique de ces méthodes ne permet pas de détecter des cas cinétiques différents. Ils critiquent l'utilisation de ces méthodes comme des « boîtes noires » sans compréhension des phénomènes. D'ailleurs, ces méthodes d'études directes en programmation de température ne permettent pas d'observer un changement de régime cinétique ou **l'apparition de nouveau produit formé** lorsque la température varie. Les modèles développés supposent également qu'une seule réaction se déroule. Cependant il n'est parfois pas possible de séparer « thermiquement » deux réactions successives. Comment modéliser alors ce type de réaction ?

*Galwey et Brown* [65] dénoncent également le trop grand nombre d'études dont l'intérêt est la résolution mathématique des lois cinétiques appliquées en condition non isotherme plutôt que l'étude physico-chimique des phénomènes mis en jeu.

Enfin il ne faut pas sous-estimer l'importance de la caractérisation des échantillons. Au niveau expérimental, plusieurs auteurs [65,68] insistent sur la nécessité de réaliser des

expériences de caractérisation et en particulier des observations microscopiques des solides en début et en cours de transformation. Ces observations peuvent permettre de choisir un modèle de transformation selon la forme des solides, la formation des germes, le développement de la nouvelle phase, les gaz produits par la réaction, les espèces adsorbées en surface ...

Dans le chapitre suivant, nous proposons une nouvelle méthodologie, afin de rendre compte des réactions se déroulant en conditions non isotherme mais aussi non isobare, qui permet de résoudre une partie des problèmes soulignés précédemment. Ainsi, nous essaierons de développer une modélisation en conditions non isotherme et non isobare valable pour l'ensemble des modèles (modèles limites et modèles complexes de germination croissance) et également applicable aux systèmes mettant en jeu des réactions successives.

## Chapitre II

# APPROCHE NON ISOTHERME ET NON ISOBARE DE LA MODELISATION CINETIQUE

Le but de cette étude est de développer des modèles permettant de décrire les réactions solide-gaz en conditions non isotherme et non isobare. Afin de réaliser ce travail, nous allons d'abord détailler une méthodologie pour mettre en place ces modèles. Celle-ci sera ensuite appliquée pour les deux réactions étudiées : la déshydroxylation de la kaolinite et la réduction de l'octoxyde de triuranium par l'hydrogène.

Pour rendre compte de l'évolution d'une réaction, nous allons développer d'une part un **modèle de transformation** permettant de décrire l'évolution des zones réactionnelles au cours du temps et de déterminer la zone réactionnelle où se déroule l'étape limitant la croissance et d'autre part un **modèle physico-chimique** qui expliquera à l'aide de mécanismes réactionnels comment évoluent les vitesses surfaciques de croissance et de germination en fonction des paramètres intensifs de la réaction.

L'obtention de ces deux modèles nous permettra ensuite de connaître comment la vitesse de réaction varie lorsque les paramètres physico-chimiques sont modifiés au cours du temps.

Afin de présenter cette approche de l'étude cinétique de réaction en conditions non isotherme et non isobare, nous montrerons d'abord l'intérêt de cette étude. Nous détaillerons ensuite la méthodologie qui sera utilisée afin de modéliser ces réactions. Nous terminerons en présentant les systèmes réactionnels choisis pour ce travail.

## II.1 Intérêts de la modélisation

---

Les objectifs de ce travail sont de pouvoir décrire, à l'aide de modèles, des réactions solide-gaz lorsque la température ou la pression des gaz varie au cours du temps. Cette étude entre dans le cadre d'un programme de recherche dont le but est la modélisation de fours industriels où les conditions de température et de pression fluctuent. Elle sera donc utilisée par la suite dans ce programme de recherche afin d'introduire les termes sources issus des réactions.

Par ailleurs l'étude bibliographique du premier chapitre a montré que les modèles développés en condition non isotherme utilisent des lois « simples » pour exprimer la variation des constantes cinétiques en fonction de la température et de la pression :

- la température influe toujours sur la constante cinétique selon une loi d'Arrhenius ;
- pour les décompositions solides, ces études ne prennent pas généralement en compte l'influence de la pression ; pour les réactions solide-gaz, la vitesse dépend de la pression en gaz réactant selon une loi à « ordre ».

Comme nous l'avons montré, il est possible de déterminer l'évolution des grandeurs cinétiques (réactivité surfacique de croissance et fréquence surfacique de germination) en fonction de la température et de la pression. Nous prendrons en compte ces lois, dont les expressions seront différentes pour chaque réaction, dans l'utilisation de la modélisation non isotherme et non isobare.

De plus l'étude bibliographique a également permis de conclure que les méthodes développées actuellement en condition non isotherme ne sont pas satisfaisantes pour atteindre précisément nos objectifs. En effet, d'une part, elles font appel aux lois dans lesquelles la vitesse est une fonction du degré d'avancement, et donc ne permettent pas de mettre en équation le cas des réactions de germination-croissance (isotrope ou anisotrope), pour lesquelles la vitesse est également fonction du « passé » du solide, c'est-à-dire des variations de température et de pression. D'autre part, ces méthodes supposent des transformations à réaction unique et ne peuvent pas être utilisées simplement dans le cas de transformations successives.

Un autre aspect important de cette étude et qui sera développé dans les prochains chapitres est la difficulté de réaliser des expériences réellement en conditions isotherme-isobare. En effet, afin de démarrer une réaction, un des paramètres est modifié : montée rapide en température, envoi du gaz réactant dans le réacteur.

Au départ, il existe donc toujours une durée pendant laquelle une des contraintes intensives varie. Or, souvent le modèle, qui interprète ces réactions, considère un système isotherme-isobare et ne prend pas en compte cette variation. Comme nous le verrons, il sera possible à partir du modèle développé dans un premier temps en conditions isotherme et isobare de tenir compte cette fois, du changement initial de température ou de pression.

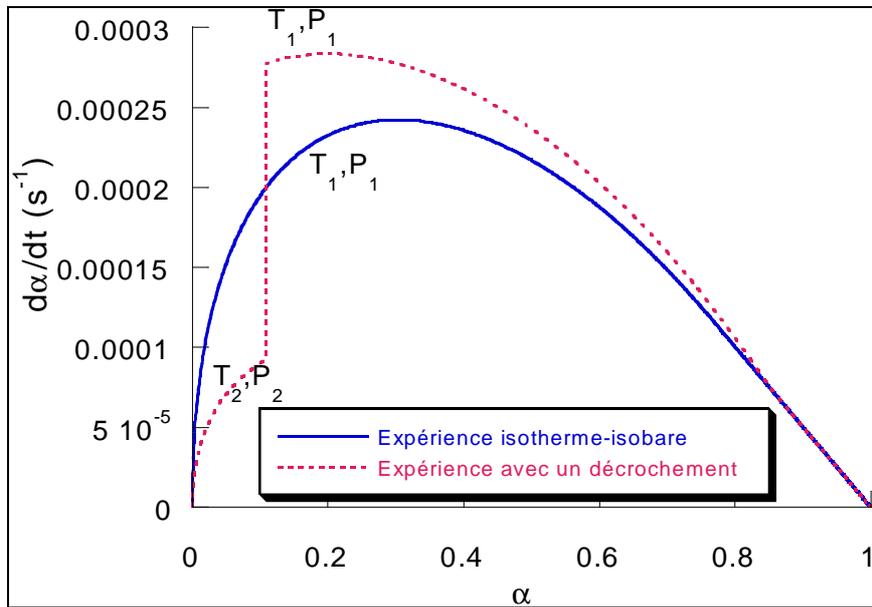
Ainsi, notre travail consiste à développer des modèles permettant de décrire les systèmes réactionnels en conditions non isotherme et non isobare aussi bien pour les modèles limites que pour les modèles complexes de germination-croissance ou encore pour des réactions successives.

### ➤ Cas des transformations avec germination-croissance

Nous allons illustrer, à l'aide d'un exemple simple, l'influence du passé du solide sur la vitesse de réaction à un degré d'avancement donné.

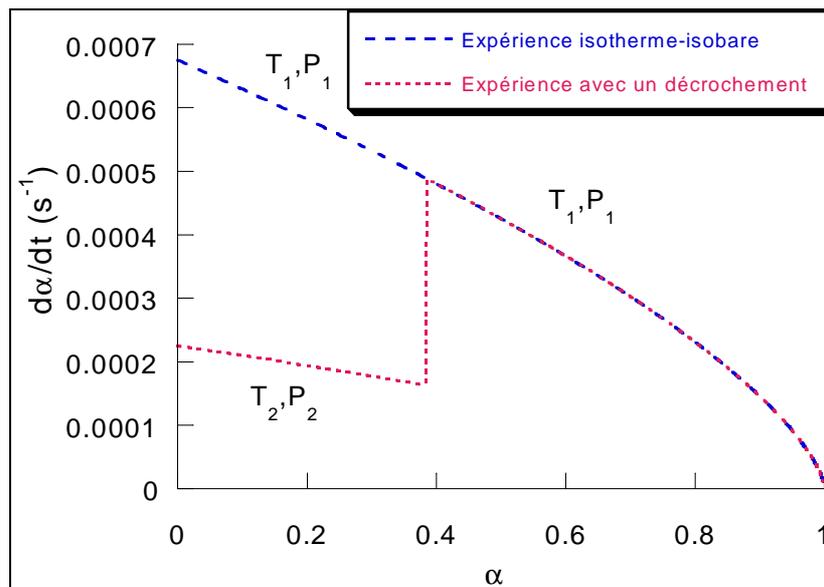
Prenons le modèle de germination-croissance anisotrope avec un développement interne et une réaction limitant la croissance située à l'interface interne. Ce modèle a notamment permis à **Bouineau** [14] de décrire la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. Les grains sont supposés sphériques avec un rayon égal à 0,2  $\mu\text{m}$ . Nous supposons une réaction pouvant être décrite à l'aide de ce modèle. Deux expériences sont réalisées. La première se déroule en conditions isotherme et isobare avec une température  $T_1$  et une pression  $P_1$  correspondant à des valeurs de la fréquence surfacique de germination de  $\gamma_1=10^9$  germes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et de la réactivité surfacique de croissance de  $\phi_1=5.10^{-7}$  mol. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . La deuxième expérience débute dans des conditions différentes avec une température  $T_2$  et une pression  $P_2$  correspondant à  $\gamma_2=\gamma_1/1,5$  et  $\phi_2=\phi_1/3$ . Pour cette seconde expérience, on réalise un rapide décrochement à un temps égal à 2000 secondes afin de revenir aux conditions expérimentales de la première expérience ( $T_1, P_1$ ). Ainsi après le décrochement, les deux expériences se déroulent dans les mêmes conditions. Or, comme le montre la figure II.1 qui représente pour ces deux expériences la vitesse en fonction du degré d'avancement, la vitesse

de la réaction n'est pas la même après le décrochement. Ainsi, le passé réactionnel influence sur la vitesse de réaction.



**Figure II.1 :** Influence du passé de la réaction, modèle complexe de germination-croissance

Si on prend le même modèle pour la croissance des grains avec les mêmes paramètres pour la réactivité surfacique de croissance, mais cette fois-ci avec une germination instantanée, nous pouvons également calculer la vitesse de réaction pour une expérience isotherme et une expérience avec un décrochement. Pour ce modèle limite, comme le montre la figure II.2, le passé de la réaction n'a pas d'influence sur la vitesse.



**Figure II.2 :** Influence du passé de la réaction, modèle limite de germination instantanée

Cet exemple montre bien que le passé « thermique » de la réaction a une influence sur la vitesse dans les cas où il existe une compétition entre la germination et la croissance. Il n'est pas alors possible d'écrire la vitesse de la réaction sous la forme  $d\alpha/dt = kf(\alpha)$ .

**Remarque** : les deux figures II.2 et II.3 correspondent en fait aux expériences réalisées pour le test du cas limite (cf. I.3).

Ainsi dans le chapitre III, nous essaierons de développer un modèle de germination-croissance en conditions non isotherme et non isobare pour ce type de réaction où le passé influe sur la vitesse

### ➤ Cas des transformations avec réactions successives

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les méthodes utilisées en programmation linéaire de température sont parfois trop systématiques. Elles ne permettent pas d'interpréter la vitesse d'une réaction qui se déroule en plusieurs transformations successives qui ne peuvent pas être séparées thermiquement.

Ainsi, il est intéressant de voir comment modéliser ce type de réactions, qui comprend des phases solides intermédiaires, en conditions non isotherme et non isobare.

Dans ce cas, plusieurs lois de vitesse sont à prendre en considération correspondant à chaque transformation. Ces différentes réactions successives pourront alors être modélisées, soit comme des cas limites, soit comme des cas de germination-croissance.

**Remarque** : l'étude par analyse thermique à vitesse contrôlée peut permettre parfois de séparer ces réactions successives. Il est alors possible dans ce cas de modéliser chaque réaction indépendamment.

Ainsi, nous montrerons au chapitre IV comment modéliser ce type de réaction en conditions non isotherme et non isobare.

Nous venons de montrer les raisons qui motivent cette étude. La première étape est de mettre en place une méthodologie pour développer la modélisation de réactions en conditions non isotherme et non isobare.

## II.2 Principe de la modélisation en conditions non isotherme et non isobare

---

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, la modélisation cinétique d'une transformation mettant en jeu des solides doit expliquer l'évolution de la vitesse d'une réaction en fonction du temps et des paramètres physico-chimiques. Le modèle prendra alors en compte à la fois les variations géométriques du système réactionnel et les étapes élémentaires mises en jeu au cours de la transformation.

Voyons d'abord la méthodologie utilisée pour les réactions correspondant à des modèles de germination-croissance.

### II.2.1 Cas des réactions avec germination-croissance

---

La modélisation en condition non isotherme ou non isobare découle d'une part, du modèle de transformation qui permet d'obtenir l'évolution de la fonction d'espace en fonction du temps, et d'autre part, de l'obtention des paramètres  $\phi$  et  $\gamma$  en fonction de la température et de la pression.

Afin d'obtenir un modèle cinétique décrivant ces réactions réalisées à température et pressions variables, nous allons procéder en plusieurs étapes :

#### ① Etude expérimentale

Ce travail a deux objectifs : caractériser les échantillons étudiés d'un point de vue géométrique et structural et déterminer les courbes cinétiques expérimentales en conditions isotherme-isobare. Celles-ci seront obtenues par thermogravimétrie.

#### ② Vérifications expérimentales des hypothèses de la modélisation

Nous supposons que la vitesse peut se mettre sous la forme de l'équation I.18,  $d\alpha/dt = \phi E$ , c'est-à-dire que le mécanisme de croissance peut s'écrire comme une succession d'étapes élémentaires et qu'une de ces étapes peut être considérée comme limitante. Ceci suppose que le système réactionnel est **pseudo-stationnaire**. Cette hypothèse sera donc

vérifiée à l'aide de la méthode présentée dans **l'annexe B** en réalisant le couplage thermogravimétrie-calorimétrie. Le montage expérimental utilisé pour ce couplage est également présenté dans cette annexe.

De plus, comme nous l'avons vu au premier chapitre le **test du  $\phi E$** , décrit dans **l'annexe C**, permet de conclure si la vitesse peut se décomposer sous la forme de l'équation I.18. Ce test sera également vérifié.

Enfin un choix pour le modèle de transformation va être de savoir si la réaction suit un modèle limite ou un modèle complexe de germination-croissance. Le **test du cas limite** nous donnera un élément de réponse.

### **③ Détermination du modèle de transformation**

Les hypothèses précédentes étant vérifiées, nous allons chercher un modèle qui, à partir d'hypothèses sur la germination et la croissance, permet de décrire comment la nouvelle phase va se développer sur les grains de la phase initiale. Afin de choisir quel modèle pourra décrire une réaction, nous nous appuyerons à la fois sur la forme des courbes cinétiques expérimentales et sur les expériences de caractérisations des produits réalisées avant et pendant la réaction.

Nous calculerons la vitesse et la fonction d'espace relatives à ce modèle dans le cas de grains de même taille mais également pour une poudre présentant une distribution granulométrique. Pour cela nous calculerons le degré d'avancement pour chaque taille de grain  $\alpha(r,t)$  à l'aide du modèle et nous intégrerons cette expression sur l'ensemble des tailles de grain.

### **④ Comparaison avec l'expérience**

Les courbes de vitesses obtenues dépendent de deux paramètres, la fréquence surfacique de germination et la réactivité surfacique de croissance. Comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre, nous ajusterons ces paramètres pour que les courbes théoriques correspondent aux courbes cinétiques expérimentales (cf. **annexe D**). Nous vérifierons le bon accord entre le modèle et l'expérience en comparant les courbes dérivées représentant **la vitesse  $d\alpha/dt$  en fonction de  $\alpha$**  qui permettent de mieux apprécier les écarts entre le modèle et l'expérience plutôt que les courbes  $\alpha(t)$ .

### ⊗ Détermination des variations de $\phi$ et $\gamma$ en fonction des conditions physico-chimiques

La comparaison des courbes de vitesse théoriques et expérimentales permet d'obtenir les valeurs de la fréquence surfacique de germination et de la réactivité surfacique de croissance dans les différentes conditions où les expériences ont été réalisées (cf. **annexe D**). Il est également possible de déterminer l'évolution de la réactivité surfacique de croissance en fonction d'une grandeur physico-chimique, directement à partir d'expériences sans connaître le modèle géométrique, à l'aide de la méthode des décrochements, décrite dans le premier chapitre.

**Remarque** : si la variation de la réactivité surfacique de croissance en fonction d'une des contraintes intensives est connue à la fois à l'aide de la comparaison avec le modèle et par la méthode des décrochements, nous pouvons comparer le résultat obtenu à partir de ces deux méthodes. Si celui-ci est le même, alors le modèle de transformation choisi semble bon puisqu'il est en accord avec les valeurs obtenues par la méthode des décrochements qui est uniquement expérimentale.

### ⊗ Détermination du modèle physico-chimique

Cette partie de la modélisation consiste à décrire les mécanismes réactionnels de germination et de croissance à l'aide de plusieurs étapes élémentaires. Afin d'écrire ces étapes, nous utiliserons les notations de **Kröger** [69] qui rendent compte de la structure et des défauts des solides. En considérant une étape limitante, il est possible de calculer les lois d'évolution de ces grandeurs par rapport aux conditions physico-chimiques. La détermination de l'étape limitante de ces mécanismes se fera en comparant les lois obtenues  $\phi(T,P)$  et  $\gamma(T,P)$  avec les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  déterminées précédemment.

### ⊗ Réalisation d'expériences en conditions non isotherme ou non isobare

Ces expériences seront également réalisées par thermogravimétrie en programmation de température ou de pression. Comme nous le verrons, il sera parfois nécessaire de reprendre les expériences réalisées en conditions « isotherme et isobare » puisqu'au départ de ces expériences, il y a toujours un des paramètres physico-chimiques qui varie.

**⑦ Calcul de la vitesse théorique obtenue en conditions de température ou de pression variables et comparaison aux courbes expérimentales**

Les étapes ① à ⑥ concernent le développement d'un modèle en conditions isotherme et isobare. Elles sont nécessaires pour l'obtention de la vitesse dans des conditions différentes. L'étape ③ permet de connaître la fonction d'espace ( $E(t)$ ). Les variations des grandeurs cinétiques en fonction des contraintes intensives ( $\phi(T,P)$  et  $\gamma(T,P)$ ) de la réaction sont obtenues par les étapes ⑤ et ⑥.

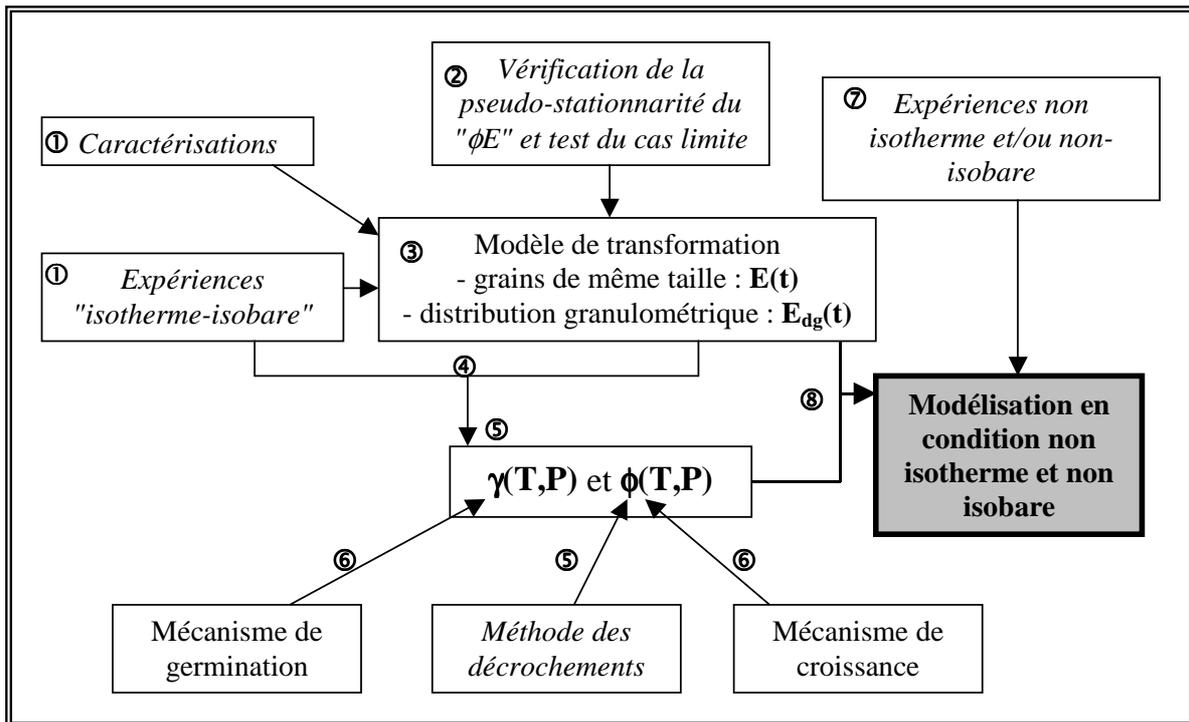
La connaissance de ces variations va permettre de calculer l'évolution de la fonction d'espace lorsque les paramètres physico-chimiques varient. Il sera bien sûr nécessaire de savoir comment la température ou la pression partielle d'un gaz évolue au cours de la réaction. L'expression de la vitesse calculée peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T,P)E(t, \phi(t), \gamma(t)) \quad (\text{II.1})$$

Le degré d'avancement de la réaction est obtenu par intégration de la vitesse. Ainsi, si l'étude en conditions isotherme-isobare a été bien effectuée, tous les paramètres de l'équation de la vitesse sont connus. Il est alors aisé d'obtenir l'expression de la vitesse de la réaction en conditions non isotherme et non isobare. Il reste ensuite à comparer cette vitesse calculée à la vitesse expérimentale obtenue pour des variations de température ou de pression des gaz au cours des réactions étudiées (étape ⑦).

**Remarque :** si les expressions des fonctions  $\phi(T,P)$  et  $\gamma(T,P)$  sont connues mais pas les paramètres relatifs à celles-ci (énergies d'activation apparentes ...), il est possible de déterminer ces paramètres en comparant directement le modèle aux expériences à température ou pression variable.

La figure II.3 présente un schéma qui résume la méthode pour déterminer un modèle en conditions non isotherme et non isobare.



**Figure II.3 :** Schéma de la méthodologie pour obtenir un modèle décrivant des réactions en conditions non isotherme et non isobare

## II.2.2 Cas des réactions successives

Nous pouvons également proposer une méthodologie pour déterminer les modèles cinétiques relatifs à des réactions successives en conditions non isotherme et non isobare.

Celle-ci est proche de la méthodologie développée pour un cas de germination-croissance.

La première partie concerne toujours l'obtention des courbes cinétiques expérimentales et la caractérisation des échantillons, mais une étude plus complète sera réalisée sur l'évolution de la structure du solide au cours de la réaction. Nous essaierons, ainsi, de mettre en évidence les phases solides intermédiaires qui se forment.

Ensuite nous appliquerons la démarche précédente à savoir la détermination d'un modèle de transformation et d'un modèle physico-chimique pour chaque réaction.

Une étape supplémentaire consistera à relier le degré d'avancement global mesuré expérimentalement au degré d'avancement réel de chaque transformation.

Enfin nous terminerons en comparant les expériences réalisées en conditions non isotherme et non isobare au modèle cinétique dans ces conditions.

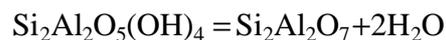
En conclusion, l'étude cinétique de réactions en conditions non isotherme et non isobare passe par plusieurs étapes. Il est nécessaire de vérifier si cette méthodologie est applicable à l'aide de cas concrets.

## II.3 Choix des systèmes réactionnels

---

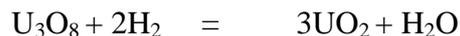
Afin d'appliquer l'approche cinétique développée dans ce chapitre, deux transformations différentes ont été étudiées : l'une consiste en un cas de germination-croissance (cf. II.2.1) et l'autre en plusieurs réactions successives (cf. II.2.2).

Le chapitre III fera l'objet de la décomposition thermique d'une argile : la déshydroxylation de la kaolinite qui est un cas de germination-croissance. L'équation bilan de cette réaction s'écrit :



Nous avons choisi de travailler sur cette transformation car actuellement aucune étude de modélisation cinétique n'a permis d'expliquer cette réaction sur tout le domaine réactionnel.

Le chapitre IV traitera de la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène :



Cette réaction comprend en fait plusieurs réactions successives. Elle intervient au sein d'un réacteur industriel dans la fabrication du combustible nucléaire. Un des partenaires du programme de recherche étant la société Comurhex qui réalise cette transformation, l'étude de cette réduction portait donc un intérêt supplémentaire. De plus, celle-ci avait déjà été étudiée en conditions isotherme et isobare par **Brun** [17].

Pour ces deux réactions, l'étude développée comportera trois étapes :

- une étude bibliographique ;
- une étude expérimentale ;
- le développement d'un modèle cinétique applicable en conditions non isotherme et non isobare.



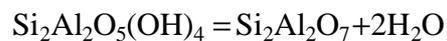
## **Chapitre III**

# **MODELISATION D'UNE REACTION AVEC GERMINATION-CROISSANCE : LA DESHYDROXYLATION DE LA KAOLINITE**

L'étude de la déshydroxylation de la kaolinite a été réalisée en collaboration avec Kais Nahdi de l'université de Bizerte (Tunisie) dans le cadre de sa thèse.

Cette réaction est une décomposition thermique qui intervient dans la fabrication de nombreux produits céramiques : porcelaine, briques, filtres céramiques ...

L'équation bilan de cette transformation s'écrit sous la forme :



La nouvelle phase formée est appelée métakaolinite.

Après une présentation bibliographique de cette réaction, nous exposerons dans un premier temps les expériences effectuées dans le cadre de ce travail, puis dans un deuxième temps, nous développerons un modèle afin d'interpréter les courbes cinétiques expérimentales. Ce modèle sera d'abord présenté en conditions isotherme-isobare, puis nous verrons son utilisation lorsque la température varie au cours de la réaction.

Mais pour débiter ce travail, présentons ce qu'est la kaolinite.

## III.1 Etude bibliographique

### III.1.1 Structure de la kaolinite

La kaolinite est un minéral argileux de formule chimique  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  constitué par l'empilement de feuillets. Comme le montre la figure III.1, un feuillet de kaolinite comprend une couche de tétraèdres à cœur de silicium,  $\text{SiO}_4$ , reliée à une couche d'octaèdre à cœur d'aluminium. Deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des atomes d'aluminium.

Les groupements hydroxydes occupent certains sommets des octaèdres :

- trois hydroxydes sur quatre occupent des positions au bord des feuillets et sont appelés hydroxydes externes ;
- un hydroxyde sur quatre est situé entre le plan des atomes de silicium et le plan des atomes d'aluminium et est appelé hydroxyde interne.

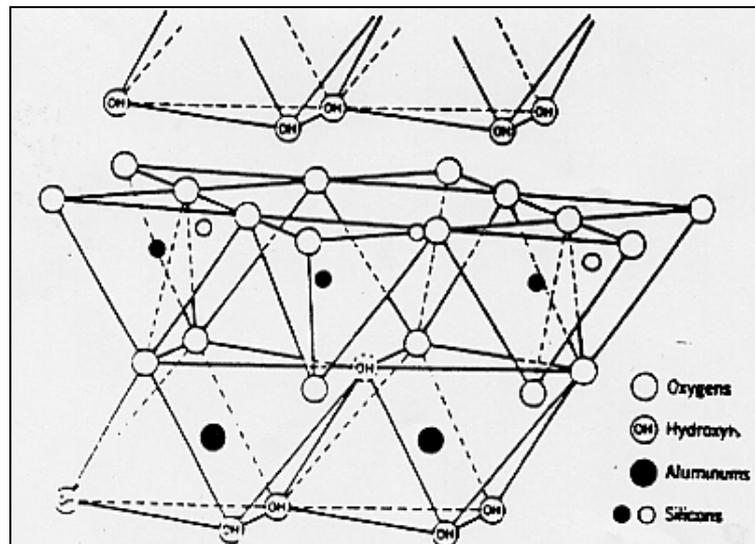


Figure III.1 : Structure de la kaolinite

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique. Les paramètres cristallographiques de la maille de la kaolinite sont [70] :

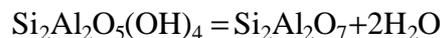
$$\begin{array}{lll}
 a=5,16 \text{ \AA} & b=8,95 \text{ \AA} & c=7,41 \text{ \AA} \\
 \alpha=91,7^\circ & \beta=104,9^\circ & \gamma=89,8^\circ
 \end{array}$$

Les cristaux de kaolinite se présentent généralement sous la forme de plaquettes hexagonales allongées (parfois réduites à des losanges). Ces plaquettes sont délimitées par des faces basales et des faces latérales. Les dimensions de ces grains sont comprises entre 0,05 et 2  $\mu\text{m}$  en ce qui concerne le diamètre des faces basales et entre 300 et 2000  $\text{Å}$  pour l'épaisseur (faces latérales).

La kaolinite est généralement associée à l'état naturel à d'autres minéraux tels que le mica ou le quartz.

L'étude par analyse thermique différentielle de la kaolinite montre plusieurs transformations [70] :

- une **déshydratation** avec départ de l'eau physisorbée autour de 100°C (pic endothermique) ;
- une **déshydroxylation** vers 500°C (pic endothermique) qui correspond à la transformation de la kaolinite en métakaolinite selon l'équation bilan :



Le produit ainsi formé appelé métakaolinite n'a pas de structure cristalline ordonnée ;

- une **recristallisation** avec deux pics exothermiques vers 980°C et 1200°C, correspondant dans un premier temps à la formation d'une phase transitoire, puis à la formation d'une nouvelle phase, la mullite.

Nous nous intéressons à la deuxième réaction : la déshydroxylation de la kaolinite.

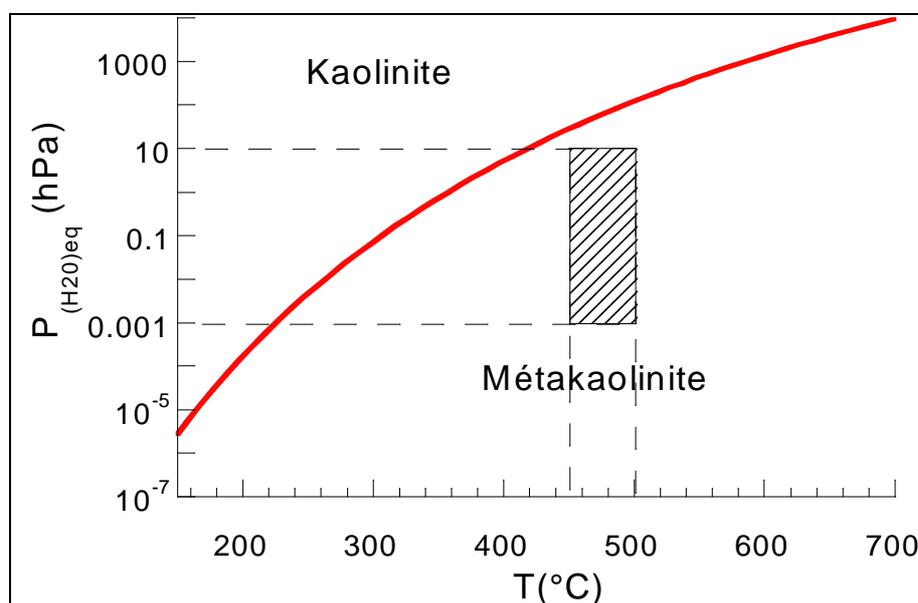
### **III.1.2 Etude thermodynamique de la réaction**

---

L'étude thermodynamique de la réaction a été réalisée afin de connaître les conditions de températures et de pressions favorables à la déshydroxylation de la kaolinite.

Le diagramme d'équilibre thermodynamique, obtenu à l'aide des données de la littérature (« Thermochemical properties of inorganic substances ») [71], est présenté sur la

figure III.2 avec le tracé de la pression de vapeur d'eau à l'équilibre en fonction de la température. Les domaines de stabilité de chaque phase sont indiqués sur ce diagramme.



**Figure III.2 :** Diagramme d'équilibre thermodynamique de la déshydroxylation de la kaolinite

### ➤ Choix des conditions expérimentales

Au vu de ce diagramme, nous avons décidé de travailler dans un domaine de températures de réaction comprises entre **450°C et 500°C** et de pressions de vapeur d'eau comprises entre **10<sup>-3</sup> hPa et 10 hPa** (domaine hachuré sur la figure III.2).

### ➤ Des données thermodynamiques fiables ?

Les calculs thermodynamiques de la pression de vapeur d'eau à l'équilibre ont également été réalisés à l'aide du logiciel Thermodata développé à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (programme Coach). Cependant, les données de ce logiciel sur l'enthalpie standard de formation de la métakaolinite diffèrent d'environ 5% par rapport aux données précédentes. Comme le montre la figure III.3, cette différence modifie considérablement les courbes de la pression d'équilibre en fonction de la température.

A partir de cette figure, il apparaît qu'avec les données du logiciel Thermodata, dans les conditions de températures et de pressions de vapeur d'eau choisies pour les expériences, une grande partie de celles-ci ne devraient pas se dérouler.

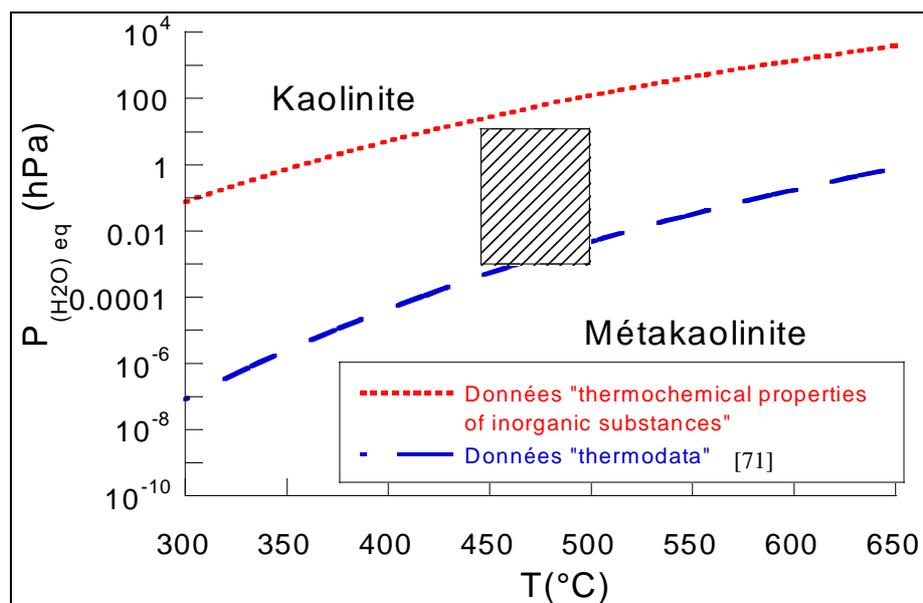


Figure III.3 : Diagramme thermodynamique ; comparaison entre des données de différentes origines

Ce résultat met en avant une certaine variabilité des données thermodynamiques accessibles. Nous verrons par la suite quelles données nous semblent correctes.

### III.1.3 Cinétique de la déshydroxylation de la kaolinite

Les mécanismes proposés pour décrire cette réaction font en général intervenir plusieurs étapes dont une correspond à la dissociation d'ions hydroxydes, et une autre à la formation d'eau. Selon certains auteurs, les groupements hydroxydes sont supposés adjacents et la déshydroxylation est dite « homogène » [72-74], alors que d'autres pensent que les hydroxydes qui réagissent ne sont pas proches et la déshydroxylation est dite « hétérogène » [75-78]. Dans le deuxième cas, il est nécessaire de supposer une diffusion et une production d'eau à la surface des grains.

Les études cinétiques réalisées sur cette réaction, soit en condition isotherme, soit en programmation linéaire de température, utilisent les expressions mathématiques de la vitesse qui correspondent seulement à des cas limites de germination ou croissance instantanée (en particulier les lois de *Sharp et al* [19]). Les résultats de ces travaux diffèrent selon la nature de l'atmosphère gazeuse. Les études menées sous pression atmosphérique [72,77,78,79,80] proposent un modèle de type  $F_1$ , c'est-à-dire un modèle de germination aléatoire et croissance instantanée. Les travaux réalisés sous vide ou sous faible pression de vapeur d'eau sont plus

en accord avec un modèle de type  $D_3$  [81-84] ou  $D_2$  [61]. Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, la loi  $D_3$ , bien que souvent utilisée dans la littérature, n'a pas de signification physique. La loi  $D_2$  correspond à un modèle de germination instantanée avec un mécanisme de croissance limité par la diffusion selon deux directions (géométrie cylindrique).

Dans tous les cas, quelle que soit la loi utilisée pour décrire la réaction, il ne semble pas possible de rendre complètement compte des expériences réalisées. Le modèle ne permet de décrire l'expérience que jusqu'à un degré d'avancement environ égal à 0,7. Certains auteurs [85,86] proposent un changement de mécanisme réactionnel afin de justifier cette non correspondance du modèle en fin de réaction.

Cette réaction a également été étudiée par analyse thermique à vitesse contrôlée [70,87,88]. Un modèle a ainsi été proposé en imaginant une compétition entre les lois  $F_1$  et  $D_3$  [70]. La forme des courbes obtenues pour des kaolinites différentes a permis de montrer que la présence de défauts avait une influence sur le modèle à prendre en compte pour la déshydroxylation. Il semblerait que pour une kaolinite bien cristallisée, la loi  $F_1$  soit prépondérante, alors que dans le cas contraire la loi cinétique correspondrait plus à la loi  $D_3$ .

L'influence de la pression de vapeur d'eau a également été étudiée par ATVC [88] pour des pressions de  $10^{-3}$  hPa et 5 hPa. L'énergie d'activation apparente déterminée à l'aide de la méthode des créneaux de vitesse est différente pour ces deux pressions. Afin d'interpréter ce résultat, il est proposé un changement de mécanisme réactionnel avec la pression de vapeur d'eau : en dessous de  $10^{-3}$  hPa, la diffusion est l'étape limitante, alors qu'au-dessus de 5 hPa, la désorption de vapeur d'eau devient l'étape limitante.

Par diffraction des rayons X [70,77,78], il a été observé que la nouvelle phase obtenue, la métakaolinite est très désordonnée voire amorphe. En fin de transformation, il reste au sein de la métakaolinite environ 11% des groupements hydroxydes initiaux [89]. De plus, l'étude par RMN de l'aluminium 27 [70,90] montre l'apparition d'ions aluminium de coordinances IV et V au cours de la transformation. **Cependant, il est important de noter que malgré cette désorganisation de la structure du solide, la structure en feuillets persiste dans la métakaolinite** [89].

Il ressort de cette étude bibliographique que plusieurs modèles cinétiques de déshydroxylation ont été proposés selon les conditions expérimentales ou encore selon la nature de la kaolinite étudiée. Ces modèles sont des cas limites de germination ou de

croissance instantanée, et de plus, il apparaît qu'un modèle unique ne permet pas de décrire la totalité de la transformation. Nous allons donc essayer de développer un modèle cinétique en partant d'une étude expérimentale isotherme-isobare avec une kaolinite de Géorgie qui présente l'avantage d'être une kaolinite pure (à plus de 98%). Puis, nous essaierons d'étendre ce modèle à des expériences non isothermes.

## III.2 Etude expérimentale

---

Les échantillons utilisés proviennent d'un gisement de Géorgie aux Etats Unis et sont commercialisés par la firme Sigma.

Les expériences réalisées ont deux objectifs :

- la caractérisation des échantillons ;
- l'obtention des courbes cinétiques expérimentales.

### III.2.1 Caractérisation des échantillons

---

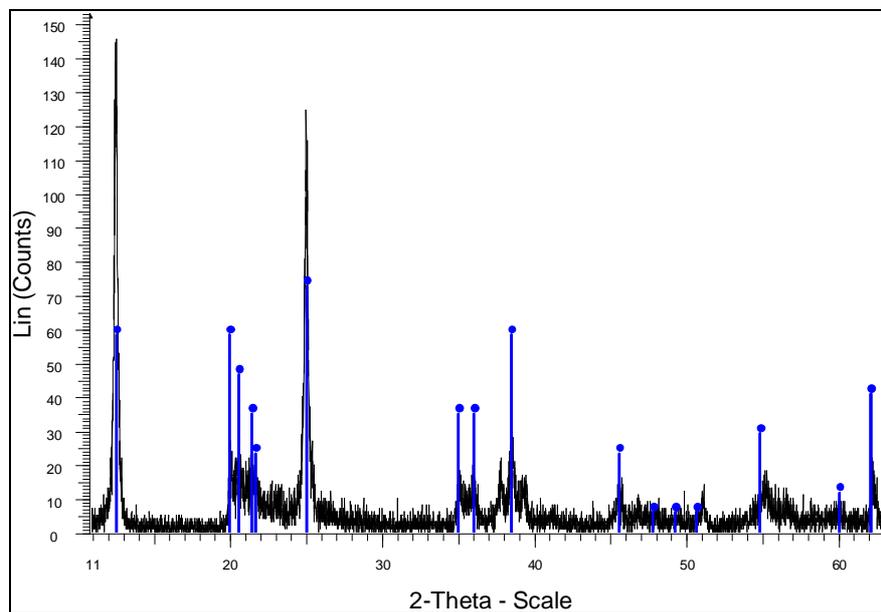
Les techniques expérimentales utilisées afin de décrire la structure et la géométrie des échantillons sont les suivantes :

- diffraction des rayons X ;
- observations microscopiques ;
- étude de la porosité et de la surface spécifique par adsorption gazeuse ;
- granulométrie.

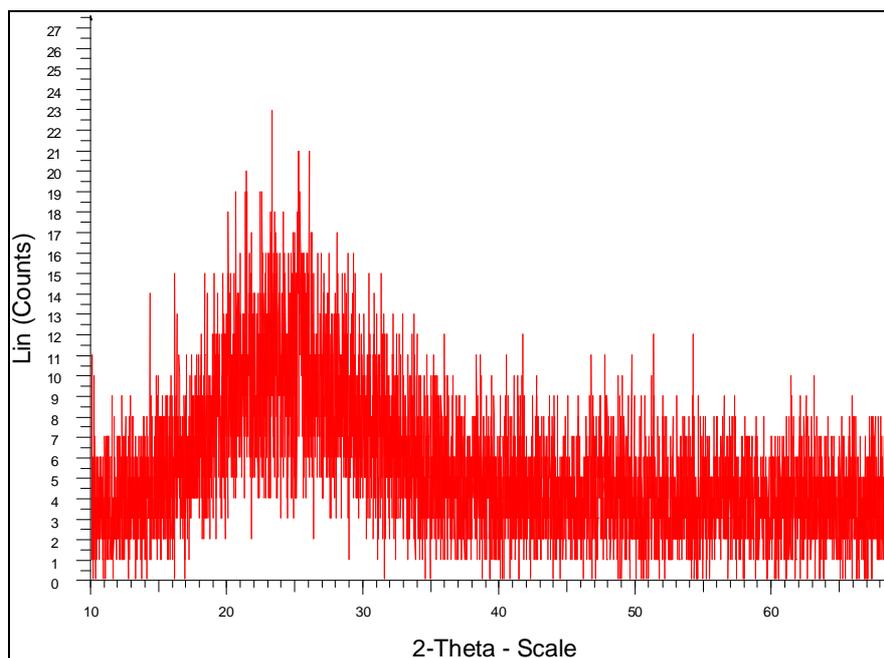
#### III.2.1.1 Diffractogrammes de la kaolinite et de la métakaolinite

Les diffractogrammes de la poudre initiale et de la poudre en fin de transformation ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, dont le générateur est un tube anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Ces diffractogrammes sont présentés sur les figures III.4 et III.5. Les pics théoriques de la

kaolinite (fiche JCPDS 29-1488) sont également représentés sur le diffractogramme de la figure III.4.



*Figure III.4 : Diffractogramme des rayons X du solide initial et pics théoriques de la kaolinite*



*Figure III.5 : Diffractogramme des rayons X du solide en fin de transformation*

Les pics du diffractogramme du produit initial (figure III.4) montrent que le solide est bien cristallisé, et correspondent aux pics théoriques de la kaolinite. De plus, la poudre ne présente pas d'impuretés visibles par diffraction des rayons X.

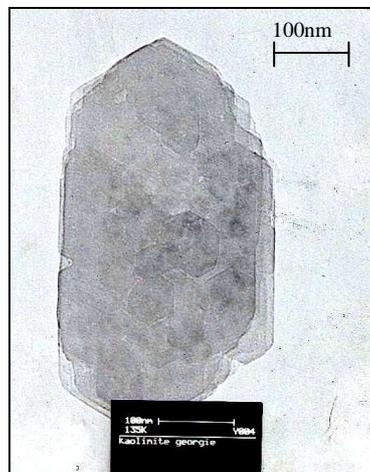
En fin de transformation, le solide obtenu (figure III.5) correspond à une phase amorphe ce qui est en accord avec les données bibliographiques sur la métakaolinite.

### **III.2.1.2 Observations microscopiques**

Des observations microscopiques ont été effectuées afin de connaître la forme géométrique et la taille des grains de la poudre étudiée.

#### **➤ Microscopie électronique à transmission**

Ces observations ont été réalisées à l'aide d'un appareil Philips CM200 en dispersant la poudre préalablement dans de l'éthanol. Ainsi, un grain de kaolinite est présenté sur la figure III.6.

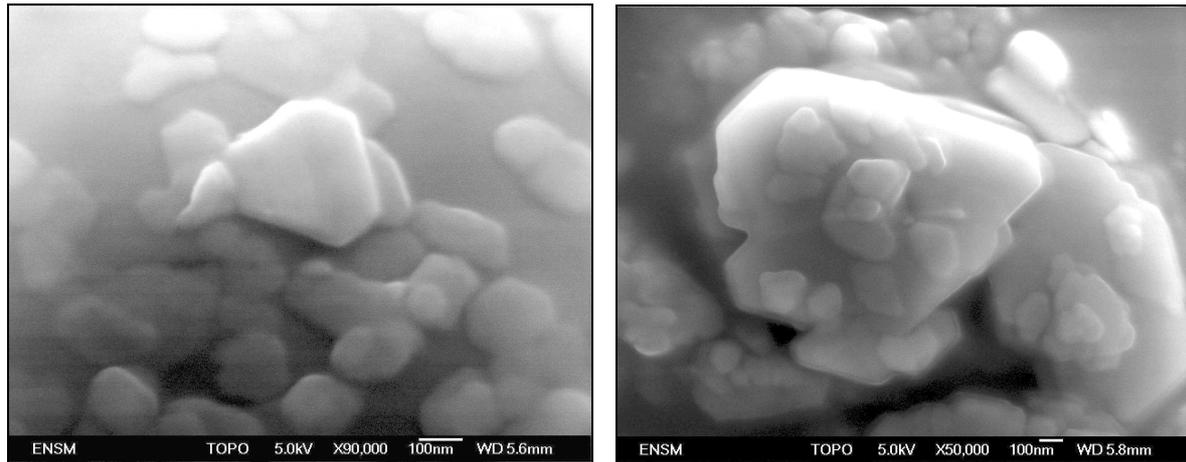


*Figure III.6 : Cliché d'un grain de kaolinite observé par microscopie électronique à transmission*

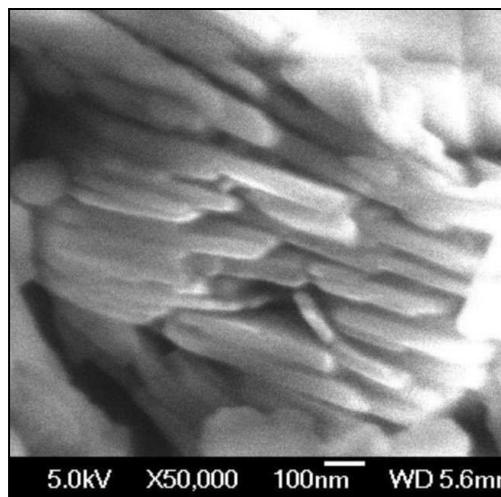
La forme de la face observée sur ce cliché est un hexagone allongé et, d'après la bibliographie (cf. III.1.1), correspond sûrement à la face basale du grain. On peut donc supposer que les grains se présentent bien sous la forme de plaquettes hexagonales de fine épaisseur. Ceci va être vérifié par les observations de la poudre réalisées par microscopie électronique à balayage.

#### **➤ Microscopie électronique à balayage**

Des clichés de la poudre ont été obtenus par microscopie électronique à balayage à effet de champs de type JEOL JSM6500F. Ces micrographies ont montré à la fois la forme et la taille des faces basales représentées par les clichés de la figure III.7, mais également l'épaisseur des plaquettes en observant des empilements de plaquettes comme le montre la figure III.8.



*Figure III.7 : Observation des faces basales des grains par microscopie électronique à balayage*

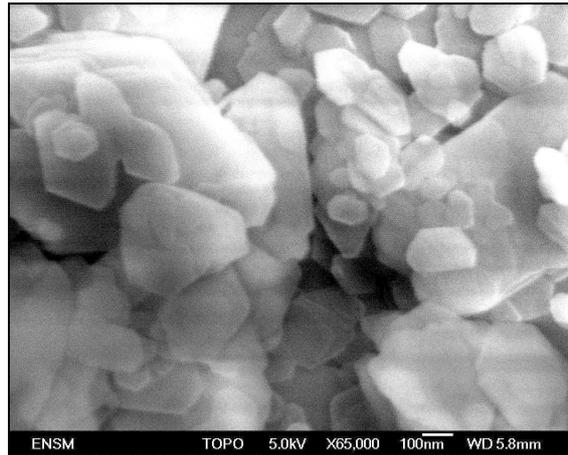


*Figure III.8 : Observation des faces latérales (épaisseurs) des grains par microscopie électronique à balayage*

Ces micrographies confirment que les cristaux de kaolinite sont des plaquettes hexagonales. L'épaisseur des plaquettes semble être proche pour tous les grains, environ égale à **0,05  $\mu\text{m}$**  (figure III.8). Par contre, l'aire de la surface basale de ces plaquettes varie beaucoup selon les grains observés. Ainsi, dans un premier temps, les grains seront considérés de même taille puis, dans un deuxième temps, une distribution de la taille des surfaces basales sera prise en compte au niveau du modèle afin de se rapprocher de la réalité.

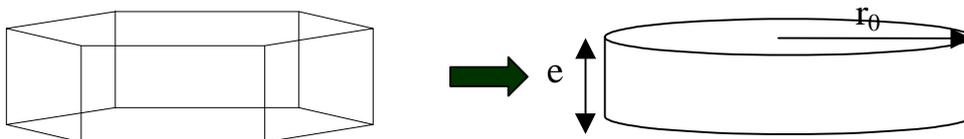
De plus, nous avons également observé des grains de métakaolinite obtenus après la déshydroxylation de la kaolinite. Ceux-ci sont représentés sur la figure III.9.

Comme on peut le noter sur cette figure, la taille et la forme des grains ne semblent pas être modifiées après la déshydroxylation.



**Figure III.9 :** Observation des grains de métakaolinite par microscopie électronique à balayage

Dans la modélisation, il sera plus simple de représenter les grains par des cylindres de rayon  $r_0$  de faible épaisseur  $e$ , comme le montre la figure III.10.



**Figure III. 10 :** Géométrie des grains de kaolinite utilisés pour le modèle

Dans la première partie de la modélisation, nous considérerons les grains de même dimension. Le rayon moyen de ces grains doit donc être estimé.

### **III.2.1.3 Caractérisation par adsorption gazeuse**

Des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été réalisées sur la poudre de départ, dégazée préalablement à 150°C, à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000.

#### **➤ Isotherme d'adsorption-désorption d'azote**

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote correspondant à la kaolinite est représentée sur la figure III.11.

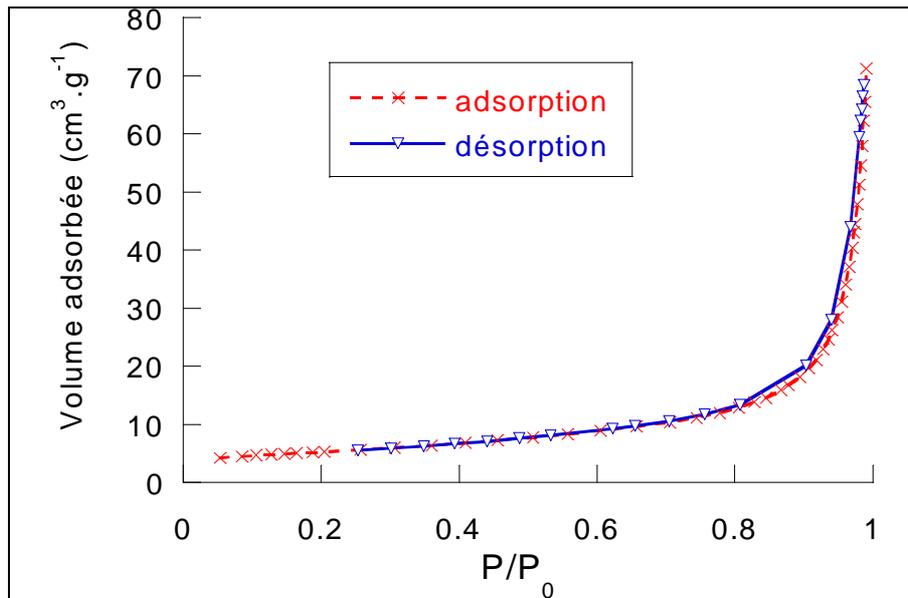


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur la kaolinite de Géorgie

L'isotherme d'adsorption est de type II et est caractéristique d'une surface non poreuse ou présentant des macropores.

Ainsi, les grains de kaolinite seront considérés comme **non poreux**.

### ➤ Mesure de la surface spécifique

L'isotherme d'adsorption étant de type II, l'équation BET est applicable. La surface spécifique de la kaolinite a donc été calculée à l'aide de la méthode BET et est égale à  $18 (\pm 1) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

En considérant les grains cylindriques, tous de même taille et d'épaisseur  $e$  égale à 50 nm, il est possible d'estimer un rayon moyen  $r_m$  de ces cylindres sachant que :

$$S_{sp} = \frac{2\pi r_m e + 2\pi r_m^2}{\rho \pi r_m^2 e} \quad (\text{III.1})$$

où  $S_{sp}$  est la surface spécifique et  $\rho$  la masse volumique de la kaolinite ( $\rho = 2,65 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

En tenant compte de l'erreur sur la mesure de la surface spécifique, nous obtenons, à partir de l'équation (III.1), une valeur pour le rayon moyen des grains égale à **0,3 ( $\pm 0,1$ )  $\mu\text{m}$** , valeur que nous utiliserons lorsque nous considérerons la poudre comme constituée des grains de même taille.

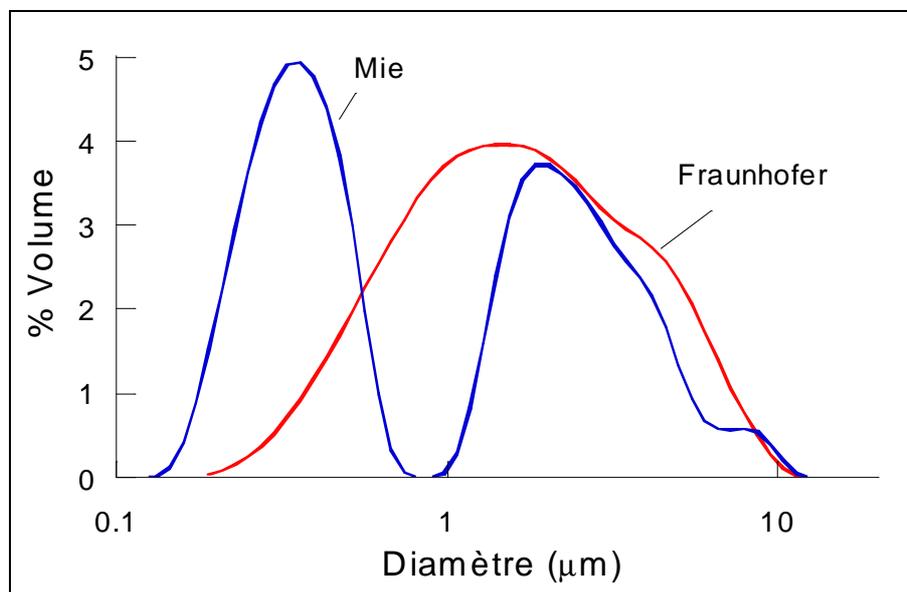
**Remarque** : une mesure de la surface spécifique de la métakaolinite a également été réalisée. Celle-ci est de  $19,6 (\pm 1) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ainsi, la surface spécifique ne varie pas au cours de la réaction.

### III.2.1.4 Distribution granulométrique

La détermination de la distribution granulométrique dans le domaine submicrométrique est difficile. Nous avons tenté de l'obtenir en utilisant un granulomètre Coulter LS 130 en voie humide dans de l'éthanol après dispersion de la poudre à l'aide d'ultrasons.

**Remarque sur les mesures de distribution granulométrique** : deux théories permettent de relier les mesures optiques à la taille des particules : la théorie de Fraunhofer pour les particules supérieures à 1  $\mu\text{m}$  et la théorie de Mie qui s'applique aux petites particules. Ces théories optiques ont été développées en considérant des particules sphériques. L'utilisation de la théorie de Mie nécessite la connaissance de l'indice de réfraction du matériau et du milieu. Nous prendrons la valeur 1,564 pour celui de la kaolinite [91].

Les courbes granulométriques obtenues avec les deux théories optiques de Fraunhofer et de Mie sont représentées sur la figure III.12.



*Figure III.12 : Courbes granulométriques expérimentales*

La théorie de Fraunhofer ne peut être utilisée pour des grains de tailles inférieures à un micron et, vu les observations microscopiques, ne s'applique donc pas à la mesure de la taille des grains de la kaolinite. La théorie de Mie est par contre applicable à la mesure de particules submicrométriques. D'après la figure III.12, deux populations de grains sont présentes : une

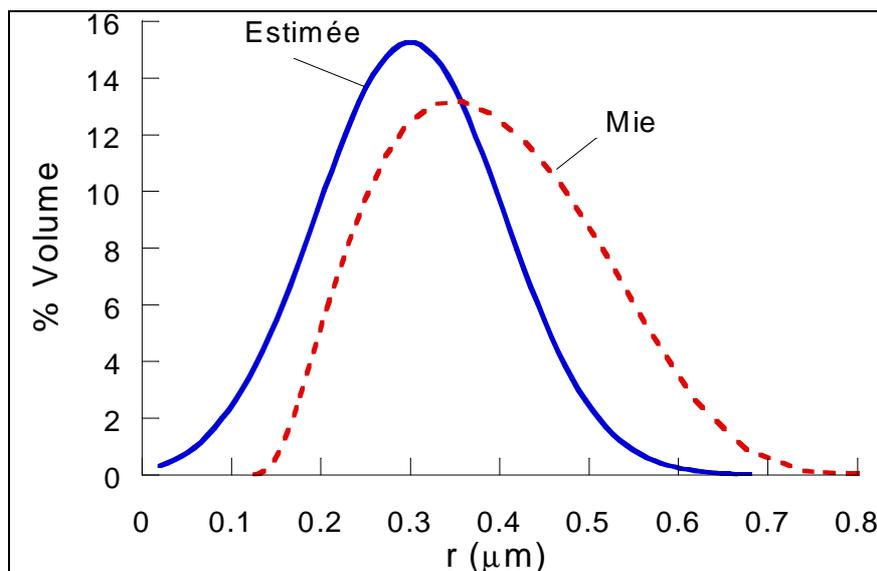
de diamètre supérieur à  $1\ \mu\text{m}$  et qui correspond très probablement à des agrégats, et une de diamètre inférieur à  $1\ \mu\text{m}$  attribuable aux grains individuels de la poudre.

Cependant, les théories optiques de détermination de la distribution granulométrique d'une poudre sont basées sur des calculs où les particules sont sphériques. Or, les grains de kaolinite ont une géométrie de plaquettes de faible épaisseur à face hexagonale. On peut alors se poser la question de la validité d'utiliser la théorie de Mie pour une géométrie de grains très éloignée de la sphère.

Devant cette incertitude, nous avons préféré estimer la distribution granulométrique à l'aide du rayon moyen obtenu par la méthode BET et des observations microscopiques. Celles-ci ont montré que l'épaisseur des plaquettes ne varie presque pas selon les grains, ce qui n'est pas le cas de la surface des faces basales.

Afin d'estimer une distribution du rayon de ces faces, nous avons utilisé une loi normale en fonction du rayon (équation (I.51)), le rayon moyen choisi est celui trouvé par la méthode BET. Le rayon des plus gros grains est déterminé à l'aide des observations microscopiques. Cette distribution des rayons des grains est représentée sur la figure III.13 et comparée à la distribution obtenue à l'aide de la théorie de Mie (uniquement la population de grains dont la taille est inférieure à un micron).

Cette première partie de l'étude expérimentale nous a permis de connaître la géométrie et la taille des grains de la poudre. La deuxième partie présente comment les courbes cinétiques expérimentales ont été obtenues.

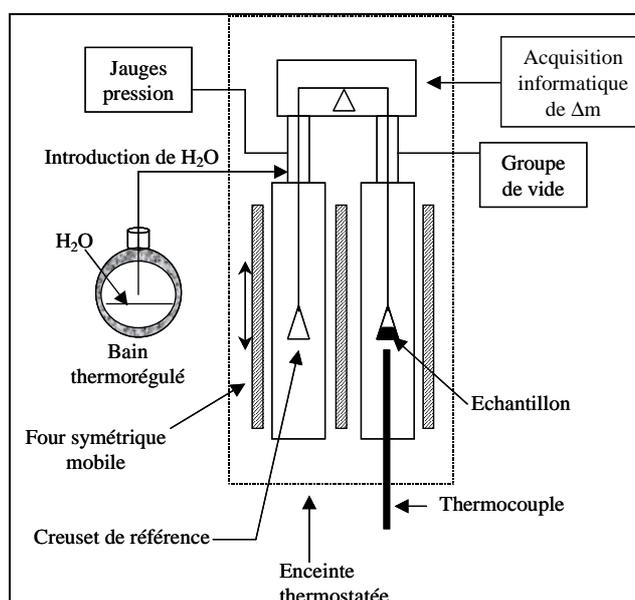


**Figure III.13** : Courbe granulométrique estimée des rayons des grains et comparée à celle obtenue à l'aide du granulomètre

## III.2.2 Etude cinétique de la réaction par thermogravimétrie

### III.2.2.1 Protocole expérimental

L'étude cinétique expérimentale de la déshydroxylation a été réalisée à l'aide d'une thermobalance symétrique SETARAM MTB10<sup>-8</sup> en atmosphère statique. Celle-ci est décrite sur la figure III.14.



**Figure III.14** : Schéma de la thermobalance utilisée pour l'étude de la déshydroxylation de la kaolinite

Les échantillons de 20 mg de kaolinite sont introduits dans la thermobalance. L'échantillon est chauffé à 150°C sous vide dynamique afin d'éliminer l'eau adsorbée.

La vapeur d'eau est ensuite introduite dans la thermobalance à la valeur choisie en fixant la température d'un ballon d'eau thermostaté. Différentes pressions de vapeur d'eau ont été étudiées : 2,5 hPa, 3,8 hPa, 5 hPa, 10 hPa. Certaines expériences ont également été réalisées sous vide dynamique ; on considère alors la pression de vapeur d'eau résiduelle environ égale à 10<sup>-3</sup> hPa. Cette valeur correspond à la pression limite détectable dans notre système. La vapeur d'eau étant un gaz difficile à éliminer, nous supposons que la quantité de gaz restant au sein de la thermobalance est alors de la vapeur d'eau. La pression est contrôlée à l'aide de deux jauges de pression (de type Membranovac MV11052 et Varian WV100<sup>-2</sup>).

Parallèlement, le four est chauffé en position basse jusqu'à la température d'étude de la réaction comprise entre 450°C et 500°C. Une fois que la pression de vapeur d'eau est fixée et

que le four a atteint sa température de consigne, celui-ci est remonté rapidement afin de démarrer la réaction. Un thermocouple placé sous le creuset indique qu'il faut à peu près 300 secondes pour que l'échantillon atteigne la température du four. **Le début de la réaction n'est donc pas en condition isotherme.** Cependant, dans la première partie de la modélisation, nous supposons que la réaction se déroule en condition isotherme tout au long de l'expérience. Nous reviendrons par la suite sur la non isothermicité du début de la réaction.

A partir des expériences de thermogravimétrie décrites précédemment, nous obtenons l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps.

En laissant l'échantillon pendant une longue période à 450°C, il a été possible de déterminer la perte de masse totale de la réaction. Celle-ci est de 13,24%. Elle est inférieure à la perte de masse théorique de cette réaction, 13,98%. Ceci peut d'abord être la conséquence de la présence d'impuretés (quartz, mica), non détectables par diffraction des rayons X, dans les échantillons de kaolinite. De plus, comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique de la réaction, il reste des groupements hydroxydes au sein de la métakaolinite.

Le degré d'avancement de cette réaction est obtenu par la formule :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_t} \quad (\text{III.2})$$

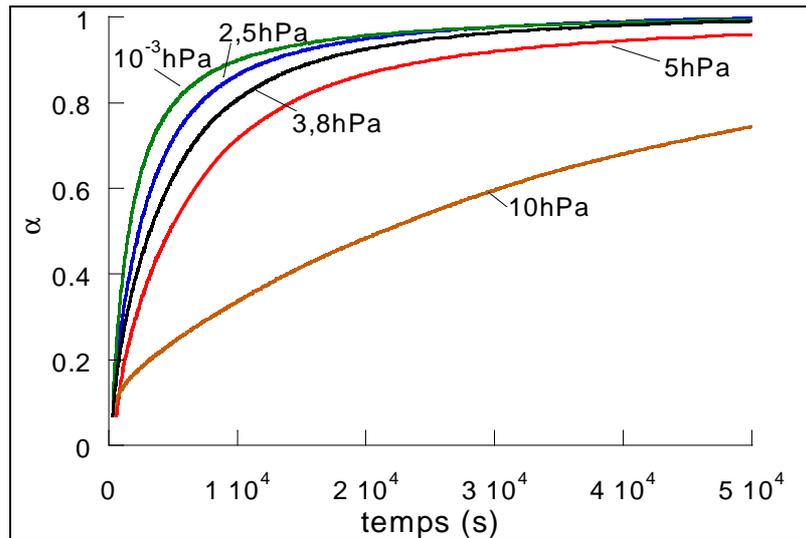
où  $\Delta m(t)$  est la perte de masse à un instant  $t$ , et  $\Delta m_t$  est la perte de masse totale (calculée sur la base de 13,24% de la perte de masse théorique).

### **III.2.2.2 Courbes cinétiques expérimentales**

A partir de ce mode opératoire, les courbes cinétiques expérimentales ont été obtenues pour différentes pressions de vapeur d'eau et différentes températures. Pour toutes ces expériences, la partie non isotherme en début de réaction ne sera pas représentée.

#### **III.2.2.2.1 Influence de la pression de vapeur d'eau**

Pour cette première série d'expériences, la température est fixée à 450°C. Les expériences réalisées à différentes pressions de vapeur d'eau sont représentées sur la figure III.15 avec les courbes  $\alpha(t)$ .

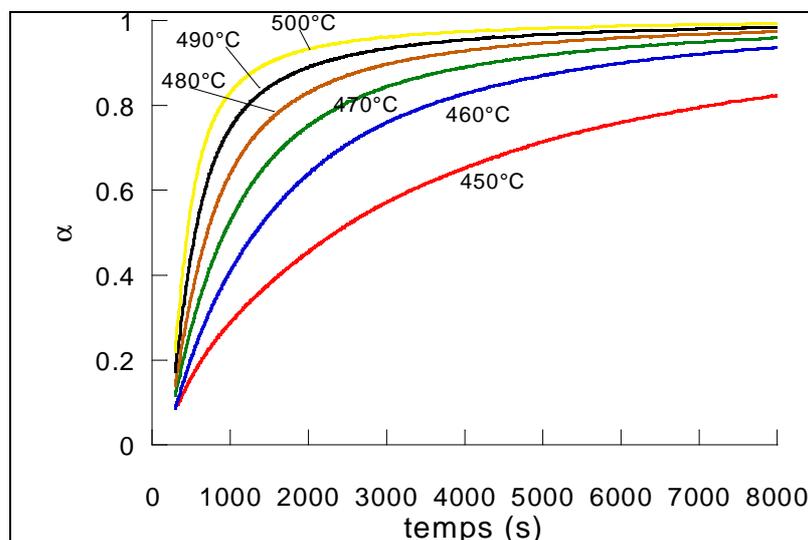


**Figure III.15 :** Courbes cinétiques expérimentales à 450°C pour différentes pressions de vapeur d'eau

Il ressort de cet ensemble d'expériences que l'augmentation de la pression de vapeur d'eau ralentit la réaction. Ceci était prévisible vu que la vapeur d'eau est produite par la réaction et que les conditions expérimentales ne sont pas très éloignées des conditions d'équilibre thermodynamique (à 450°C la pression d'équilibre est de l'ordre de 25 hPa [71]).

### III.2.2.2 Influence de la température

De même l'effet de la température a été étudié à l'aide d'une deuxième série d'expériences. Celles-ci sont effectuées à une pression de vapeur d'eau de 2,5 hPa et sont représentées par les courbes du degré d'avancement en fonction du temps sur la figure III.16.



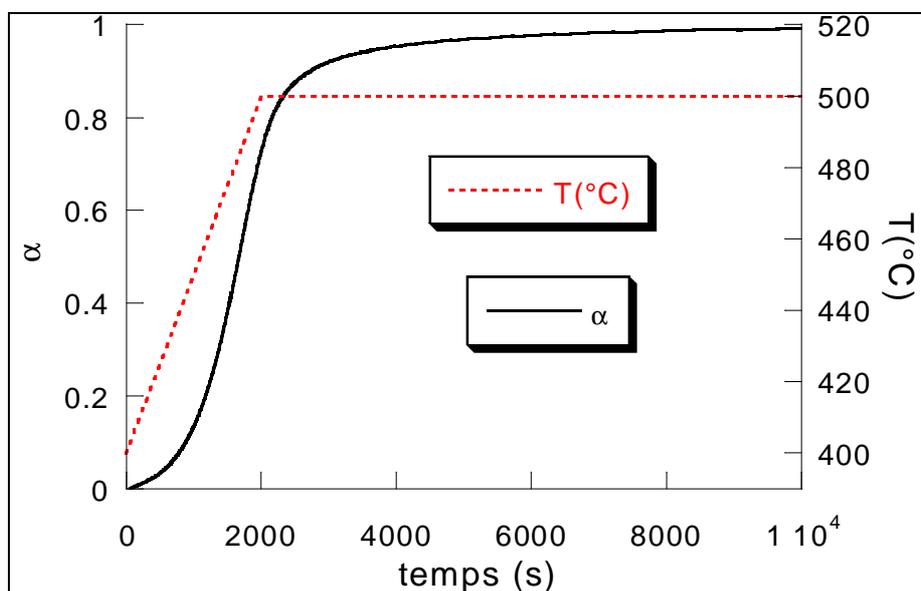
**Figure III.16 :** Courbes cinétiques expérimentales à  $P_{H_2O}=2,5$  hPa pour différentes températures

**Remarque :** comme nous l'avons vu au III.1.2, la deuxième série de données thermodynamiques (logiciel Thermodata) ne prévoit pas que la réaction se produise dans les conditions de températures et de pressions choisies, or c'est le cas. Donc, nous pouvons rejeter ces données. Cependant, ceci ne nous permet pas de conclure de la validité des données de la première série.

### III.2.2.3 Expériences réalisées en programmation de température

Certaines expériences ont également été réalisées en programmation de température. Le protocole expérimental est similaire à celui décrit précédemment mais au lieu de remonter rapidement le four pour démarrer la réaction, nous programmons une montée linéaire de la température.

Un exemple de ce type d'expérience est présenté sur la figure III.17 pour une vitesse de programmation de température de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$  suivi d'un palier isotherme. La pression partielle de vapeur d'eau est fixée à 2,5 hPa dès la température ambiante.



**Figure III. 17 :** Courbe cinétique expérimentale pour une montée en température de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$  ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5 \text{ hPa}$ )

Afin de rendre compte des courbes expérimentales obtenues dans ces différentes conditions, nous allons mettre en place un modèle en utilisant des hypothèses simplificatrices et en considérant d'abord la forme des courbes obtenues en condition « isotherme ».

## III.3 Modélisation de la réaction

---

La méthodologie utilisée pour le développement d'un modèle cinétique applicable en conditions non isotherme et non isobare est celle décrite dans le chapitre II.

La première étape est la détermination d'un modèle de transformation.

### III.3.1 Modèle de transformation

---

La construction du modèle repose toujours sur certaines hypothèses qu'il est nécessaire de vérifier préalablement. Nous verrons successivement :

- la pseudo-stationnarité,
- le test du  $\phi E$ ,
- le test du cas limite.

#### III.3.1.1 Vérification des hypothèses du modèle

##### III.3.1.1.1 Pseudo-stationnarité de la réaction

L'étude expérimentale de la pseudo-stationnarité du système réactionnel a été effectuée par couplage thermogravimétrie-calorimétrie avec un appareil TG-DSC111 décrit en **annexe B**.

Les expériences de thermogravimétrie couplée à la calorimétrie ont été réalisées pour des échantillons de 15 mg de kaolinite sous flux d'hélium à 450°C. La vitesse de montée de la température est de 15°C.min<sup>-1</sup> de la température ambiante jusqu'à 400°C, puis de 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 450°C.

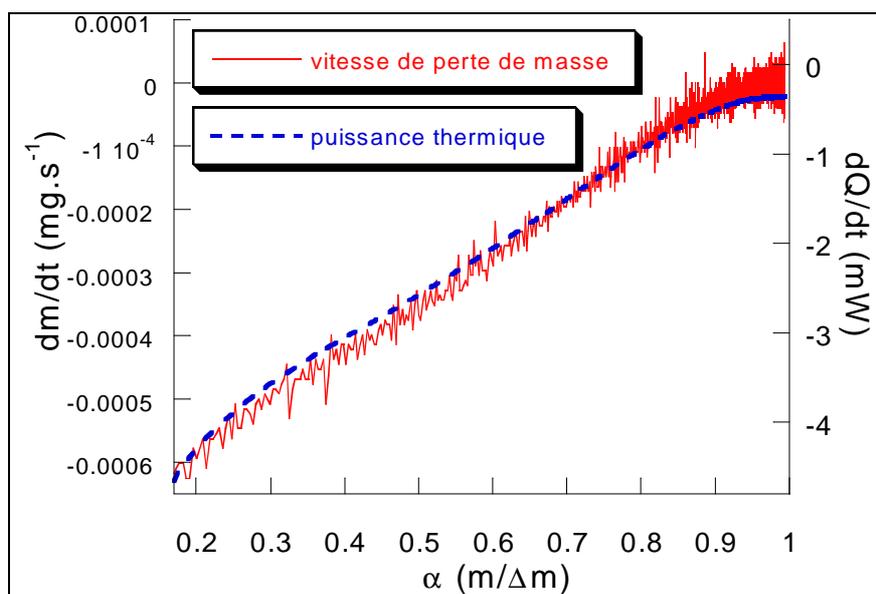
Les courbes calorimétrique et thermogravimétrique en fonction du degré d'avancement (défini par rapport à la perte de masse) sont tracées sur la figure III.18 en ajustant les deux échelles (mg.s<sup>-1</sup> et mW) de manière à superposer au mieux les deux courbes.

Si le système est pseudo-stationnaire alors la relation entre la vitesse de perte de masse (dm/dt) et la puissance thermique (dQ/dt) s'exprime par (cf. équation (B.8)) :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta H^0}{2M_{H_2O}} \frac{dm}{dt} \quad (\text{III.3})$$

où  $\Delta H^0$  est l'enthalpie standard de la réaction et  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau.

**Remarque :** le changement de régime de température, c'est-à-dire le passage d'une montée de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à un palier à  $450^\circ\text{C}$ , entraîne une perturbation sur le signal du calorimètre. Ainsi, la comparaison entre la vitesse de perte de masse et la puissance thermique n'est possible qu'à partir d'un degré d'avancement égal à 0,2.



**Figure III. 18 :** Comparaison entre la vitesse de perte de masse et la puissance thermique pour la déshydroxylation de la kaolinite à  $450^\circ\text{C}$

D'après la figure III.18, il existe bien une affinité orthogonale entre la vitesse de perte de masse et la puissance thermique pour un degré d'avancement supérieur à 0,2. Donc, le système est pseudo-stationnaire au moins à partir de ce degré d'avancement.

De plus, à partir de l'équation (III.3) et du rapport entre la vitesse de perte de masse et la puissance thermique obtenue à partir de la figure III.18, nous avons pu déterminer la valeur de l'enthalpie standard à  $450^\circ\text{C}$  :

$$\Delta H^0 = 230 (\pm 15) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

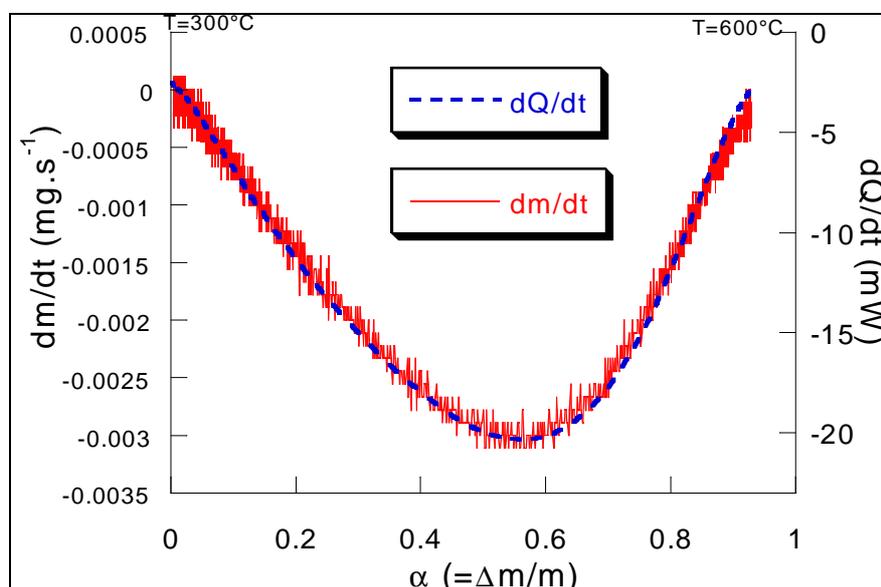
Cette valeur est inférieure à celle obtenue à l'aide des données thermodynamiques [71] ( $\Delta H^0 = 270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Afin de vérifier la pseudo-stationnarité sur l'ensemble de la réaction, nous avons réalisé le couplage calorimétrie-thermogravimétrie pour des expériences réalisées en

programmation en température tout au long de la réaction. Ainsi, le signal relatif à la puissance thermique n'est pas perturbé en début de réaction.

Afin de vérifier le test de pseudo-stationnarité en programmation de température, nous supposons que l'enthalpie standard ne varie pas avec la température dans les conditions de l'expérience. Ainsi, d'après l'équation (III.3), si le système est pseudo-stationnaire, les courbes de vitesse de perte de masse et de puissance thermique doivent de nouveau présenter une affinité orthogonale.

La figure III.19 représente ainsi les deux vitesses obtenues par thermogravimétrie et par calorimétrie en fonction du degré d'avancement pour une programmation en température de  $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  sous hélium.



**Figure III.19** : Comparaison de la vitesse de perte de masse et de la puissance thermique pour une programmation de température de  $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

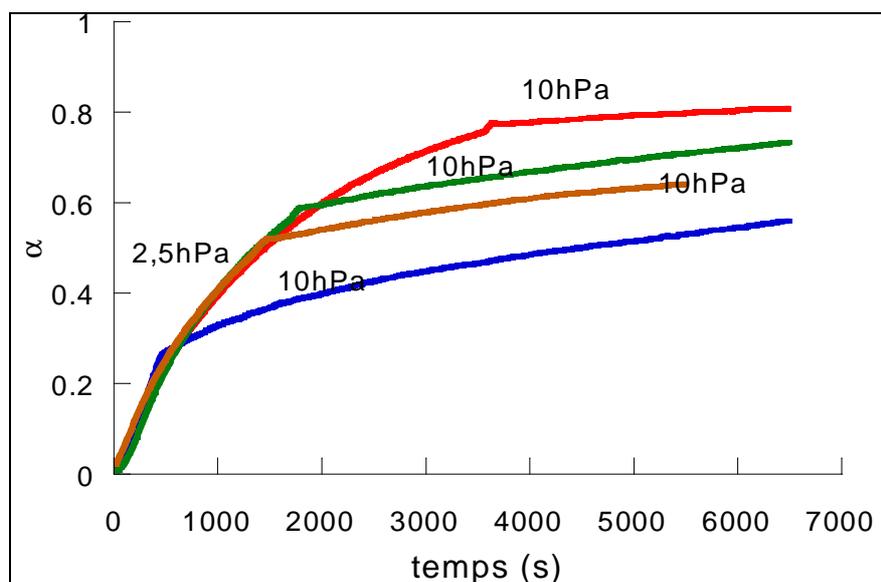
Les courbes, représentatives de la vitesse de perte de masse et de la puissance thermique, présentent une affinité orthogonale entre elles ; par conséquent, nous pouvons considérer que **le système est pseudo-stationnaire** sur tout le domaine de degré d'avancement et pour des températures comprises entre  $300^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$ .

### III.3.1.1.2 Test du $\phi E$

La vérification expérimentale du test du  $\phi E$  est réalisée par thermogravimétrie à l'aide du montage décrit sur la figure III.14. Nous utilisons la méthode développée dans **l'annexe C**.

Ainsi, une série d'expériences est effectuée avec au départ les mêmes conditions de température, 450°C, et de pression de vapeur d'eau, 2,5 hPa. A un certain instant de la réaction, la pression est modifiée rapidement à l'aide du bain thermostaté pour obtenir une pression de vapeur d'eau égale à 10 hPa. Quelques exemples de ces décrochements sont présentés sur la figure III.20.

**Remarque** : la durée nécessaire à un changement de pression est de l'ordre de 200 secondes pour passer de 2,5 à 10 hPa, ce qui est faible devant la durée de l'expérience (>6000 s).



**Figure III.20** : Courbes du degré d'avancement en fonction du temps pour des décrochements en pression de vapeur d'eau de 2,5 à 10 hPa

Pour chaque expérience, les vitesses, avant ( $v_g$ ) et après ( $v_d$ ) le décrochement, sont mesurées, et les rapports entre les deux vitesses sont calculés. Ces résultats sont présentés dans le tableau III.1.

$\alpha$	0,25	0,5	0,57	0,75	0,84	0,9
$v_d$ ( $s^{-1}$ )	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$8,87 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^{-6}$
$v_g$ ( $s^{-1}$ )	$6,42 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$7,09 \cdot 10^{-5}$	$4,43 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$
$v_d/v_g$ ( $\pm 0,04$ )	0,26	0,21	0,23	0,25	0,20	0,20

**Tableau III.1** : Rapport des vitesses à partir de la méthode des décrochements en pression de 2,5 hPa à 10 hPa

A partir de ce tableau et vu l'erreur estimée sur les mesures, il est possible de conclure que le rapport des vitesses ne varie pas quel que soit l'instant du décrochement. Ainsi, la vitesse peut s'écrire sous la forme  $d\alpha/dt = \phi E$ .

### III.3.1.1.3 Test du cas limite

Ce test, décrit dans le premier chapitre, permet de savoir si la réaction correspond ou non à un cas complexe de germination-croissance en observant l'influence du passé sur la réaction. Ainsi, deux expériences ont été réalisées par thermogravimétrie avec la thermobalance MTB10<sup>8</sup>. La première est effectuée selon le protocole expérimental décrit pour obtenir les courbes cinétiques expérimentales en condition « isotherme » pour une pression de vapeur d'eau 2,5 hPa et une température de 460°C. Pour la deuxième expérience, de nouveau, le même mode opératoire est appliqué au départ, avec une pression de vapeur d'eau de 2,5 hPa, mais cette fois-ci une température de 450°C. Au bout d'un certain temps, cette température est modifiée pour obtenir une température de 460°C.

Les vitesses de ces deux expériences sont comparées sur la figure III.21.

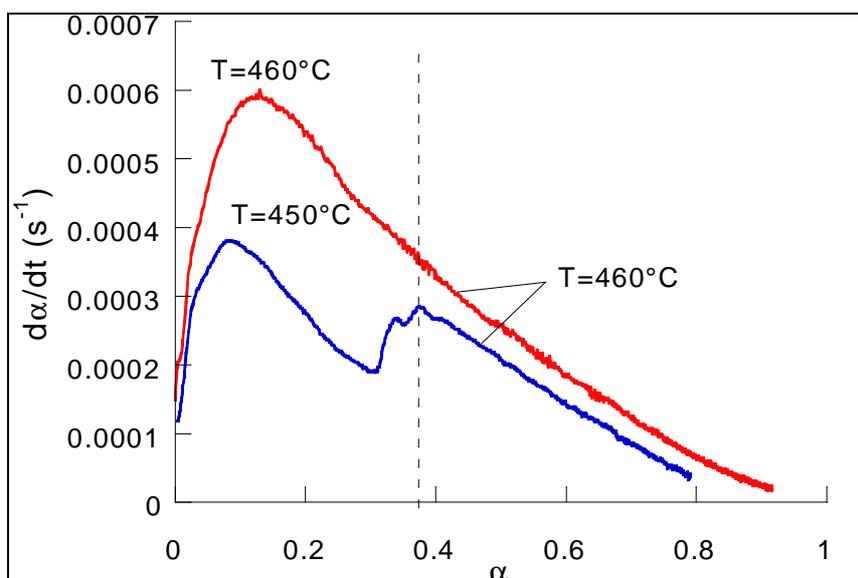


Figure III.21 : Test du cas limite ( $P_{H_2O}=2,5$  hPa)

La vitesse est différente après le décrochement pour les deux expériences (qui sont alors dans les mêmes conditions expérimentales). La vitesse dépend donc du passé de la réaction et nous en déduisons que le **modèle de transformation est un cas complexe de germination-croissance** (et non un modèle limite comme on l'a vu dans l'étude bibliographique).

Une fois ces trois tests réalisés, il est possible de choisir un modèle de transformation en tenant compte de la forme des courbes cinétiques expérimentales obtenues dans les conditions "isotherme" et isobare.

### III.3.1.2 Choix du modèle

La figure III.22 décrit la courbe de la vitesse en fonction du degré d'avancement, pour une expérience isotherme à 480°C et avec une pression de vapeur d'eau fixée à 2,5 hPa. Une nouvelle fois, la partie non isotherme en début de réaction n'est pas représentée.

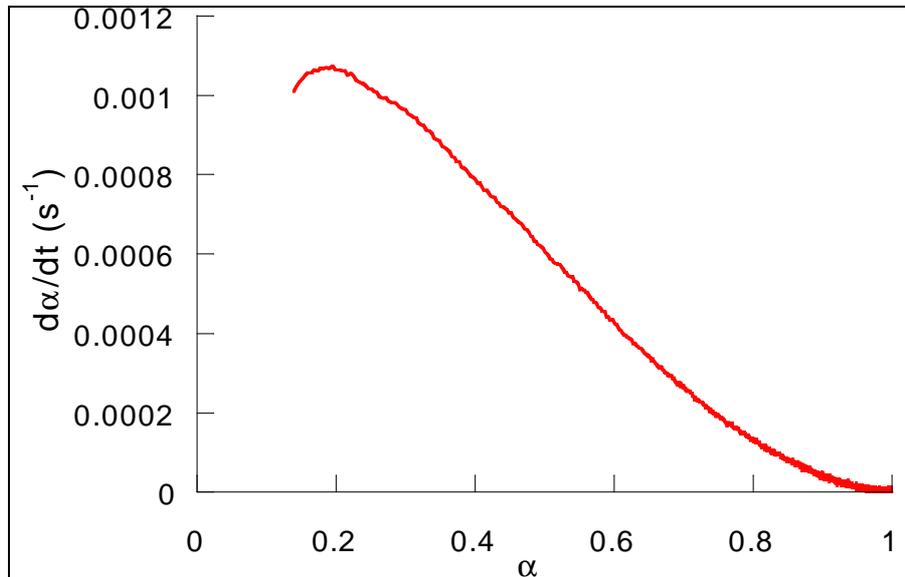


Figure III.22 : Courbe cinétique  $d\alpha/dt$  en fonction de  $\alpha$  pour  $T=480^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5 \text{ hPa}$

Deux éléments de cette courbe vont être utiles pour construire le modèle :

- la présence d'un maximum en accord avec une compétition entre la germination et la croissance (cf. test du cas limite au III.3.1.1.3),
- la forme de la courbe caractéristique d'une étape limitante de **diffusion**. Ce résultat est en accord avec la bibliographie pour les modèles de type D2 (cf. III.1.3).

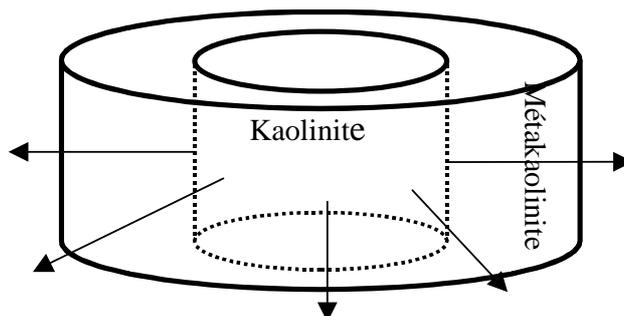
Compte tenu de la nature même de la transformation (déshydroxylation), le sens du **développement de la nouvelle phase**, la kaolinite, ne peut être qu'**interne**.

Nous ne connaissons pas le volume molaire de la métakaolinite. Donc, il n'a pas été possible de calculer le coefficient d'expansion volumique  $Z$  pour cette réaction. Cependant, étant donné que les observations microscopiques montrent que la taille des grains semble être la même au début et en fin de réaction et que la surface spécifique ne varie pas non plus au cours de la déshydroxylation, nous supposons que la taille des grains reste constante durant la réaction, et donc que le **coefficient d'expansion volumique est égal à 1**.

Pour interpréter les courbes cinétiques expérimentales, nous proposons un **modèle de germination-croissance anisotrope**. Ainsi que nous l'avions remarqué au I.1.3 (tableau I.2), seule la croissance anisotrope est compatible avec une étape de diffusion.

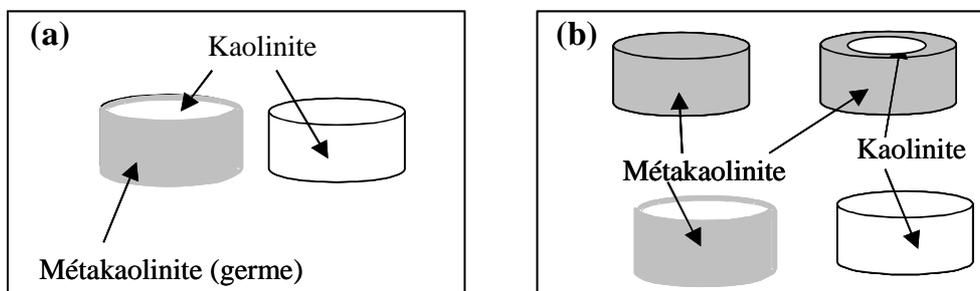
**L'étape limitant la croissance est une étape de diffusion** au sein de la couche de métakaolinite formée. La diffusion se déroule vraisemblablement dans **la direction des feuillets**, parallèlement aux faces basales, de manière prépondérante.

En tenant compte des observations microscopiques, les grains sont assimilés à des **cylindres non poreux** de rayon  $r_0=0,3 \mu\text{m}$  et d'épaisseur  $e=0,05 \mu\text{m}$ . Le schéma d'un grain en cours de transformation est présenté sur la figure III.23.



*Figure III. 23 : Schéma d'un grain en cours de transformation*

Les figures III.24.a et III.24.b décrivent la poudre au cours de la déshydroxylation de la kaolinite. La germination a lieu à la surface des grains avec une fréquence surfacique de germination  $\gamma$  constante. Le germe apparaissant sur un grain entraîne alors quasi instantanément la déshydroxylation de toute la surface du grain. En effet, la vitesse de croissance tangentielle de ces germes est supposée très grande devant la vitesse de croissance radiale (croissance anisotrope). Les germes n'apparaissent pas tous au même moment (figure III.24.a). Comme tous les germes ne se forment pas au même instant, en cours de transformation, il est à la fois possible d'avoir des grains de kaolinite non transformés, des grains en cours de réaction et des grains qui ont complètement réagi (figure III.24.b).



*Figure III. 24 : Poudre de kaolinite en cours de déshydroxylation*

A partir des hypothèses de ce modèle, il est possible de calculer les courbes théoriques du degré d'avancement et de la vitesse en fonction du temps.

### III.3.1.3 Expression de la vitesse

#### III.3.1.3.1 Avec une seule taille de grain

Le calcul de la vitesse pour un modèle de germination-croissance anisotrope à développement interne avec une étape limitante de diffusion pour la croissance, et des grains cylindriques de même taille, est développé dans l'**annexe E** (cf. équation E.21). Il conduit à l'expression de la vitesse en conditions isotherme et isobare suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Vm_K \phi \gamma s_0}{r_0} \int_0^t \exp(-\gamma s_0 \tau) \frac{-4}{\ln(1-\beta(t,\tau))} d\tau \quad (III.4)$$

où  $Vm_K$  est le volume molaire de la kaolinite.  $\beta(t,\tau)$  est le degré d'avancement d'un grain né à  $\tau$  et est solution de l'équation :

$$\beta + (1-\beta) \ln(1-\beta) = \frac{4Vm_K \phi}{r_0} (t-\tau) \quad (III.5)$$

En résolvant le système d'équations (III.4) et (III.5), par l'utilisation d'un calcul numérique réalisé sous MATLAB 5.3 et développé en collaboration avec Eric Touboul du centre SIMMO de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, il est possible d'obtenir la vitesse  $\frac{d\alpha}{dt}$  en fonction du temps et, par intégration de celle-ci, l'expression du degré d'avancement.

**Remarque** : l'équation (III.4) correspond à l'écriture  $d\alpha/dt = \phi E$  avec une fonction d'espace égale à :

$$E(t) = \frac{Vm_K \gamma s_0}{r_0} \int_0^t \exp(-\gamma s_0 \tau) \frac{-4}{\ln(1-\beta(t,\tau))} d\tau \quad (III.6)$$

#### III.3.1.3.2 Avec une distribution granulométrique

L'introduction d'une distribution granulométrique dans le calcul de la vitesse est simple à réaliser. A partir du calcul précédent, nous pouvons déterminer l'expression du degré d'avancement pour une taille de grain  $r$ . Notons celui ci  $\alpha(t,r)$ . Il est possible de réaliser ce

calcul pour n'importe quel rayon et d'en déduire l'expression du degré d'avancement pour une poudre de grains de tailles différentes (cf. équation I.66).

La vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{d\alpha(t,r)}{dt} g(r) d(r) \quad (\text{III.7})$$

$r_{\min}$  est le rayon des plus petits grains et  $r_{\max}$  le rayon des plus gros.

La distribution granulométrique des rayons des particules ( $g(r)$ ) a été présentée sur la figure III.13.

De nouveau, l'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide du logiciel Matlab 5.3.

### **III.3.1.4 Comparaison avec l'expérience**

#### **III.3.1.4.1 Avec une seule taille de grain**

Les courbes théoriques obtenues à partir des équations (III.4) et (III.5) dépendent de deux paramètres inconnus :  $\gamma$  et  $\phi$ . La détermination de ces paramètres est réalisée à l'aide de la méthode présentée dans **l'annexe D** en utilisant les vitesses réduites et le paramètre de modèle A. Les équations de la vitesse réduite sont présentées dans **l'annexe E**. De plus, dans cette annexe, figure également un exemple de comparaison en vitesse réduite d'une courbe expérimentale et d'une courbe théorique, avec la recherche du paramètre A, ainsi que la détermination de l'erreur sur A,  $\phi$  et  $\gamma$ . Comme le montre le tableau III.2, le paramètre de modèle (proportionnel au rapport  $\gamma/\phi$ ) augmente avec la pression de vapeur d'eau.

<b>P<sub>H2O</sub> (hPa)</b>	10 <sup>-3</sup>	2,5	3,8	5	10
<b>A</b>	15±2	25±5	45±10	55±15	600±? *

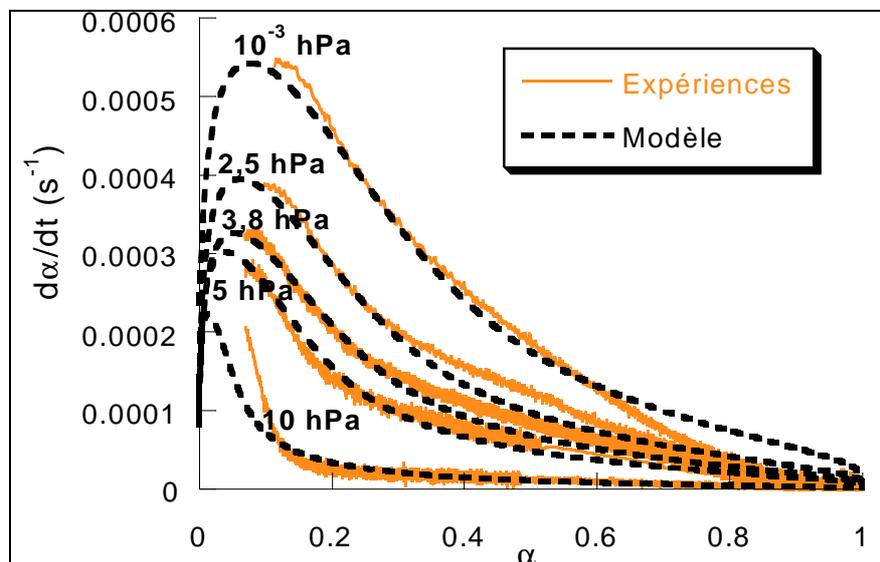
*Tableau III.2 : Valeur de A en fonction de la pression de vapeur d'eau*

Ainsi, nous avons pu déterminer les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  par ajustement entre les courbes calculées et les courbes expérimentales. La confrontation entre ces courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement pour différentes pressions de vapeur d'eau, et pour une température de 450°C, est présentée sur la figure III.25.

**Remarque 1** : seule la partie isotherme des courbes expérimentales est représentée sur les figures qui montrent la comparaison entre le modèle et l'expérience.

**Remarque 2** : l'erreur sur le paramètre de modèle de l'expérience à 10 hPa n'a pu être déterminée. En effet, pour cette expérience nous n'avons pas accès à la position du maximum de vitesse (voir figure III.25). Cette expérience est proche du cas limite de germination instantanée ( $\gamma$  grand). Les différences entre les courbes de vitesse pour les valeurs de fréquence surfacique de germination élevées interviennent au début de celles-ci. Or, nous ne pouvons pas considérer ce début puisqu'il se déroule en condition non isotherme. Donc, il n'est pas possible de déterminer une valeur précise de A.

La valeur très élevée de  $\gamma$  à 10 hPa de vapeur d'eau n'est pas un artefact, même s'il existe une incertitude importante sur sa détermination. En effet, nous avons tenté de réaliser des expériences en établissant une pression supérieure à la pression d'équilibre, l'échantillon étant déjà à la température voulue pour la réaction. Dans ces conditions, après diminution de la pression de vapeur d'eau à la valeur de l'expérience inférieure à la pression d'équilibre, nous avons observé que la forme des courbes était différente, en particulier le maximum de vitesse avait disparu. Cette modification de la forme des courbes traduit en fait le passage à un modèle limite de transformation, dans lequel la germination est instantanée, en accord avec une très forte augmentation de  $\gamma$  quand la pression de vapeur d'eau augmente.



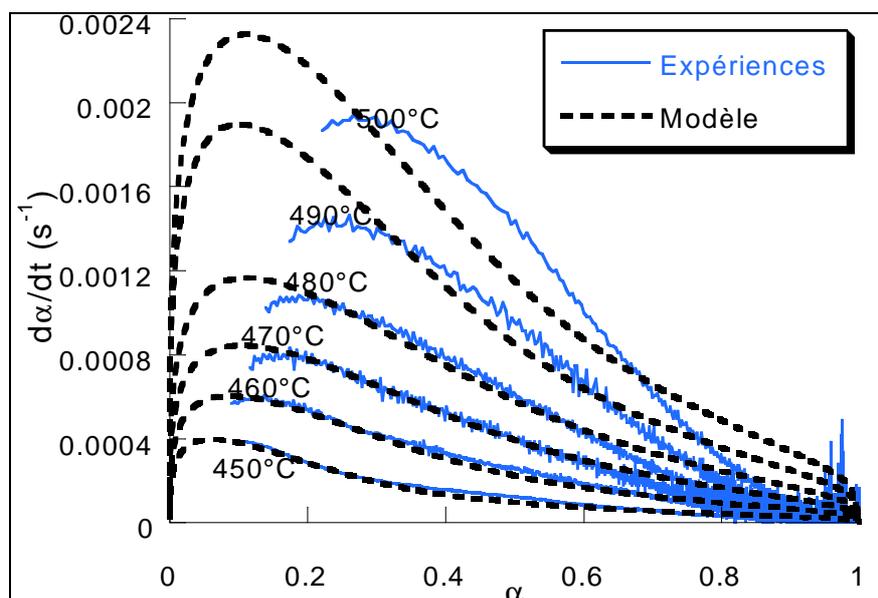
**Figure III.25** : Comparaison des courbes cinétiques expérimentales et théoriques pour différentes pressions de vapeur d'eau ( $T=450^{\circ}C$ )

Pour les pressions de vapeur d'eau comprises entre  $10^{-3}$  et 5 hPa, le modèle représente assez bien la vitesse expérimentale sauf pour la fin des courbes. On peut penser que ces écarts

proviennent de la granularité de la poudre qui n'a pas encore été prise en compte, et peut être aussi du début non isotherme des expériences.

Pour l'expérience réalisée à 10 hPa, le modèle n'interprète pas bien le début de l'expérience. Cette expérience est proche du cas limite de germination instantanée.

Comme le montre la figure III.26, les courbes théoriques ont également été comparées aux expériences réalisées à différentes températures pour une même pression de vapeur d'eau (2,5 hPa).



**Figure III. 26 :** Comparaison des courbes cinétiques expérimentales et théoriques pour différentes températures ( $P_{H_2O}=2,5$  hPa)

L'ajustement a été plus délicat. En effet, plus les expériences se déroulent à haute température, plus une partie importante de la réaction se déroule en condition non isotherme. Par exemple à 500°C, la partie isotherme de l'expérience débute seulement à partir d'un degré d'avancement égal à 0,2. Ceci explique pourquoi le modèle ne décrit pas bien l'expérience à 490°C et 500°C : le modèle considère que la réaction se déroule en condition isotherme, or avec ces températures, on s'éloigne beaucoup de ces conditions.

Pour les courbes obtenues à une température inférieure, nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment à savoir que le modèle décrit assez bien l'expérience, mais qu'il existe des écarts en fin d'expérience.

Afin d'essayer de comprendre cette différence entre les courbes théoriques et expérimentales en fin de réaction, nous avons considéré une distribution granulométrique dans le calcul de la vitesse.

### III.3.1.4.2 Avec une distribution granulométrique

Les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$ , nécessaires au calcul, sont celles obtenues précédemment pour une population de grains de même taille.

Les figures III.27 et III.28 présentent la confrontation entre les courbes calculées et les courbes expérimentales pour les différentes pressions de vapeur d'eau à 450°C (figure III.27) et pour les différentes températures avec une pression de 2,5 hPa (figure III.28).

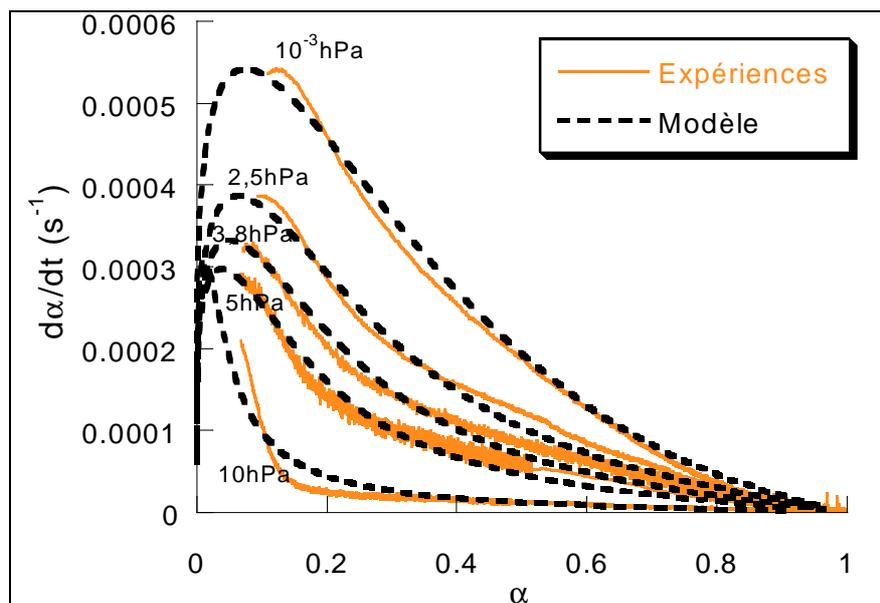


Figure III.27 : Comparaison des courbes cinétiques expérimentales et théoriques pour différentes pressions de vapeur d'eau ( $T=450^{\circ}\text{C}$ ) en considérant une distribution granulométrique

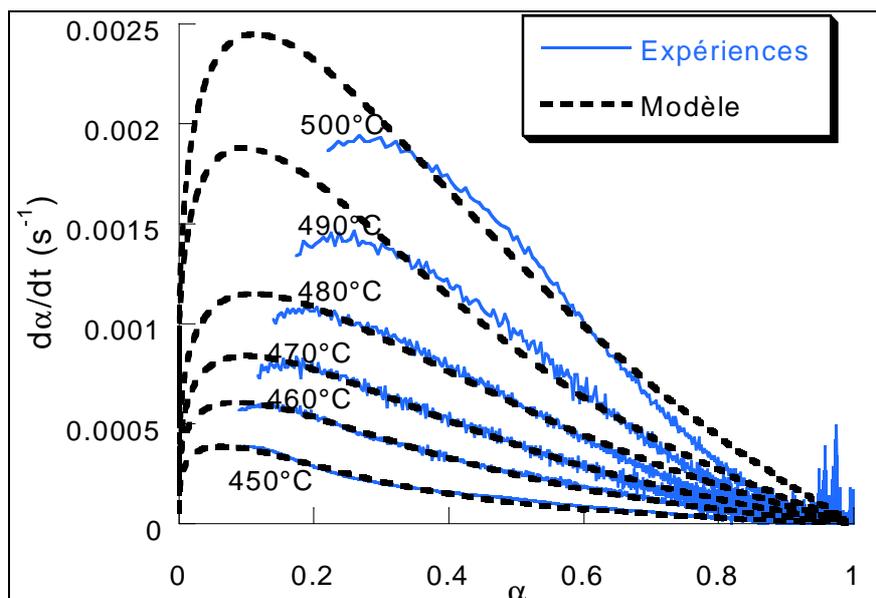


Figure III.28 : Comparaison des courbes cinétiques expérimentales et théoriques pour différentes températures ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5 \text{ hPa}$ ) en considérant une distribution granulométrique

Comme le montrent ces deux figures, la prise en compte des différentes tailles des grains dans le calcul de la vitesse, donne un meilleur accord entre les courbes calculées et les courbes expérimentales, en particulier en ce qui concerne la fin de la réaction.

Cependant, pour des températures élevées où la réaction se déroule rapidement, une nouvelle fois le modèle n'interprète pas bien la courbe cinétique expérimentale. Ceci est la conséquence du traitement des courbes en condition isotherme alors qu'une partie a lieu à température non constante. Il est donc nécessaire de prendre en compte dans le modèle, la variation initiale de température.

Mais pour cela, il faut connaître l'évolution de la réactivité surfacique de croissance et celle de la fréquence surfacique de germination en fonction de la température. Afin d'obtenir les lois correspondantes, nous présentons les résultats de la modélisation physico-chimique.

### **III.3.2. Modélisation physico-chimique**

---

#### **III.3.2.1 Variation de $\phi$ et $\gamma$ en fonction des conditions physico-chimiques**

##### **III.3.2.1.1 Par comparaison du modèle avec les expériences**

L'ajustement des courbes théoriques sur les courbes expérimentales nous a permis d'obtenir les valeurs de la fréquence surfacique de germination, et de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression de vapeur d'eau, et de la température. Ces valeurs sont présentées dans les figures III.29 et III.30.

La réactivité surfacique de croissance diminue avec la pression de vapeur d'eau, alors que la fréquence surfacique de germination est constante pour les basses pressions de vapeur d'eau ( $P_{H_2O} < 5$  hPa), puis augmente pour la pression la plus forte ( $P_{H_2O} = 10$  hPa). Pour cette pression, nous rappelons que le modèle ne permet pas de bien interpréter le début de l'expérience.

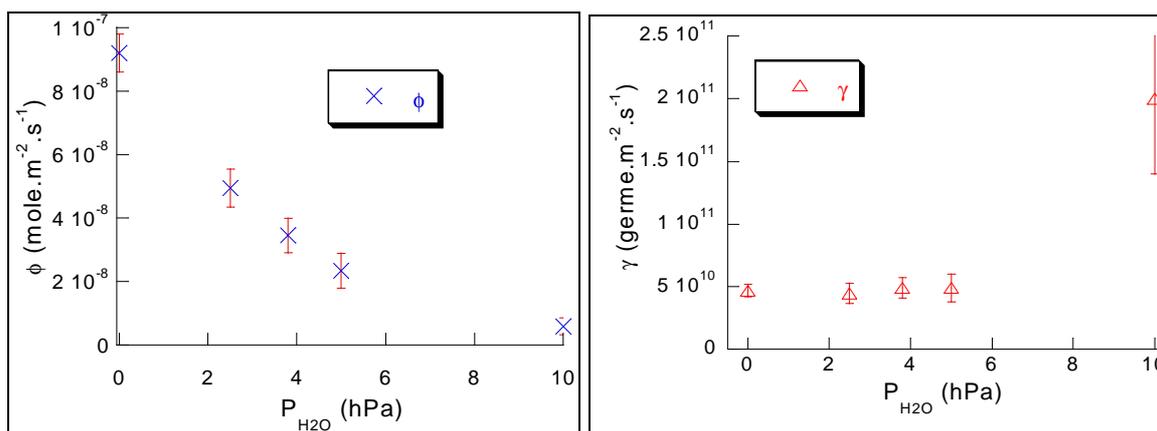


Figure III.29 : Valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  en fonction de la pression de vapeur d'eau ( $T=450^\circ\text{C}$ )

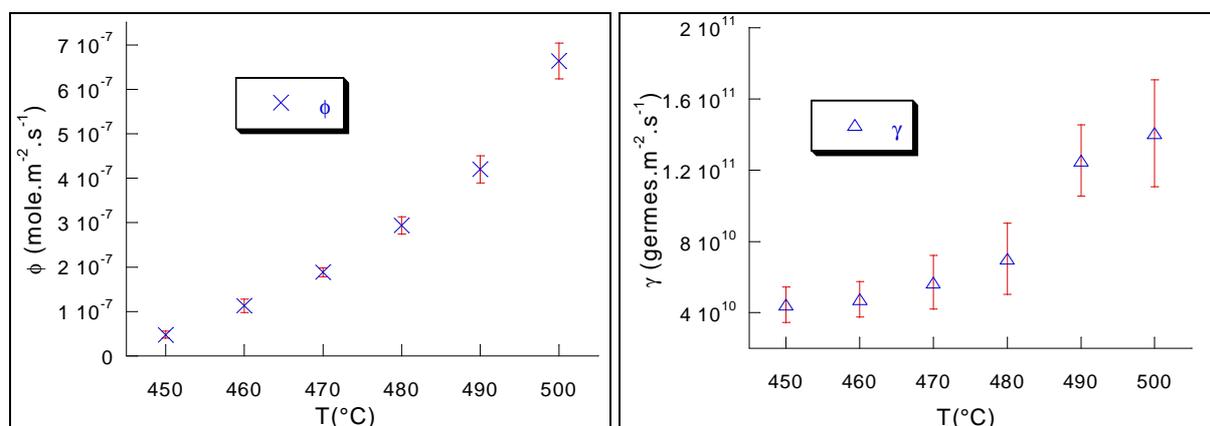


Figure III.30 : Valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  en fonction de la température

La réactivité surfacique de croissance et la fréquence surfacique de germination augmentent avec la température. Cependant, les valeurs trouvées pour les températures les plus élevées ( $490^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ ) ne sont pas très précises puisque, pour ces températures, considérer la réaction comme se déroulant à température constante ne semble plus du tout valable. D'ailleurs, le modèle développé ne permet pas d'interpréter correctement ces courbes expérimentales.

### III.3.2.1.2 Par la méthode des décrochements

La méthode des décrochements (ou de l'isolement, cf. I.1.4.2.1) a également été utilisée dans la recherche des variations de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression de vapeur d'eau ( $\phi(P_{H_2O})$ ) et de la température ( $\phi(T)$ ).

➤  $\phi(P_{H_2O})$

Une série d'expériences a été réalisée par thermogravimétrie, en débutant celles-ci à 450°C sous 2,5 hPa de vapeur d'eau. Puis, au même degré d'avancement ( $\alpha=0,3$ ), la pression de vapeur d'eau est modifiée en changeant la température du bain thermorégulé, et fixée à une nouvelle valeur. Ces expériences sont présentées sur la figure III.31.

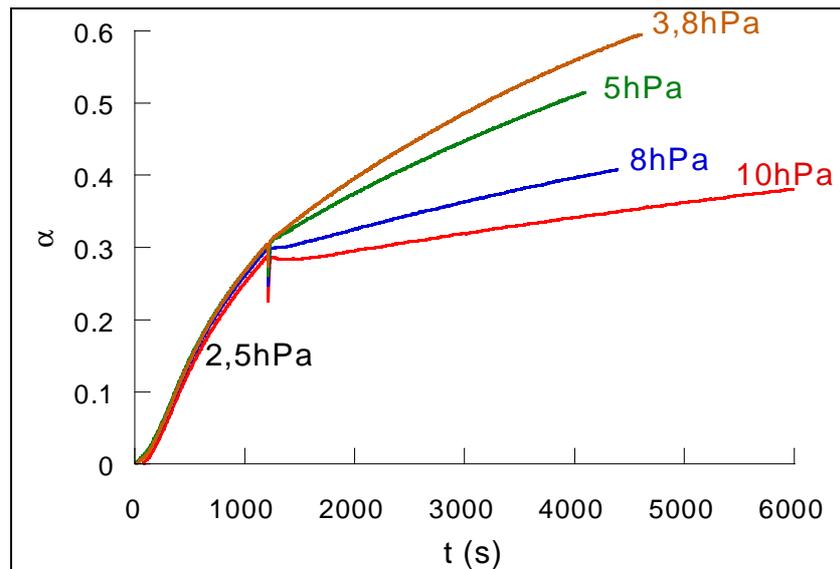


Figure III. 31 : Décrochements en pression de vapeur d'eau ( $T=450^{\circ}C$ )

Le rapport des vitesses, avant et après le décrochement, permet d'accéder aux valeurs de  $\phi(P_{H_2O})/\phi(2,5 \text{ hPa})$  à 450°C présentées sur la figure III.32.

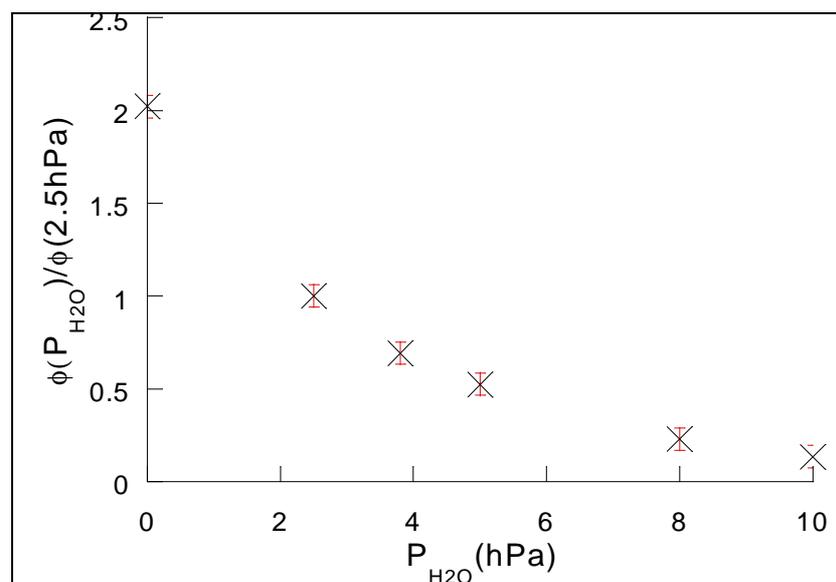


Figure III. 32 : Evolution de  $\phi$  en fonction de la pression de vapeur d'eau par la méthode des décrochements ( $T=450^{\circ}C$ )

➤  $\phi(T)$

De nouveau, des expériences sont commencées dans les mêmes conditions de température, 450°C, et de pression de vapeur d'eau, 2,5 hPa. Cette fois ci, comme le montre la figure III.33, la température est modifiée rapidement pour être fixée à une nouvelle valeur.

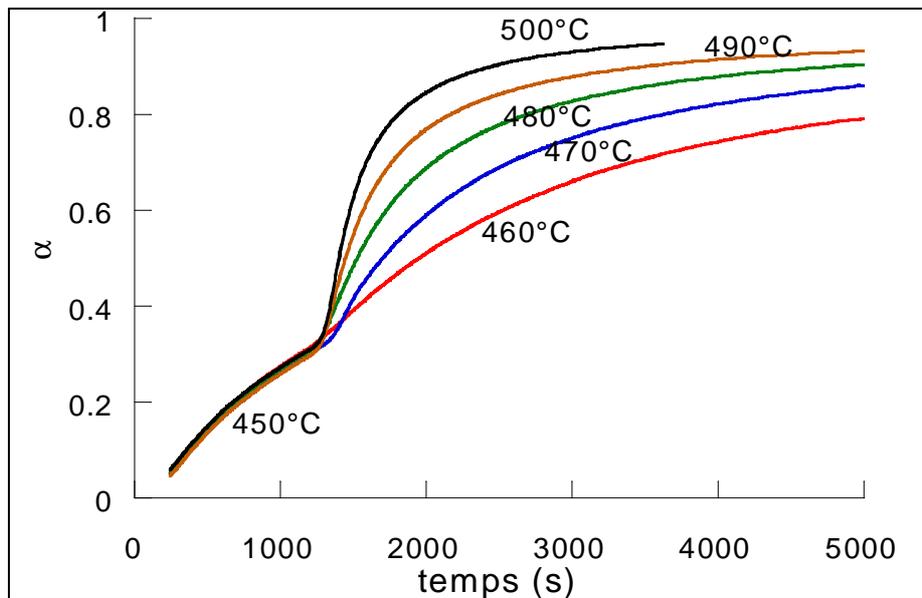


Figure III.33 : Décrochements en température ( $P_{H_2O}=2,5 \text{ hPa}$ )

Le rapport des vitesses conduit à la courbe  $\phi(T)/\phi(450^\circ\text{C})$  en fonction de la température pour une pression de vapeur d'eau de 2,5 hPa tracée sur la figure III.34.

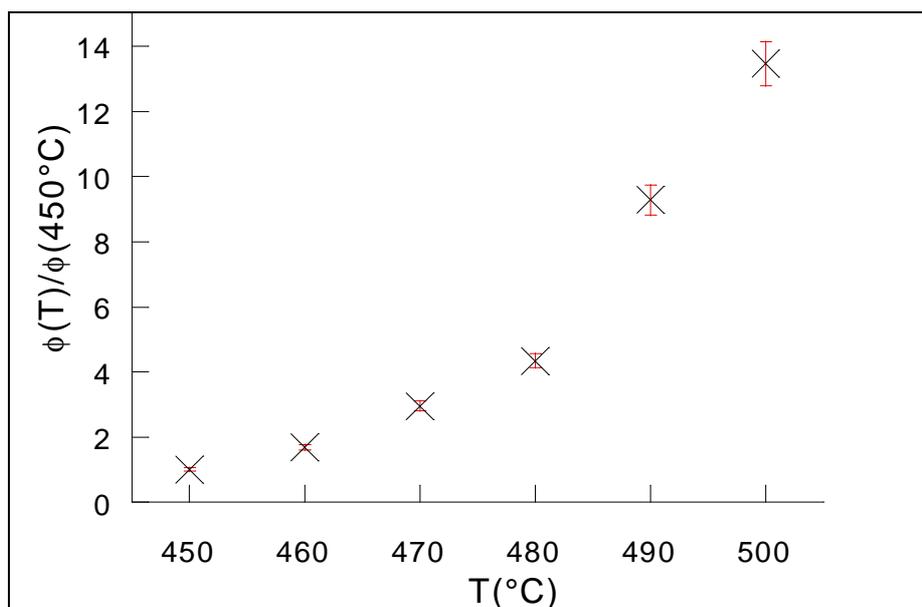
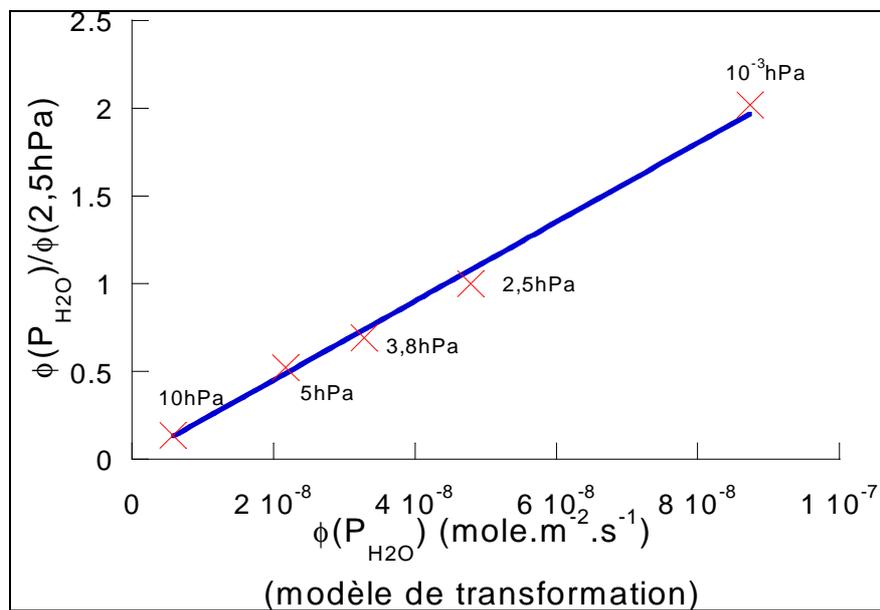


Figure III. 34 : Evolution de  $\phi$  en fonction de la température par la méthode des décrochements ( $P_{H_2O}=2,5 \text{ hPa}$ )

Les variations de la réactivité surfacique de croissance en fonction des conditions expérimentales ont été obtenues de deux façons différentes : d'une part par comparaison entre le modèle de transformation et l'expérience, et d'autre part directement par l'expérience à l'aide de la méthode des décrochements. Voyons à présent si ces deux méthodes donnent les mêmes résultats, ce qui validera le modèle de germination-croissance utilisé.

### III.3.2.1.3 Validation du modèle de transformation

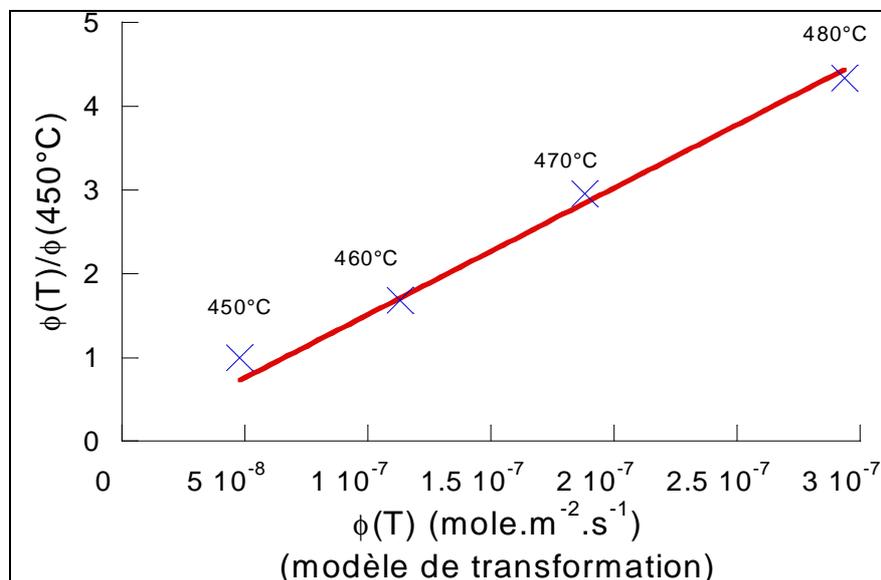
La comparaison des valeurs de  $\phi$ , déterminées par les deux méthodes, permet de prouver la validité du modèle développé puisque la méthode des décrochements est purement expérimentale. Ainsi, la figure III.35 représente, pour les différentes pressions de vapeurs d'eau, le tracé du rapport  $\phi(P_{H_2O})/\phi(2,5 \text{ hPa})$  obtenu par la méthode des décrochements en fonction de  $\phi(P_{H_2O})$  obtenue à l'aide du modèle de transformation. Il existe une relation linéaire dont la pente est l'inverse de la réactivité surfacique de croissance à 2,5 hPa.



**Figure III.35** : Comparaison des valeurs de la réactivité surfacique de croissance obtenues par le modèle de transformation et par la méthode des décrochements pour différentes pressions de vapeur d'eau

De même les valeurs de la réactivité surfacique de croissance ont été comparées pour différentes températures, sur la figure III.36, en traçant  $\phi(T)/\phi(450^\circ\text{C})$  obtenu par la méthode des décrochements en fonction de  $\phi(T)$  obtenue par confrontation entre les expériences et le modèle de transformation. Comme nous l'avons évoqué, les valeurs de la réactivité surfacique

de croissance à 490°C et 500°C sont très approximatives puisque ces expériences doivent être modélisées en condition non isotherme. Ainsi, nous comparerons uniquement les valeurs obtenues pour des températures inférieures.



**Figure III.36** : Comparaison des valeurs de la réactivité surfacique de croissance obtenues par le modèle de transformation et par la méthode des décrochements pour différentes températures

De nouveau, il existe une relation linéaire entre les valeurs de la réactivité surfacique de croissance obtenues par les deux méthodes pour différentes températures.

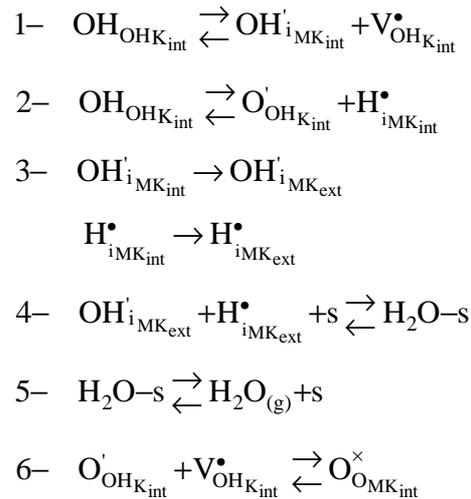
Ce résultat valide le modèle de germination-croissance anisotrope et les valeurs de la réactivité surfacique de croissance obtenues à l'aide de ce modèle.

Essayons de trouver à présent un mécanisme de croissance qui permette d'interpréter l'évolution de cette grandeur en fonction des paramètres physico-chimiques.

### III.3.2.2 Mécanisme réactionnel de croissance

Afin d'écrire un mécanisme réactionnel relatif à la croissance de la couche de métakaolinite, les notations de *Kröger* [69] ont été utilisées. De plus les indices K ou MK indiquent la phase dans laquelle se trouve l'espèce considérée, kaolinite ou métakaolinite respectivement, et int ou ext l'interface où se situe cette espèce, interne ou externe respectivement. Les sites d'adsorption sont notés s et les molécules d'eau adsorbées H<sub>2</sub>O-s.

Le mécanisme de croissance proposé comprend six étapes élémentaires :



Les deux premières étapes se déroulent à l'interface interne (entre la kaolinite et la métakaolinite), et correspondent à la création de défauts : ions hydroxydes en positions interstitielles et protons dans la métakaolinite, lacunes d'hydroxydes et ions oxygène en positions d'hydroxydes dans la kaolinite. La troisième étape est la diffusion des défauts au sein de la métakaolinite, de l'interface interne vers l'interface externe. L'étape (4) a lieu à l'interface externe et correspond à la formation d'une molécule d'eau qui est désorbée pendant l'étape (5). L'étape (6) traduit l'avancement de l'interface interne avec la création de la phase métakaolinite.

D'après le modèle de transformation, l'étape limitant la croissance est une étape de diffusion à travers la couche de métakaolinite formée. Il s'agit de l'étape (3). Deux défauts diffusent : les ions hydroxydes et les protons. Celui qui possède le plus faible coefficient de diffusion est vraisemblablement l'ion hydroxyde en position interstitielle. En supposant l'électroneutralité de la métakaolinite, les protons vont diffuser à la même vitesse que les ions hydroxydes.

Les étapes (1), (2), (4), (5) et (6) sont supposées être à l'équilibre et on note  $K_i$  la constante d'équilibre de l'étape  $i$ . Ainsi, en considérant l'étape de diffusion des ions hydroxydes comme étape limitante, l'expression de la réactivité surfacique de croissance peut s'écrire selon l'équation (III.8) :

$$\phi = \frac{D}{l_0} ([\text{OH}'_{\text{iMK}_{\text{int}}}] - [\text{OH}'_{\text{iMK}_{\text{ext}}}] ) \quad (\text{III.8})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion des hydroxydes au sein de la métakaolinite, et comme nous l'avons vu au premier chapitre (équation I.25),  $l_0$  est une longueur arbitraire nécessaire pour avoir la réactivité surfacique de croissance en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , nous avons choisi ici  $l_0$  égal au rayon moyen des grains ( $l_0=r_0=0,3 \mu\text{m}$ ).

Les étapes (1), (2), (4), (5) et (6) étant à l'équilibre, on peut écrire les équations :

$$K_1 = [V_{OHK_{int}}^\bullet] [OH'_{iMK_{int}}] \quad (III.9)$$

$$K_2 = [O'_{OHK_{int}}] [H^\bullet_{iMK_{int}}] \quad (III.10)$$

$$K_4 = \frac{[H_2O-s]}{[H^\bullet_{iMK_{ext}}] [OH'_{iMK_{ext}}] [s]} \quad (III.11)$$

$$K_5 = \frac{[s]P_{H_2O}}{[H_2O-s]} \quad (III.12)$$

$$K_6 = \frac{1}{[O'_{OHK_{int}}] [V_{OHK_{int}}^\bullet]} \quad (III.13)$$

L'électroneutralité dans chaque phase et à chaque interface permet d'écrire :

$$[V_{OHK_{int}}^\bullet] = [O'_{OHK_{int}}] \quad (III.14)$$

$$[OH'_{iMK_{int}}] = [H^\bullet_{iMK_{int}}] \quad (III.15)$$

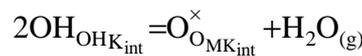
$$[OH'_{iMK_{ext}}] = [H^\bullet_{iMK_{ext}}] \quad (III.16)$$

Les équations (III.9) à (III.16) permettent de déterminer la concentration des différents intermédiaires aux deux interfaces, et en particulier celles en ions hydroxydes. Ainsi, l'équation (III.8) peut s'écrire :

$$\phi = \frac{D}{r_0} \sqrt{K_1 K_2 K_6} \left( 1 - \frac{P_{H_2O}^{1/2}}{\sqrt{K_1 K_2 K_4 K_5 K_6}} \right) \quad (III.17)$$

où  $P_{H_2O}$  est la pression de vapeur d'eau divisée par la pression de référence (1 bar).

Le produit des constantes d'équilibre  $K_1 K_2 K_4 K_5 K_6$  est égal à la pression d'équilibre, d'après le mécanisme écrit précédemment dont la réaction bilan met en jeu une molécule d'eau :



Nous noterons  $P_{eq}$  la pression de vapeur d'eau à l'équilibre. L'équation (III.17) peut donc également s'écrire :

$$\phi = \frac{D}{r_0} \sqrt{K_1 K_2 K_6} \left( 1 - \frac{P_{H_2O}^{1/2}}{P_{eq}^{1/2}} \right) \quad (III.18)$$

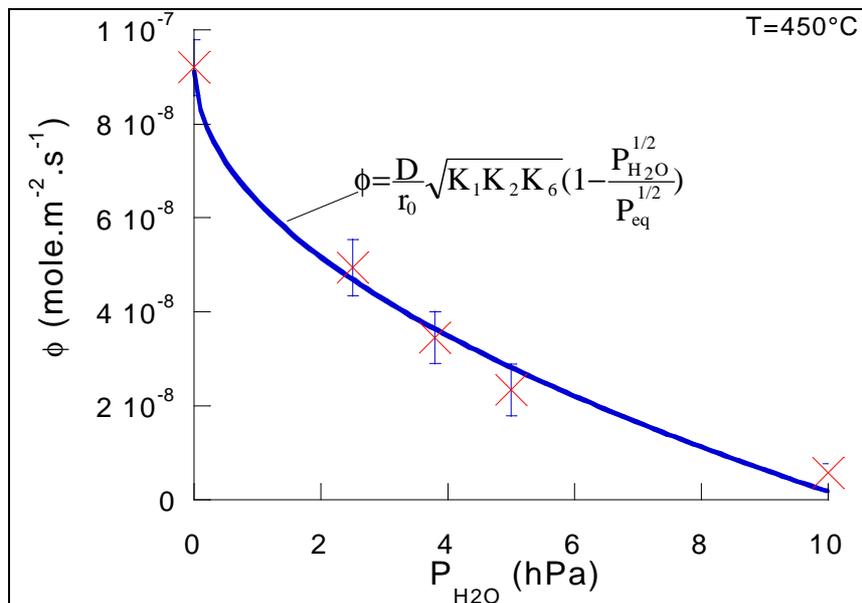
La pression d'équilibre peut être déterminée à l'aide du diagramme thermodynamique de la figure III.2. Cependant, comme nous l'avons vu, ces données thermodynamiques ne sont pas connues de manière très précise. Donc, nous allons déterminer la pression d'équilibre de la réaction en confrontant la loi (III.18) aux valeurs de la réactivité surfacique de croissance obtenues pour différentes pressions de vapeur d'eau.

➤ **Comparaison avec les valeurs expérimentales de la réactivité surfacique de croissance**

•  $\phi(\text{PH}_2\text{O})$  :

L'équation (III.18) peut être confrontée aux valeurs expérimentales obtenues, soit par comparaison avec l'expérience, soit par la méthode des décrochements.

Ainsi, la figure III.37 présente l'ajustement de la loi précédente par rapport aux valeurs de  $\phi$  en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une température de 450°C.



**Figure III.37** : Comparaison des valeurs expérimentales de  $\phi$  à différentes pressions de vapeur d'eau avec la loi déterminée à l'aide du mécanisme réactionnel de croissance

La loi, obtenue à l'aide du mécanisme réactionnel, interprète bien l'évolution de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression de vapeur d'eau. L'ajustement de cette loi est réalisé à l'aide de deux paramètres, et donc à 450°C :

$$\frac{D}{r_0} \sqrt{K_1 K_2 K_6} = 9,2 \cdot 10^{-8} (\pm 3 \cdot 10^{-8}) \text{ mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$P_{eq}=10,5 (\pm 0,7) \text{ hPa}$$

Cette valeur de la pression d'équilibre est légèrement inférieure à celle des données thermodynamiques ( $P_{eq}=25 \text{ hPa}$ ) [71], mais elle est très supérieure à celle de Thermodata ( $P_{eq}=5.10^{-4} \text{ hPa}$ , cf. figure III.3).

**Remarque** : à chaque fois que nous ajustons les paramètres d'une loi par rapport à des valeurs expérimentales, nous déterminons une erreur sur ces paramètres. Celle-ci est calculée à l'aide d'un programme d'ajustement du logiciel Kaleidagraph basé sur une méthode des moindres carrés. Cette erreur ne prend pas en compte les barres d'erreur obtenues sur les valeurs expérimentales.

•  $\phi(T)$  :

Dans la modélisation en condition non isotherme, nous avons besoin de connaître l'expression de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température.

Dans l'équation (III.18), le coefficient de diffusion dépend de la température et peut s'écrire :

$$D=D_0 \exp(-E_a/RT)$$

où  $D_0$  est le facteur pré-exponentiel et  $E_a$  est l'énergie d'activation.

De même, les constantes d'équilibres dépendent de la température selon la loi de Van't Hoff :

$$K_i=K_i^0 \exp(-\Delta H_i^0/RT)$$

où  $\Delta H_i^0$  est l'enthalpie standard de l'étape  $i$ , et  $K_i^0$  est le terme entropique :  $K_i^0=\exp(-\Delta S_i^0/R)$ .

Ainsi, l'équation (III.18) peut être écrite en fonction de la température :

$$\phi = \frac{D_0 \sqrt{K_1^0 K_2^0 K_6^0}}{r_0} \exp\left(-\frac{E_a + \Delta H_1^0/2 + \Delta H_2^0/2 + \Delta H_6^0/2}{RT}\right) \left(1 - \frac{P_{H_2O}^{1/2}}{P_{eq}^{1/2}(T)}\right) \quad (\text{III.19})$$

Dans l'équation (III.19), la pression d'équilibre intervient. Il est donc nécessaire de connaître l'expression de celle-ci en fonction de la température. La pression d'équilibre dépend également de la température selon :

$$P_{eq} = (\exp(\Delta S^0/R) \exp(-\Delta H^0/RT))^{1/2} \quad (\text{III.20})$$

où  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont respectivement l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction.

La valeur de  $\Delta H^0$  a été déterminée expérimentalement (cf. III.3.1.1.1) et est égale à  $230 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Il reste donc à déterminer  $\Delta S^0$ . D'après l'équation (III.20), l'entropie standard de la réaction est égale à :

$$\Delta S^0 = 2R \ln(P_{eq}(T)) + \Delta H^0 / T \quad (\text{III.21})$$

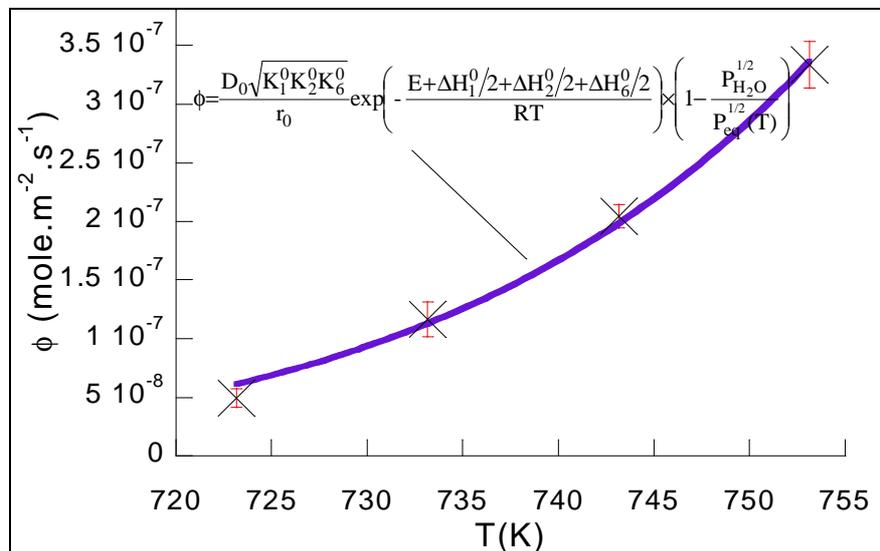
Or, nous connaissons la valeur de la pression d'équilibre à  $450^\circ\text{C}$ . Celle-ci est égale à  $10,4 \text{ hPa}$ . D'après l'équation (III.21), nous pouvons en déduire l'entropie standard :

$$\Delta S^0 = 242 (\pm 35) \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

Ainsi, à partir de ces éléments, nous connaissons la variation de la pression à l'équilibre en fonction de la température ( $P_{eq}(T)$ ) et nous l'introduisons dans les calculs.

Il ressort, de l'expression de  $\phi$  (cf. équation III.17), que la loi d'Arrhenius n'est pas suivie pour la réactivité surfacique de croissance à cause du terme exprimant l'écart à l'équilibre.

Afin de déterminer les paramètres cinétiques relatifs à la température, nous ajustons, sur la figure III.38, la loi (III.19) sur les valeurs expérimentales obtenues à une pression de vapeur d'eau de  $2,5 \text{ hPa}$ .



**Figure III.38 :** Comparaison des valeurs expérimentales de  $\phi$  à différentes températures avec la loi déterminée à l'aide du modèle physico-chimique

La loi (III.19) est en bon accord avec les valeurs expérimentales de  $\phi$  en fonction de la température. L'ajustement se fait au moyen de deux paramètres, et en conséquence :

$$3,2.10^7 \leq \frac{D_0 \sqrt{K_1^0 K_2^0 K_6^0}}{r_0} \leq 1,1.10^9 \text{ mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$E_a + \Delta H_1^0/2 + \Delta H_2^0/2 + \Delta H_6^0/2 = 215 (\pm 15) \text{ kJ.mole}^{-1}$$

**Remarque** : l'erreur sur le paramètre  $D_0 \sqrt{K_1^0 K_2^0 K_6^0} / r_0$  est très grande. Ceci peut paraître surprenant. En fait, ce résultat est dû au fait que les erreurs sur les deux paramètres de la loi (III.19) sont liées. Prenons un exemple pour justifier ce propos. Nous notons  $A_c$  le paramètre  $D_0 \sqrt{K_1^0 K_2^0 K_6^0} / r_0$  et  $E_{ac}$  le paramètre  $E_a + \Delta H_1^0/2 + \Delta H_2^0/2 + \Delta H_6^0/2$ . Prenons deux couples de paramètres  $(A_{c1}, E_{ac1})$  et  $(A_{c2}, E_{ac2})$  qui permettent d'obtenir un ajustement valable de la loi (III.19) par rapport aux valeurs expérimentales. Alors, il est possible d'écrire :

$$A_{c1} \exp\left(-\frac{E_{ac1}}{RT}\right) \left(1 - \frac{P_{H_2O}^{1/2}}{P_{eq}^{1/2}(T)}\right) \approx A_{c2} \exp\left(-\frac{E_{ac2}}{RT}\right) \left(1 - \frac{P_{H_2O}^{1/2}}{P_{eq}^{1/2}(T)}\right)$$

A partir de cette équation, nous pouvons écrire :

$$A_{c1} \approx A_{c2} \exp\left(-\frac{E_{ac2} - E_{ac1}}{RT}\right)$$

Supposons alors qu'il existe un erreur sur l'énergie d'activation apparente ( $E_{ac}$ ) de 15 kJ.mole<sup>-1</sup> et prenons la température à 480°C.

Si l'erreur est de +15 kJ.mole<sup>-1</sup> alors  $A_{c1} \approx 0,09 A_{c2}$

Si l'erreur est de -15 kJ.mole<sup>-1</sup> alors  $A_{c1} \approx 11 A_{c2}$

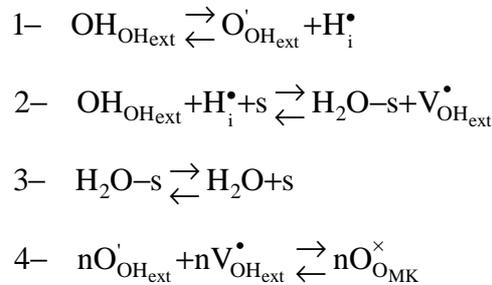
Ceci montre bien qu'une faible erreur sur  $E_{ac}$  entraîne une forte erreur sur  $A_c$ .

Nous connaissons à présent l'expression de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température, et nous l'utiliserons dans la modélisation non isotherme de la cinétique de la réaction.

De même, il nous est nécessaire de déterminer les variations de la fréquence surfacique de germination en fonction de la température.

### III.3.2.3 Mécanisme réactionnel de germination

Nous proposons le mécanisme réactionnel suivant pour décrire le processus de germination. Il comprend quatre étapes qui se déroulent à la surface des grains (indice « ext ») :



Dans l'étape 4,  $n$  représente le nombre d'unités de construction du réseau cristallin de la kaolinite nécessaire à la formation d'un germe ( $n \geq 2$ ).

L'étape 1 correspond à la formation de défauts de structure à partir d'un hydroxyde en surface qui se dissocie pour donner un ion oxygène et un proton en position interstitielle. La deuxième étape correspond à la réaction entre ce proton, un autre hydroxyde et un site d'adsorption libre pour former une molécule d'eau adsorbée, ainsi qu'une lacune en position hydroxyde. La troisième étape est la désorption d'une molécule d'eau. Enfin, la dernière étape est la formation du germe par réaction entre les défauts formés dans les étapes 1 et 2.

**Remarque** : ce mécanisme s'inspire de ceux proposés par *Bouineau* [14] et *Brun* [17] pour les réactions de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, de décomposition du carbonate de calcium et de réduction de l'octoxyde de triuranium par l'hydrogène.

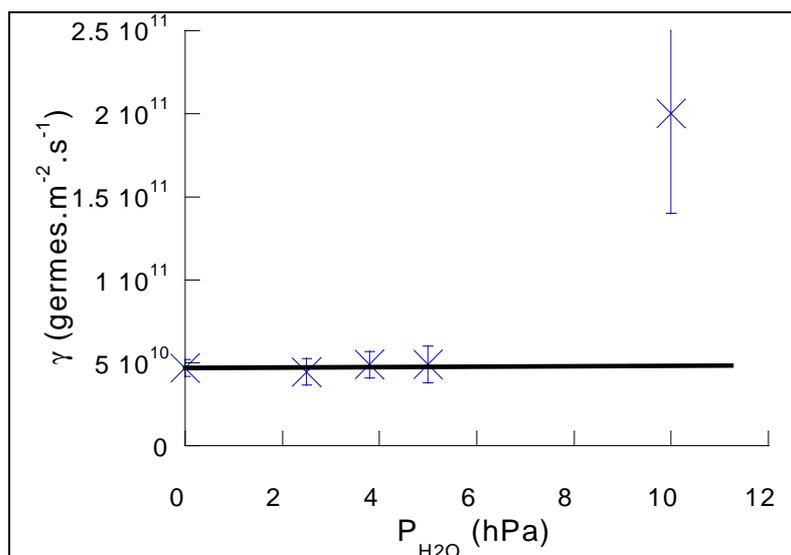
Nous supposons une étape limitante pour la germination. Il peut s'agir a priori de n'importe laquelle des quatre étapes. Pour chaque cas, nous avons calculé la vitesse de germination en considérant les autres étapes à l'équilibre. Ces expressions sont rassemblées dans le tableau III.3. Nous notons  $k_{gi}$  la constante cinétique de l'étape  $i$ ,  $K_{gi}$  la constante d'équilibre de l'étape  $i$ . Le produit des constantes d'équilibre des quatre étapes est égal à la pression d'équilibre de la germination notée  $P_{geq}$  ( $P_{geq} = K_{g1}K_{g2}K_{g3}K_{g4}^{1/n}$ ).

Etape limitante	Expression de la fréquence surfacique de germination	
Etape 1 limitante	$\gamma_1 = k_{g1} \left( 1 - \frac{P_{H_2O}}{K_{g1} K_{g2} K_{g3} K_{g4}^{1/n}} \right)$	(III.22)
Etape 2 limitante	$\gamma_2 = k_{g2} \sqrt{\frac{1}{K_{g4}^{1/n} (K_{g1} K_{g4}^{1/n} + 1)}} \left( \frac{K_{g1} K_{g3} K_{g4}^{1/n}}{K_{g3} + P_{H_2O}} \right) \left( 1 - \frac{P_{H_2O}}{K_{g1} K_{g2} K_{g3} K_{g4}^{1/n}} \right)$	(III.23)
Etape 3 limitante	$\gamma_3 = k_{g3} \left( \frac{K_{g1} K_{g2} K_{g4}^{1/n}}{K_{g1} K_{g2} K_{g4}^{1/n} + 1} \right) \left( 1 - \frac{P_{H_2O}}{K_{g1} K_{g2} K_{g3} K_{g4}^{1/n}} \right)$	(III.24)
Etape 4 limitante	$\gamma_4 = k_{g1} \left( \frac{K_{g1} K_{g2}}{P_{H_2O}} \right)^n \left( 1 - \left( \frac{P_{H_2O}}{K_{g1} K_{g2} K_{g3} K_{g4}^{1/n}} \right)^n \right)$	(III.25)

**Tableau III.3 :** Expression de la fréquence surfacique de germination selon l'étape limitante

Toutes les lois obtenues à partir du mécanisme de germination mettent en avant une diminution de la fréquence surfacique de germination en fonction de la pression de vapeur d'eau. Or, expérimentalement (cf. figure III.29), on observe une fréquence surfacique de germination constante aux faibles pressions de vapeur d'eau, puis qui augmente aux plus fortes pressions. Aucune de ces lois ne peut rendre compte de cette augmentation.

Toutefois comme le montre la figure III.39, les lois (III.22) et (III.24) peuvent expliquer que la fréquence surfacique de germination ne varie pas en fonction de la pression de vapeur d'eau, si on considère que la germination se déroule loin de l'équilibre thermodynamique de ce processus, et si on se limite aux basses pressions.



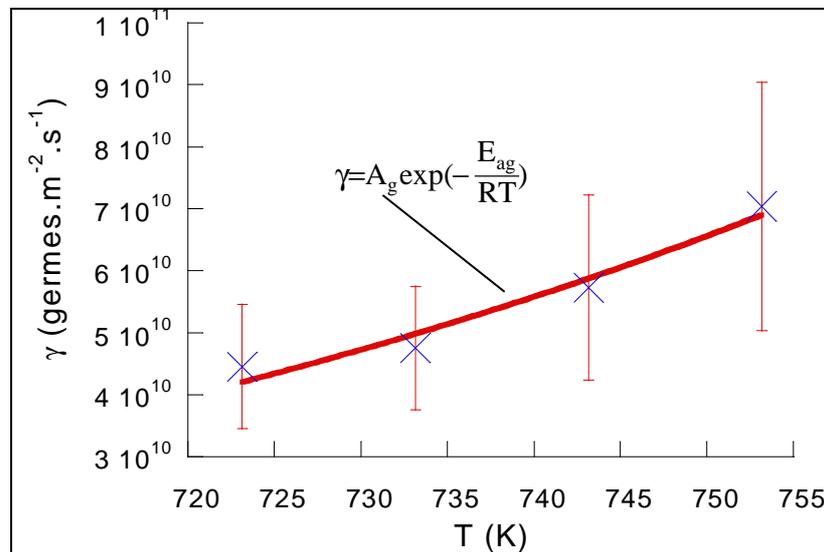
**Figure III.39 :** Confrontation de la loi cinétique de germination en fonction de la pression de vapeur d'eau avec les valeurs déterminées à l'aide du modèle de transformation ( $T=450^{\circ}\text{C}$ )

Pour interpréter les variations de la fréquence surfacique de germination aux basses pressions de vapeurs d'eau, nous allons donc considérer que l'étape 1 ou l'étape 3 du mécanisme réactionnel est l'étape limitante de la germination. Il en résulte, en considérant l'étape 1 limitante, que la fréquence surfacique de germination dépend de la température selon une loi de type Arrhenius (à condition de négliger l'écart à l'équilibre) :

$$\gamma = A_g \exp\left(-\frac{E_{ag}}{RT}\right) \quad (\text{III.26})$$

Si l'étape 3 est limitante, on retrouve la même loi, mais il faut supposer que  $K_{g1} K_{g2} K_{g4}^{1/n} \gg 1$  ou  $K_{g1} K_{g2} K_{g4}^{1/n} \ll 1$ .

Comme le montre la figure III.40, cette loi est en accord avec l'évolution de la fréquence surfacique de germination en fonction de la température.



**Figure III.40** : Confrontation de la loi cinétique de germination en fonction de la température avec les valeurs déterminées à l'aide du modèle de transformation ( $P_{H_2O}=2,5$  hPa)

L'ajustement de la loi par rapport aux valeurs de la fréquence surfacique de germination permet la détermination des valeurs des paramètres cinétiques de cette loi :

$$8.10^{14} \leq A_g \leq 2,5.10^{16} \text{ germe.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$E_{ag} = 74,8 (\pm 11) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Nous connaissons donc à présent l'expression de  $\gamma$  en fonction de la température.

Utilisons maintenant les lois exprimant la réactivité surfacique de croissance et la fréquence surfacique de germination en fonction de la température dans la modélisation en condition non isotherme.

### III.3.3 Modélisation en condition non isotherme

La connaissance du modèle de transformation et des mécanismes de germination et de croissance va nous permettre d'obtenir la vitesse lorsque la température varie au cours de la réaction.

L'expression de la vitesse en conditions non isotherme et non isobare, dont le calcul est présenté dans l'**annexe E**, est donnée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(t) \int_0^t \gamma(\tau) s_0 \exp(-s_0 \int_0^\tau \gamma(x) dx) \frac{-4Vm_K}{r_0} \frac{1}{\ln(1-\beta(t,\tau))} d\tau \quad (\text{III.27})$$

avec :

$$\beta + (1-\beta) \ln(1-\beta) = \frac{4Vm_K}{r_0} \int_\tau^t \phi(t) dt$$

Nous avons déterminé les expressions de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination en fonction de la température :  $\phi(T)$  et  $\gamma(T)$  (équations (III.19) et (III.26)). De plus, pour chaque expérience, nous connaissons (grâce au thermocouple de mesure) la température au niveau de l'échantillon au cours du temps :  $T(t)$ . Ainsi, il est possible d'en déduire les variations des deux grandeurs cinétiques en fonction du temps :  $\phi(t)$  et  $\gamma(t)$ .

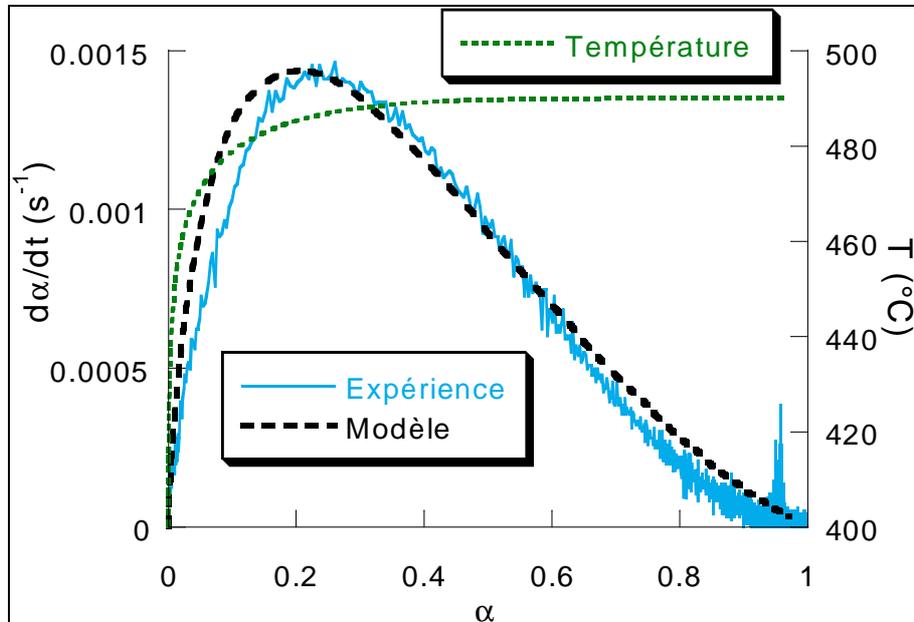
Connaissant ces fonctions, il est possible de calculer, à l'aide du système d'équations (III.27), la vitesse de la réaction lorsque la température varie.

Nous prenons également en compte, dans ce calcul, la distribution de tailles de grains de la figure III.13 et calculons, à chaque fois, la vitesse pour un ensemble de grains de tailles différentes.

#### ➤ Expériences où la température varie rapidement au début de la réaction

Pour ces expériences, la modélisation a d'abord été réalisée en supposant la température constante tout au long de la réaction. Cependant, comme nous l'avons évoqué précédemment, le fait de considérer que la température est constante dès le début de l'expérience, ne permet pas de bien décrire certaines courbes cinétiques expérimentales (en particulier pour des températures de réaction élevées). Ainsi, nous avons reconsidéré ces courbes avec le modèle appliqué en condition non isotherme.

Un exemple est présenté sur la figure III.41 où nous comparons la courbe de vitesse d'une expérience réalisée à 490°C sous 2,5 hPa et la courbe théorique obtenue avec le modèle non isotherme. La variation de la température enregistrée depuis le début de l'expérience est également représentée sur cette figure.

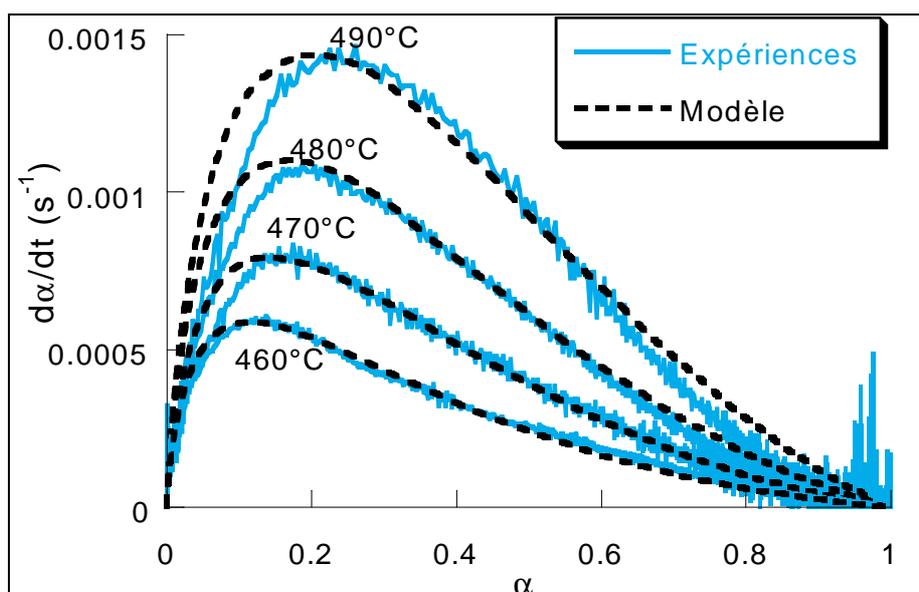


**Figure III.41 :** Comparaison des courbes cinétiques expérimentale et théorique, obtenues à l'aide du modèle non isotherme, à 490°C et pour  $P_{H_2O}=2,5$  hPa

La courbe est obtenue directement sans ajustement par rapport à la courbe expérimentale. Nous pouvons conclure à un assez bon accord entre la vitesse théorique et la vitesse expérimentale sur tout le domaine réactionnel, ce qui n'était pas le cas avec le modèle isotherme. Il est donc nécessaire de prendre en compte la variation initiale de température pour décrire la vitesse de cette expérience. Cependant, il faut quand même noter un écart entre les deux courbes pendant la montée en température.

Nous pouvons appliquer ce modèle non isotherme à l'ensemble des expériences réalisées à différentes températures. Ainsi, la figure III.42 présente les courbes calculées et expérimentales de la vitesse en fonction du degré d'avancement, pour différentes températures et avec la même pression de vapeur d'eau, 2,5 hPa.

Ainsi, quelle que soit la température de la déshydroxylation, le modèle, qui prend en compte à présent les variations initiales de température, permet d'assez bien décrire l'évolution de la vitesse de la réaction tout au long de la réaction (l'accord avec l'expérience est d'autant meilleur que la température est plus faible).



**Figure III.42** : Comparaison des courbes cinétiques expérimentales et théoriques, obtenues à l'aide du modèle non isotherme, pour différentes températures ( $P_{H_2O}=2,5$  hPa)

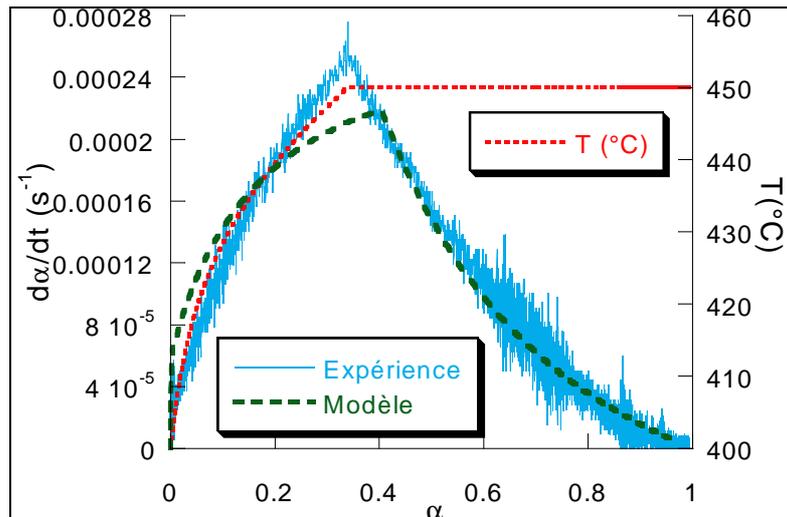
Voyons, pour terminer, l'utilisation du modèle pour interpréter les courbes cinétiques expérimentales obtenues dans le cas d'une programmation linéaire de la température en fonction du temps.

### ➤ Expériences en programmation de température

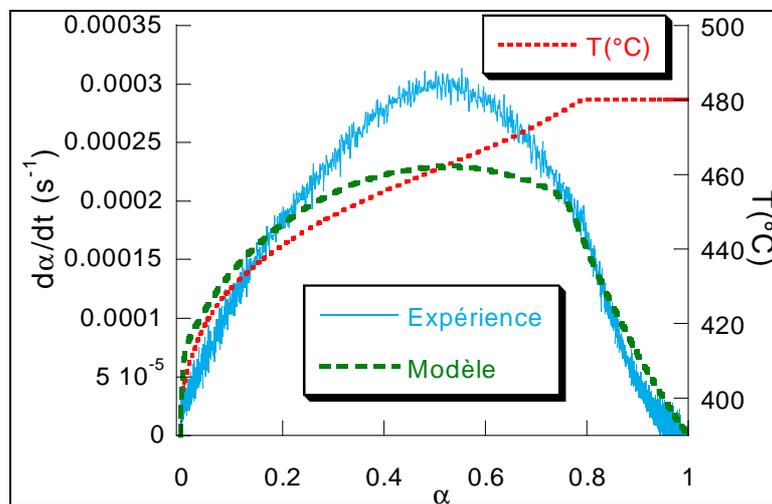
Le système d'équations (III.27) nous permet de connaître l'expression de la vitesse pour une variation d'une des contraintes physico-chimiques au cours de la réaction et donc, en particulier, pour les expériences effectuées avec des programmations en température. Ainsi, les figures III.43, III.44 et III.45 représentent les courbes cinétiques calculées et expérimentales pour différentes programmations en température :

- une programmation de  $1^{\circ}C.min^{-1}$  suivie d'un palier à  $450^{\circ}C$  sous 2,5 hPa de vapeur d'eau (figure III.43) ;
- une programmation de  $1^{\circ}C.min^{-1}$  suivie d'un palier à  $480^{\circ}C$  sous 2,5 hPa de vapeur d'eau (figure III.44) ;
- une programmation de  $3^{\circ}C.min^{-1}$  suivie d'un palier à  $500^{\circ}C$  sous 2,5 hPa de vapeur d'eau (figure III.45).

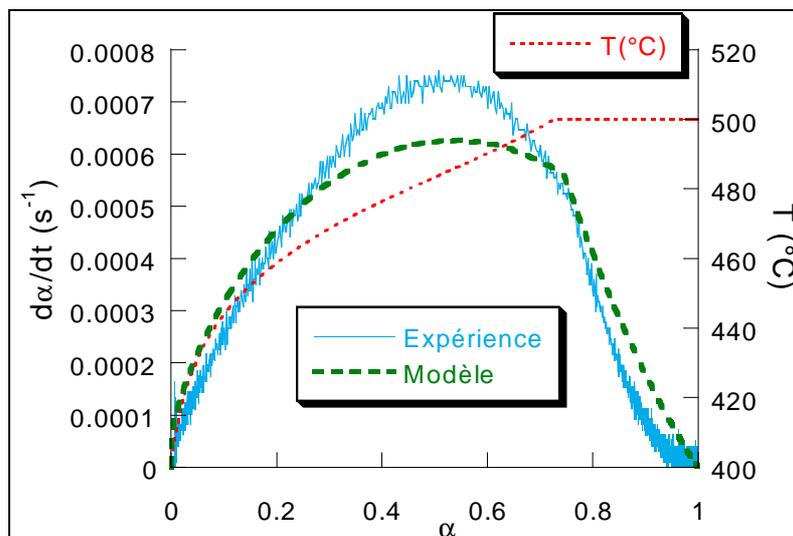
Comme on le voit sur ces trois figures, il existe à chaque fois des écarts entre les courbes cinétiques théoriques et les courbes cinétiques expérimentales.



**Figure III.43** : Comparaison des courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une montée linéaire en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier à  $450^{\circ}\text{C}$  avec  $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5$  hPa



**Figure III.44** : Comparaison des courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une montée linéaire en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier à  $480^{\circ}\text{C}$  avec  $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5$  hPa



**Figure III.45** : Comparaison des courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une montée linéaire en température de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier à  $500^{\circ}\text{C}$  avec  $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5$  hPa

Les différences entre les vitesses calculée et expérimentale peuvent être expliquées en considérant l'imprécision sur les valeurs de la réactivité surfacique de croissance et surtout sur celles de la fréquence surfacique de germination. Plusieurs causes sont explicitées dans ce qui suit : l'incertitude sur l'estimation de  $\gamma$  et  $\phi$ , le choix de la fonction  $\gamma(T)$  et la méthode de détermination de  $\gamma$ .

• **Incertitude estimée sur  $\gamma$  et  $\phi$  :**

Comme l'ont montré les figures III.29 et III.30, une erreur a été déterminée sur les valeurs expérimentales de la fréquence surfacique de germination et de la réactivité surfacique de croissance. On peut alors se demander comment celle-ci peut intervenir sur les lois  $\phi(T)$  et  $\gamma(T)$ .

Pour cela, nous avons cherché à exprimer, de nouveau, les variations de ces deux grandeurs en fonction de la température, toujours avec les lois (III.19) et (III.26), mais en prenant cette fois-ci pour les températures la plus basse et la plus haute, les valeurs situées aux extrémités des barres d'erreur, comme le montre la figure III.46. Nous obtenons ainsi deux nouvelles courbes de variation de  $\phi$  et  $\gamma$  en fonction de la température. Ces courbes correspondent aux variations maximale et minimale de  $\phi$  et  $\gamma$  dans le domaine de température considéré. Ces variations maximale et minimale, ainsi obtenues, sont notées respectivement 1 et 2 pour la fréquence surfacique de germination et a et b pour la réactivité surfacique de croissance.

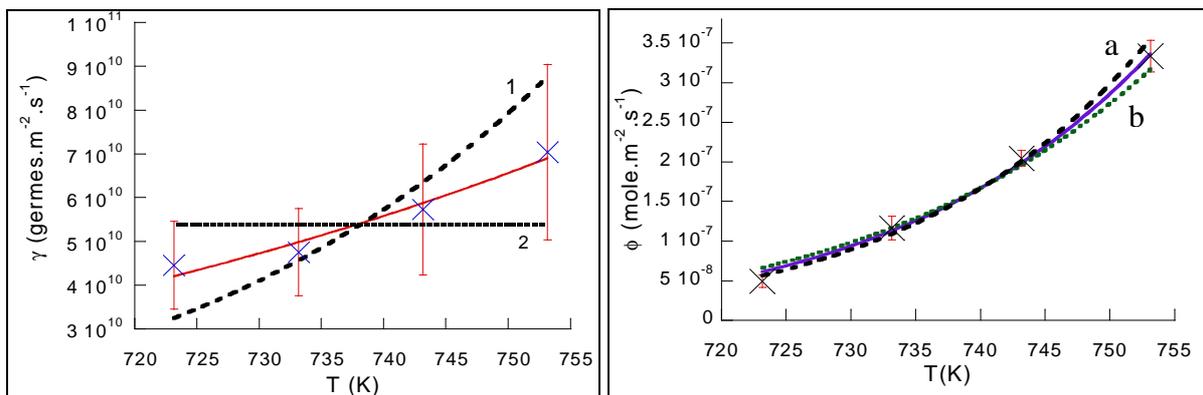


Figure III.46 : Estimation des lois de  $\gamma(T)$  et  $\phi(T)$  en tenant compte de l'erreur expérimentale

Nous avons alors associé dans la loi de vitesse (équations III.27), les lois de germination et de croissance correspondant, d'une part aux variations de  $\phi$  et  $\gamma$  les plus

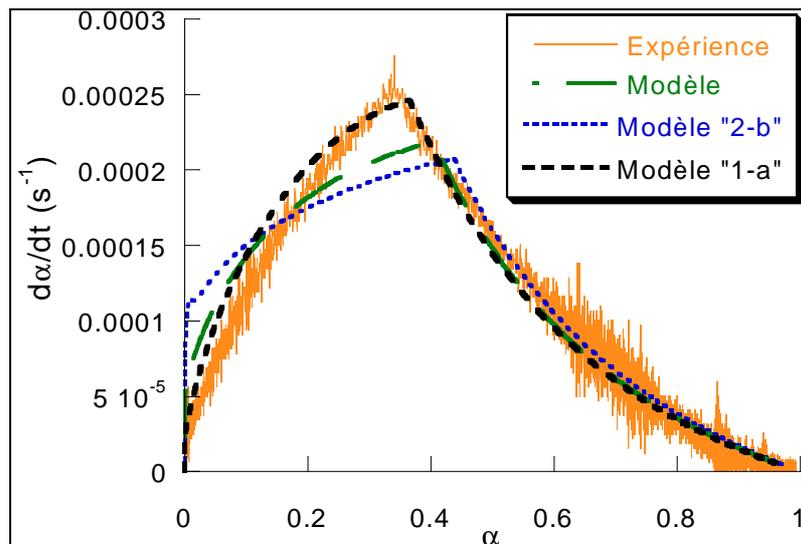
grandes en fonction de la température (1 et a), et d'autre part à celles correspondant aux variations de  $\phi$  et  $\gamma$  les plus faibles (2 et b). Nous appellerons alors les vitesses obtenues 1-a et 2-b. Le tableau III.4 rassemble les valeurs des paramètres correspondant aux lois de germination et de croissance.

$\gamma$	$A_g$ (germe.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1	2
	$E_{ag}$ (kJ.mole <sup>-1</sup> )	2.10 <sup>21</sup>	5,55.10 <sup>10</sup>
$\phi$	$D_0\sqrt{K_1^0K_2^0K_6^0}/r_0$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	a	b
	$E_a+\Delta H_1^0/2+\Delta H_2^0/2+\Delta H_6^0/2$ (kJ.mole <sup>-1</sup> )	5,8.10 <sup>9</sup>	6,5.10 <sup>6</sup>
		231	190

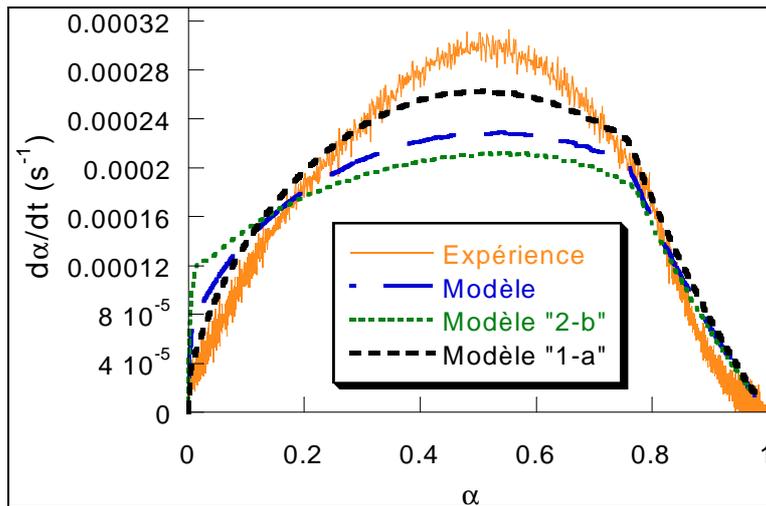
**Tableau III.4** : Valeurs des paramètres des lois cinétiques exprimant  $\gamma$  et  $\phi$  en tenant compte de la barre d'erreur expérimentale

Les vitesses théoriques, ainsi calculées, sont comparées, d'une part aux courbes cinétiques expérimentales, et d'autre part aux courbes calculées précédemment sur les figures III.47, III.48, III.49.

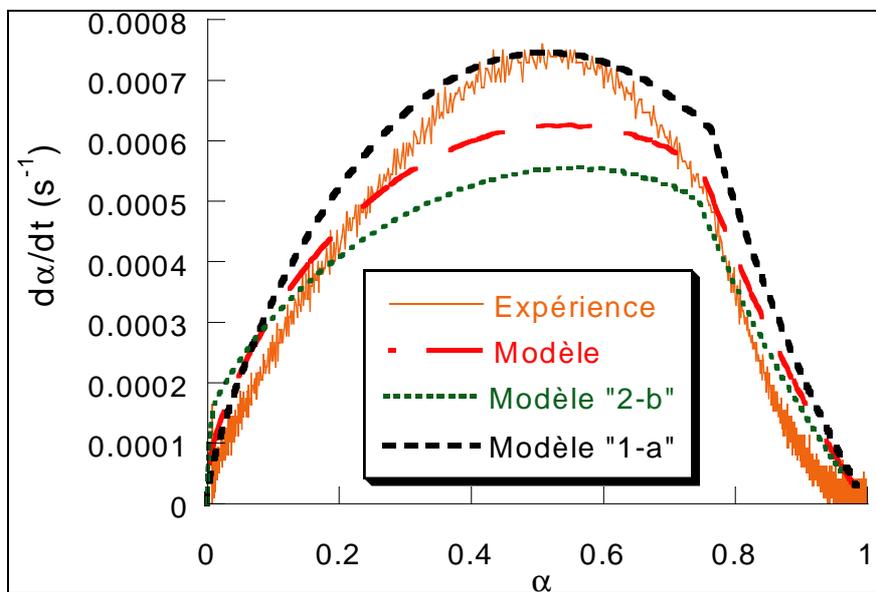
**Remarque** : l'erreur estimée sur la réactivité surfacique de croissance est plus faible que celle estimée sur la fréquence surfacique de germination. Les différentes courbes  $\phi(T)$  sont assez proches. On peut donc penser que l'erreur estimée sur  $\gamma$  va davantage jouer un rôle sur la forme des courbes cinétiques.



**Figure III.47** : Comparaison des courbes cinétiques expérimentale et théoriques en tenant compte de l'erreur sur les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  pour une montée linéaire en température de 1°C.min<sup>-1</sup> suivie d'un palier à 450°C avec  $P_{H_2O}=2,5$  hPa



**Figure III.48 :** Comparaison des courbes cinétiques expérimentale et théoriques en tenant compte de l'erreur sur les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  pour une montée linéaire en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier à  $480^{\circ}\text{C}$  avec  $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5$  hPa



**Figure III.49 :** Comparaison des courbes cinétiques expérimentale et théoriques en tenant compte de l'erreur sur les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$  pour une montée linéaire en température de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier à  $500^{\circ}\text{C}$  avec  $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5$  hPa

La figure III.47, correspondant à une programmation en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$ , montre un bon accord entre la courbe expérimentale et la courbe de vitesse théorique calculée avec des variations de  $\phi$  et  $\gamma$  les plus grandes (courbe « 1-a ») en fonction de la température.

Avec ces mêmes lois, la figure III.48 montre, pour une programmation en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $480^{\circ}\text{C}$ , que la vitesse théorique est en meilleur accord avec la courbe cinétique expérimentale, bien que la vitesse maximale expérimentale soit un peu supérieure.

Pour l'expérience réalisée avec une programmation de température jusqu'à 500°C, bien qu'il subsiste entre les deux courbes des écarts, il semble que le "modèle 1-a" donne encore le meilleur résultat.

De manière générale, la différence entre les courbes théoriques issues des deux « modèles extrêmes » montre bien que les erreurs estimées sur les valeurs de  $\phi$  et surtout de  $\gamma$  jouent un rôle important sur la forme des courbes cinétiques de vitesse en condition non isotherme.

D'autres éléments vont également contribuer à une approximation sur l'obtention de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination.

- **Terme d'écart à l'équilibre pour la loi de la fréquence surfacique de germination :**

Une deuxième source d'erreur provient du « choix » de la loi décrivant les variations de  $\gamma$  en fonction de la température. En effet, nous avons vu que dans les conditions des expériences « isothermes », la germination se déroule loin des conditions d'équilibre, et nous supposons alors que le terme d'écart à l'équilibre ( $1-P/P_{geq}$ ) est égal à 1. Ces expériences ont été réalisées pour des températures supérieures à 450°C. Lorsque la température diminue, il semble normal de supposer que la pression d'équilibre diminue également. Ainsi, il n'est pas évident, pour des températures inférieures à 450°C, que le terme prenant en compte l'écart à l'équilibre soit toujours négligeable.

Ainsi, la loi de germination choisie (équation III.26) n'est peut être pas correcte à des températures inférieures à 450°C. Nous pensons qu'elle décrit alors moins bien les variations de  $\gamma$  en début d'expérience non isotherme, ce qui entraîne une erreur sur la vitesse calculée pour ces températures.

- **Incertitude non estimée sur  $\gamma$  et  $\phi$  :**

Une dernière cause des différences observées entre les vitesses expérimentales et théoriques provient de l'incertitude sur les valeurs  $\phi$  et  $\gamma$  du fait de la méthode d'obtention de ces grandeurs. En effet, nous déterminons celles-ci à l'aide de courbes qui sont considérées

isothermes alors qu'en fait ce n'est pas le cas en début de réaction. Ceci entraîne donc une nouvelle imprécision, en particulier sur les valeurs de la fréquence surfacique de germination.

Pour la réactivité surfacique de croissance, les valeurs sont a priori correctes puisque nous les avons comparées à celles obtenues par la méthode des décrochements et constaté un bon accord.

Nous pouvons donc conclure que les écarts entre modèle et expérience proviennent essentiellement de la difficulté de connaître précisément les variations de la fréquence surfacique de germination en fonction de la température.

Une méthode pour résoudre ces problèmes serait d'obtenir les variations de ces grandeurs directement à partir d'une expérience non isotherme. Il est toujours nécessaire de connaître le modèle de transformation qui nous permet d'obtenir l'expression de la fonction d'espace au cours du temps et donc de la vitesse. En condition non isotherme, celle-ci peut être écrite sous la forme :

$$d\alpha/dt = \phi(T)E(t, \phi(T), \gamma(T))$$

Ne connaissant pas les expressions de  $\phi(T)$  et  $\gamma(T)$ , il pourrait être possible de remonter à ces dernières par comparaison des courbes cinétiques théoriques et expérimentales et à l'aide d'un programme d'optimisation qui déterminerait pour chaque température les valeurs de  $\phi$  et  $\gamma$ .

Ainsi, les valeurs de la fréquence surfacique de germination et de la réactivité surfacique de croissance seront obtenues directement sans approximation (excepté celles sur les hypothèses physiques du modèle de transformation) et sur tout le domaine de température de la programmation.

### ➤ Conclusions

L'objectif de cette étude sur la déshydroxylation de la kaolinite était de développer un modèle de germination-croissance en condition non isotherme, en appliquant la méthodologie présentée au chapitre II.

Le modèle proposé est un modèle de germination-croissance anisotrope avec un développement interne de la nouvelle phase ; l'étape limitant la croissance est une étape de diffusion parallèlement aux feuillets de la structure ; les grains sont assimilés à des cylindres de faible épaisseur et de rayons différents.

Pour appliquer ce modèle en condition non isotherme, il était nécessaire de connaître les lois  $\phi(T)$  et  $\gamma(T)$ .

La variation de la réactivité surfacique de croissance a été obtenue à l'aide de deux méthodes, d'une part à l'aide de la comparaison des expériences par rapport au modèle de transformation, et d'autre part par la méthode des décrochements. La correspondance entre ces deux méthodes tend à montrer que les valeurs déterminées sont correctes. De plus, un mécanisme de croissance, qui suppose que l'étape limitante est la diffusion des ions hydroxydes, a permis de bien interpréter les variations de cette grandeur en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau.

Par contre, la détermination des valeurs de la fréquence surfacique de germination ne repose que sur la comparaison entre le modèle de transformation en condition isotherme et des expériences qui ne sont pas isothermes au début. Ceci engendre une première erreur sur  $\gamma$ , et s'ajoute à l'incertitude déjà importante sur les valeurs de cette grandeur. De plus, le mécanisme de germination proposé ne permet pas de bien interpréter les variations de la fréquence surfacique de germination en fonction de la pression de vapeur d'eau, et suppose notamment que la germination se produit loin de l'équilibre, ce qui n'est peut être plus le cas pour les basses températures ( $T < 450^\circ\text{C}$ ).

Cette forte incertitude dans la détermination de la fréquence surfacique de germination entraîne des écarts entre les courbes cinétiques expérimentales et les courbes calculées en condition non isotherme, et met en avant la nécessité de déterminer la fonction  $\gamma(T)$  directement à partir d'expériences non isothermes.

Nous avons traité un premier exemple de modélisation cinétique en condition non isotherme avec un cas de germination-croissance.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous allons voir le développement d'un modèle, à la fois en conditions non isotherme et non isobare, pour une réaction qui se déroule selon plusieurs transformations successives : la réduction de  $\text{U}_3\text{O}_8$  par l'hydrogène.



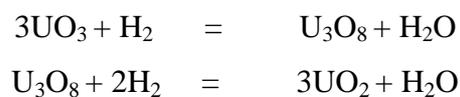
## **Chapitre IV**

### **MODELISATION DE REACTIONS SUCCESSIVES : LA REDUCTION DE $U_3O_8$ PAR L'HYDROGENE**

Ce sujet fait partie d'un programme de recherche dont le but est la modélisation de fours industriels. Cette réaction intervient dans la transformation du minerai uranium en hexafluorure d'uranium ( $UF_6$ ) qui sera ensuite enrichi pour obtenir le combustible nucléaire.

Une des étapes de cette transformation se déroule dans le four LC (lit coulant) du site de Malvési dans lequel le *trioxyde d'uranium* ( $UO_3$ ) est transformé en *tétrafluorure d'uranium* ( $UF_4$ ). Cette réaction se divise en deux parties. Dans le haut du four, un mélange d'hydrogène, et d'ammoniac, permet la réduction du trioxyde d'uranium en *dioxyde d'uranium* ( $UO_2$ ). Dans le bas du four, le dioxyde d'uranium réagit avec de l'acide fluorhydrique gazeux afin d'obtenir le tétrafluorure d'uranium.

La réduction de  $UO_3$  par l'hydrogène se déroule en deux étapes avec la formation d'un oxyde intermédiaire : *l'octooxyde de triuranium* ( $U_3O_8$ ). Ces deux réactions s'écrivent sous la forme :



La réduction de  $UO_3$  en  $U_3O_8$  se produit à température élevée ( $T > 600^\circ C$ ) sans besoin d'hydrogène. Ainsi, la seule véritable réduction par l'hydrogène est la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$ . C'est cette dernière réaction que nous allons étudier.

Après avoir détaillé les données bibliographiques sur la réduction, nous présenterons les résultats obtenus à partir de l'étude expérimentale de la réaction. Nous terminerons en développant un modèle cinétique susceptible de décrire la vitesse des expériences effectuées à température ou pression partielle d'hydrogène variable.



## IV.1.2 Structure des oxydes d'uranium étudiés

### IV.1.2.1 L'octooxyde triuranium : $U_3O_8$

L'octooxyde de triuranium ( $U_3O_8$ ) peut être obtenu en chauffant n'importe quel oxyde d'uranium à haute température ( $T > 800^\circ C$ ) [93]. Sa masse molaire est égale à 842,1 g.

La structure cristallographique la plus courante pour ce composé est une structure **orthorhombique** [94,95,96].

D'après *Grønvoold* [94], les paramètres de mailles sont  $a=6,703\text{Å}$ ,  $b=3,969\text{Å}$ ,  $c=4,136\text{Å}$ . Il a déterminé la densité de ce composé par pycnométrie hélium et trouvé  $8,34\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Par diffraction des neutrons, *Andresen* [95] propose la structure représentée sur la figure IV.2 pour décrire l'octooxyde de triuranium. Les paramètres de mailles sont  $a=6,704\text{Å}$ ,  $b=11,95\text{Å}$ ,  $c=4,142\text{Å}$ . Le volume de la maille définie ici correspond à trois fois le volume de la maille définie par *Grønvoold* ( $b_{\text{Andresen}} = 3b_{\text{Grønvoold}}$ ).

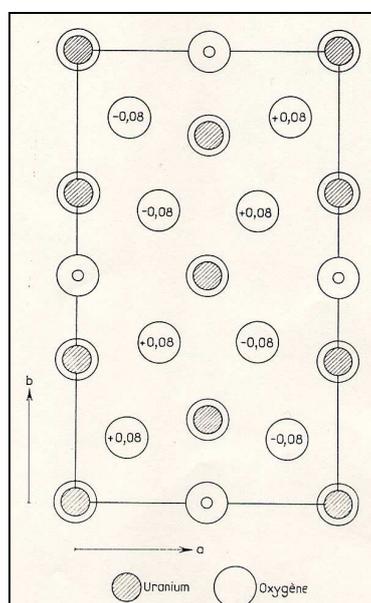


Figure IV.2 : Maille de  $U_3O_8$  selon Andresen [95]

*Loopstra* [96] propose une structure présentée sur la figure IV.3. La position des atomes est donnée par le tableau IV.1. Le groupe d'espace est  $Amm2$ . Les paramètres de maille sont :  $a=4,148\text{Å}$ ,  $b=11,968\text{Å}$ ,  $c=6,717\text{Å}$ . Les paramètres sont proches de ceux d'*Andresen* sachant que les coordonnées des axes x et z sont inversées entre les deux auteurs.

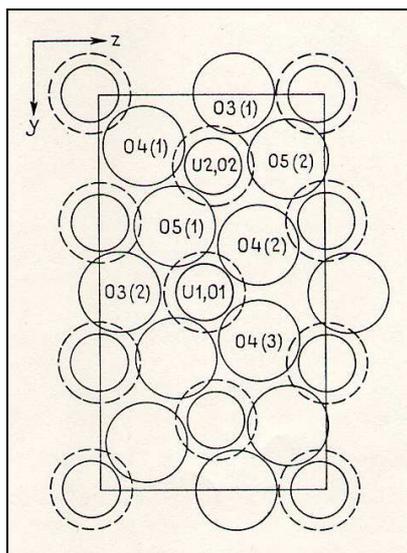


Figure IV.3 : Maille de  $U_3O_8$  selon Loopstra [96]

	$x$	$y$	$z$
2 U(1) en (a)	0	0	0,962
4 U(2) » (d)	0	0,324	0
2 O(1) » (b)	0,500	0	0,962
4 O(2) » (e)	0,500	0,324	0
2 O(3) » (a)	0	0	0,598
4 O(4) » (d)	0	0,126	0,197
4 O(5) » (d)	0	0,328	0,327

Tableau IV.1 : Positions des atomes dans la structure  $U_3O_8$  décrite par Loopstra [96]

La composition de  $U_3O_8$  varie selon les auteurs entre  $UO_{2,5}$  et  $UO_{2,66}$  [97]. Ainsi,  $U_3O_8$  présente facilement une sous-stœchiométrie en oxygène. Les défauts prédominants dans la phase  $U_3O_{8-x}$  sont les lacunes d'oxygène doublement chargées [92].

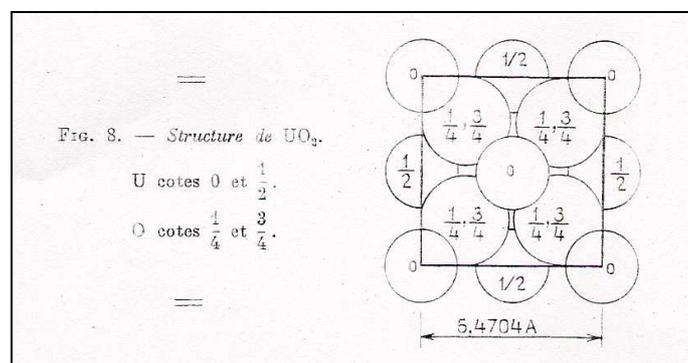
Certains ont également proposé un oxyde d'uranium de composition  $U_{13}O_{34}$  [98] qui correspondrait à une structure orthorhombique ( $a=4,143 \text{ \AA}$ ,  $b=51,532 \text{ \AA}$ ,  $c=6,741 \text{ \AA}$ ).

### IV.1.2.2 Le dioxyde d'uranium : $UO_2$

Le dioxyde d'uranium est un composé de masse molaire 270 g et de densité  $10,95 \text{ g.cm}^{-3}$ .

La structure cristallographique du dioxyde d'uranium est **cubique à face centrée** de type fluorine ( $CaF_2$ ). La maille élémentaire comprend quatre atomes d'uranium en  $(000)$ ,  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ ,  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ ,  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  et huit atomes d'oxygène  $(\pm \frac{1}{4} \pm \frac{1}{4} \pm \frac{1}{4})$ , et est représentée sur la

figure IV.4. Le paramètre de maille est égal à  $a=5,470\text{\AA}$ . Le groupe d'espace de ce composé est  $Fm3m$ .



**Figure IV.4 :** Structure de  $UO_2$  (d'après [88])

La composition du dioxyde d'uranium varie en fonction de la température et de la pression d'oxygène de  $UO_2$  à  $UO_{2,25}$ . Cette sur-stœchiométrie en atome d'oxygène est justifiée par la présence d'atomes d'oxygène en positions interstitielles. **Willis** [99] a étudié par diffraction de neutrons un monocristal de composition  $UO_{2,13}$ . Il a montré les différences au niveau du réseau entre  $UO_{2,13}$  et  $UO_2$ . Les atomes d'uranium gardent les mêmes positions. Les atomes d'oxygène occupent dans le réseau de  $UO_2$  les positions  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ . Pour  $UO_{2,13}$ , les atomes d'oxygène occupent trois sites différents : une grande partie occupe des positions proches des précédentes en  $(0,267 \ 0,267 \ 0,267)$ , en se rapprochant légèrement des lacunes présentes en  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$  ; quelques atomes d'oxygène occupent des positions plus proches de ces mêmes lacunes en  $(0,5 \ 0,39 \ 0,39)$  et  $(0,38 \ 0,38 \ 0,38)$ .

De plus il existe un composé,  $U_4O_9$ , de même système cristallographique que le dioxyde d'uranium, cubique, et mis en évidence par **Belboech et al.** [100]. Ils ont montré la présence possible de raies de sur-structure par rapport au diffractogramme obtenu à partir de  $UO_2$ . La structure de  $U_4O_9$  possède une maille avec un paramètre  $a=21,77\text{\AA}$  où on retrouve quatre fois la maille correspondant à  $UO_2$  ( $a_{UO_2}=5,470 \text{\AA}$ ) avec des atomes d'oxygène en plus qui occupent des sites interstitiels particuliers de la maille de  $U_4O_9$ . La densité de ce composé est de  $11,2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cette phase avait été observée par **Alberman et Anderson** [100] qui l'avait appelée  $UO_2\beta$ .

### IV.1.3 Etude cinétique et modélisation de la réaction

La réduction d'oxyde d'uranium par l'hydrogène a fait l'objet de plusieurs études. La plupart de ces travaux a pour produit de départ le trioxyde d'uranium. Il est en général d'abord réduit en  $U_3O_8$  puis en  $UO_2$ . Nous nous intéressons uniquement aux études cinétiques de la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$ . Nous précisons cependant le produit de départ utilisé.

La majorité des études suppose la séparation des variables température et pression partielle d'hydrogène. La vitesse est alors écrite sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-Ea / RT) (P_{H_2})^n f(\alpha) \quad (IV.1)$$

Cette étude bibliographique est divisée en trois parties : d'abord, nous traitons des études où la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$  est supposée se dérouler en une seule transformation ; ensuite, nous détaillerons les études où cette réduction a lieu en plusieurs transformations successives (variation de la stœchiométrie, apparition d'une nouvelle phase intermédiaire) ; enfin, nous exposerons, dans la dernière partie, le modèle de germination-croissance développé par *Brun* [17].

#### ➤ Réduction en une seule réaction

*De Marco et Mendel* [101] ont étudié la réduction de trioxyde d'uranium de grande surface spécifique,  $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , entre 300 et 400°C pour des pressions d'hydrogène comprises entre 25 kPa et 100 kPa. Ils constatent la présence d'un composé intermédiaire de composition  $UO_{2,56}$  ( $U_3O_8$  sous-stœchiométrique en oxygène). Ils écrivent, pour la réduction de celui-ci en  $UO_2$ , la vitesse sous la forme d'un produit de variables séparées sans avoir démontré cette séparation des variables :  $v = k(P_{H_2})^n \exp(-Ea/RT)$ . Ils déterminent pour cette réaction une énergie d'activation apparente de **163 kJ.mol<sup>-1</sup>** et un ordre par rapport à la pression d'hydrogène égal à 0,4. La linéarité des courbes cinétiques (degré d'avancement en fonction du temps) leur permet de conclure qualitativement que l'étape limitante de la réaction se déroule à la surface des grains. Pour ces auteurs, il s'agit de l'adsorption de l'hydrogène.

*Morrow et coll* [102] ont étudié l'évolution de la surface spécifique au cours de la réduction de  $UO_3$  en  $UO_2$  entre 400°C et 670°C sous atmosphère d'hydrogène. Ils ont observé au cours de la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$  une augmentation de la surface spécifique et une

ouverture de la porosité. L'énergie d'activation apparente, déterminée pour cette réaction à partir de plusieurs expériences à différentes températures, est égale à **117 kJ.mol<sup>-1</sup>**.

*Dell et Wheeler* [103] ont réalisé la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$  sous atmosphère d'hydrogène et à des températures comprises entre 500 et 600°C. Les courbes cinétiques obtenues sont linéaires et permettent aux auteurs de déterminer une vitesse de réaction pour chaque température. Considérant que cette vitesse suit une loi d'Arrhenius, ils en déduisent une énergie d'activation apparente de **130 kJ.mol<sup>-1</sup>**.

*Le Page et Fane* [104] ont étudié par thermogravimétrie la réduction de  $UO_3$  en  $UO_2$  entre 500 et 600°C avec des mélanges azote-hydrogène de différentes compositions (15%, 32%, 71% et 100% en hydrogène). Pour la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$ , ils proposent d'écrire la vitesse de la réaction sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(y_{H_2})^M (1 - \alpha)^N \exp(-E_a / RT) \quad (IV.2)$$

où  $y_{H_2}$  est la fraction molaire en hydrogène, A est une constante, M et N sont les "ordres" de la réaction respectivement relatifs à la concentration en hydrogène et à la fraction de solide non transformé. Le choix de cette expression pour la vitesse n'est pas justifié.

Ils déterminent une énergie d'activation apparente de **88 kJ.mol<sup>-1</sup>**, une valeur de M environ égale à 0,9 et une valeur de N qui varie selon les conditions expérimentales entre 0 et 0,65. Ils concluent de cette variation à un changement de régime cinétique avec la température et la pression partielle d'hydrogène.

Les lois de vitesse proposées par l'ensemble de ces auteurs supposent la séparation des variables sans l'avoir mise en évidence. Selon les études, il est d'ailleurs intéressant de constater des différences importantes entre les valeurs de l'énergie d'activation. Ceci est très certainement la conséquence de l'expression utilisée pour la vitesse de la réaction sous la forme de l'équation IV.1.

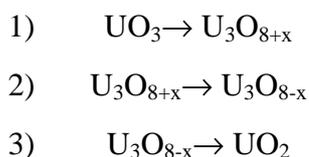
### ➤ Réduction comportant plusieurs réactions successives

Deux nouvelles transformations vont être considérées en accord avec le diagramme de phase de la figure IV.1. :

- une variation de la stœchiométrie de  $U_3O_8$  en début de réaction ;

- le passage par une nouvelle phase,  $U_4O_9$  (ou par une sur-stœchiométrie du dioxyde d'uranium noté  $UO_{2+x}$ ).

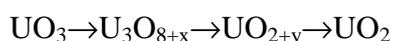
*Notz et Mendel* [105] ont étudié par diffraction des rayons X et par thermogravimétrie la réduction de  $UO_3$  en  $UO_2$  pour des pressions partielles d'hydrogène comprises entre 25 et 100 kPa et des températures comprises entre 450°C et 550°C. Ils observent trois réactions :



La deuxième transformation correspond à une variation de la stœchiométrie de  $U_3O_8$ . Puis l'octooxyde de triuranium sous stœchiométrie obtenu est réduit en dioxyde d'uranium. Ils ont montré que la vitesse de la réduction de  $U_3O_{8-x}$  en  $UO_2$  est proportionnelle à la surface spécifique des échantillons. Ils déterminent l'énergie d'activation apparente pour cette dernière réaction,  $E \approx 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et l'ordre de la réaction par rapport à la pression d'hydrogène  $n \approx 0,8$ . Cette valeur de  $n$  varie en fonction de la température. De nouveau, par un raisonnement qualitatif sur la linéarité des courbes cinétiques du degré d'avancement en fonction du temps, ils concluent que l'étape limitant la croissance est une étape de surface et qu'il s'agit de l'adsorption d'hydrogène.

*Balaji Rao et al.* [106] ont montré, par analyse thermique différentielle en chauffant  $U_3O_8$  jusqu'à 600°C sous hydrogène, la présence de deux pics exothermiques au cours de cette réaction. Ces deux pics correspondraient à deux transformations successives : 1)  $U_3O_8 \rightarrow U_2O_{5+\delta}$  et 2)  $U_2O_{5+\delta} \rightarrow UO_2$ .  $U_2O_{5+\delta}$  correspond à une composition  $UO_{2,59}$ , c'est-à-dire à un octooxyde de triuranium sous-stœchiométrique.

*Challier* [107] a réalisé l'étude de la réduction de  $UO_3$  en  $UO_2$  par analyse thermique différentielle, par diffraction des rayons X et par thermogravimétrie. Les expériences de thermogravimétrie ont été réalisées en programmation de température ( $250^\circ\text{C.h}^{-1}$  jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ ) et sous flux d'hydrogène. Il observe trois transformations :



Les valeurs de  $x$  et  $y$  dépendent de la structure du trioxyde d'uranium initial ( $x$  varie entre  $-0,18$  et  $+0,18$  ;  $y$  varie de  $0,13$  à  $0,25$ ) et correspondent respectivement à un octooxyde de triuranium non stœchiométrique et à un dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique en

oxygène. En considérant la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$ , il écrit la vitesse sous la forme de l'équation (IV.2) et utilise la méthode développée par *Coats et Redfern* [56] (cf. I.2.2) pour déterminer l'énergie d'activation apparente. Celle-ci varie entre **59,8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**  et **682,4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**  selon le trioxyde d'uranium de départ.

*Heynen et al.* [108] ont étudié la réduction d'oxyde d'uranium à des températures comprises entre 425°C et 530°C et pour des mélanges azote-hydrogène de composition en hydrogène variant de 10 à 60%. La réduction de  $U_3O_8$  sur-stœchiométrique ( $UO_{2,76}$ ) les amène à considérer trois domaines de réactions correspondant à une évolution de la stœchiométrie de  $U_3O_8$  au départ puis à la réduction de celui-ci en  $U_4O_9$  et enfin la réduction de  $U_4O_9$  en  $UO_2$ . Pour le deuxième domaine réactionnel, ils constatent que la vitesse est constante. En supposant la séparation des variables, ils obtiennent alors une énergie d'activation apparente pour la deuxième transformation de **120  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** .

*Gilardi* [109] a étudié la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$  par analyse thermique à vitesse contrôlée et par diffraction des rayons X en augmentant la température jusqu'à 450°C sous atmosphère d'hydrogène. Il observe trois transformations successives au cours de la réduction,  $U_3O_8 \rightarrow U_3O_{8-x} \rightarrow U_4O_9 \rightarrow UO_2$ . Par la méthode des créneaux de vitesse, il a déterminé les énergies d'activation apparentes des étapes 1 et 2 et trouvé  $E_1=112 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $E_2=153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il a interprété la première réaction ( $U_3O_8 \rightarrow U_3O_{8-x}$ ) avec un modèle de germination aléatoire et croissance instantanée (loi  $F_1$ ) alors qu'il n'y a pas pour cette transformation de création de phases. Pour la deuxième réaction ( $U_3O_{8-x} \rightarrow U_4O_9$ ), la température de la réaction reste constante. Ce palier isotherme lui permet d'en déduire que la croissance de cette réaction est limitée par une étape de surface. Il propose alors un modèle de germination instantanée avec une croissance de  $U_4O_9$  limitée par l'adsorption d'hydrogène. L'influence de la pression d'hydrogène a été étudiée pour cette réaction. Il suppose que la vitesse dépend de la pression d'hydrogène sous la forme  $P_{H_2}^n$  et a trouvé un ordre  $n$  égal à 0,5 jusqu'à des pressions de 60 kPa puis un ordre de 1,9 pour des pressions supérieures.

*Chaillot* [110] a complété l'étude précédente en proposant la désorption d'eau comme étape limitante de la deuxième réaction.

Enfin *Aronson et Clayton* [111] ont étudié la réduction de  $U_4O_9$  par l'hydrogène pour des températures comprises entre 400°C et 600°C et des pressions partielles d'hydrogène

comprises entre 2,7 kPa et 66,7 kPa. Ils observent par diffraction des rayons X deux étapes, la réduction de  $U_4O_9$  en  $UO_{2+x}$  puis la stœchiométrie du dioxyde d'uranium évolue pour arriver à une composition  $UO_{2,02}$ . Ils proposent un modèle de **germination instantanée et croissance anisotrope à développement interne limité par une réaction d'interface externe** avec un coefficient de Pilling-Bedworth ( $Z$ ) égal à 1. Cependant, la courbe de l'avancement en fonction du temps n'est linéaire que pour un degré d'avancement inférieur à 0,5, donc le modèle est correct seulement pour la première moitié de la réaction. Ils attribuent cette non-linéarité en fin d'expérience à la présence de particules de tailles différentes, ainsi les petits grains vont être transformés plus rapidement que les gros. Une autre explication proposée est la mise en stœchiométrie de  $UO_2$  en fin de réaction qui modifie la vitesse. Les auteurs essaient de déterminer une loi de dépendance de la vitesse en fonction de la pression d'hydrogène sous la forme  $P_{H_2}^n$  et trouvent une valeur de  $n$  qui varie entre 0,7 et 0,5. Ils en concluent qu'il y a plusieurs étapes limitantes qui se déroulent à la surface des grains. Ils déterminent également une énergie d'activation apparente de **104 kJ.mol<sup>-1</sup>** pour cette réaction.

Les auteurs [105-111] considèrent plusieurs transformations au cours de la réduction de  $U_3O_8$  par l'hydrogène avec une évolution de la stœchiométrie de l'octooxyde de triuranium au début de la réaction et/ou le passage par une phase intermédiaire,  $U_4O_9$ .

Il sera donc important dans notre étude de suivre l'évolution de la structure des solides pour savoir si, dans nos conditions expérimentales, la réduction se déroule en une ou plusieurs transformations.

De nombreux auteurs [101, 105, 109, 111] déduisent des courbes cinétiques expérimentales que l'étape limitant la croissance est une étape d'interface externe. Pour la plupart, cette étape est obligatoirement l'adsorption de l'hydrogène à la surface des grains. Or, la désorption d'eau se déroule également à l'interface externe et a été considérée comme étape limitante uniquement par *Chaillot* [110] et *Brun* [17] (cf. plus loin).

Enfin la plupart des études considère la germination instantanée. En supposant la séparation des variables température et pression, ils utilisent des lois de vitesses où la dépendance en fonction de la pression d'hydrogène est sous la forme d'une puissance  $P^n$  et n'arrivent pas à trouver une valeur de  $n$  constante sur tout le domaine d'étude. Certains expliquent cela comme un changement de régime cinétique avec les conditions

expérimentales. La loi de puissance ne convient peut être pas pour interpréter la dépendance de la vitesse en fonction de la pression d'hydrogène.

### ➤ Modèle de germination-croissance

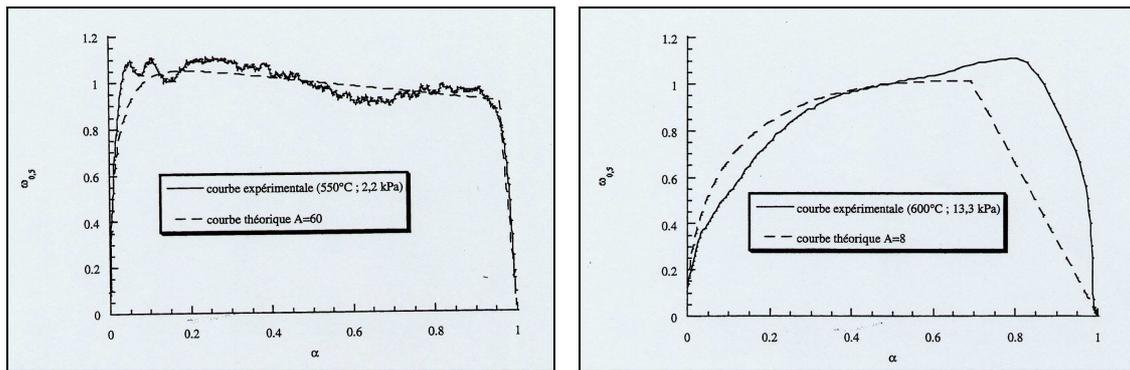
**Brun** [17] a étudié par thermogravimétrie la réduction de  $U_3O_8$  par l'hydrogène en conditions isotherme-isobare à des températures comprises entre 500 et 600°C et des pressions partielles d'hydrogène comprises entre 1,1 kPa et 38 kPa.

Les expériences de thermogravimétrie ont été réalisées en chauffant les échantillons de  $U_3O_8$  sous hélium. Une fois la température de réduction atteinte, l'hydrogène est envoyé dans la thermobalance à l'aide d'un débitmètre massique. Le débit total des gaz est constant, égal à 2 l/h. Il suppose que les expériences ainsi réalisées sont isobares et qu'il n'y a pas de dispersion de gaz au sein de la thermobalance. L'écoulement du gaz est donc considéré comme un écoulement piston. La pression d'eau est fixée pour chaque expérience mais n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction entre 0,3 et 0,7 kPa.

L'étude par diffraction des rayons X ne permet pas de conclure à la succession de plusieurs transformations et il considère donc que la réduction se déroule en une seule réaction.

Un modèle de **germination-croissance anisotrope à développement interne** et limité par une **réaction se déroulant à l'interface externe** a été développé afin d'interpréter les courbes cinétiques expérimentales et en particulier la présence d'un maximum de vitesse caractéristique d'une compétition entre la germination et la croissance. Les grains sont considérés **sphériques** non poreux et tous de même dimension. Afin d'illustrer ce modèle, deux courbes expérimentales ainsi que les courbes théoriques correspondantes sont représentées sur la figure IV.5 d'une part, pour une pression partielle d'hydrogène de 2,2 kPa et pour une température de 550°C et d'autre part, pour des conditions de température de 600°C et de pression d'hydrogène de 13,3 kPa. Sur ces courbes, est représentée la vitesse réduite  $\omega_{0,5}$  (vitesse divisée par vitesse à demi réaction) en fonction du degré d'avancement.

L'ajustement des courbes théoriques par rapport aux courbes expérimentales est réalisé à l'aide du paramètre de modèle A (cf. annexe D) et permet de déterminer les valeurs de la réactivité surfacique de croissance ( $\phi$  en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et de la fréquence surfacique de germination ( $\gamma$  en  $\text{germes}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).



**Figure IV. 5 :** Comparaison du modèle de germination-croissance développé par **Brun** par rapport aux courbes expérimentales [17]

Le modèle correspond assez bien à l'expérience à 540°C même s'il ne permet pas d'expliquer le premier maximum à  $\alpha \approx 0,1$  et la remontée de vitesse en fin de réaction. Par contre, à 600°C le modèle n'est en accord avec la courbe expérimentale que jusqu'à un degré d'avancement égal à 0,7.

En faisant des expériences à différentes températures et pressions, les variations de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination ont été déterminées en fonction de ces paramètres.

Lors de cette étude, des mécanismes réactionnels ont été développés pour décrire la germination et la croissance. Sachant que la réaction limitante se situe à l'interface externe, celle-ci a pu être déterminée pour les deux phénomènes.

L'octoxyde de triuranium est noté sous la forme  $(U_{U^{6+}}), (U_{U^{4+}}), (O_O)$ .

Le dioxyde d'uranium est contient des ions uranium tétravalents noté  $U_U$  et des ions oxygène noté  $O_O$ . Les défauts usuels de celui-ci sont les ions uranium hexavalents en substitution des ions uranium tétravalents, notés  $U_U^{\bullet\bullet}$ , et les ions oxygène en positions interstitielles, notés  $O_i^{\bullet}$ .

Le mécanisme de croissance proposé est le suivant :

- 1)  $H_2 + 2O_{O_s}^{\times} + U_U^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons 2OH_{O_s}^{\bullet} + U_U$  (adsorption de l'hydrogène, interface externe)
- 2)  $2OH_{O_s}^{\bullet} + O_i^{\bullet} \rightleftharpoons H_2O + 2O_{O_s}^{\times} + V_i^{\times}$  (désorption de l'eau, interface externe)
- 3) diffusion des défauts  $O_i^{\bullet}$  et  $U_U^{\bullet\bullet}$  de l'interface interne vers l'interface externe
- 4)  $(2U_{U^{6+}} + U_{U^{4+}} + 8O_O)_{U_3O_8} \rightleftharpoons (2U_U^{\bullet\bullet} + 2O_i^{\bullet} + U_U + 6O_O)_{UO_2}$  (transformation de phase, interface interne)

L'étape limitante est une réaction d'interface externe. Par comparaison des variations expérimentales de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression d'hydrogène,  $\phi$ , et de celles prévues par le modèle, l'étape limitante s'avère être l'étape 2, la désorption de l'eau. L'expression de la réactivité de croissance est :

$$\phi = \frac{k_2 K_1 K_4^{1/2} P_{H_2}}{\left(1 + K_1^{1/2} K_4^{1/8} \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{H_2O}/P_{H_2}}{K_1 K_2 K_4^{1/2}}\right) \quad (IV.3)$$

où  $K_i$  est la constante d'équilibre de l'étape  $i$  et  $k_2$  est la constante de vitesse de l'étape 2.

Un mécanisme a également été proposé pour la germination :

- 1)  $H_2 + 2O_O + 2s + 2U_{U^{6+}} \rightleftharpoons 2OH-s + 2V_O^{\bullet\bullet} + 2U_{U^{6+}}''$  (adsorption dissociative de l'hydrogène)
- 2)  $2OH-s + 2V_O^{\bullet\bullet} + U_{U^{6+}}'' \rightleftharpoons 2s + O_O + H_2O + U_{U^{6+}}$  (désorption de l'eau)
- 3)  $n_c(V_O^{\bullet\bullet})_{U_3O_8} + n_c(U_{U^{6+}}'')_{U_3O_8} \rightleftharpoons n_c(U_{U^{6+}}^\times)_{UO_2}$  (création du germe)

Les étapes pour la germination se déroulent toutes à la surface de  $U_3O_8$ . L'étape limitante peut être une des trois réactions. Par comparaison de l'expression des vitesses de chaque étape avec la vitesse surfacique de germination déduite de l'expérience à différentes températures et pressions, la réaction limitante a été déterminée. Il s'agit une nouvelle fois de la désorption d'eau. La fréquence de germination s'exprime alors de la manière suivante :

$$\gamma = \frac{N}{n_c} \frac{k_{g2} K_{g1} K_{g3}^{1/n_c} P_{H_2}}{\left(1 + K_{g1}^{1/2} K_{g3}^{1/n_c} \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{H_2O}/P_{H_2}}{K_{g1} K_{g2} K_{g3}^{1/n_c}}\right) \quad (IV.4)$$

$N$  étant la constante d'Avogadro,  $n_c$  le nombre de molécules contenues dans un germe (supposé indépendant de la pression),  $K_{gi}$  la constante d'équilibre de l'étape  $i$  et  $k_{g2}$  la constante de vitesse de l'étape 2.

En conclusion, **Brun** a développé un modèle de germination-croissance permettant d'interpréter assez bien les courbes cinétiques expérimentales. Elle ne considère qu'une seule transformation. Un modèle physico-chimique a mis en évidence que l'étape limitante pour la germination et pour la croissance était la désorption de l'eau et a permis de décrire les variations de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination en fonction de la température et de la pression partielle des gaz.

Ce modèle va être la base de notre étude sur la réduction de  $U_3O_8$  par l'hydrogène en conditions non isotherme et non isobare. Cependant, nous allons le modifier compte tenu des nouveaux résultats expérimentaux

## IV.2 Etude expérimentale

---

Cette partie de l'étude est destinée d'une part à obtenir les courbes cinétiques en conditions non isotherme et non isobare, mais également à caractériser les échantillons d'un point de vue géométrique et structural au cours de la réaction.

### IV.2.1 Etude de la réaction par thermogravimétrie

---

#### IV.2.1.1 Protocole expérimental

Le produit initial dont nous disposons est le trioxyde d'uranium. Celui-ci est fourni par la société Comurhex. Il est calciné pendant deux heures à  $700^\circ\text{C}$  sous air pour obtenir l'octooxyde de triuranium.

L'étude cinétique de la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène a été réalisée par analyse thermogravimétrique, en utilisant une thermobalance symétrique Setaram TAG 24. La figure IV.6 présente le schéma du montage expérimental.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Les échantillons de 20 mg d'octooxyde de triuranium sont placés dans un creuset en alumine. Nous choisissons une faible quantité de matière afin d'éviter les problèmes de transferts de gaz et de chaleur au sein du lit de poudre. Pour cela, nous avons également choisi des conditions expérimentales où la vitesse est lente (pour toutes les expériences, le temps de réaction est supérieur à deux heures). Enfin, ceci est en accord avec l'étude de *Genin* [112] sur la modélisation d'une thermobalance qui montre que dans nos conditions, ces phénomènes de transferts sont négligeables.
- Les expériences se déroulent sous balayage gazeux à pression atmosphérique :
  - un gaz vecteur, l'hélium est introduit avec un débit de 1 l/h,
  - des gaz auxiliaires (hélium et hydrogène) sont introduits avec un débit total de 1 l/h.

- Des débitmètres massiques permettent de régler la pression partielle des différents gaz auxiliaires à l'entrée de l'appareil.
- Un débitmètre massique mesure le débit des gaz en sortie de thermobalance.
- Un ballon d'eau thermorégulé situé au niveau du circuit des gaz auxiliaires permet d'imposer une pression partielle d'eau.
- Un thermocouple situé en dessous du creuset de mesure indique la température à chaque instant.
- Un spectromètre de masse Balzers QMG 112, dont la prise d'échantillon gazeuse se situe au-dessous du creuset, permet de suivre l'évolution des pressions des gaz au niveau de l'échantillon.

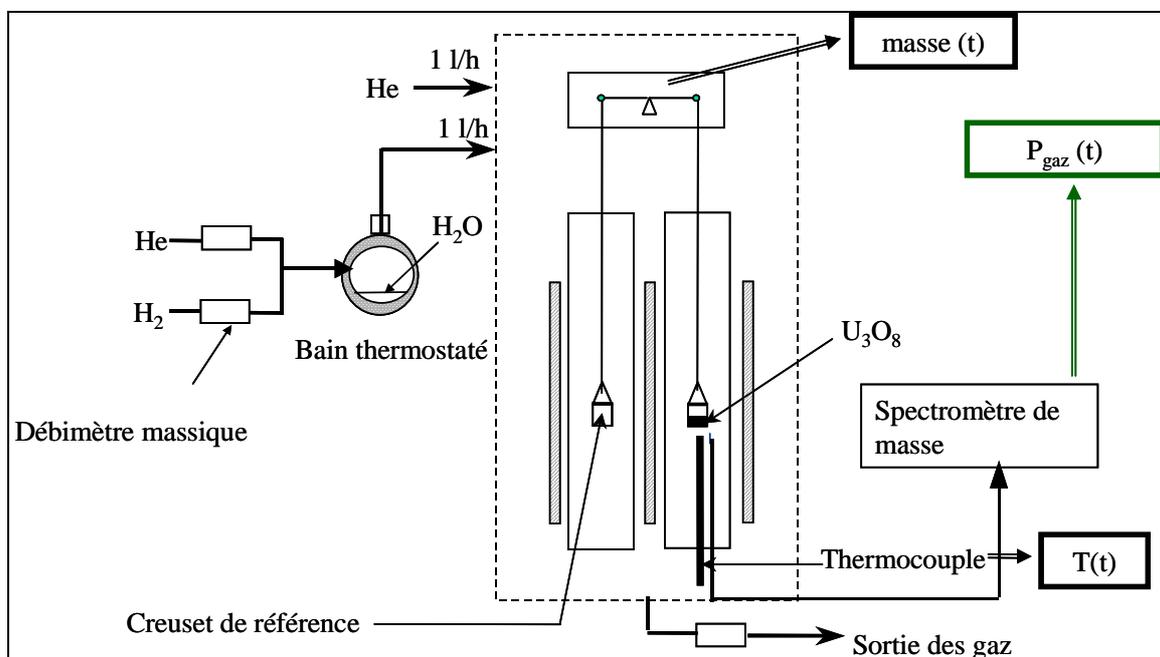


Figure IV.6 : Schéma de la thermobalance utilisée pour la réduction de  $U_3O_8$  par l'hydrogène

D'après l'étude de **Brun** [17], la pression d'eau n'a pas d'influence sur la réduction entre 0,3 et 0,7 kPa. Pour toutes les expériences, elle a été fixée à 0,6 kPa.

L'expression du degré d'avancement est obtenue grâce à la relation :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_f} \quad (IV.5)$$

où  $\Delta m(t)$  représente la perte de masse à un instant  $t$  et  $\Delta m_f$  représente la perte de masse totale de la réaction. Pour la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$  par l'hydrogène, la perte de masse expérimentale est égale à la perte de masse théorique : 3,8% de la masse initiale.

Afin d'obtenir les courbes cinétiques expérimentales, nous avons utilisé deux modes opératoires différents :

- soit la pression partielle d'hydrogène est fixée avant le début de l'expérience à température ambiante et on augmente la température linéairement en fonction du temps. La réaction se déroule alors en *conditions isobare-non isotherme*.
- soit la température est augmentée sous hélium jusqu'à la température à laquelle va se dérouler la réaction et on fixe ensuite la pression partielle d'hydrogène à l'aide des débitmètres massiques. Ce mode opératoire est le même que celui utilisé par **Brun** [17]. Comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe, la pression partielle d'hydrogène n'est pas constante en début de réaction. La réaction se déroule en *conditions isotherme-non isobare*. Dans ce cas, il faut évaluer la durée nécessaire à l'obtention d'une pression stable au niveau du creuset lorsque l'hydrogène est introduit dans la thermobalance. De plus, certaines expériences ont également été réalisées en faisant varier la pression partielle d'hydrogène tout au long de la réaction.

#### **IV.2.1.2 Evolution de la pression d'hydrogène dans la thermobalance**

Il est important de connaître l'évolution de la pression d'hydrogène dans notre réacteur d'étude. Ainsi, nous pourrions savoir le temps nécessaire pour être en condition isobare au niveau de l'échantillon lorsqu'une quantité fixée d'hydrogène est introduite par l'intermédiaire du débitmètre massique. De plus, pour les expériences réalisées en programmation de pression, nous devons connaître la variation de pression au cours du temps.

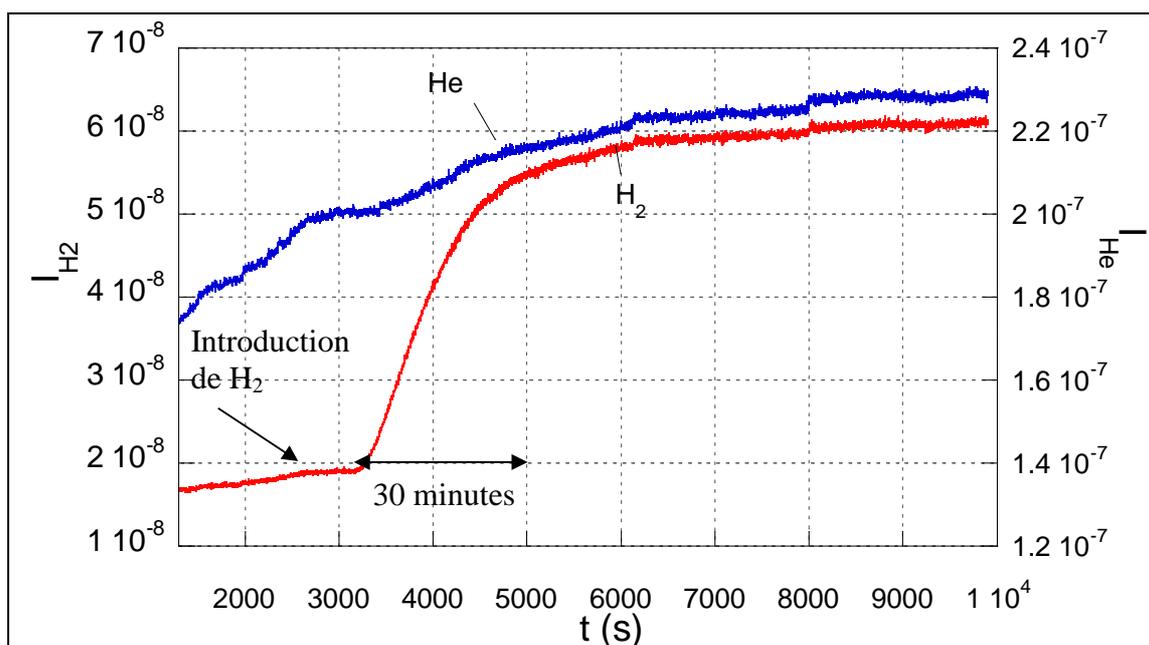
La variation de la pression partielle de l'hydrogène est suivie à l'aide d'un spectromètre de masse Balzers QMG 112 dont la prise d'échantillon gazeuse se situe au-dessous du creuset. Le système prévoit d'amener le gaz à la pression atmosphérique dans la thermobalance dans une enceinte sous vide élevé sans discrimination et sans modification de la composition du gaz. Le gaz est d'abord pompé à l'aide d'un capillaire chauffé, passe dans un corps de vanne et est ensuite évacué à l'aide d'une pompe à palette. La pression dans le corps de vanne est d'environ 1 hPa. Dans le corps de vanne, une petite partie du gaz peut s'écouler dans l'enceinte de mesure à l'aide d'une fuite artificielle constituée par un fritté poreux.

Le fonctionnement du spectromètre de masse comprend trois étapes : une étape d'ionisation et de fragmentation des molécules gazeuses par un bombardement d'électrons,

une étape de séparation d'ions formés selon le rapport masse/charge à l'aide d'un analyseur quadripolaire, et enfin une étape de détection qui utilise un multiplicateur d'électrons secondaires.

Les ions obtenus après ionisation de l'hydrogène sont essentiellement sous la forme  $H_2^+$ . Le suivi de la masse 2 permet de connaître l'évolution de la pression de ce gaz au cours du temps. Les résultats sont suivis en continu avec une mesure faite environ toutes les deux secondes. La pression dans le spectromètre de masse est fixée à  $10^{-6}$  hPa à l'aide de la vanne d'introduction.

Plusieurs expériences ont été réalisées avec différentes pressions partielles d'hydrogène. La figure IV.7 présente ainsi le signal obtenu, noté  $I_{H_2}$ , par le spectromètre de masse lorsque la valeur de consigne de la pression partielle d'hydrogène est fixée à 2,5 kPa et à une température de 500°C. L'évolution de la pression d'hélium est également suivie par l'intermédiaire de la masse 4 qui correspond à l'ion  $He^+$  et le signal obtenu est noté  $I_{He}$ .



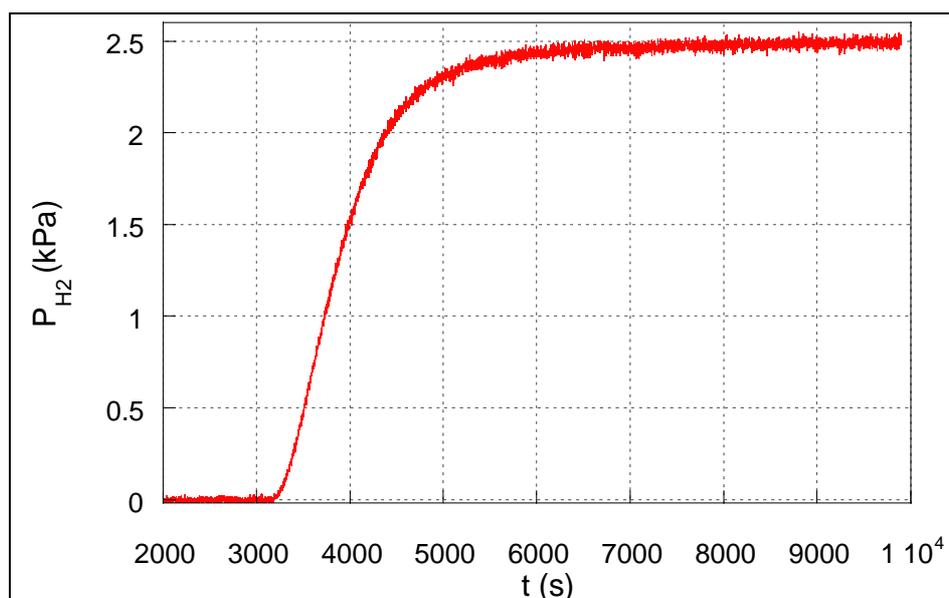
**Figure IV.7 :** Evolution de la pression d'hydrogène pour obtenir une pression partielle de 2,5 kPa suivie par spectrométrie de masse

A travers cette expérience, il apparaît que l'écoulement gazeux à l'intérieur de la thermobalance n'est pas piston comme l'avait supposé *Brun*. Il existe d'abord une durée nécessaire pour que le gaz arrive au creuset. Ce temps est d'environ huit minutes, puis la pression d'hydrogène augmente et se stabilise au bout d'une durée supérieure à trente minutes. En réalisant la même expérience à température ambiante, nous avons observé que la réponse obtenue est indépendante de la température de la thermobalance.

A la fin de l'expérience ( $t > 6000s$ ), le signal relatif à la pression d'hydrogène augmente encore légèrement, mais ceci est la conséquence d'une lente augmentation de la pression dans le spectromètre de masse qu'il est possible d'observer en suivant en parallèle l'évolution de l'hydrogène ( $I_{H_2}$ ) et du gaz vecteur, l'hélium ( $I_{He}$ ).

Dans la suite du travail, tant que la pression d'hydrogène sera faible devant la pression d'hélium, pour obtenir l'évolution de la pression d'hydrogène, nous diviserons la réponse de l'hydrogène par la réponse de l'hélium ( $I_{H_2}/I_{He}$ ). Ainsi, même si la pression totale varie dans le spectromètre de masse, ceci n'aura pas d'influence sur la courbe représentant la pression partielle d'hydrogène au niveau du creuset.

De plus, nous considérons qu'avant d'envoyer l'hydrogène, la pression partielle en hydrogène est nulle et qu'à la fin elle est égale à la valeur de consigne fixée par les débitmètres massiques. Nous obtenons ainsi une évolution de la pression partielle d'hydrogène représentée sur la figure IV.8 pour une pression d'hydrogène fixée à 2,5 kPa.

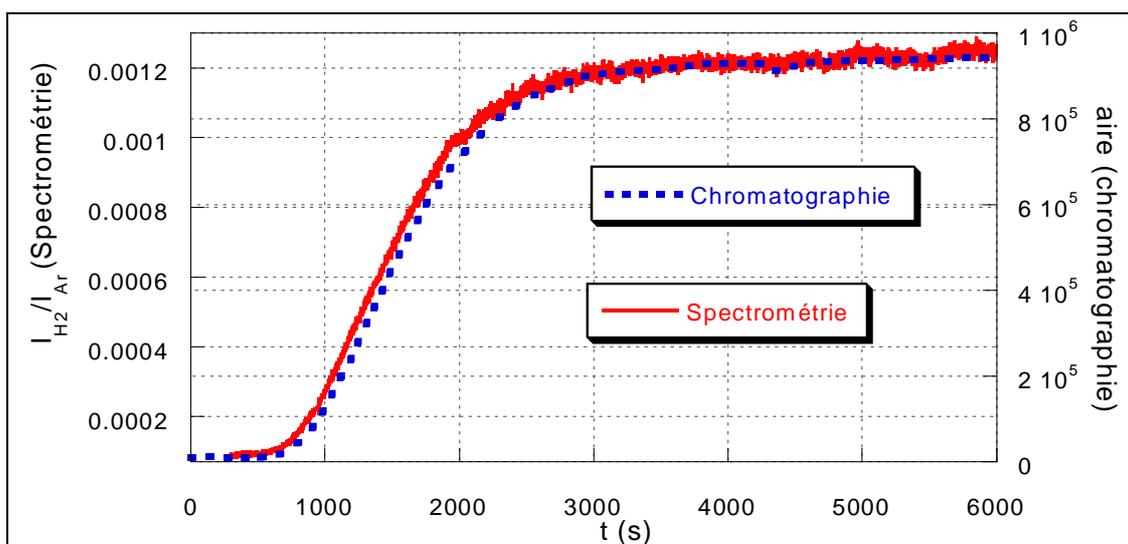


*Figure IV.8 : Evolution de la pression partielle de l'hydrogène pour obtenir 2,5 kPa*

Pour vérifier que les résultats obtenus ne sont pas faussés par la variation de pression à l'intérieur du spectromètre de masse, une autre méthode de mesure a été mise en place. Un chromatographe en phase gazeuse CAPE111 a été installé en sortie de thermobalance. Les résultats sont recueillis par un enregistreur Hewlett Packard 3392A. Le déclenchement de chaque mesure se fait manuellement. Le gaz en sortie passe alors dans une colonne de chromatographie. Le pic correspondant à l'hydrogène issu de cette mesure possède une aire proportionnelle à la quantité d'hydrogène entrée dans la colonne du chromatographe. Le gaz

vecteur utilisé est l'argon. En effet, il n'est pas possible de détecter l'hydrogène dans l'hélium par la chromatographie en phase gazeuse car les masses molaires de ces deux gaz sont trop proches.

Des essais ont été réalisés en utilisant simultanément les deux appareils de mesure, chromatographe en phase gazeuse et spectromètre de masse. La figure IV.9 représente les réponses obtenues en fonction du temps lorsque la pression de consigne est égale à 2,5 kPa d'hydrogène.



**Figure IV. 9 :** Evolution de la pression d'hydrogène suivie par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse pour obtenir une pression partielle de 2,5 kPa

Etant donné la correspondance des deux réponses, il apparaît que la mesure de l'évolution de la pression partielle d'hydrogène est correcte.

En conclusion de cette étude sur l'évolution de l'hydrogène à l'intérieur de la thermobalance, nous pouvons observer que l'écoulement gazeux à l'intérieur de celle-ci n'est pas piston. Il faut environ trente minutes pour avoir une pression constante. Donc lorsque les expériences sont réalisées en envoyant la pression d'hydrogène à température fixée, il est évident que le début de la réaction ne se déroule pas en condition isobare. Cette évolution de la pression sera prise en compte dans la modélisation. Nous verrons comment cette augmentation de pression en début d'expérience joue sur les courbes cinétiques. Il faudra alors modifier certaines hypothèses du modèle développé par **Brun** [17], qui considérait qu'avec ce mode opératoire, la réaction avait lieu en conditions isotherme et isobare.

### IV.2.1.3 Courbes cinétiques

Nous présentons dans cette partie quelques courbes cinétiques expérimentales obtenues avec les modes opératoires décrits précédemment en montrant sur chaque courbe la variation de la contrainte intensive (température ou pression partielle d'hydrogène).

Ces expériences ont été réalisées dans un domaine de température situé entre 350°C et 600°C et pour des pressions partielles d'hydrogène comprises entre 0 et 5 kPa.

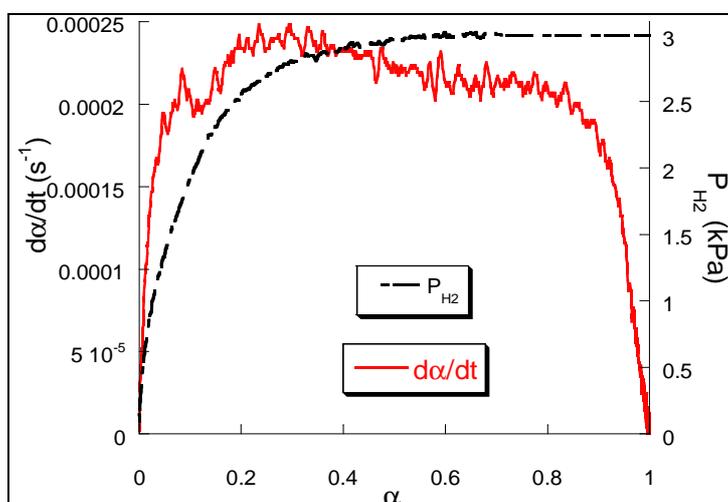
Pour chaque expérience, nous représentons la vitesse de la réaction ( $d\alpha/dt$ ) en fonction du degré d'avancement,  $\alpha$ .

#### IV.2.1.3.1 Condition non isobare

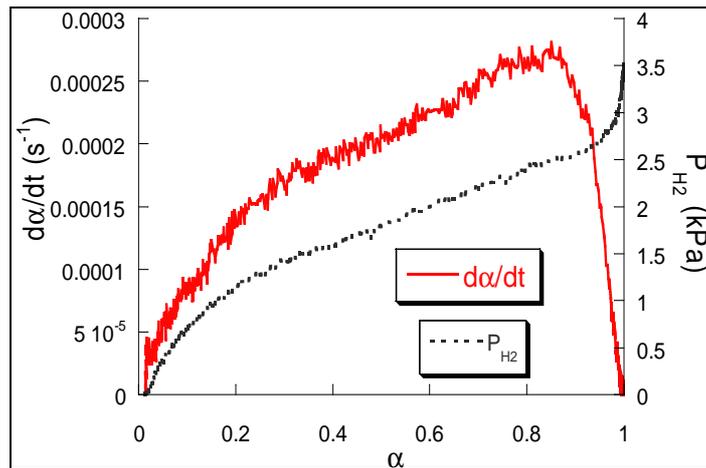
Deux types d'expériences ont été réalisés en condition non isobare.

Certaines expériences ont été réalisées en fixant la pression partielle d'hydrogène au début de la réaction mais cette pression n'est réellement atteinte qu'au bout d'à peu près trente minutes. Ainsi, la figure IV.10 présente la vitesse d'une expérience réalisée à 540°C sous 3 kPa d'hydrogène.

D'autres expériences ont été effectuées en ouvrant progressivement le débitmètre massique relatif à l'hydrogène au cours de la réaction afin d'obtenir une variation continue de la pression de ce gaz. Un exemple est présenté sur la figure IV.11 pour une température de réaction égale à 560°C et une pression d'hydrogène qui augmente jusqu'à 3,5 kPa.



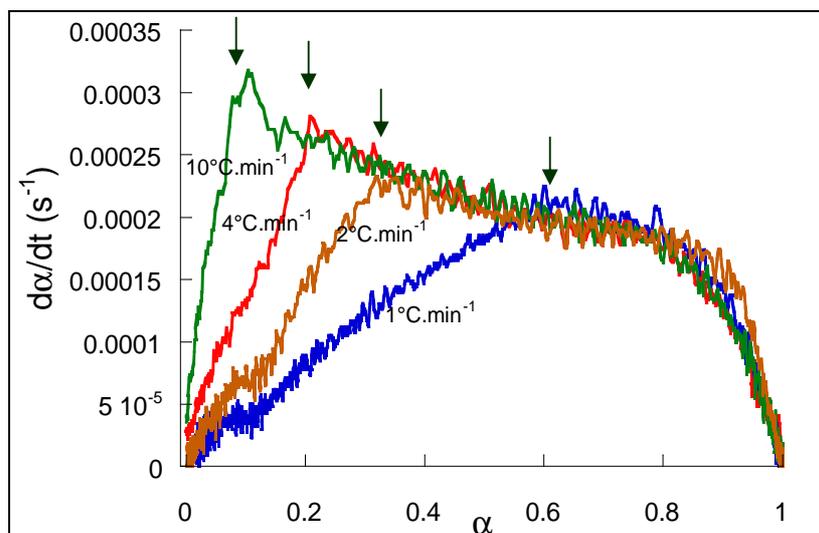
**Figure IV.10** : Courbe cinétique expérimentale obtenue à 540°C et en fixant la pression d'hydrogène à 3 kPa



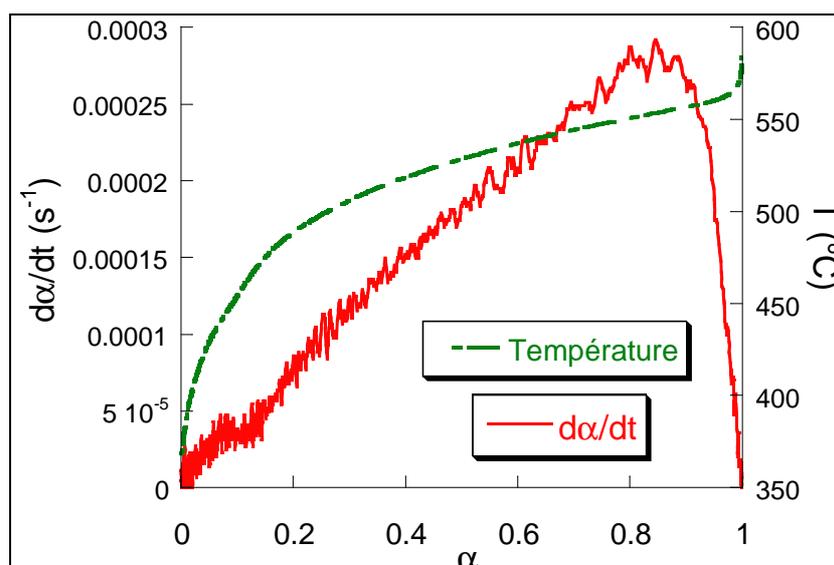
**Figure IV.11** : Courbe cinétique expérimentale obtenue à 560°C et en faisant varier la pression d'hydrogène

#### IV.2.1.3.2 Condition non isotherme

Nous pouvons également distinguer deux types d'expériences réalisées en condition non isotherme. Certaines expériences ont été réalisées en programmation linéaire de température suivie d'un palier en température. C'est le cas des expériences présentées sur la figure IV.12 qui montre différentes montées en température jusqu'à 540°C avec un palier à cette température sous 3 kPa de pression partielle d'hydrogène. Le début du palier isotherme est montré à l'aide d'une flèche sur chaque courbe expérimentale. D'autres ont été réalisées en faisant varier la température tout au long de la réduction comme le montre la figure IV.13 pour une montée linéaire de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  avec une pression partielle d'hydrogène de 3 kPa.



**Figure IV.12** : Courbes cinétiques expérimentales obtenues pour différentes montées en température suivie d'un palier à 540°C ( $P_{H_2}=3$  kPa)



**Figure IV.13 :** Courbe cinétique expérimentale obtenue pour une montée linéaire en température de  $1^{\circ}C.min^{-1}$  ( $P_{H_2}=3$  kPa)

Le but de cette étude est de déterminer un modèle cinétique permettant d'expliquer la forme de ces courbes cinétiques en tenant compte des variations de température ou de pression partielle d'hydrogène.

Ce modèle s'appuie notamment sur les caractéristiques géométriques de la poudre étudiée et sur l'évolution de celles-ci en cours de réduction.

## IV.2.2 Caractérisation texturale des produits

Pour caractériser la géométrie des poudres étudiées, nous avons effectué à la fois des mesures d'adsorption d'azote, des observations microscopiques des grains et des mesures de distribution granulométrique.

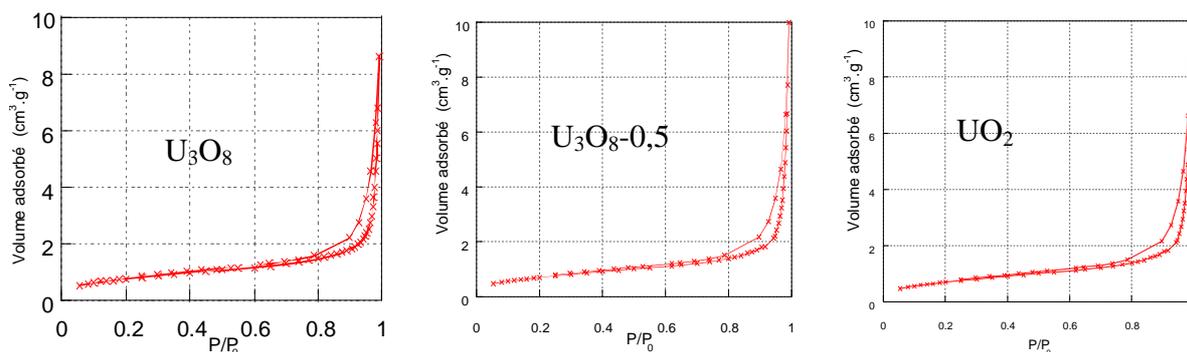
### IV.2.2.1 Caractérisation par adsorption d'azote à 77 K

Les mesures de la surface spécifique ont été effectuées à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K à l'aide d'un instrument de mesure Micromeritics ASAP 2000. Trois échantillons ont été étudiés : un échantillon de  $U_3O_8$ , un échantillon de  $UO_2$  (en fin de réaction) et un échantillon obtenu après réduction par l'hydrogène jusqu'à un degré d'avancement de 0,5 (noté  $U_3O_8-0,5$ ). Pour obtenir ces deux derniers échantillons, il a

été nécessaire d'introduire une plus grande quantité de poudre dans la thermobalance (400 mg).

#### IV.2.2.1.1 Isothermes d'adsorption et de désorption

La figure IV.14 représente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K des trois échantillons étudiés.



**Figure IV.14** : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur la poudre initiale, sur la poudre à demi réaction et sur la poudre en fin de réaction

Les isothermes d'adsorption sont de type II et sont caractéristiques des solides ayant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores).

La forme de la boucle d'hystérésis de ces isothermes d'adsorption-désorption permet d'affirmer l'absence de microporosité et de mésoporosité.

Ainsi, nous pouvons considérer les grains de la poudre comme **non poreux** tout au long de la réaction, la macroporosité étant due à la porosité intergranulaire.

#### IV.2.2.1.2 Mesure de la surface spécifique

L'isotherme d'adsorption étant de type II, l'équation BET est applicable.

Afin de connaître un ordre de grandeur des grains de la poudre, des mesures de surface spécifique sur les trois échantillons ont été réalisées en utilisant la méthode BET. Ces mesures ont permis de connaître également l'évolution de la taille des grains au cours de la réaction. L'erreur estimée sur la mesure de la surface spécifique est de 10%.

Il est possible de relier la surface spécifique obtenue aux rayons de grains sphériques et non poreux par la formule :

$$S = \frac{3}{\rho \cdot r_m} \quad (IV.6)$$

S étant la surface spécifique de la poudre,  $\rho$  la masse volumique de la poudre,  $r_m$  le rayon moyen des grains.

Les résultats obtenus pour les trois échantillons sont présentés dans le tableau IV.2.

Produits	$\alpha$	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Rayon ( $\mu m$ )
$U_3O_8$	0	$2,8 \pm 0,3$	<b><math>0,13 \pm 0,02</math></b>
$U_3O_8-UO_2$	0,5	$3,3 \pm 0,3$	
$UO_2$	1	$3,2 \pm 0,3$	$0,09 \pm 0,02$

*Tableau IV.2 : Evolution de la surface spécifique avec le degré d'avancement*

**Remarque** : pour l'échantillon correspondant à une poudre dont la réduction a eu lieu jusqu'à demi réaction, il n'est pas possible de connaître la valeur du rayon puisqu'on ne connaît pas la densité de celui-ci.

Vu l'erreur estimée sur les mesures de surface spécifique, il n'est pas possible de conclure sur une éventuelle variation de la taille des grains au cours de la réduction.

### **IV.2.2.2 Caractérisation par observations microscopiques**

Ce travail a été effectué pour observer la forme et la taille des grains au début et en cours de transformation.

#### **IV.2.2.2.1 Microscopie à force atomique (AFM)**

Cette technique consiste à approcher une sonde au voisinage d'une surface et de mesurer localement les interactions liées aux forces interatomiques entre la sonde et la surface. La sonde est constituée d'un microlevier-lame ressort dont la déflexion au voisinage

de la surface est proportionnelle à la force d'interaction. La mesure optique de la déflexion permet d'obtenir une image en trois dimensions de la surface d'un échantillon.

L'appareil utilisé est un Digital Instrument MMAFM Nanoscope 3 A permettant de réaliser des images en mode « tapping ».

Afin d'utiliser cette technique, il a été nécessaire de comprimer les poudres étudiées afin d'obtenir des pastilles dont la surface est observable par microscopie à force atomique.

Les figures IV.15 et IV.16 présentent les grains de  $U_3O_8$  et de  $UO_2$  respectivement observés à une échelle de 500 nm et à une échelle de 1  $\mu m$ .

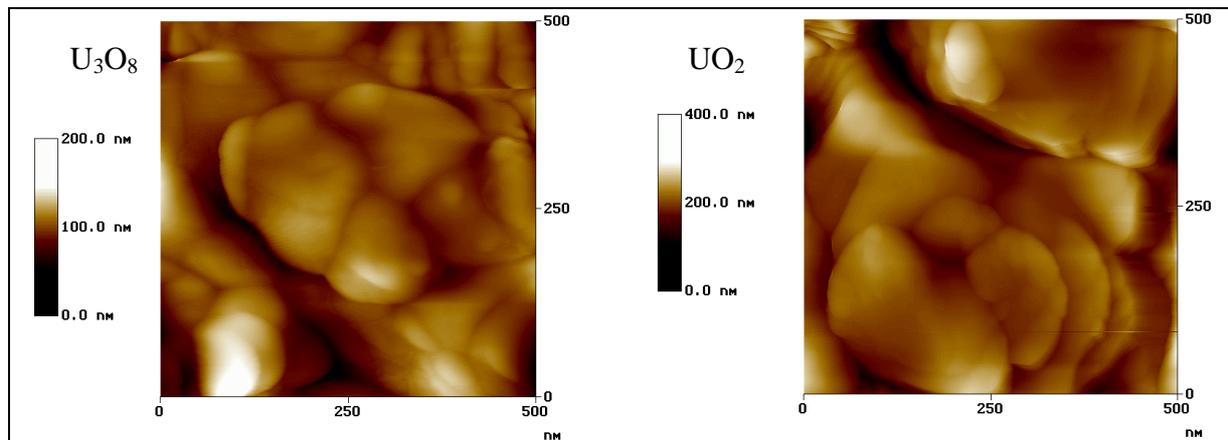


Figure IV. 15 : Images obtenues par microscopie à force atomique de  $U_3O_8$  et  $UO_2$  à 500nm

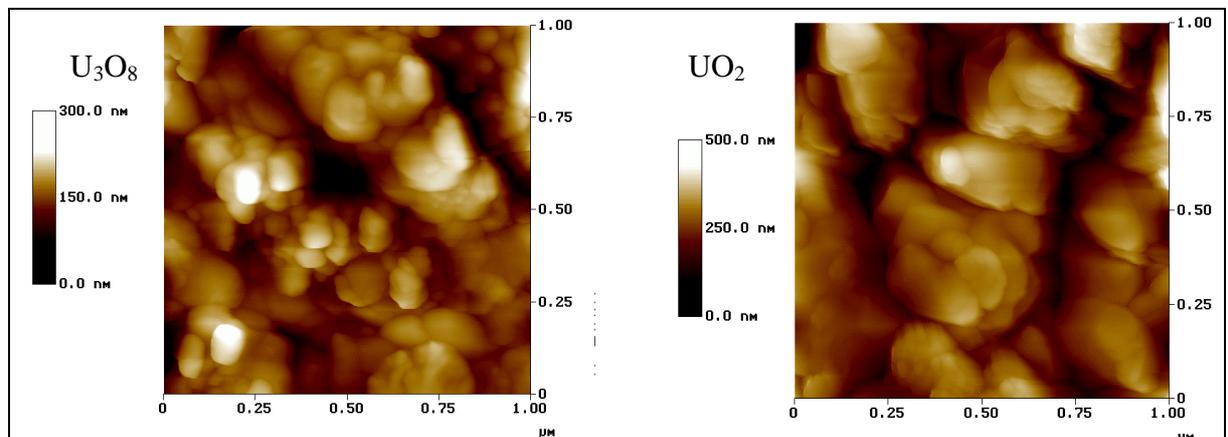
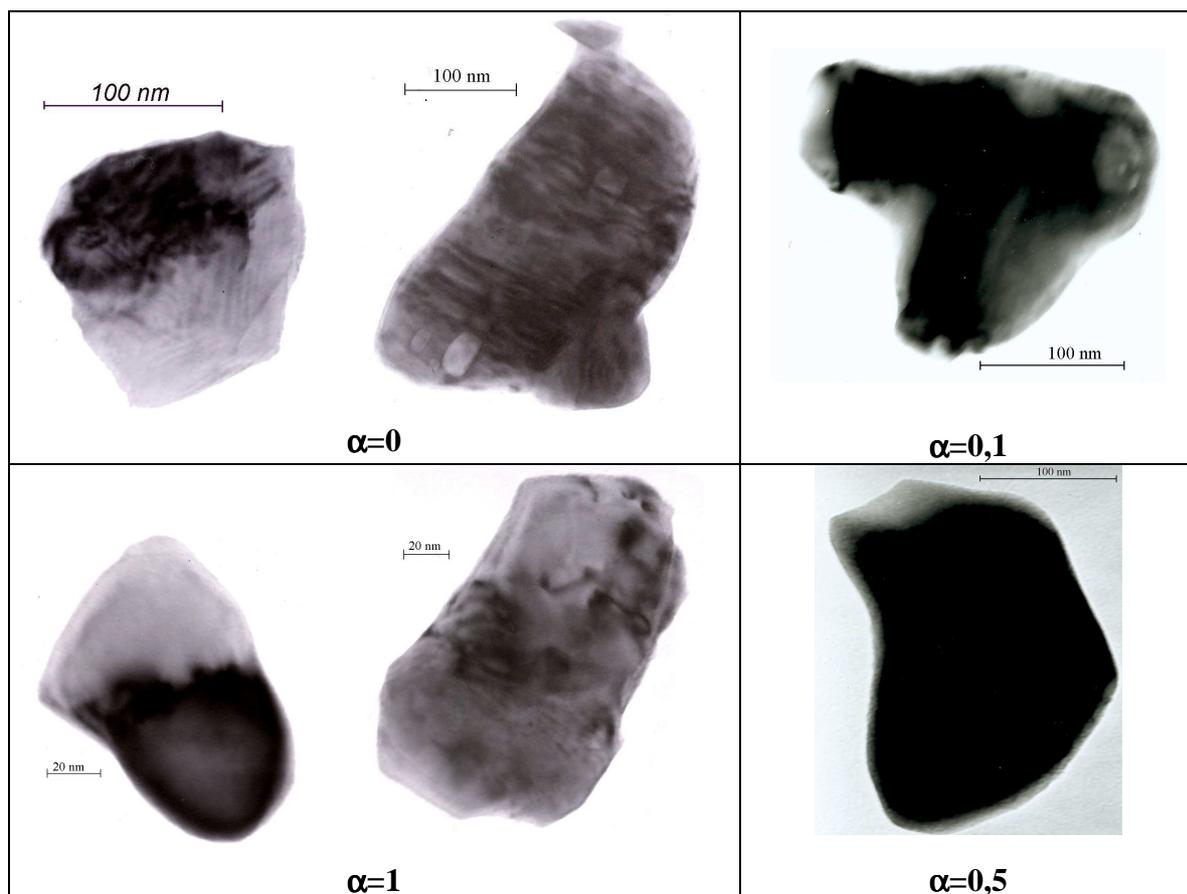


Figure IV. 16 : Images obtenues par microscopie à force atomique AFM de  $U_3O_8$  et  $UO_2$  à 1 $\mu m$

Ces observations montrent que la taille des grains est comprise entre environ 10 nm et 300 nm.

#### IV.2.2.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Des observations des poudres à différents degrés d'avancement de la réaction ont également été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type Philips CM 200. Ces échantillons sont d'abord dispersés dans l'éthanol. Les photographies de grains correspondant à des échantillons avec des degrés d'avancement de 0 ; 0,1 ; 0,5 et 1 sont proposées sur la figure IV.17.



*Figure IV.17 : Observations de grains par microscopie électronique à transmission*

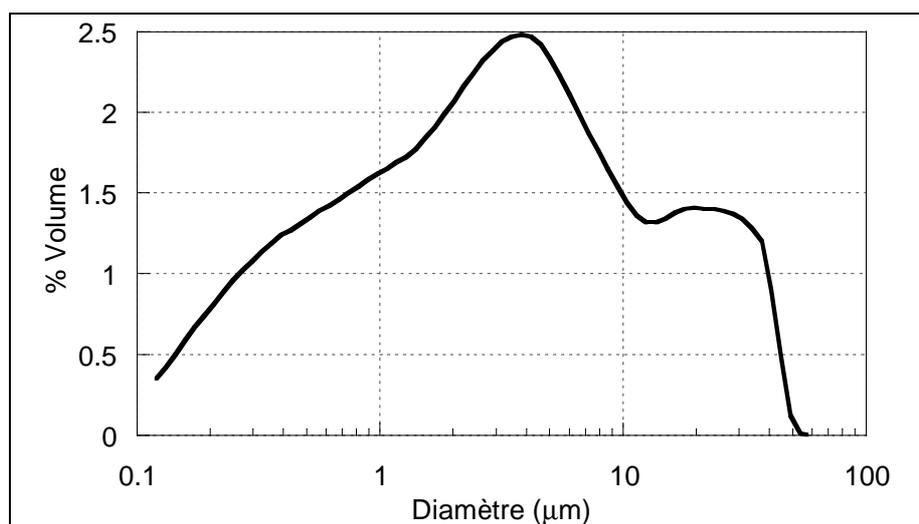
Les tailles des grains avoisinent celles trouvées par la méthode BET ( $r \approx 0,1 \mu\text{m}$ ) et confirment les observations réalisées par AFM. Il n'apparaît pas de variation importante de taille au cours de la réduction de l'octoxyde de triuranium en dioxyde d'uranium. On note l'absence de pores sur les grains observés, ce qui confirme les résultats obtenus par adsorption gazeuse.

Au vu des ces observations microscopiques, il apparaît que les particules n'ont pas de formes particulières. Les grains seront, par la suite, assimilés à des sphères.

Ces observations ont également montré que les grains ne sont pas tous de la même taille. Nous allons essayer de déterminer la distribution granulométrique de la poudre initiale afin de la prendre en compte dans la modélisation cinétique de la réaction.

### IV.2.2.3 Distribution granulométrique

Nous avons essayé de mesurer la distribution granulométrique de la poudre initiale,  $U_3O_8$ , à l'aide d'un appareil Coulter LS 130 fonctionnant en voie humide. L'octoxyde de triuranium étant insoluble dans l'eau, ce liquide a été choisi afin de réaliser la mesure. Les ultrasons ont été utilisés pendant la mesure pour disperser la poudre. La distribution granulométrique en volume est présentée sur la figure IV.18.



*Figure IV.18 : Distribution granulométrique volumique de  $U_3O_8$  obtenu avec un granulomètre laser*

Deux populations apparaissent à partir de ces mesures : une dont le diamètre moyen est d'environ 4 µm et une dont le diamètre moyen est d'environ 25 µm. Vu les résultats obtenus en microscopie et par adsorption gazeuse, la courbe granulométrique correspond à des agglomérats de grains. Etant donné la faible taille des grains, il n'est pas possible d'obtenir la distribution granulométrique des tailles des grains avec cet appareil.

Les observations microscopiques (microscopie électronique à transmission et microscopie à force atomique) ont permis d'avoir une idée de la distribution de taille des grains.

La distribution granulométrique sera estimée par la suite, à l'aide des courbes thermogravimétriques.

L'étude bibliographique de la réaction a montré que les avis divergeaient en ce qui concerne le nombre de transformations à prendre en compte pour la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène. Comment évoluent les phases formées dans nos conditions expérimentales de température et de pression ?

### **IV.2.3 Caractérisation structurale des phases au cours de la réaction**

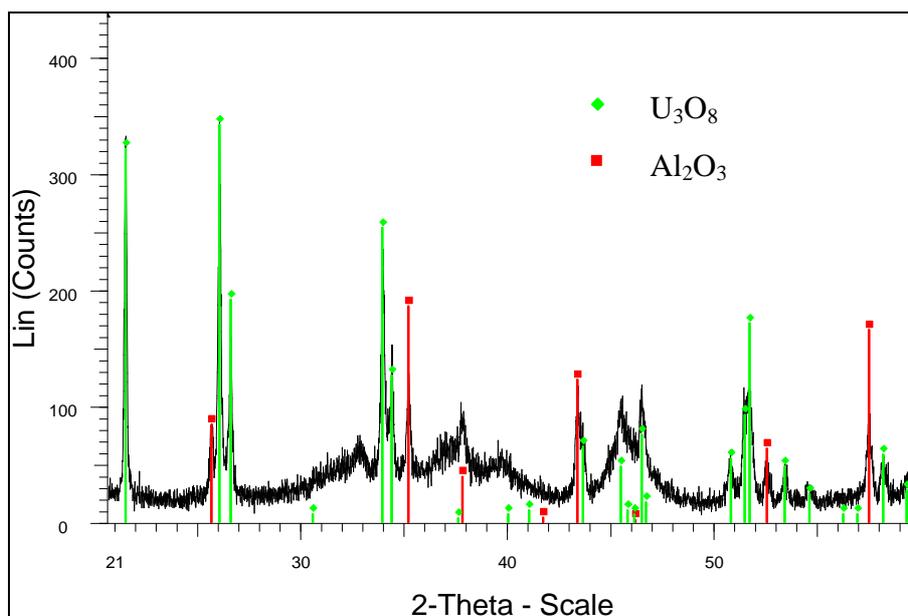
---

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 dont le générateur est un tube anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Le but est de caractériser la nature des phases présentes tout au long de l'expérience. Pour cela, les échantillons sont d'abord réduits dans la thermobalance, à une température et une pression fixées, jusqu'à un degré d'avancement souhaité. Ensuite, la réaction est stoppée en diminuant brusquement la température du four de la thermobalance. Les échantillons ainsi obtenus sont mélangés à de l'alumine  $\alpha$  ( $Al_2O_3 \alpha$ ) qui joue le rôle d'étalon interne et sont installés à l'intérieur du diffractomètre. L'angle de diffraction  $2\theta$  varie entre  $20^\circ$  et  $60^\circ$  avec un pas de temps de  $0,01^\circ.s^{-1}$  et un temps d'acquisition pour chaque point de 11 s. Les expériences durent environ 12 h.

Cette étude a été réalisée en réduisant les échantillons dans différentes conditions de température afin d'observer le rôle de ce paramètre sur les phases formées.

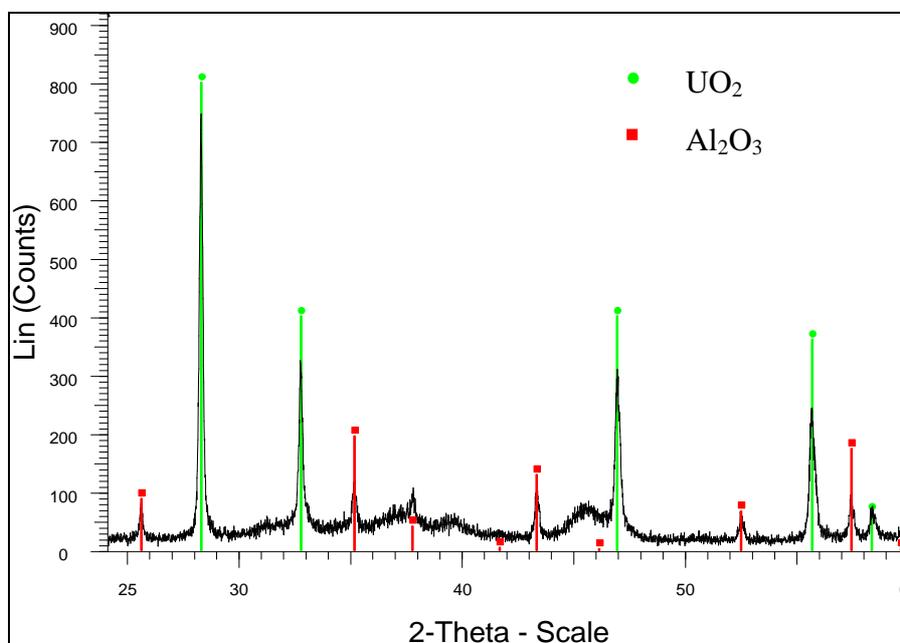
#### **IV.2.3.1 Diffractogrammes de $U_3O_8$ et de $UO_2$**

Nous avons réalisé dans un premier temps le diffractogramme du produit initial (obtenu après 2 h de calcination de  $UO_3$  à  $700^\circ C$  sous air). Celui-ci, présenté sur la figure IV.19, correspond bien aux pics caractéristiques de  $U_3O_8$  (Fiche JCPDS 47-1493) de structure orthorhombique. L'étalon interne, l'alumine  $\alpha$ , apparaît également sur ce diffractogramme.



**Figure IV.19** : Diffractogramme des rayons X de l'octoxyde de triuranium

De même le diffractogramme d'un échantillon obtenu en fin de réaction a été réalisé. Comme le prouve la figure IV.20, ce diffractogramme correspond à  $UO_2$  (Fiche JCPDS 41-1422) dont la structure est cubique. Dans l'intervalle d'angle  $2\theta$  de l'étude, cinq pics caractérisent le dioxyde d'uranium à  $2\theta=28,281$  ;  $2\theta=32,741$  ;  $2\theta=46,968$  ;  $2\theta=55,754$  et  $2\theta=58,428$ .



**Figure IV.20** : Diffractogramme des rayons X du dioxyde d'uranium

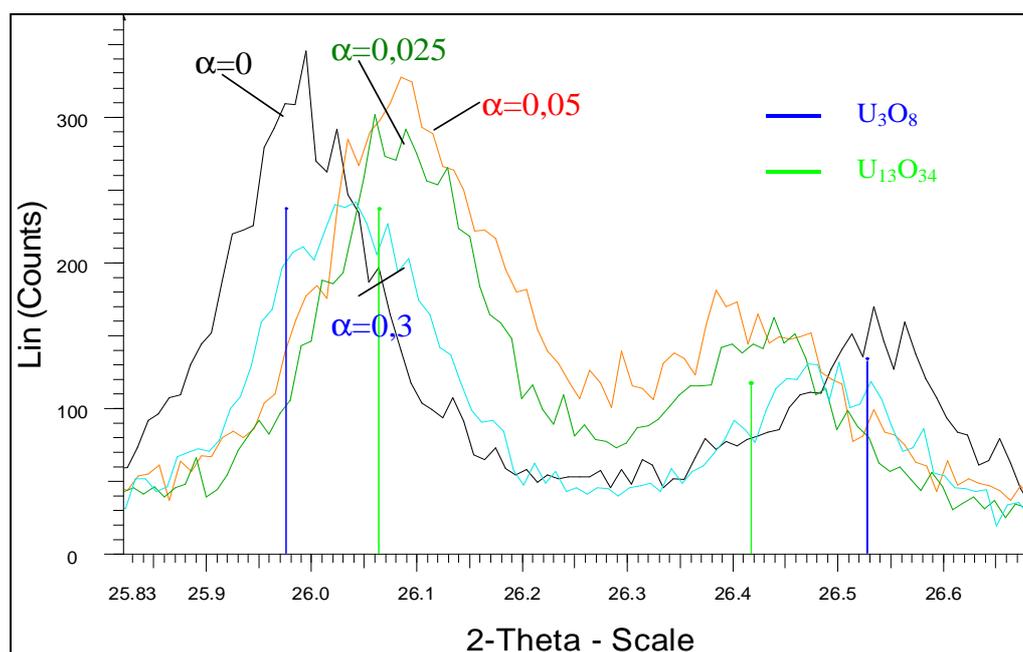
A partir de ces deux diffractogrammes, il apparaît que la phase initiale correspond à l'octoxyde de triuranium et qu'en fin de réduction le produit obtenu est le dioxyde d'uranium.

### IV.2.3.2 Etude du début de la réaction

Les échantillons relatifs au début de réaction, c'est-à-dire correspondant à un degré d'avancement inférieur à 0,5, ont été préparés sous différentes conditions expérimentales. Deux températures ont été étudiées : 400°C et 530°C. Pour chaque expérience, la pression partielle d'hydrogène est fixée à 2,25 kPa.

Le but est d'observer l'évolution des pics du diffractogramme de  $U_3O_8$ , et plus particulièrement, l'évolution des doublets correspondant aux angles de diffraction : ( $2\theta=26^\circ$  ;  $2\theta=26,5^\circ$ ) et ( $2\theta=34^\circ$  ;  $2\theta=34,3^\circ$ ).

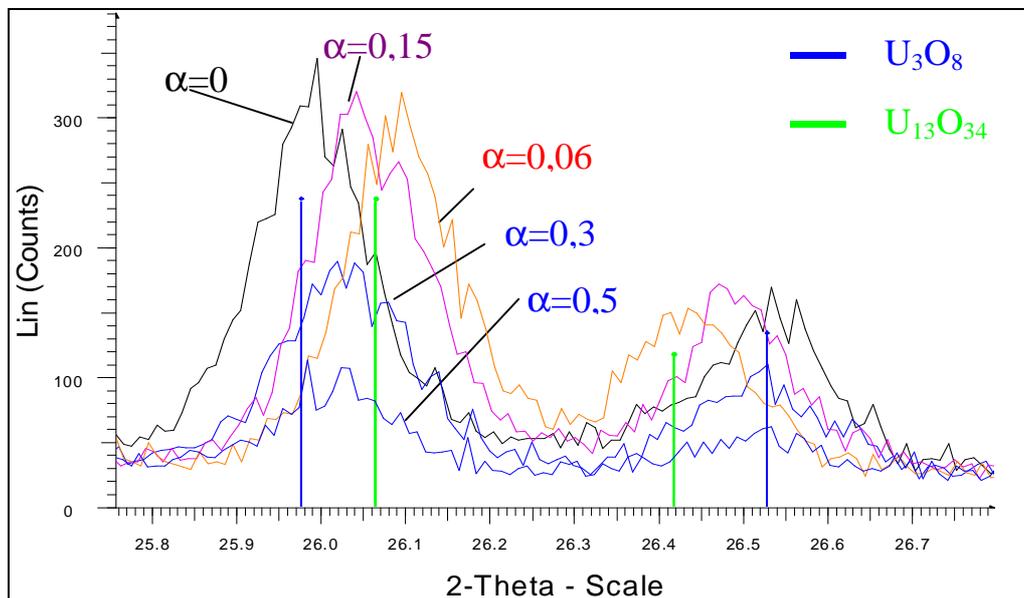
Ainsi, les figures IV.21 et IV.22 représentent le doublet de pics présent à un angle de diffraction  $2\theta \approx 26^\circ$  pour les deux conditions expérimentales étudiées et à différents degrés d'avancement. Les pics théoriques de  $U_3O_8$  (Fiche JCPDS 47-1493) et d'un composé  $U_{13}O_{34}$  (Fiche JCPDS 75-0630) sont également représentés sur ces figures.



**Figure IV.21** : Diffractogrammes des rayons X entre  $2\theta=25,8^\circ$  et  $2\theta=26,65^\circ$  correspondant à des échantillons en cours de réduction ( $0 < \alpha < 0,3$ ) obtenus pour une température de 400°C et une pression de 2,25 kPa

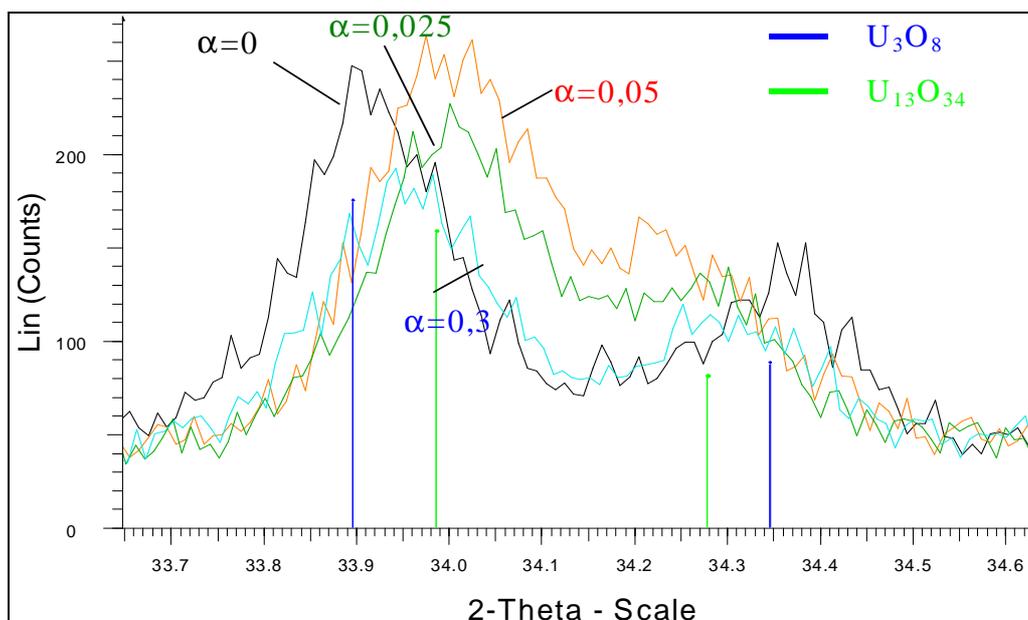
D'abord, il faut noter que l'évolution des pics du doublet est la même dans les différentes conditions de température pour lesquelles la réduction a eu lieu. Les deux pics se rapprochent dans un premier temps jusqu'à un degré d'avancement inférieur à 0,1. La position des pics correspond alors à la fiche JCPDS 75-0630, qui est caractéristique d'un composé

$U_{13}O_{34}$  ( $UO_{2,612}$ ). Dans un deuxième temps, pour  $\alpha > 0,1$ , les pics du doublet s'écartent mais sans revenir à la position initiale de  $U_3O_8$ .



**Figure IV.22** : Diffractogrammes des rayons X entre  $2\theta=25,8^\circ$  et  $2\theta=26,65^\circ$  correspondant à des échantillons en cours de réduction ( $0 < \alpha < 0,5$ ) obtenus pour une température de  $530^\circ\text{C}$  et une pression de  $2,25\text{ kPa}$

Comme le montre la figure IV.23, ces résultats sont également observables sur les autres doublets de pics du diffractogramme, notamment pour l'angle de diffraction  $2\theta \approx 34^\circ$ .



**Figure IV.23** : Diffractogrammes des rayons X entre  $2\theta=33,6^\circ$  et  $2\theta=34,6^\circ$  correspondant à des échantillons en cours de réduction ( $0 < \alpha < 0,3$ ) obtenus pour une température de  $400^\circ\text{C}$  et une pression de  $2,25\text{ kPa}$

L'évolution des pics des doublets montre un **changement de stœchiométrie** de la phase  $U_3O_8$  au début de la réaction ( $0 < \alpha < 0,1$ ). On obtient ainsi un octooxyde de triuranium sous-stœchiométrique en oxygène ( $U_3O_{8-x}$ ) dont la composition est probablement voisine de  $U_{13}O_{34}$ . Durant cette variation de la stœchiométrie de  $U_3O_8$ , aucun nouveau pic correspondant à une nouvelle phase n'apparaît sur le diffractogramme.

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, la diminution de la stœchiométrie de l'octooxyde de triuranium au cours de la réduction de  $U_3O_8$  a déjà été observée par d'autres auteurs [105,106,108,109,110].

### **IV.2.3.3 Etude de la fin de la réaction**

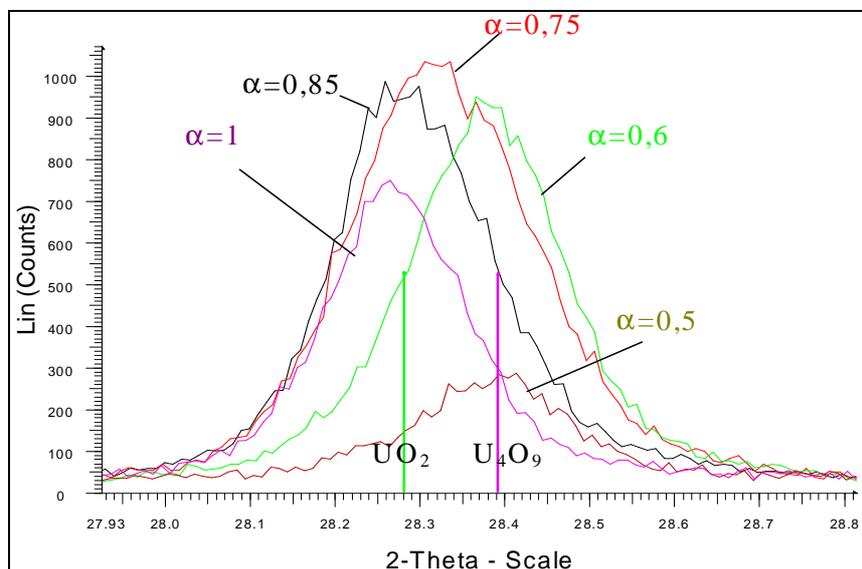
Comme pour le début de transformation, il a été nécessaire d'observer comment évoluait le diffractogramme des produits en fin de réaction. Les échantillons ont été obtenus après réduction sous deux températures différentes  $550^\circ\text{C}$  et  $430^\circ\text{C}$  avec la même pression partielle d'hydrogène 5 kPa. Les résultats sont différents selon la température à laquelle sont réduits les échantillons.

#### **IV.2.3.3.1 Echantillons réduits à $550^\circ\text{C}$**

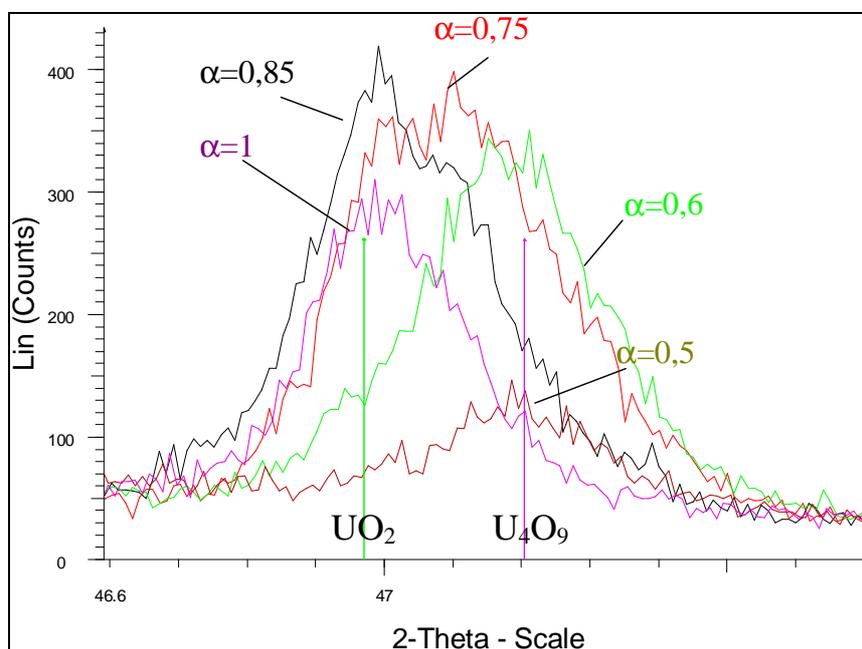
Les figures IV.24 et IV.25 présentent l'évolution de deux pics caractéristiques du diffractogramme du dioxyde d'uranium à  $2\theta \approx 28^\circ$  et  $2\theta \approx 47^\circ$  pour différents degrés d'avancement entre  $\alpha=0,5$  et  $\alpha=1$ . Les pics théoriques des phases  $U_4O_9$  sont également représentés sur ces figures.

L'évolution est la même pour tous les pics de  $UO_2$ . Pour un degré d'avancement  $\alpha=0,2$ , la nouvelle phase commence à apparaître sur le diffractogramme. Celle-ci correspond aux pics de  **$U_4O_9$**  (Fiche JCPDS 72-125) dont la structure cristallographique est cubique avec un paramètre de maille  $a=4a_0=21,77\text{\AA}$ . Ensuite, pour  $0,2 < \alpha < 0,6$ , l'intensité des pics correspondant à  $U_4O_9$  augmente au fur et à mesure que cette phase se développe. Puis, le pic s'élargit vers les angles plus faibles (pour  $\alpha=0,75$ ). Enfin, les pics continuent à évoluer vers les angles plus faibles et leurs largeurs diminuent de nouveau. Les pics obtenus pour  $\alpha=1$

correspondent à la phase  $UO_2$ . Il est également intéressant de noter que pour un degré d'avancement égal à 0,85, les pics relatifs à la phase  $U_3O_8$  ne sont plus observables sur les diffractogrammes.



**Figure IV.24** : Diffractogrammes des rayons X entre  $2\theta=27,9^\circ$  et  $2\theta=28,8^\circ$  correspondant à des échantillons en cours de réduction ( $0,5 < \alpha < 1$ ) obtenus avec une température de  $550^\circ C$  et une pression de 5 kPa



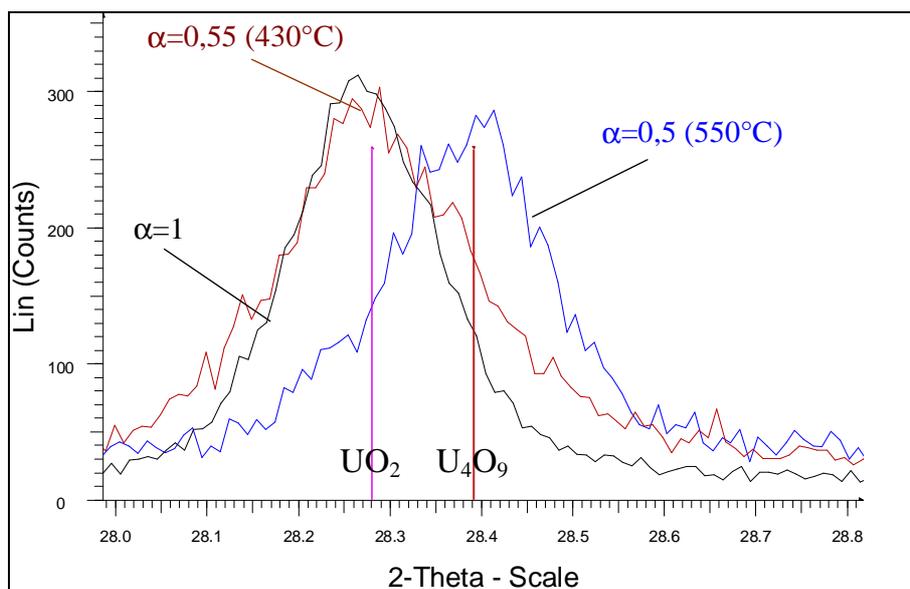
**Figure IV.25** : Diffractogramme des rayons X entre  $2\theta=46,6^\circ$  et  $2\theta=47,7^\circ$  correspondant à des échantillons en cours de réduction ( $0,5 < \alpha < 1$ ) obtenus avec une température de  $550^\circ C$  et une pression de 5 kPa

Cette évolution des diffractogrammes en fin de réaction montre une transformation de phase de  $U_4O_9$  en  $UO_2$ . Il aurait également été possible d'attribuer une nouvelle fois cette

évolution à une variation de la stœchiométrie correspondant au passage de  $UO_{2+x}$  à  $UO_2$  en fin de réaction. Cependant, l'élargissement des pics pour  $\alpha=0,75$  tend à prouver la présence de deux pics, donc de deux phases pour un tel avancement. Ces phases sont donc  $U_4O_9$  et  $UO_2$ . De plus ceci a déjà été observé par *Heynen et al.* [108] et *Gilardi* [109].

#### IV.2.3.3.2 Echantillon réduit à 430°C

Un échantillon a été réduit à 430°C sous une pression d'hydrogène de 5 kPa jusqu'à un degré d'avancement égal à 0,55. Le pic du diffractogramme correspondant à l'angle  $2\theta \approx 28^\circ$  est représenté sur la figure IV.26 en le comparant d'une part, avec un échantillon réduit dans les conditions précédentes à 550°C jusqu'à un degré d'avancement de 0,5 et d'autre part, avec  $UO_2$  (dont l'intensité du pic a été diminuée pour pouvoir observer la comparaison sur la figure).



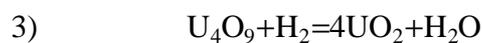
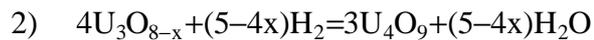
**Figure IV.26 :** Diffractogramme des rayons X entre  $2\theta=28^\circ$  et  $2\theta=28,8^\circ$  correspondant à des échantillons en cours et en fin de réduction obtenus avec des températures de réduction différentes

Contrairement à un échantillon réduit à 550°C, les pics de l'échantillon réduit à 430°C correspondent au dioxyde d'uranium. La phase  $U_4O_9$  n'apparaît pas sur le diffractogramme lorsque la réduction se déroule à basse température (430°C).

Ceci montre que les conditions expérimentales peuvent jouer sur les phases formées au cours d'une réaction et permet peut-être d'expliquer pourquoi certains auteurs n'observent pas la formation de cette phase durant la réduction.

### ➤ Conclusion sur l'évolution de la structure des solides durant la réduction

Pour conclure sur cette étude effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X, nous pouvons noter que la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium comprend deux composés intermédiaires : un composé sous-stœchiométrique de  $U_3O_8$  noté  $U_3O_{8-x}$  et une nouvelle phase  $U_4O_9$ . Ainsi, la réaction globale comprend en fait trois transformations dont nous pouvons écrire les équations stœchiométriques :



Le composé  $U_3O_{8-x}$  possède une composition définie vers laquelle va tendre l'octooxyde de triuranium au cours de la première transformation et, c'est à partir de ce composé que va germer la phase  $U_4O_9$ .

Comme nous l'avons évoqué, dans certaines conditions de température ( $T=430^\circ C$ ), la phase  $U_4O_9$  n'apparaît pas sur les diffractogrammes. Nous supposons cependant pour la modélisation que cette phase se forme quelles que soient les conditions de l'expérience.

Dans la modélisation de la réaction, il sera nécessaire de prendre en compte ces transformations successives. Pour cela, nous allons détailler un modèle permettant de décrire chaque transformation.

## IV.3 Modélisation en conditions non isotherme ou non isobare

---

### IV.3.1 Présentation et hypothèses du modèle

---

La modélisation de la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène doit rendre compte des résultats expérimentaux présentés précédemment, c'est-à-dire :

- **des caractéristiques géométriques** de la poudre ; les grains sont supposés sphériques, non poreux et dans un premier temps tous de même taille, de rayon  $r_0$ , égal au rayon

moyen déterminé par la méthode BET (et de surface  $s_0$ ) ; ensuite, la distribution granulométrique sera considérée lors du calcul de la vitesse théorique ;

- **des formes des courbes cinétiques expérimentales** qui vont être utiles dans la détermination d'un modèle de transformation ;
- **des variations d'une des contraintes intensives** au cours de la réaction puisque, dans toutes les expériences réalisées, la température ou la pression partielle d'hydrogène varie au début ;
- **des différentes transformations** se déroulant pendant cette réaction.

**Ainsi, notre objectif est de montrer comment développer un modèle cinétique en conditions non isotherme et non isobare dans le cas d'une succession de transformations.**

Comme pour toute modélisation de réaction, le premier élément à vérifier est la pseudo-stationnarité des différentes réactions.

#### ➤ Pseudo-stationnarité du système réactionnel

Afin de vérifier la pseudo-stationnarité du système réactionnel, nous allons chercher s'il existe une affinité orthogonale entre la vitesse de variation de masse et la puissance thermique.

Ce travail a été réalisé avec un appareil Setaram DSC 111 qui est décrit dans **l'annexe B**.

Le gaz auxiliaire est un mélange hélium/hydrogène avec une composition en hydrogène égale à 8,5%. La pression partielle en vapeur d'eau est fixée à 0,6 kPa à l'aide d'un ballon thermorégulé.

La température est augmentée sous hélium jusqu'à la température de réaction. Puis le mélange  $H_2O/H_2$  constituant le gaz auxiliaire est envoyé. Le début de l'expérience n'est donc pas en condition isobare.

La figure IV.27 présente ainsi la vitesse de variation de masse (en  $mg.s^{-1}$ ) et la puissance thermique (en mW) en fonction du temps obtenue pour une température de 540°C et une pression partielle d'hydrogène égale à 3 kPa.

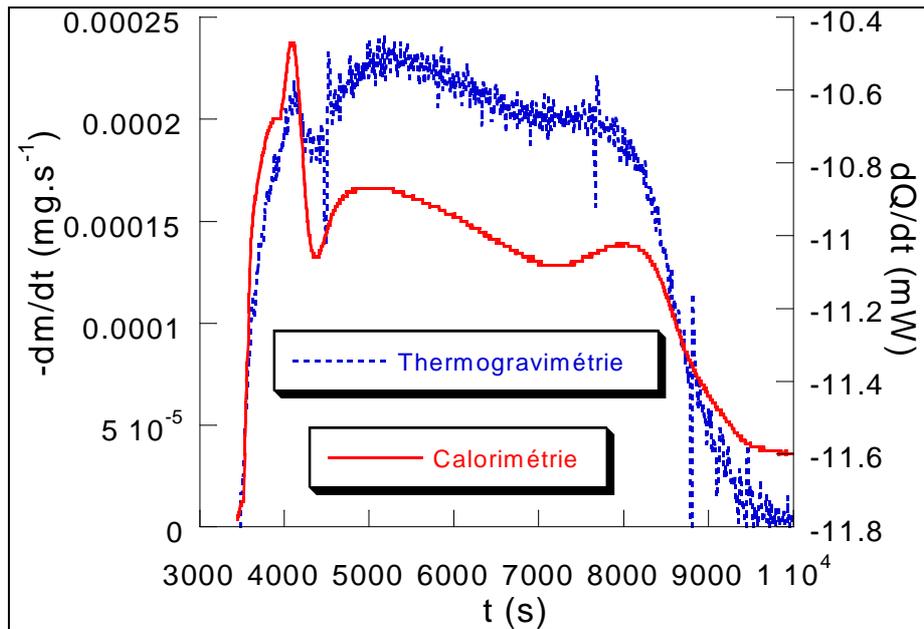


Figure IV.27: Courbes thermogravimétrique ( $dm/dt$ ) et calorimétrique ( $dQ/dt$ ) en fonction du temps

Il n'existe pas une affinité orthogonale entre les deux courbes sur tout le domaine de la réaction, donc le système ne semble pas pseudo-stationnaire. Cependant, comme il n'y a pas une mais trois transformations, il faut vérifier si la pseudo-stationnarité s'applique dans chaque domaine de réaction. Ainsi, les figures IV.28, IV.29 et IV.30 présentent un agrandissement des domaines où se déroulent les trois transformations.

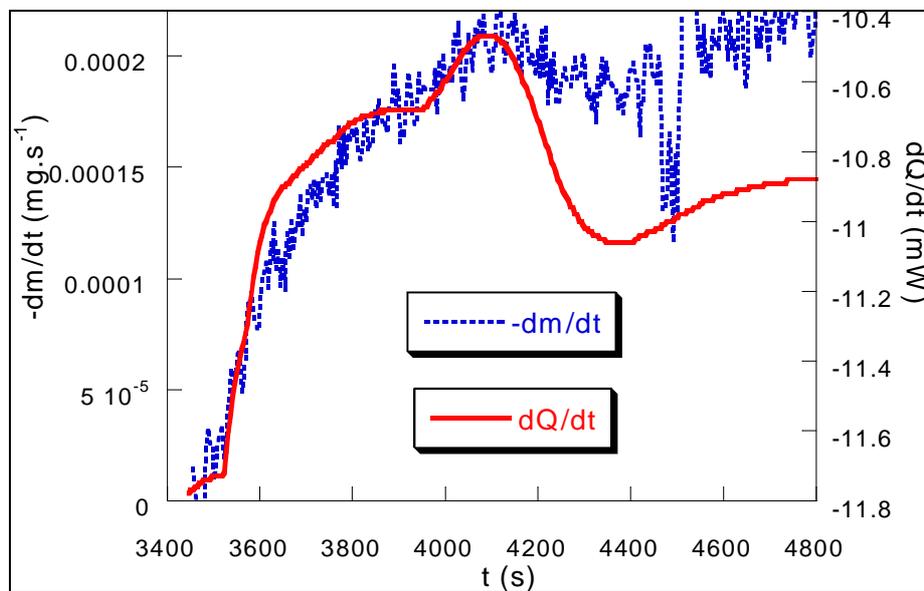


Figure IV.28 : Courbes thermogravimétrique et calorimétrique en fonction du temps (début de réaction)

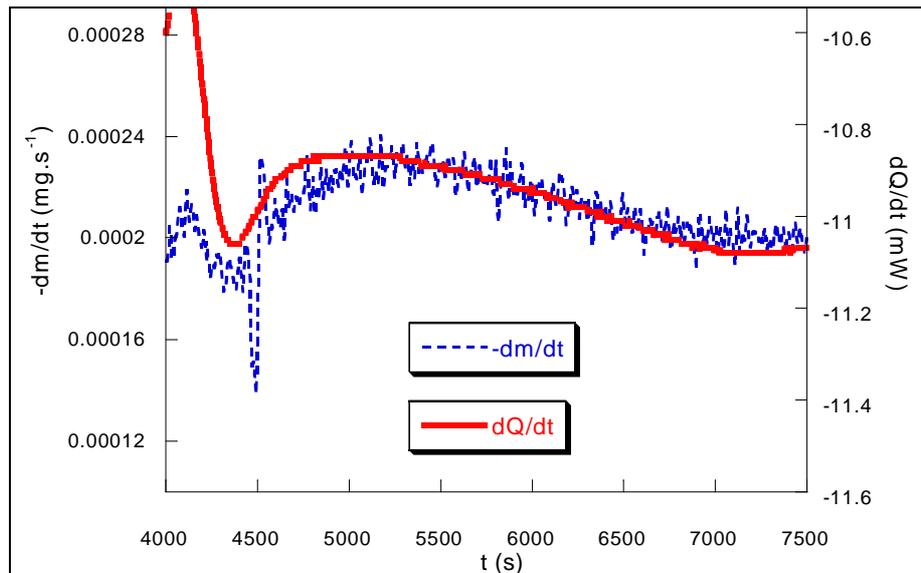


Figure IV.29 : Courbes thermogravimétrique et calorimétrique en fonction du temps (milieu de réaction)

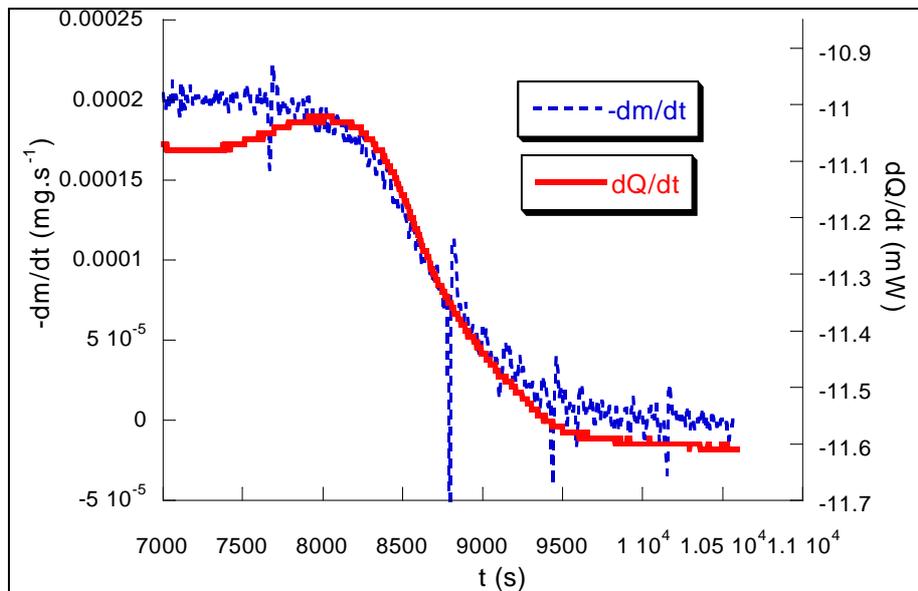


Figure IV.30 : Courbes thermogravimétrique et calorimétrique en fonction du temps (fin de réaction)

Il existe bien une affinité orthogonale entre la vitesse de variation de masse et la puissance thermique pour chaque partie correspondant à une seule transformation. On peut alors en déduire que les deux dernières transformations sont pseudo-stationnaires et que la première est quasi-stationnaire. En effet, pour la première transformation, la mise en stœchiométrie, les concentrations en défauts (lacunes d'oxygène) varient au cours du temps. Cependant, les concentrations de ces espèces sont faibles par rapport aux éléments de structure. Ainsi, leurs variations restent faibles et le système sera considéré quasi-stationnaire.

➤ **Degré d'avancement de chaque réaction et degré d'avancement « global »**

Le test de pseudo-stationnarité étant vérifié pour chaque transformation, nous pouvons définir un degré d'avancement  $\alpha_i$  relatif à chacune. Celui-ci est égal au nombre de mole d'uranium qui a réagi pour la transformation  $i$  à un instant  $t$  divisé par le nombre total qui va réagir pour cette transformation.

Ces degrés d'avancement de chaque réaction peuvent également être écrits sous la forme :

$$\alpha_i(t) = \frac{m_i(t)}{\Delta m_i} \quad (IV.7)$$

où  $m_i(t)$  est la perte de masse à l'instant  $t$  due à la  $i^{\text{ème}}$  transformation et  $\Delta m_i$  est la perte de masse totale due à la  $i^{\text{ème}}$  transformation.

Normalement, le degré d'avancement est défini par rapport à une seule réaction. Or, nous avons noté  $\alpha$  le « degré d'avancement global » de la réaction définie par rapport à la perte de masse globale (IV.5). Bien que celui-ci ne soit pas réellement un degré d'avancement, nous gardons cette notation qui caractérise les courbes expérimentales. Celui-ci peut également être écrit :

$$\alpha(t) = \frac{\text{Quantité d'oxygène perdue par l'échantillon à } t}{\text{Quantité maximale d'oxygène que peut perdre l'échantillon}} \quad (IV.8)$$

Afin de pouvoir comparer le modèle développé aux expériences, il paraît nécessaire de relier ce degré d'avancement global aux degrés d'avancement réels de chaque transformation.

La perte de masse à un instant  $t$  est due à une des trois transformations. Ainsi, il est possible d'écrire :

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \frac{m(t)}{\Delta m} = \frac{m_1(t) + m_2(t) + m_3(t)}{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3} \\ &= \frac{\Delta m_1}{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3} \frac{m_1(t)}{\Delta m_1} + \frac{\Delta m_2}{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3} \frac{m_2(t)}{\Delta m_2} + \frac{\Delta m_3}{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3} \frac{m_3(t)}{\Delta m_3} \\ &= \frac{\Delta m_1}{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3} \alpha_1(t) + \frac{\Delta m_2}{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3} \alpha_2(t) + \frac{\Delta m_3}{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3} \alpha_3(t) \end{aligned} \quad (IV.9)$$

Pour chaque transformation, nous définissons un coefficient  $a_i$ , par la perte de masse due à la transformation  $i$  divisée par la perte de masse totale de la réaction. ( $a_i = \Delta m_i / (\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3)$ ).

Le degré d'avancement global de la réaction s'écrit alors sous la forme :

$$\alpha(t) = a_1\alpha_1(t) + a_2\alpha_2(t) + a_3\alpha_3(t) \quad (IV.10)$$

Afin de calculer ces coefficients, il faut connaître la composition finale de l'octooxyde de triuranium sous stœchiométrique,  $U_3O_{8-x}$ . D'après le diagramme thermodynamique présenté sur la figure IV.1, la limite de la sous-stœchiométrie de  $U_3O_8$  correspond à une composition  $UO_{2,6}$ . Nous supposons alors que cette composition est celle obtenue à la fin de la première transformation. Ainsi, la valeur de  $x$  est égale à 0,2.

Il est alors aisé de calculer les valeurs des coefficients  $a_i$  par rapport aux nombres de moles d'oxygène perdues pour une mole d'uranium :

$$a_1 = \frac{\text{Perte de masse } U_3O_8 \rightarrow U_3O_{8-x(x=0,2)}}{\text{Perte de masse } U_3O_8 \rightarrow UO_2} = \frac{0,0666667}{0,666667} = 0,1 \quad (IV.11)$$

$$a_2 = \frac{\text{Perte de masse } U_3O_{8-x(x=0,2)} \rightarrow U_4O_9}{\text{Perte de masse } U_3O_8 \rightarrow UO_2} = \frac{0,35}{0,666667} = 0,525 \quad (IV.12)$$

$$a_3 = \frac{\text{Perte de masse } U_4O_9 \rightarrow UO_2}{\text{Perte de masse } U_3O_8 \rightarrow UO_2} = \frac{0,25}{0,666667} = 0,375 \quad (IV.13)$$

Les valeurs des coefficients  $a_i$  ont été déterminées et permettent donc d'écrire, à partir de l'équation (IV.10), l'expression du degré d'avancement global :

$$\alpha(t) = 0,1\alpha_1(t) + 0,525\alpha_2(t) + 0,375\alpha_3(t) \quad (IV.14)$$

Ainsi, la connaissance du degré d'avancement de chaque réaction permet d'accéder au degré d'avancement global et également à la vitesse globale :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0,1\frac{d\alpha_1}{dt} + 0,525\frac{d\alpha_2}{dt} + 0,375\frac{d\alpha_3}{dt} \quad (IV.15)$$

Afin de calculer les vitesses de chacune des transformations, il est nécessaire de définir une fonction d'espace  $E_i$  et une réactivité surfacique  $\phi_i$ . Celle-ci n'est pas rigoureusement une réactivité surfacique de croissance dans le cas de la première transformation, puisque le changement de stœchiométrie de l'octooxyde de triuranium ne fait pas apparaître de germes d'une nouvelle phase. En fait, il s'agira d'une vitesse surfacique.

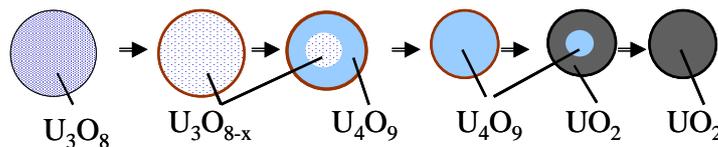
Pour décrire l'ensemble de la réaction, il faut déterminer les différentes fonctions d'espace et l'évolution des réactivités surfaciques en fonction des contraintes intensives. Il sera alors possible de calculer la vitesse de chaque réaction :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \phi_i(T, P \dots) E_i(t) \quad (IV.16)$$

Pour chaque modèle, les expressions des fonctions d'espace,  $E_i$ , seront calculées aussi bien en conditions isotherme-isobare qu'à température ou pression variable.

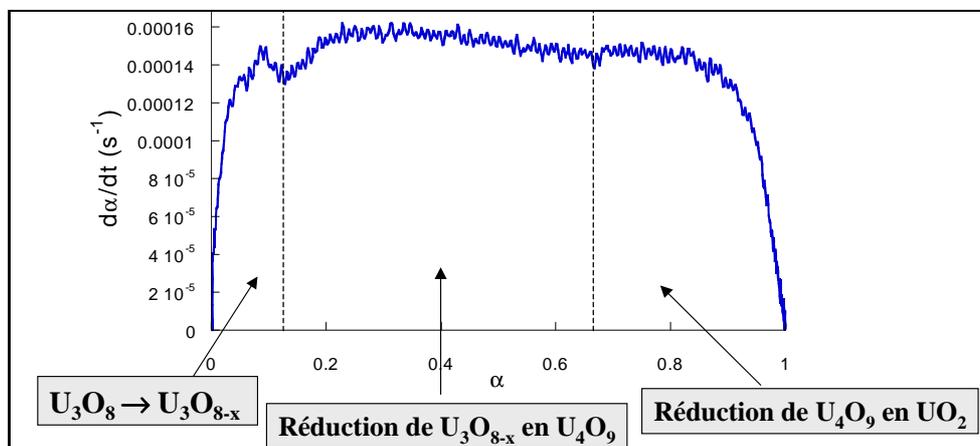
### ➤ Réactions successives

Cependant pour pouvoir réaliser ces calculs, il est nécessaire de supposer que pour un grain les réactions sont successives, c'est-à-dire qu'une transformation ne commence que lorsque la précédente est complètement terminée. Ainsi, la figure IV.31 représente un grain durant la réduction. Cette hypothèse peut être justifiée à l'aide de l'étude réalisée par diffraction des rayons X. Sur les diffractogrammes réalisés à différents degrés d'avancement, on n'observe jamais en même temps des pics mettant en jeu deux transformations différentes.



**Figure IV.31** : Schéma de transformation d'un grain en prenant en compte les trois transformations successives

Enfin comme la figure IV.32, représentant une courbe cinétique obtenue à 540°C sous 2 kPa d'hydrogène, le montre, ces transformations correspondent à des domaines particuliers de la courbe cinétique. La première transformation se déroule pour des degrés d'avancement compris entre 0 et 0,1, la deuxième entre 0,1 et 0,625 et la dernière entre 0,625 et 1.



**Figure IV.32** : Courbe cinétique obtenue à 540°C, domaine réactionnel de chaque transformation

Afin de pouvoir interpréter une courbe cinétique expérimentale comme celle de la figure IV.32, nous allons chercher à développer trois modèles permettant de décrire le déroulement de chaque transformation.

### IV.3.2 Modélisation de chaque transformation

Cette partie présente trois modèles cinétiques correspondant à chaque transformation qui ont lieu durant la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$ . Pour ces modèles, nous considérons que les grains ont tous le même rayon initial,  $r_0$ .

#### ➤ Notations

- $n_0$  est la quantité initiale d'uranium.
- Le volume molaire d'une phase A est noté  $V_{m,A}$ .
- $Z_i$  est le rapport des volumes molaires ramenés à une mole d'uranium entre la phase finale et la phase initiale pour la réaction i.
- $k_{j,i}$  est la constante de vitesse de l'étape j de la  $i^{\text{ème}}$  transformation ;  $k'_{j,i}$  est la constante de vitesse de la réaction inverse de l'étape j pour la transformation i. Ces constantes dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius et peuvent donc s'écrire :

$$k_{j,i} = k_{j,i}^0 \exp(-E_{j,i} / RT) \quad (IV.17)$$

où  $k_{j,i}^0$  est le facteur de fréquence et  $E_{j,i}$  l'énergie d'activation de l'étape j de la transformation i.

- $K_{j,i}$  est la constante d'équilibre de l'étape j de la transformation i. Celle-ci suit la loi de Van't Hoff :

$$K_{j,i} = K_{j,i}^0 \exp(-\Delta H_{j,i}^0 / RT) \quad (IV.18)$$

où  $K_{j,i}^0$  est le terme entropique égal à  $\exp(-\Delta S_{j,i}^0 / R)$  et  $\Delta H_{j,i}^0$  est l'enthalpie standard de l'étape j de la transformation i.

- Pour chaque transformation, nous chercherons également à connaître le temps au bout duquel un grain est complètement transformé. Ces temps de transformation sont notés  $t_{f1}$  pour la première transformation,  $t_{f2}$  pour la deuxième et  $t_{f3}$  pour la dernière. Les durées de

transformation seront notées :  $\Delta t_{f1}$ ,  $\Delta t_{f2}$  et  $\Delta t_{f3}$ . Les transformations étant considérées comme successives, il est possible d'écrire les relations suivantes :

$$\Delta t_{f1} = t_{f1} \quad (IV.19)$$

$$\Delta t_{f2} = t_{f2} - t_{f1} \quad (IV.20)$$

$$\Delta t_{f3} = t_{f3} - t_{f2} \quad (IV.21)$$

Voyons à présent les modèles développés pour décrire chaque réaction.

### IV.3.2.1 Ecart à la stœchiométrie de $U_3O_8$

Cette première transformation sort un peu du cadre de notre étude puisqu'elle ne met en jeu qu'une seule phase solide, l'octooxyde de triuranium. Le composé obtenu à la fin de ce changement de stœchiométrie est noté  $U_3O_{8-x}$ .

Nous supposons que cette valeur de  $x$  ne dépend pas de la température ou des conditions de pression de l'expérience dans le domaine où les expériences ont été menées.

Il n'y a pas ici de phénomène de croissance. La réactivité surfacique est définie comme la quantité d'oxygène qui va quitter le solide par unité de surface et par unité de temps, ce qui est équivalent à la quantité de lacunes d'oxygène qui va apparaître dans les grains par unité de surface et par unité de temps. Le phénomène de germination n'intervient pas non plus. Ainsi, tous les grains commencent à réagir en même temps.

Nous supposons que la surface des grains ne varie pas pendant cette réaction.

Etant donné qu'une seule phase solide est présente, il n'y a pas d'interface interne. Les défauts prédominants dans la phase  $U_3O_8$  sont les lacunes d'oxygène (notés  $V_{O}^{\bullet\bullet}$ ) et les ions uranium tétravalents en position d'ions uranium hexavalents (notés  $U_U''$ ). Il est possible d'imaginer un mécanisme en trois étapes décrit à l'aide des notations de **Kröger** [69] :



3) au sein de l'oxyde : diffusion des défauts  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  et des deux électrons piégés sur les ions uranium

Dans ce mécanisme,  $O_{o_s}$  représente un ion oxygène situé à la surface et  $OH_{o_s}^\bullet$  un ion hydroxyde en surface.

Les étapes 1 et 2 correspondent respectivement à l'adsorption d'hydrogène et à la désorption d'eau. Ces deux étapes se déroulent à l'interface solide-gaz, c'est-à-dire à la surface des grains. L'étape 3 correspond à la diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons au sein des grains.

Nous allons supposer qu'une étape est limitante pour cette transformation. Il peut s'agir, soit de la diffusion, soit d'une étape se déroulant en surface des grains. Dans ces deux cas, il est possible de déterminer la vitesse de cette transformation.

Avant de pouvoir choisir quelle est l'étape limitante, nous avons d'abord commencé par déterminer l'influence de la pression des gaz (hydrogène et vapeur d'eau) sur la vitesse.

Etant donné que cette réaction se produit sur un domaine très court de la réaction ( $0 < \alpha < 0,1$ ), nous avons réalisé des expériences à basse température pour pouvoir apprécier les effets des gaz sur cette réaction. La durée de la réaction étant alors très longue, celle-ci est arrêtée lorsque cette première transformation est terminée.

Ainsi, la figure IV.33 présente les vitesses, en fonction du degré d'avancement, pour deux expériences réalisées à  $400^\circ\text{C}$  en fixant la même pression de vapeur d'eau (0,6 kPa) et avec deux pressions partielles d'hydrogène différentes : 2,5 kPa et 5 kPa.

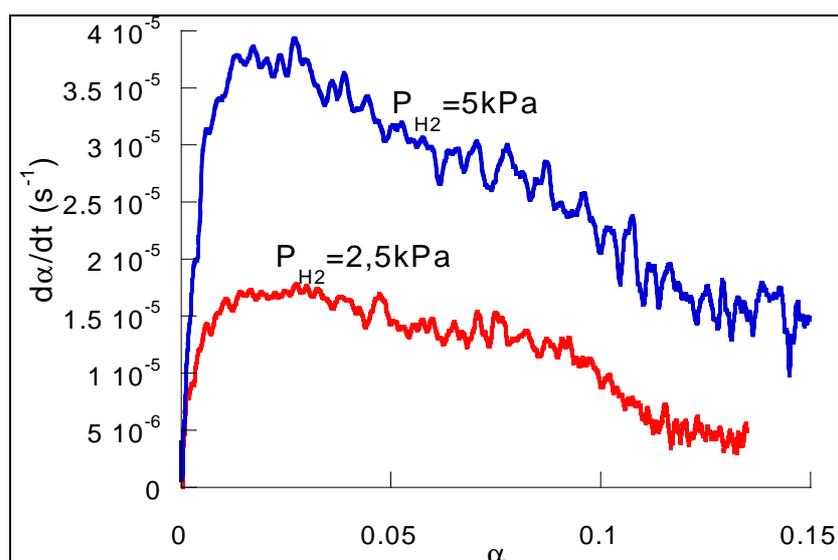
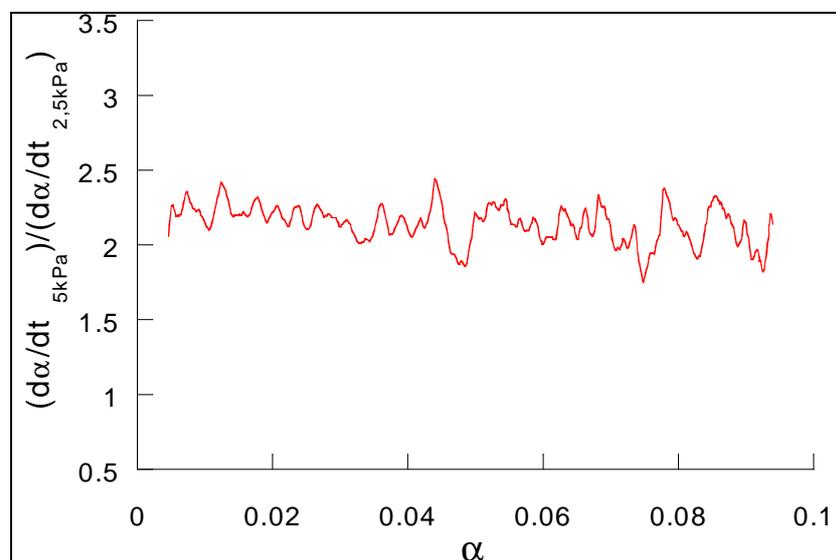


Figure IV.33 : Influence de la pression d'hydrogène sur le changement de stœchiométrie de  $U_3O_8$

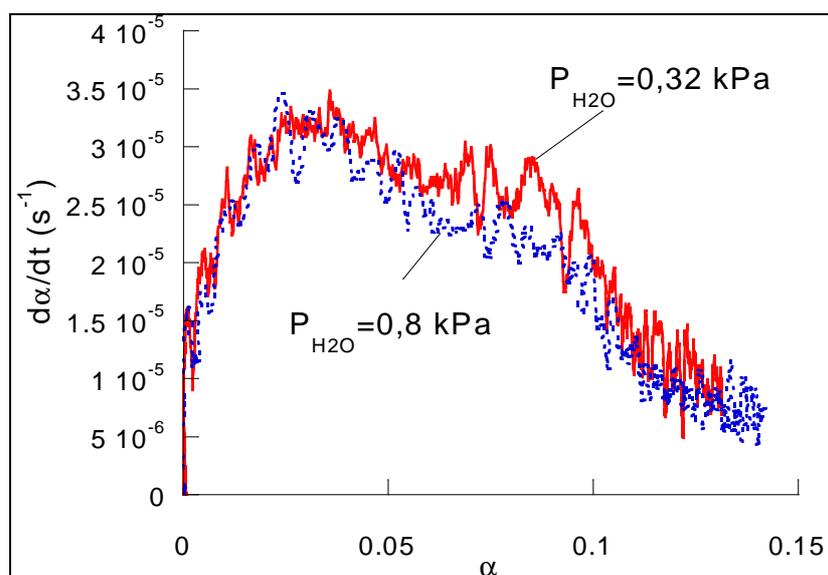
La pression d'hydrogène a bien un effet sur cette réaction. Nous avons représenté sur la figure IV.34, le rapport des vitesses des deux expériences présentées sur la figure IV.33 en

fonction du degré d'avancement. Comme on le voit sur cette figure, ce rapport est à peu près constant, environ égal au rapport des pressions partielles d'hydrogène correspondant à ces deux expériences. La vitesse de cette réaction semble proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène imposée au système.



**Figure IV.34** : Rapport des vitesses obtenu pour deux pressions partielles différentes (5 et 2,5 kPa) en fonction du degré d'avancement

De même, deux expériences, dont les vitesses sont représentées sur la figure IV.35, ont été réalisées pour étudier l'influence de la pression de vapeur d'eau avec la même température (400°C) et la même pression partielle d'hydrogène (4 kPa). Les deux pressions de vapeur d'eau fixées sont 0,32 kPa et 0,8 kPa.



**Figure IV.35** : Influence de la pression de vapeur d'eau sur le changement de stœchiométrie de  $U_3O_8$

La pression partielle de vapeur d'eau n'a pas d'influence dans ces conditions sur la vitesse de cette transformation.

A partir de ces résultats, il va être possible de choisir quelle est l'étape limitante de cette réaction.

**L'annexe F** présente le calcul de la vitesse de cette transformation en considérant soit la diffusion, soit une étape de surface comme étape limitante.

Dans le cas où la **diffusion est l'étape limitante**, la vitesse s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{2D4\pi r_0 N}{xn_0} \sqrt{K_{1,1}K_{2,1} \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (IV.22)$$

où D est le coefficient de diffusion des défauts au sein de la phase  $U_3O_8$  et N le nombre de grains.

Dans cette expression de la vitesse, l'influence en pression des deux gaz est liée. L'effet de la pression d'hydrogène doit être l'inverse de celui de la pression de la vapeur d'eau.

Ceci est en contradiction avec les résultats expérimentaux (pas d'effet de la pression de vapeur d'eau / effet proportionnel de la pression d'hydrogène).

Ainsi, la diffusion n'est pas l'étape limitante.

Si on suppose à présent que **l'étape limitante est située à la surface des grains**, alors l'expression de la vitesse a également été calculée dans l'**annexe F** et est donnée par :

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr_0} \frac{M_{H_2O}}{M_O} \left[ \left( k_{2,1} \frac{k_{1,1}P_{H_2} + k'_{2,1} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha_1 P_{H_2O}}{k'_{1,1} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha_1 + k_{2,1}} - k'_{2,1} P_{H_2O} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha_1 \right) \right] \quad (IV.23)$$

D'après les résultats expérimentaux, la pression partielle de vapeur d'eau n'a pas d'influence sur cette transformation. Ainsi, l'expression précédente peut se simplifier sous la forme :

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr_0} \frac{M_{H_2O}}{M_O} \left[ k_{2,1} \frac{k_{1,1}P_{H_2}}{k'_{1,1} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha_1 + k_{2,1}} \right] \quad (IV.24)$$

Cette expression de la vitesse est en accord avec les résultats concernant l'influence de la pression d'hydrogène.

L'étape limitant cette transformation est donc une étape localisée à la surface des grains. Il est possible d'écrire la vitesse sous la forme  $d\alpha_1/dt = \phi_1 E_1$  avec :

$$E_1 = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr_0} \frac{M_{H_2O}}{M_O} \quad (IV.25)$$

$$\phi_1 = \left( k_{2,1} \frac{k_{1,1}P_{H_2}}{k'_{1,1} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha_1 + k_{2,1}} \right) \quad (IV.26)$$

Cette expression (IV.26) dépend de la température par l'intermédiaire des constantes de vitesse et peut donc s'écrire :

$$\phi_1 = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) P_{H_2}}{B_1 \exp\left(-\frac{E'_{a_1}}{RT}\right) \alpha_1 + C_1 \exp\left(-\frac{E''_{a_1}}{RT}\right)} \quad (IV.27)$$

avec  $A_1 = k_{2,1}^0 k_{1,1}^0$ ,  $E_{a_1} = E_{1,1} + E_{2,1}$ ,  $B_1 = k_{1,1}^0 x / Vm_{U_3O_8}$ ,  $E'_{a_1} = E'_{1,1}$ ,  $C_1 = k_{2,1}^0$ ,  $E''_{a_1} = E_{2,1}$ .

$\phi_1$  dépend ici de la température, de la pression partielle d'hydrogène, mais également du degré d'avancement de la transformation. Bien que cette grandeur soit notée  $\phi_1$ , il ne s'agit pas d'une réactivité surfacique comme nous l'avons définie dans les deux premiers chapitres puisqu'il n'y a pas de création d'une nouvelle phase. Cependant, cette notation sera pratique dans la suite de l'étude. La fonction d'espace,  $E_1$ , donnée par l'équation (IV.25), est constante au cours du temps (proportionnelle à la surface des grains).

Le temps nécessaire à la transformation d'un grain a également été calculé en conditions isotherme-isobare dans l'**annexe F**. Ce temps,  $t_{f1}$ , est égal à :

$$t_{f1} = \left[ \frac{k'_{1,1} \frac{x}{2 V m_{U_3O_8}} + k_{2,1}}{k_{2,1} k_{1,1} P_{H_2}} \right] \frac{x r_0}{3 V m_{U_3O_8}} \frac{M_O}{M_{H_2O}} \quad (IV.28)$$

Nous verrons, par la suite, lors de la confrontation du modèle aux expériences, si l'équation (IV.24) pour exprimer la vitesse permet de bien décrire cette transformation en conditions non isotherme ou non isobare.

### IV.3.2.2 Réduction de $U_3O_{8-x}$ en $U_4O_9$

Cette deuxième transformation est une réaction solide-gaz où la phase solide  $U_3O_{8-x}$  va réagir avec l'hydrogène pour former une nouvelle phase,  $U_4O_9$ .

Le couplage thermogravimétrie-calorimétrie a montré que cette réaction est pseudo-stationnaire.

Afin de pouvoir appliquer la démarche décrite dans le chapitre II, il faut vérifier dans un premier temps que la vitesse peut se décomposer comme le produit de deux fonctions  $\phi.E$ .

#### IV.3.2.2.1 Test du $\phi E$

Pour vérifier que la vitesse peut s'écrire sous la forme du produit  $\phi.E$ , nous avons utilisé la méthode décrite dans l'**annexe C** et réalisé une série d'expériences en thermogravimétrie avec une pression partielle d'hydrogène de 2 kPa, et avec des décrochements en température entre 550°C et 540°C. Comme l'indique la figure IV.36, ces variations en température ont été réalisées à différents degrés d'avancement dans le domaine réactionnel de la réduction de  $U_3O_{8-x}$  en  $U_4O_9$ .

Les vitesses avant et après le décrochement en température ont été mesurées pour chaque expérience. Le rapport de ces vitesses en fonction du degré d'avancement est ainsi présenté sur la figure IV.37.

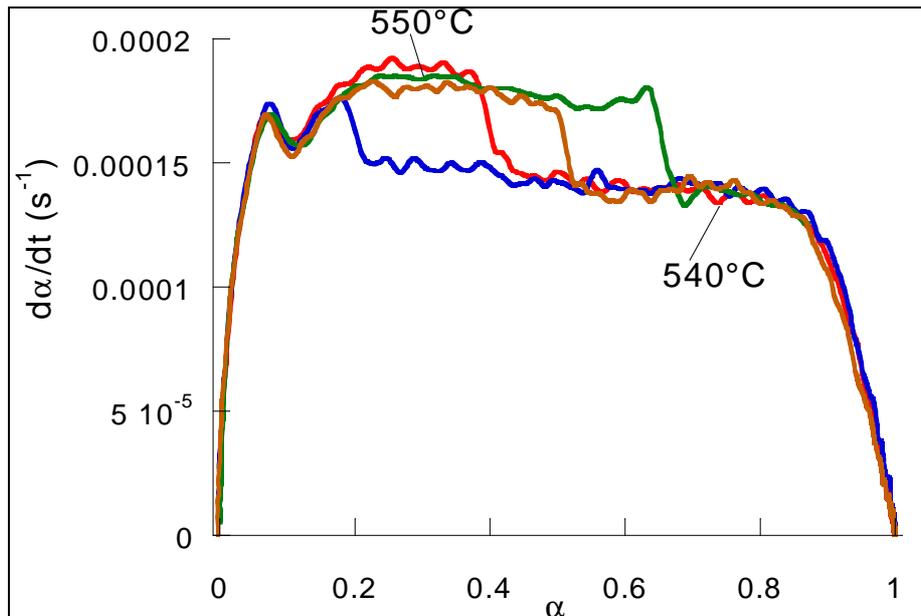


Figure IV.36 : Test du  $\phi E$  avec des décrochements en température de 550°C à 540°C

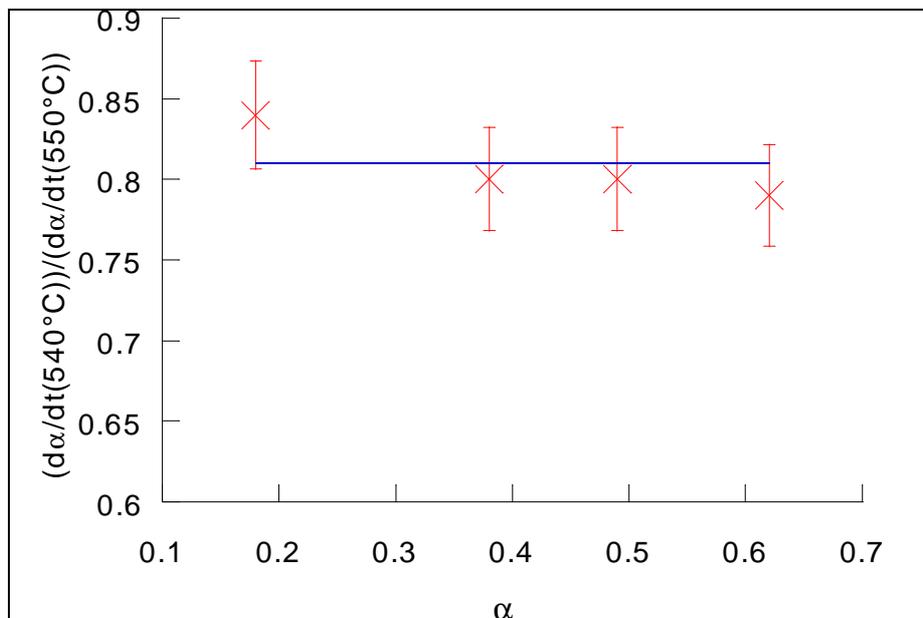


Figure IV.37 : Test du  $\phi E$ , détermination des rapports de vitesses à différents degrés d'avancement

Le rapport des vitesses est à peu près constant, égal à 0,8. La vitesse de cette réaction peut donc se mettre sous la forme :

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \phi_2(T, P \dots) E_2(t) \quad (\text{IV.29})$$

Une seule étape peut donc être considérée comme limitant la croissance. Afin de connaître l'expression de la vitesse, il faut à présent déterminer les expressions de la fonction d'espace  $E_2$  et de la réactivité surfacique de croissance  $\phi_2$ .

#### IV.3.2.2.2 Modèle de transformation

La germination de la phase  $U_4O_9$  est supposée instantanée. En effet, *Brun* [17] avait supposé un modèle où la germination et la croissance devaient être prises en compte dans le calcul de la vitesse afin de rendre compte de l'allure des courbes expérimentales entre 500 et 600°C, et en particulier de la présence d'un maximum. Cependant, compte tenu des résultats sur l'écoulement gazeux dans la thermobalance, l'augmentation de vitesse en début d'expérience peut être due à l'augmentation de pression d'hydrogène, du fait d'une augmentation de la réactivité surfacique de croissance. Ceci est d'autant plus justifié que la température est élevée.

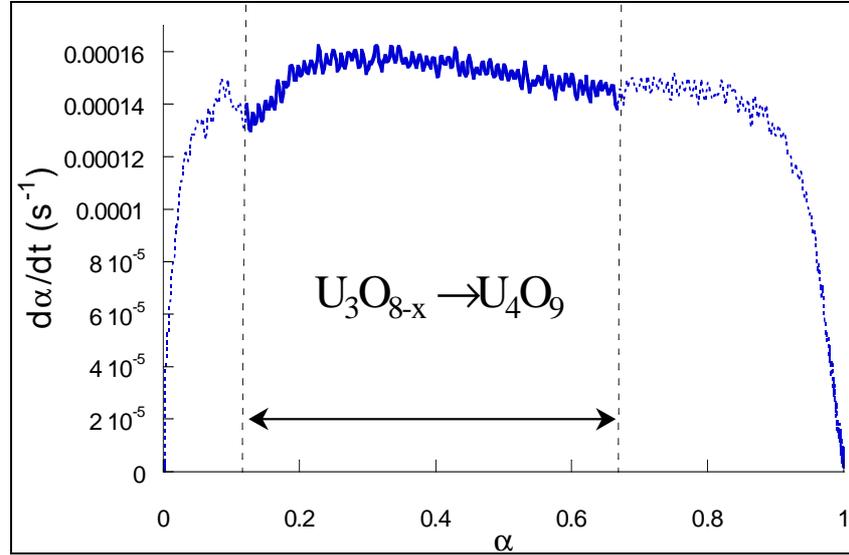
De plus la figure IV.37, présentant des décrochements de 550°C à 540°C, peut également être considérée comme un test du cas limite. En effet, le passé de la réaction n'a pas d'effet sur la vitesse de la réaction dans les conditions de ces expériences. Nous faisons ainsi le choix d'une germination supposée très rapide.

**Remarque** : dans le cas où on prendra en compte une distribution granulométrique, bien que la germination soit instantanée, tous les grains ne vont pas commencer à réagir en même temps. Les grains n'ayant pas tous la même taille, ils ne vont pas tous terminer la transformation précédente (le changement de stœchiométrie) en même temps. Ainsi, les transformations étant successives, ils ne débiteront pas cette seconde transformation au même instant.

Cette réaction se déroule entre  $\alpha=0,1$  et  $\alpha=0,625$ . La figure IV.38 présente ce domaine réactionnel sur une courbe cinétique obtenue à 540°C en fixant une pression partielle d'hydrogène de 2 kPa qui devient à peu près constante pour un degré d'avancement égal à 0,2. Comme le montre cette figure, on observe une lente diminution de la vitesse au cours de cette réaction réalisée en conditions isotherme-isobare (à partir de  $\alpha=0,2$ ). Le rapport des volumes molaires ramené à une mole d'uranium entre la phase  $U_4O_9$  et la phase  $U_3O_8$  vaut  $Z_2=0,75$ . Ainsi, la surface des grains diminue au cours de cette réaction. Si l'étape limitant la croissance est une étape d'interface externe, il est possible d'interpréter la diminution de la vitesse au cours de cette réaction comme une conséquence de la diminution de la taille des grains.

Ainsi, le modèle choisi pour décrire cette réaction est un **modèle de germination instantanée avec une croissance anisotrope et un développement interne de la nouvelle phase. L'étape limitant la croissance est située à l'interface externe.**

**Remarque** : ce modèle est proche de celui développé par **Brun** [17] pour interpréter les courbes sur tout le domaine de perte de masse. Cependant, celle-ci ne considèrerait pas la germination comme très rapide devant la croissance.



**Figure IV.38** : Courbe cinétique pour une température de 540°C et une pression partielle d'hydrogène égale à 2 kPa : domaine de la réduction de  $U_3O_{8-x}$  en  $U_4O_9$

Le calcul de la fonction d'espace à partir des hypothèses de ce modèle est proposé dans l'**annexe G** pour une taille de grains, et conduit à l'expression de la vitesse :

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \phi_2(t) \frac{Vm_{U_3O_8}}{r_0} [1 - (1 - Z_2)\alpha_2]^{2/3} \quad (IV.30)$$

Comme le présente l'**annexe G**, le temps nécessaire à cette deuxième transformation  $t_{f2}$  est déterminé à l'aide de l'expression :

$$\int_{t_{f1}}^{t_{f2}} \phi_2(t) dt = \frac{1 - Z_2^{1/3}}{1 - Z_2} \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8}} \quad (IV.31)$$

En conditions isotherme et isobare,  $\phi$  ne varie pas et la durée de transformation d'un grain est égale à :

$$\Delta t_{f2} = t_{f2} - t_{f1} = \frac{1 - Z_2^{1/3}}{1 - Z_2} \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8} \phi_2} \quad (IV.32)$$

Pour terminer l'étude cinétique de cette transformation, il reste à déterminer comment évolue la réactivité surfacique de croissance en fonction des contraintes intensives de la réaction.

### **IV.3.2.2.3 Modèle physico-chimique**

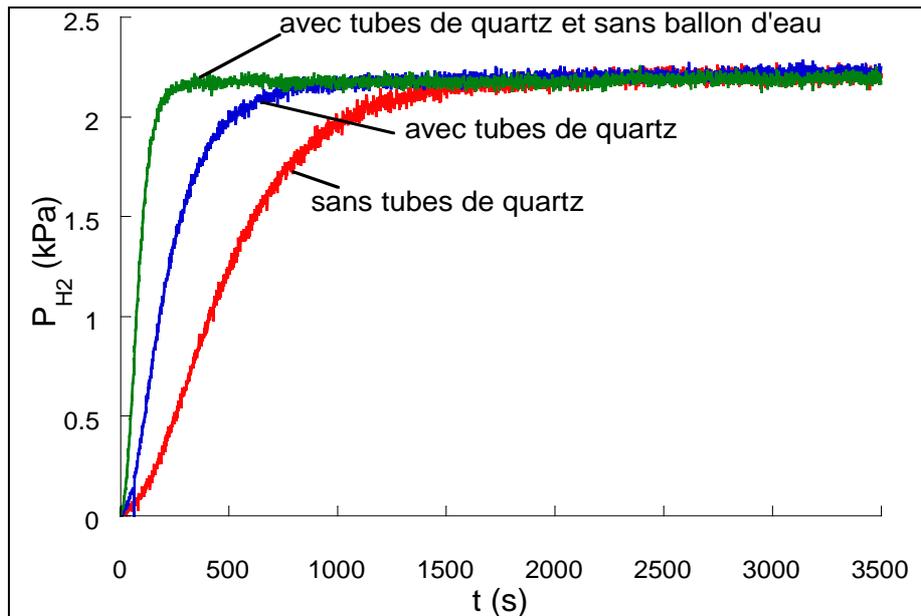
La construction d'un modèle physico-chimique passe par deux étapes : la détermination expérimentale de la variation de la réactivité surfacique de croissance en fonction des contraintes intensives du système et l'interprétation de ces résultats à l'aide d'un mécanisme en choisissant quelle est l'étape limitante pour la croissance.

#### **➤ Détermination de $\phi_2(P_{H_2})$**

Afin d'accéder à l'évolution de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression d'hydrogène, nous utilisons la méthode des décrochements décrite dans le premier chapitre. Cependant, cette méthode suppose un passage rapide de la pression initiale (avant le décrochement) à la pression finale (après le décrochement) afin que la fonction d'espace reste constante durant ce changement de pression. Or, avec le protocole expérimental décrit précédemment, trente minutes sont nécessaires pour obtenir une pression stable lorsque la pression est modifiée au niveau des débitmètres. Cette durée est trop longue pour pouvoir utiliser cette méthode. Il a donc été nécessaire dans un premier temps de chercher à diminuer celle-ci.

Pour cela, nous avons d'abord essayé d'augmenter le débit du gaz vecteur de 2 à 4 l.h<sup>-1</sup>. Malheureusement, ce débit n'a que peu d'effet sur la durée en question. Nous avons alors modifié notre montage expérimental à deux niveaux. Nous avons ajouté des tubes de quartz qui permettent de réduire la taille du réacteur. De plus, nous avons étudié l'influence de la présence du ballon d'eau thermorégulé situé en amont du système après les débitmètres massiques qui fixent la pression des gaz auxiliaires (voir montage expérimental, figure IV.6). La figure IV.39 présente ainsi les réponses observées à l'aide du spectromètre de masse avec le montage de départ, avec les tubes de quartz et avec les tubes de quartz mais sans le ballon d'eau pour une pression d'hydrogène fixée à 2,2 kPa.

L'absence de ballon d'eau et la mise en place de tube de quartz ont permis de diminuer considérablement le temps nécessaire pour fixer la pression partielle d'hydrogène. Cette durée est alors inférieure à cinq minutes. Il existe donc des problèmes de dispersion axiale aussi bien au sein du réacteur initial que dans le ballon d'eau, ce qui a pour conséquence un écoulement non piston du gaz dans le système expérimental.

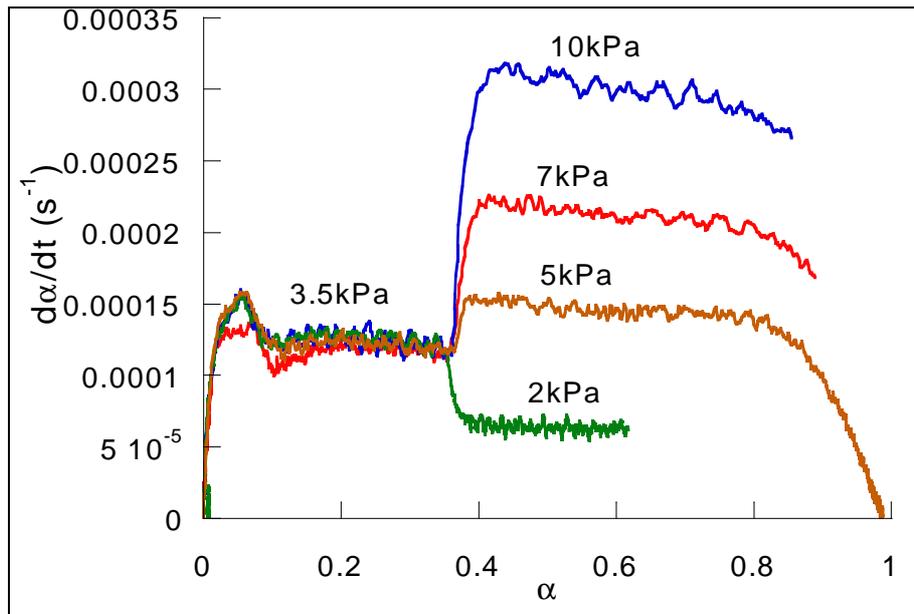


**Figure IV.39** : Evolution de la pression d'hydrogène dans le montage expérimental lorsque la valeur de consigne est fixée à 2,2 kPa

Pour pouvoir utiliser la méthode des décrochements en pression, nous conservons donc les tubes de quartz et nous installons le ballon d'eau thermostaté au niveau du circuit du gaz vecteur qui délivre constamment de l'hélium avec un débit fixe de  $1 \text{ l.h}^{-1}$ .

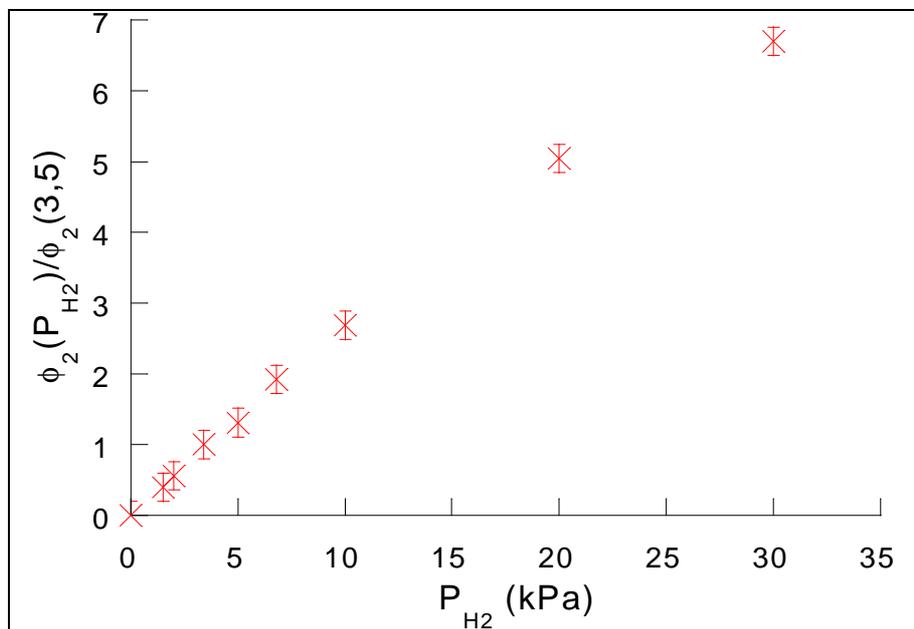
Les expériences sont alors effectuées à une température de  $500^\circ\text{C}$  et avec une pression initiale de 3,5 kPa.

La réduction de  $U_3O_{8-x}$  en  $U_4O_9$  se déroulant entre  $\alpha=0,1$  et  $\alpha=0,625$ , les variations de la pression d'hydrogène ont été réalisées à un degré d'avancement  $\alpha_d=0,35$ , et en augmentant (5 kPa, 7 kPa, 10 kPa, 20 kPa, 30 kPa), ou en diminuant (2 kPa et 1,5 kPa) cette pression. Les courbes de la vitesse en fonction du degré d'avancement pour quelques pressions sont représentées sur la figure IV.40.



**Figure IV.40 :** Décrochements en pression partielle d'hydrogène durant la réduction de  $U_3O_{8-x}$  en  $U_4O_9$  ( $T=500^\circ C$ )

Le rapport des vitesses permet de connaître l'évolution de  $\phi_2$  en fonction de la pression partielle d'hydrogène (ou plus précisément  $\phi_2(P_{H_2})/\phi_2(3,5)$ ) qui est présentée sur la figure IV.41.



**Figure IV.41 :** Variation de la réactivité surfacique de croissance de la deuxième réaction en fonction de la pression d'hydrogène obtenue par la méthode des décrochements

Est-il possible d'interpréter cette évolution de la réactivité surfacique de croissance à l'aide d'un mécanisme réactionnel ?

➤ **Expression de  $\phi_2(P_{H_2})$**

Le mécanisme de croissance proposé est similaire à celui écrit par **Brun** [17] pour rendre compte de la réduction directe de  $U_3O_8$  en  $UO_2$ . Ce mécanisme est écrit à l'aide des notations de **Kröger** [69]. Il comprend quatre étapes :

- 1) 
$$H_2 + 2O_{os}^\times + U_{U}^\bullet \rightleftharpoons 2OH_{os}^\bullet + U_U$$
- 2) 
$$2OH_{os}^\bullet + O_i'' \rightleftharpoons H_2O + 2O_{os}^\times + V_i^\times$$
- 3) diffusion des défauts  $h^\bullet, O_i''$
- 4) 
$$4(2U_{U^{6+}} + U_{U^{4+}} + 8O_O)_{U_3O_8} \rightleftharpoons (5U_{U^{4+}}^\bullet + 5O_i'' + 3U_{U^{6+}} + 4U_{U^{4+}} + 27O_O)_{U_4O_9}$$

Les étapes 1 et 2 se déroulent à l'interface externe et correspondent respectivement à l'adsorption de l'hydrogène et à la désorption de la vapeur d'eau. L'étape 3 est la diffusion des défauts de l'interface interne vers la surface des grains. L'étape 4 se déroule à l'interface interne et correspond à la formation de la nouvelle phase,  $U_4O_9$  qui s'accompagne de la création de défauts de structure dans cette phase.

D'après le modèle de transformation, l'étape limitant la croissance est une étape située à l'interface externe. Il peut s'agir de la première ou de la deuxième étape. Dans ces deux cas, il est possible de calculer l'expression de la réactivité surfacique de croissance en considérant les autres étapes du mécanisme à l'équilibre.

On retrouve alors des expressions similaires à celles obtenues par **Brun** [17] et proposées dans le tableau IV.3

Etape limitante	Réactivité surfacique de croissance
Adsorption d'hydrogène	$\phi_2 = \frac{k_{1,2} K_{2,2} K_{4,2}^{1/5} P_{H_2}}{\left( \sqrt{P_{H_2}} O + K_{2,2}^{1/2} K_{4,2}^{1/20} \right)^2} \left( I - \frac{\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}}{K_{1,2} K_{2,2} K_{4,2}^{1/5}} \right)$
Désorption d'eau	$\phi_2 = \frac{k_{2,2} K_{1,2} K_{4,2}^{1/5} P_{H_2}}{\left( 1 + K_{1,2}^{1/2} K_{4,2}^{1/20} \sqrt{P_{H_2}} \right)^2} \left( I - \frac{\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}}{K_{1,2} K_{2,2} K_{4,2}^{1/5}} \right)$

**Tableau IV.3 :** Expression de la réactivité surfacique de croissance selon l'étape limitante

Le terme  $\left( \frac{\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}}{K_{1,2} K_{2,2} K_{4,2}^{1/5}} \right)$  correspond à l'écart des conditions expérimentales avec les

conditions d'équilibre. En effet,  $K_1 K_2 K_4^{1/5}$  est égal à la constante d'équilibre de la réaction notée  $K$ . Il est donc possible d'écrire :

$$K = K_{1,2} K_{2,2} K_{4,2}^{1/5} = \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)_{eq}$$

Or, comme le montre le diagramme tracé sur la figure IV.42, à partir des données thermodynamiques des réactifs et des produits de la réaction [71], le rapport  $\left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)_{eq}$  est très élevé ( $>10^6$ ) dans le domaine de température des expériences. Les conditions de pressions sont fixées pour chaque expérience :  $P_{H_2O}=0,6$  kPa et  $P_{H_2}<30$  kPa. Ainsi, le terme

$\left( \frac{\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}}{K_{1,2} K_{2,2} K_{4,2}^{1/5}} \right)$  est très petit devant 1.

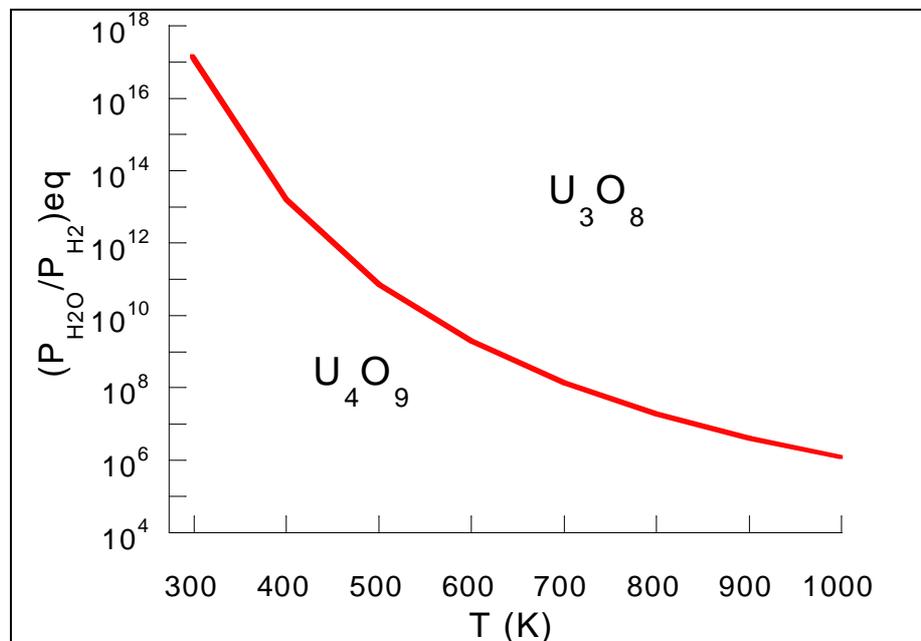
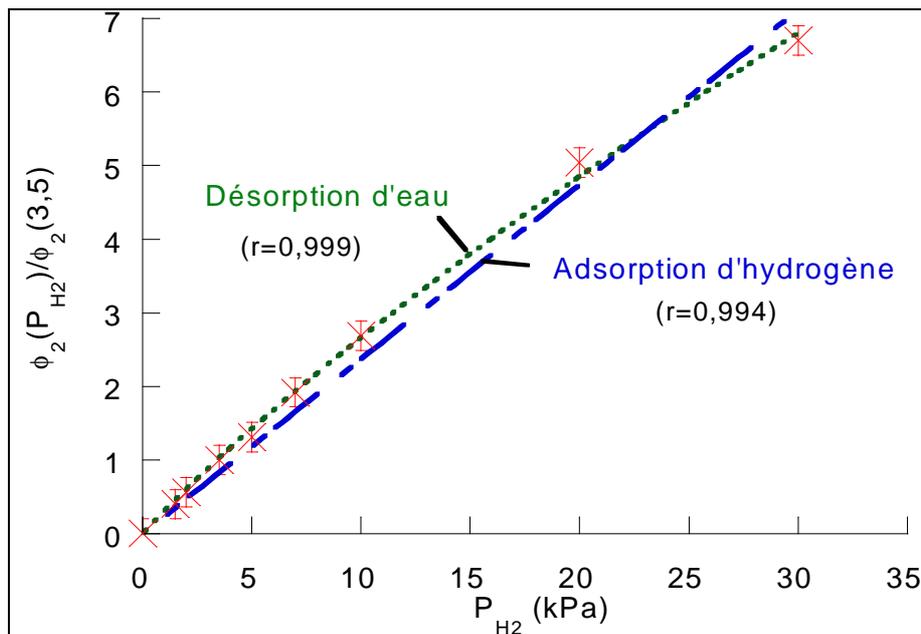


Figure IV.42 : Diagramme thermodynamique pour la réduction de  $U_3O_8$  en  $U_4O_9$  par l'hydrogène

Les expressions de la réactivité surfacique de croissance peuvent donc se simplifier en remplaçant le terme d'écart à l'équilibre par 1.

Comparons à présent les deux lois trouvées pour la réactivité surfacique de croissance avec les valeurs expérimentales déterminées à l'aide de la méthode des décrochements. Cette comparaison est proposée sur la figure IV.43 avec les valeurs des coefficients de régression ( $r$ ) correspondant à chaque loi.



**Figure IV.43** : Comparaison des valeurs de  $\phi_2$  expérimentales avec les lois obtenues selon l'étape limitante de la croissance

La loi qui donne le meilleur accord avec les variations de la réactivité surfacique de croissance obtenues par l'expérience est celle où la désorption d'eau est considérée comme étape limitante du mécanisme de croissance.

L'expression de la réactivité surfacique de croissance (dans nos conditions expérimentales) peut donc s'écrire :

$$\phi_2 = \frac{k_{2,2} K_{1,2} K_{4,2}^{1/5} P_{H_2}}{\left(1 + K_{1,2}^{1/2} K_{4,2}^{1/20} \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \quad (\text{IV.33})$$

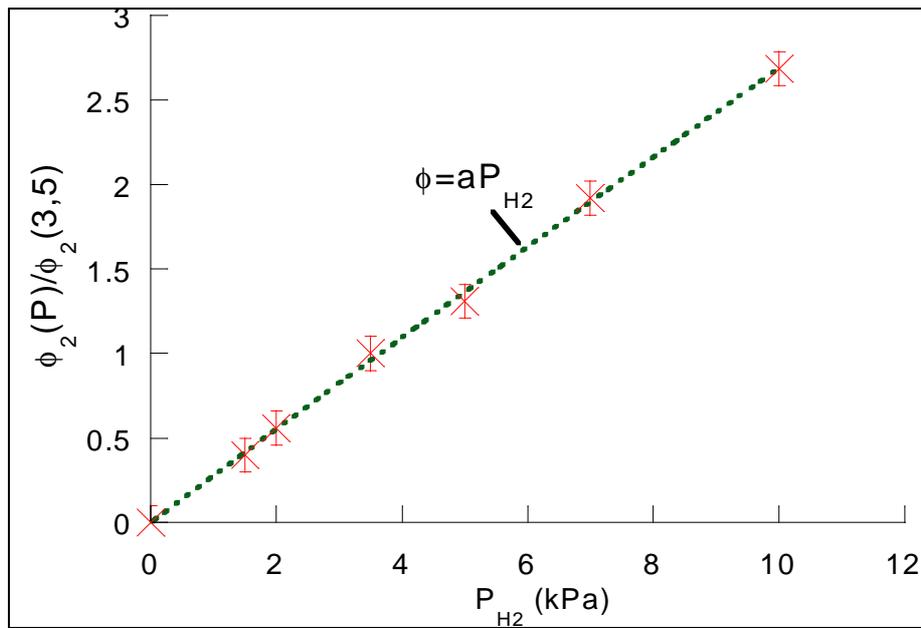
La constante de vitesse  $k_{2,2}$ , et les constantes thermodynamiques,  $K_{1,2}$  et  $K_{4,2}$ , dépendent de la température. Ainsi, il est possible d'écrire la réactivité surfacique de croissance sous la forme :

$$\phi_2 = \frac{A_2 \exp(-E_{a2} / RT) P_{H_2}}{\left(1 + B_2 \exp(-E'_{a2} / RT) \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \quad (IV.34)$$

avec  $A_2 = k_{2,2}^0 K_{1,2}^0 (K_{4,2}^0)^{1/5}$ ,  $E_{a2} = E_{2,2} + \Delta H_{1,2}^0 + \Delta H_{4,2}^0 / 5$ ,  $B_2 = K_{1,2}^{0\ 1/2} K_{4,2}^{0\ 1/20}$ ,  
 $E'_{a2} = \Delta H_{1,2}^0 / 2 + \Delta H_{4,2}^0 / 20$ .

Comme le montre la figure IV.44 dans le domaine de pressions (entre 1 et 5 kPa) où les expériences de thermogravimétrie en conditions non isotherme ou non isobare ont été réalisées, il est possible de simplifier cette expression et de considérer une loi linéaire en pression d'hydrogène,  $\phi_2 = aP_{H_2}$ , c'est-à-dire de négliger le terme en pression sous la fraction devant 1. La réactivité spécifique de croissance est égale à :

$$\phi_2 = k_{2,2} K_{1,2} K_{4,2}^{1/2} P_{H_2} \quad (IV.35)$$



**Figure IV.44** : Variation de  $\phi_2$  en fonction de la pression pour les basses pressions d'hydrogène. Confrontation avec la loi linéaire

Par conséquent, dans la modélisation, nous utiliserons une loi linéaire par rapport à la pression d'hydrogène pour exprimer  $\phi_2(P_{H_2})$  puisque l'ensemble des expériences a été effectué avec des faibles pressions d'hydrogène. Ainsi, dans les conditions expérimentales de notre étude, nous pouvons considérer pour cette réaction la séparation des variables pour finalement écrire la réactivité surfacique de croissance sous la forme :

$$\phi_2 = A_2 \exp(-E_{a2} / RT) P_{H_2} \quad (IV.36)$$

**Remarque** : nous avons en fait choisi des conditions de pressions d'hydrogène faibles afin de simplifier la loi exprimant la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température et de la pression. Comme nous le verrons, ceci rend plus simple l'étude en conditions non isotherme et non isobare et notamment la recherche des paramètres de la loi IV.36.

### **IV.3.2.3 Réduction de $U_4O_9$ en $UO_2$**

Le travail sur cette réaction est moins complet que celui réalisé sur la réaction précédente. Nous supposons ici que la vitesse peut s'écrire sous la forme  $\phi_3E_3$  sans vérifier le test du  $\phi E$ .

La détermination des expressions de la fonction d'espace et de la réactivité surfacique de croissance passe une nouvelle fois par la détermination d'un modèle de transformation et par l'écriture d'un mécanisme de croissance. Les modèles développés pour cette réaction sont très proches de ceux proposés pour la réaction précédente ; ainsi, nous les décrirons plus succinctement.

#### **IV.3.2.3.1 Modèle de transformation**

Cette dernière réaction intervient à la fin de la réaction globale pour un degré d'avancement global supérieur à 0,625. La germination est supposée une nouvelle fois très rapide devant la croissance.

En observant la courbe cinétique de la figure IV.45, qui représente la vitesse de cette réaction réalisée en conditions isotherme et isobare à 540°C et sous 2 kPa d'hydrogène, il faut noter que la vitesse est constante en fin de réaction jusqu'à un degré d'avancement environ égal à 0,9. Or, le rapport des volumes molaires, ramené à une mole d'uranium, entre les deux phases considérées étant proche de l'unité ( $Z_3=1$ ), la taille des grains n'évolue pas au cours de cette réaction. Nous pouvons en déduire une nouvelle fois que l'étape limitant la croissance est située à la surface des grains (interface externe).

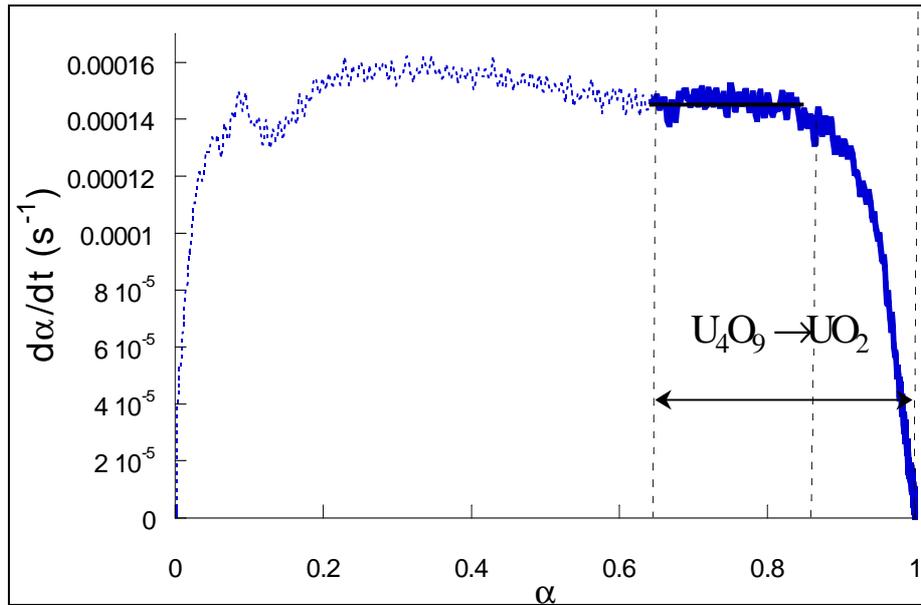


Figure IV.45 : Courbe cinétique pour une température de 540°C et une pression partielle d'hydrogène égale à 2 kPa : domaine de la réduction de  $U_4O_9$  en  $UO_2$

**Remarque** : la diminution de la vitesse en toute fin de réaction ( $\alpha > 0,9$ ) est due à la différence de tailles de grains. Les plus petits grains se transforment plus vite et finissent de réagir pour un degré d'avancement  $\alpha = 0,9$ , alors que les plus gros finissent de réagir pour  $\alpha = 1$ . Nous utiliserons cette interprétation de la fin des courbes cinétiques dans la détermination de la distribution granulométrique de la poudre.

Le modèle choisi pour décrire cette réaction est un modèle **de germination instantanée avec une croissance anisotrope à développement interne et dont l'étape limitant la croissance se situe à l'interface externe**.

Le calcul de la vitesse à partir de ce modèle pour des grains de même taille est développé en **annexe G** et permet d'obtenir :

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = \phi_3(t) \frac{3Vm_{UO_2}}{r_0 Z_2^{1/3}} \quad (\text{IV.37})$$

L'**annexe G** présente également le calcul réalisé pour obtenir le temps ( $t_{f3}$ ) au bout duquel un grain est transformé en  $UO_2$  ainsi que la durée de cette dernière réaction. Ce temps peut être obtenu en résolvant l'équation :

$$\int_{t_{f2}}^{t_{f3}} \phi_3(t) dt = \frac{r_0 Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2}} \quad (\text{IV.38})$$

La résolution de cette équation, en conditions isotherme-isobare, conduit à :

$$\Delta t_{f3} = t_{f3} - t_{f2} = \frac{r_0 Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2}\phi_3} \quad (\text{IV.39})$$

#### IV.3.2.3.2 Modèle physico-chimique

La méthode des décrochements est une nouvelle fois utilisée dans la détermination des variations de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle d'hydrogène. Comme le présente la figure IV.46, ces expériences ont été réalisées à 520°C, pour un degré d'avancement égal à 0,75. La pression initiale est de 3,5 kPa. Le montage expérimental est le même que pour la réaction précédente et permet un changement rapide de la pression partielle d'hydrogène.

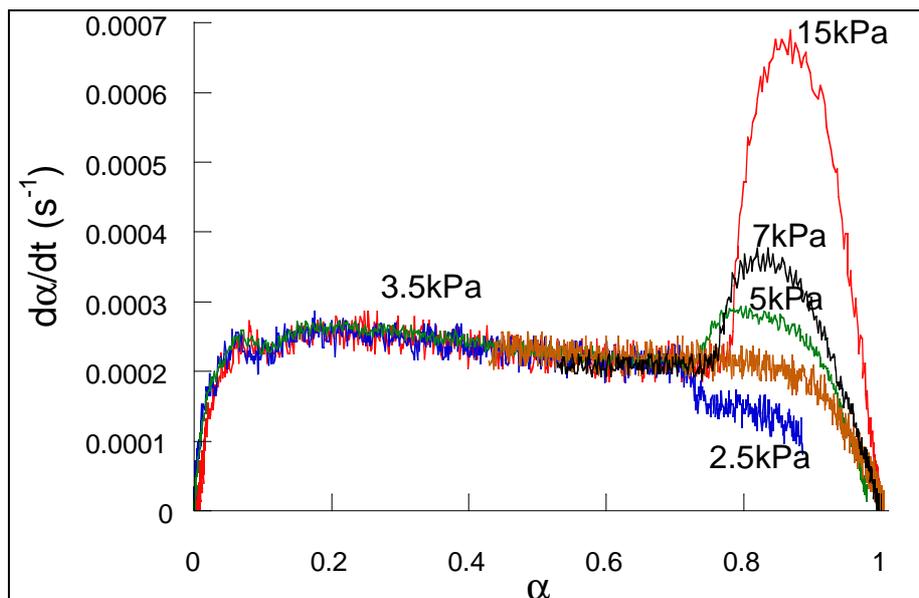


Figure IV.46 : Décrochements en pression au cours de la réduction de  $U_4O_9$  en  $UO_2$

Les vitesses avant et après le décrochement en pression sont mesurées. Le rapport de ces vitesses est calculé et permet d'accéder à  $\phi_3(P_{H_2})/\phi_3(3,5)$ .

Il est possible d'envisager un mécanisme de croissance de la phase  $UO_2$  au dépens de la phase  $U_4O_9$  très semblable à celui de la croissance de  $U_4O_9$ . Il comprend quatre étapes :



- 2)  $2OH_{os}^{\bullet} + O_i^{\bullet} \rightleftharpoons H_2O + 2O_{os}^{\times} + V_i^{\times}$
- 3) diffusion des défauts  $h^{\bullet}, O_i^{\bullet}$
- 4)  $(U_{U^{6+}} + 3U_{U^{4+}} + 9O_O)_{U_4O_9} \rightleftharpoons (U_{U^{\bullet}} + O_i^{\bullet} + 3U_U + 8O_O)_{UO_2}$

L'étape limitante se déroulant en surface, il peut s'agir soit de l'adsorption d'hydrogène (1) soit de la désorption d'eau (2).

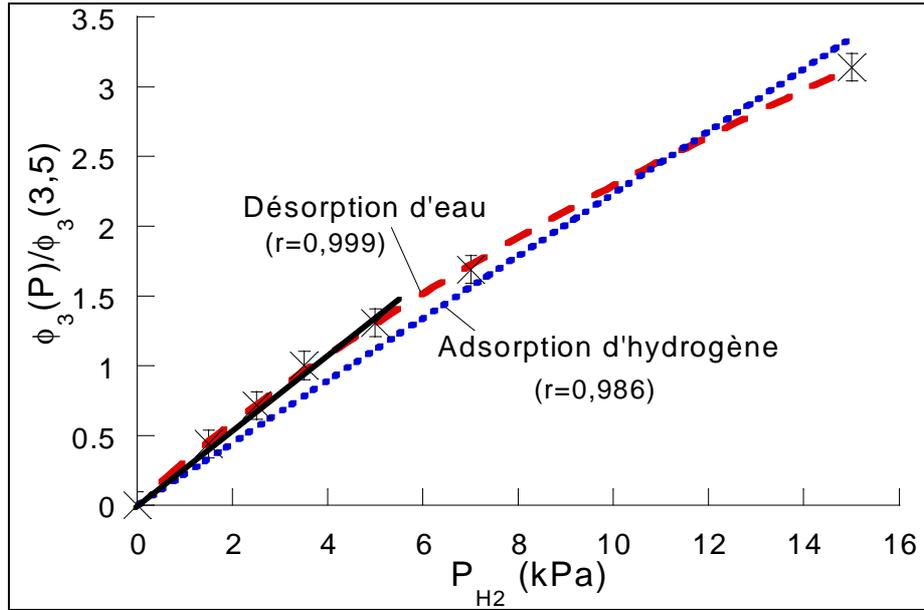
Dans les deux cas, les lois de la réactivité surfacique de croissance ont été calculées en considérant les autres étapes à l'équilibre et sont présentées dans le tableau IV.4.

Etape limitante	Réactivité surfacique de croissance
Adsorption d'hydrogène	$\phi_3 = \frac{k_{1,3} K_{2,3} K_{4,3}^{1/2} P_{H_2}}{\left( \sqrt{P_{H_2} O} + K_{2,3}^{1/2} K_{4,3}^{1/8} \right)^2} \left( 1 - \frac{\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}}{K_{1,3} K_{2,3} K_{4,3}^{1/2}} \right)$
Désorption d'eau	$\phi_3 = \frac{k_{2,3} K_{1,3} K_{4,3}^{1/2} P_{H_2}}{\left( 1 + K_{1,3}^{1/2} K_{4,3}^{1/8} \sqrt{P_{H_2}} \right)^2} \left( 1 - \frac{\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}}{K_{1,3} K_{2,3} K_{4,3}^{1/2}} \right)$

**Tableau IV.4 :** Expression de la réactivité surfacique  $\phi_3$  de croissance selon l'étape limitante

Une nouvelle fois la réaction se déroule loin des conditions d'équilibre thermodynamique, et ces lois se simplifient en remplaçant le terme d'écart à l'équilibre par 1.

Ces expressions de l'évolution de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle d'hydrogène sont comparées aux valeurs expérimentales sur la figure IV.47.



**Figure IV.47** : Confrontation des valeurs de  $\phi_3$  expérimentales avec les lois obtenues selon le choix de l'étape limitante

La loi qui interprète le mieux les valeurs expérimentales de la réactivité surfacique de croissance est celle obtenue en supposant encore que l'étape limitante est la désorption d'eau. L'expression de  $\phi_3$  est ainsi donnée par :

$$\phi_3 = \frac{k_{2,3} K_{1,3} K_{4,3}^{1/2} P_{H_2}}{\left(1 + K_{1,3}^{1/2} K_{4,3}^{1/8} \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \quad (IV.40)$$

Cette expression dépend de la température et peut s'écrire sous la forme :

$$\phi_3 = \frac{A_3 \exp(-E_{a3} / RT) P_{H_2}}{\left(1 + B_3 \exp(-E'_{a3} / RT) \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \quad (IV.41)$$

avec  $A_3 = k_{2,3}^0 K_{1,3}^0 (K_{4,3}^0)^{1/2}$ ,  $E_{a3} = E_{2,3} + \Delta H_{1,3}^0 + \Delta H_{4,3}^0 / 2$ ,  $B_3 = K_{1,3}^{0/2} K_{4,3}^{0/8}$ ,  $E'_{a3} = \Delta H_{1,3}^0 / 2 + \Delta H_{4,3}^0 / 8$ .

Comme le montre le figure IV.47 (trait plein), à faible pression ( $P_{H_2} < 5$  kPa), la loi précédente se simplifie pour obtenir une loi linéaire en fonction de la pression et l'expression de la réactivité surfacique de croissance devient :

$$\phi_3 = k_{2,3} K_{1,3} K_{4,3}^{1/2} P_{H_2} \quad (IV.42)$$

$$\boxed{\phi_3 = A_3 \exp(-E_{a3} / RT) P_{H_2}} \quad (IV.43)$$

Afin de résumer les résultats de cette modélisation de chaque réaction, le tableau IV.5 présente pour chaque transformation les expressions de la réactivité surfacique, de la fonction d'espace et de la durée de transformation d'un grain à température et pression d'hydrogène constante.

	$\phi_i$	$E_i$	$\Delta t_{fi}$ (isotherme-isobare)
$U_3O_8 \rightarrow U_3O_{8-x}$	$\frac{A_1 \exp(-E_{a1}/RT) P_{H_2}}{B_1 \exp(-E'_{a1}/RT) \alpha_1 + C_1 \exp(-E''_{a1}/RT)}$	$\frac{3Vm_{U_3O_8} M_{H_2O}}{xr_0 M_O}$	$\left[ \frac{k'_{1,3} x}{2 Vm_{U_3O_8}} + k_{2,3} \right] \frac{xr_0 M_O}{3Vm_{U_3O_8} M_{H_2O}}$
$U_3O_{8-x} \rightarrow U_4O_9$	$\frac{A_2 \exp(-E_{a2}/RT) P_{H_2}}{\left(1 + B_2 \exp(-E'_{a2}/RT) \sqrt{P_{H_2}}\right)^2}$ = $A_2 \exp(-E_{a2}/RT) P_{H_2}$ si $P_{H_2} < 10\text{kPa}$	$\frac{Vm_{U_3O_8}}{r_0} [1 - (1 - Z_2)\alpha_2]^{2/3}$	$\frac{1 - Z_2^{1/3}}{1 - Z_2} \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8} \phi_2}$
$U_4O_9 \rightarrow UO_2$	$\frac{A_3 \exp(-E_{a3}/RT) P_{H_2}}{\left(1 + B_3 \exp(-E'_{a3}/RT) \sqrt{P_{H_2}}\right)^2}$ = $A_3 \exp(-E_{a3}/RT) P_{H_2}$ si $P_{H_2} < 5\text{kPa}$	$\frac{3Vm_{UO_2}}{r_0 Z_2^{1/3}}$	$\frac{r_0 Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2} \phi_3}$

**Tableau IV.5** : Récapitulatif de la modélisation

**Remarque** : les paramètres cinétiques ( $A_1, E_{a1} \dots$ ) seront déterminés en confrontant le modèle aux expériences.

Pour chaque transformation, un modèle a été développé dans le but d'exprimer la vitesse  $d\alpha_i/dt$  lorsque la température ou la pression partielle d'hydrogène varie au cours du temps. Par intégration de ces vitesses, il est possible de déterminer le degré d'avancement,  $\alpha_i$ , de chacune d'elle.

Calculons, à partir de ceux ci, le degré d'avancement global et la vitesse globale de la réaction afin de comparer ces grandeurs aux expériences réalisées.

### IV.3.3 Expression de la vitesse théorique

Les expressions du degré d'avancement global et de la vitesse de la réaction en fonction des degrés d'avancement et des vitesses de chaque réaction ont déjà été obtenues (équations IV.14 et IV.15).

Voyons comment calculer ces expressions pour une seule taille de grains puis pour des grains de tailles différentes.

### **IV.3.3.1 Avec une seule taille de grains**

Le calcul de la vitesse et du degré d'avancement avec une seule taille de grains est simple maintenant que trois modèles ont permis de décrire la vitesse de chaque réaction et que ces vitesses ont été reliées à la vitesse globale.

Les transformations étant considérées comme successives et la germination étant considérée comme instantanée pour les deux réactions de réduction, une seule transformation se déroule à la fois. Le début de chaque transformation correspond à l'instant où la précédente se termine. Ainsi, la vitesse dépend de l'intervalle de temps dans lequel on se situe :

- $0 < t < t_{f1} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 0,1 \frac{d\alpha_1}{dt}$
- $t_{f1} < t < t_{f2} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 0,525 \frac{d\alpha_2}{dt}$  (IV.44)
- $t_{f2} < t < t_{f3} \quad \frac{d\alpha}{dt} = 0,375 \frac{d\alpha_3}{dt}$

Donc il est possible de calculer l'expression de la vitesse sur chaque intervalle de temps.

Voyons à présent comment calculer la vitesse lorsque la distribution granulométrique de la poudre est prise en compte.

### **IV.3.3.2 Avec une distribution granulométrique**

Afin de se rapprocher de la réalité et d'interpréter notamment la fin des courbes expérimentales, nous allons prendre en compte la distribution granulométrique.

Nous allons d'abord intégrer ces différences de tailles de grains dans le calcul de la vitesse et du degré d'avancement, puis, dans un deuxième temps, nous présenterons une méthode permettant d'estimer cette distribution granulométrique.

➤ **Expression de la vitesse avec une distribution granulométrique**

Suite au travail déjà réalisé, les expressions de la vitesse et du degré d'avancement pour un rayon donné,  $r$ , sont connues. Il est également possible de réaliser le calcul du degré d'avancement pour des grains de rayons différents à partir de l'équation (I.53) du premier chapitre. L'expression de la vitesse s'écrit alors :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{d\alpha(t, r)}{dt} g(r) d(r) \quad (\text{IV.45})$$

où  $r_{\min}$  est le rayon des plus petits grains et  $r_{\max}$  le rayon des plus gros.

Pour déterminer ce degré d'avancement, il faut estimer la fonction  $g(r)$  représentant la proportion volumique de grain dont la taille est comprise entre  $r$  et  $r+dr$ , et donc avoir une idée de la granularité de la poudre.

➤ **Estimation de la distribution granulométrique**

Cependant comme nous l'avons montré, cette distribution granulométrique ne peut être déterminée expérimentalement. Les seuls renseignements disponibles sont :

- le rayon moyen des grains obtenu par la méthode BET :  $r_m=0,13 \mu\text{m}$  ;
- quelques mesures de tailles des grains grâce aux observations microscopiques.

Comment réussir à avoir une estimation de la granularité de la poudre ?

Pour cela, nous allons utiliser une courbe cinétique expérimentale obtenue par thermogravimétrie et l'interprétation de cette courbe à l'aide du modèle. Cette courbe cinétique, représentée sur la figure IV.48 par la vitesse en fonction du temps, a été obtenue pour une température de  $540^\circ\text{C}$  et en fixant une pression d'hydrogène égale à 3 kPa. Le début de la réaction ne se déroule pas en condition isobare.

A la fin de la réaction la vitesse diminue rapidement. Ceci n'est pas prévu par le modèle puisque dans cette expérience, la dernière réaction (réduction de  $U_4O_9$  par l'hydrogène) se déroule en conditions isotherme-isobare avec une réactivité surfacique de croissance constante et sa fonction d'espace ne varie pas au cours du temps, donc la vitesse devrait rester constante avant de s'annuler.

Cette diminution progressive de la vitesse peut être expliquée par une différence de tailles de grains au sein de la poudre. En effet, les grains n'ayant pas tous le même rayon, ils

ne vont pas avoir les même temps de transformation. Ainsi, les plus petits grains seront transformés plus rapidement.

Nous supposons alors que la vitesse commence à diminuer en fin de réaction lorsque les plus petits grains, de rayons  $r_{\min}$ , ont fini de réagir (pour  $t_{f\min} \approx 3800s$ ). De même en fin de transformation, il est possible d'estimer l'instant  $t_{f\max}$  où les plus gros grains, de rayons  $r_{\max}$ , finissent d'être réduits en  $UO_2$  ( $t_{f\max} \approx 6500s$ ).

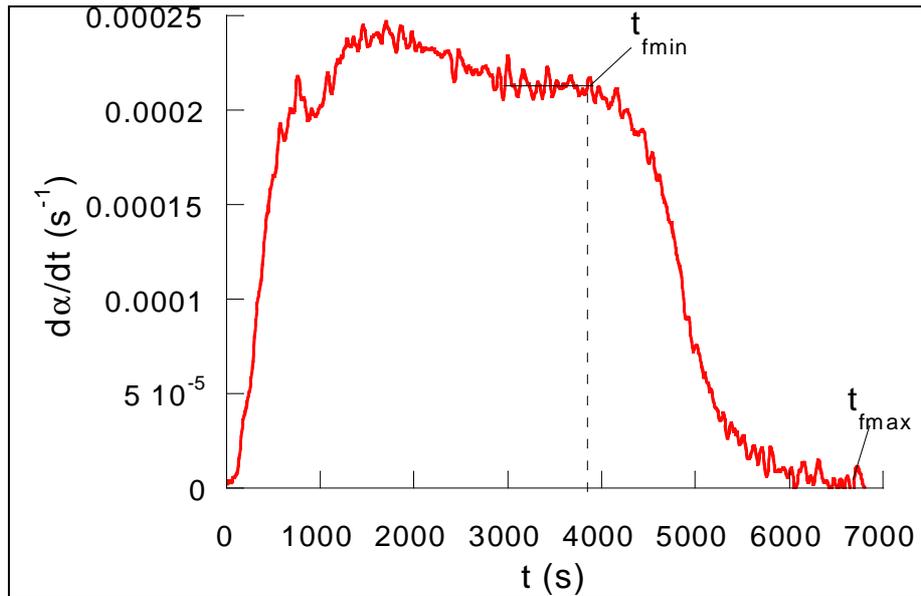


Figure IV. 48 : Courbe cinétique obtenue à  $540^{\circ}C$  pour une pression partielle d'hydrogène de 3 kPa ; estimation de  $t_{f\min}$  et  $t_{f\max}$

Pour chaque transformation, le temps nécessaire pour la réaction complète d'un grain a été calculé en conditions isotherme et isobare. Ces temps de transformation sont à chaque fois proportionnels au rayon du grain (voir tableau IV.5). Ainsi, le temps de la transformation totale d'un grain noté  $t_f$  ( $t_f = t_{f1} + t_{f2} + t_{f3}$ ) est proportionnel au rayon du grain considéré et il est possible d'écrire :

$$t_f = B r \quad (IV.46)$$

$$\text{où } B = \left[ \frac{k'_{1,3} x}{2 V m_{U_3O_8}} + k_{2,3} \right] \frac{x}{3 V m_{U_3O_8} M_{H_2O}} + \frac{1 - Z_2^{1/3}}{1 - Z_2} \frac{3}{V m_{U_3O_8} \phi_2} + \frac{Z_2^{1/3}}{3 V m_{UO_2} \phi_3}.$$

**Remarque** : une approximation de la durée de transformation est réalisée ici puisqu'on considère celle-ci, pour une expérience réalisée en conditions isotherme-isobare, or au début de l'expérience la pression d'hydrogène varie.

A partir de  $t_{fmin}$ , pour chaque temps  $t$  compris entre  $t_{fmin}$  et  $t_{fmax}$ , il existe une classe de grains de rayon  $r$  tel que :

$$t = t_f = Br \quad (IV.47)$$

De plus d'après l'équation (IV.45), la vitesse est égale à :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{d\alpha(t, r)}{dt} g(r) dr$$

Or, en fin de réaction (avant  $t = t_{fmin}$ ), seule la dernière transformation est à prendre en compte, d'où :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \int_{r_{min}}^{r_{max}} a_3 \phi_3 E_3(r, t) g(r) dr \quad (IV.48)$$

Comme cette réaction se déroule à température et pression partielle d'hydrogène constantes, la réactivité surfacique de croissance est constante. De plus, la fonction d'espace pour une taille de grain a été calculée et ne dépend pas du temps (voir tableau IV.5). La vitesse s'écrit donc :

$$\frac{d\alpha}{dt} = a_3 \phi_3 \frac{3Vm_{UO_2}}{Z_2^{1/3}} \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{1}{r} g(r) dr \quad (IV.49)$$

A partir de  $t_{fmin}$ , certains grains ont complètement réagi et ne doivent plus être pris en compte dans le calcul de la vitesse.

Ainsi, considérons **un temps  $t$  supérieur à  $t_{fmin}$** . A ce temps  $t$ , une classe de grains de taille  $r$  va terminer de se transformer.

A l'instant  $t$ , tous les grains dont les rayons sont inférieurs à  $r$  sont déjà transformés. Ils n'interviennent plus dans la vitesse de la réaction qui s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = a_3 \phi_3 \frac{3Vm_{UO_2}}{Z_2^{1/3}} \int_r^{r_{max}} \frac{1}{r} g(r) dr \quad (IV.50)$$

En dérivant par rapport à  $r$ , les deux termes de cette équation, celle-ci devient :

$$\frac{1}{r_{max}} g(r_{max}) - \frac{1}{r} g(r) = \frac{1}{a_3 \phi_3} \frac{Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2}} \frac{d}{dr} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (IV.51)$$

Or, à partir de  $t_{fmin}$ , d'après l'équation (IV.47), le temps et les rayons des grains sont liés par :

$$\frac{dt}{dr} = B \quad (IV.52)$$

Ainsi, il est possible d'écrire l'équation (IV.51) sous la forme :

$$\frac{1}{r} g(r) = \frac{1}{r_{max}} g(r_{max}) - \frac{1}{a_3 \phi_3} \frac{Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2}} B \left( \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right) \quad (IV.53)$$

De plus,  $r_{max}$  correspond au rayon des plus gros grains, c'est-à-dire à la fin de la courbe granulométrique. Il est possible de considérer :

$$g(r_{max}) \approx 0 \quad (IV.54)$$

La répartition en rayon peut donc s'écrire (pour  $t > t_{fmin}$ ) :

$$\frac{1}{r} g(r) = - \frac{1}{a_3 \phi_3} \frac{Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2}} B \left( \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right) \quad (IV.55)$$

Selon l'équation (IV.47), liant les temps de transformation aux rayons des grains, l'expression précédente peut également s'écrire :

$$\frac{1}{r} g(r) = - \frac{1}{a_3 \phi_3} \frac{Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2}} \frac{1}{B} \left( \frac{d^2 \alpha}{dr^2} \right) \quad (IV.56)$$

La courbe de la vitesse a été dérivée en fonction du temps à partir de  $t_{fmin}$  et permet d'obtenir la courbe  $-\left(\frac{d^2 \alpha}{dt^2}\right)$  en fonction du temps représentée sur la figure IV.49.

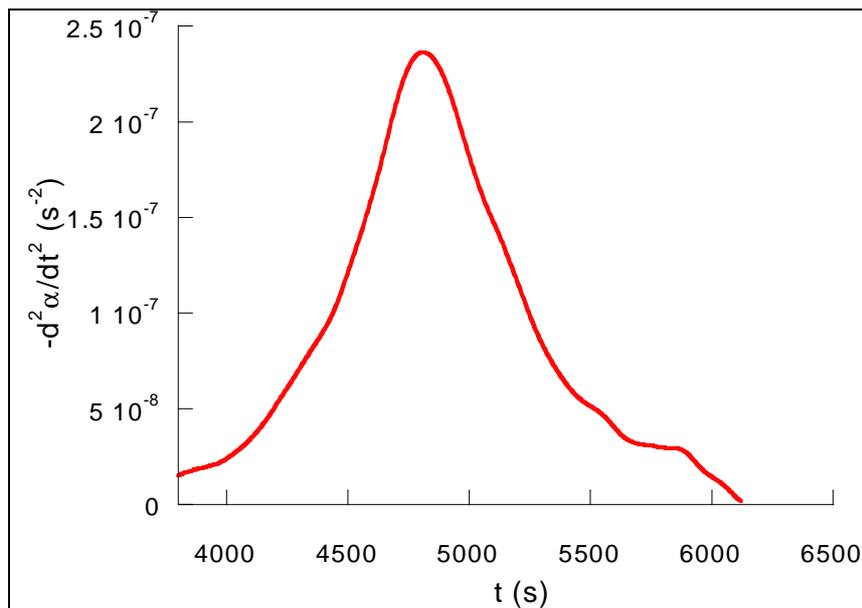


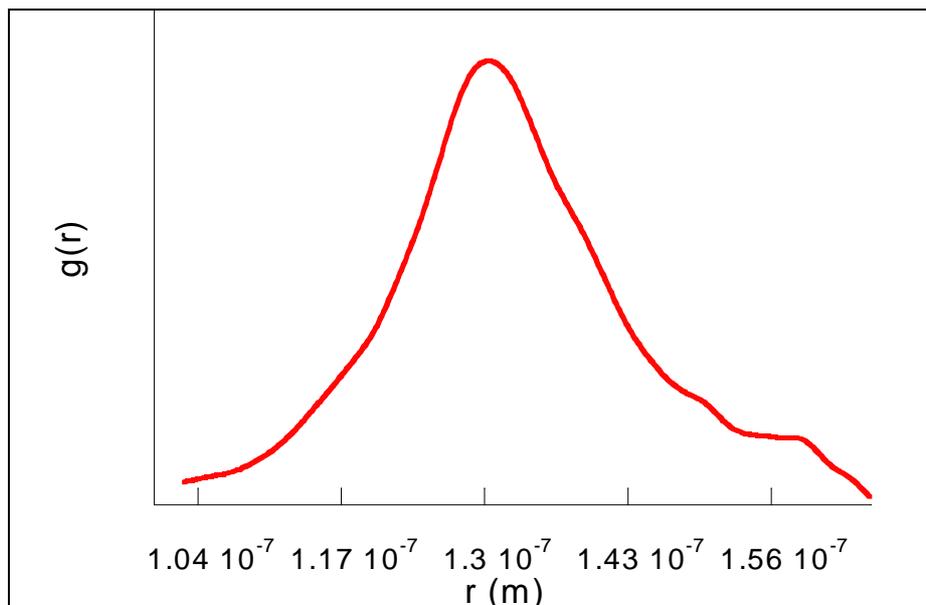
Figure IV.49 : Courbe opposée de la dérivée de la vitesse en fonction du temps pour  $t > t_{fmin}$

Le maximum de cette courbe est obtenu pour un temps noté  $t_{\max}$  (4810s). Il correspond à la classe des grains dont la population est la plus importante. Nous réalisons une approximation du rayon de cette classe en supposant qu'il correspond au rayon moyen déterminé par la méthode BET. Ainsi, il est possible de déterminer le coefficient B :

$$B = \frac{t_{\max}}{r_m} = \frac{4810}{0,13 \cdot 10^{-6}} \quad (\text{IV.57})$$

Ceci permet de relier les temps de transformation aux rayons des grains et d'obtenir ainsi la courbe  $-\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)$  en fonction de r.

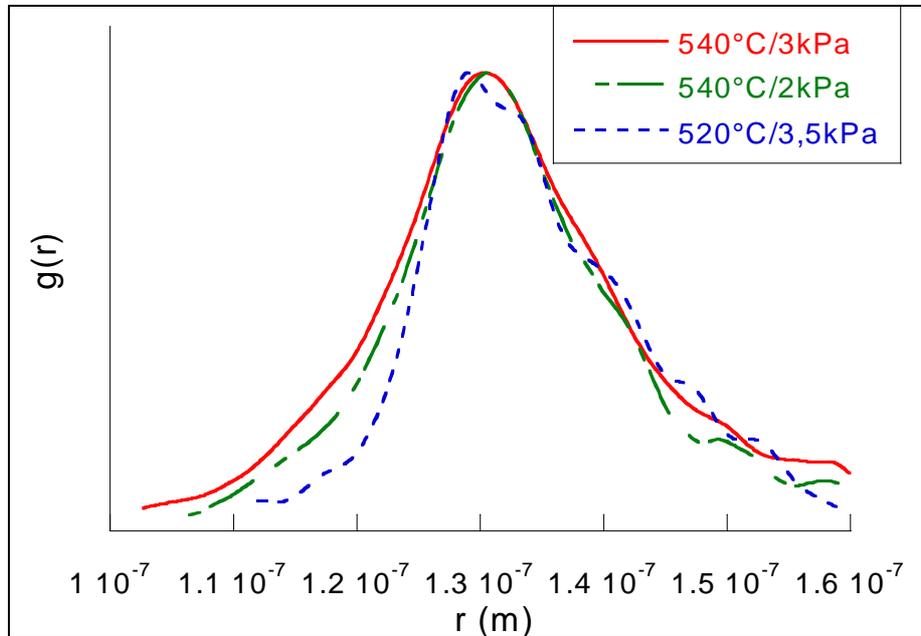
Enfin, d'après l'équation (IV.56),  $g(r)$  est proportionnel à  $-r\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)$ , cette fonction peut également être obtenue et est représentée sur la figure IV.50.



**Figure IV. 50** : Estimation de la distribution granulométrique

Ainsi, la distribution granulométrique a été estimée à l'aide d'une courbe de thermogravimétrie et grâce à la modélisation réalisée. Bien sûr, ceci est seulement une estimation assez grossière de la granularité de la poudre. Utiliser une thermobalance comme granulomètre entraîne forcément des approximations. Cependant, étant donné la fine taille des grains de  $U_3O_8$ , c'est la seule méthode trouvée pour avoir une idée de cette répartition de tailles de grains. De plus, les rayons obtenus sont en accord avec les observations microscopiques de la poudre.

Afin de valider cette courbe, nous avons réalisé ce même traitement mathématique sur la fin de courbes expérimentales obtenues dans des conditions différentes :  $T=520^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=3,5$  kPa et  $T=540^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=2$  kPa. Ainsi, les distributions granulométriques obtenues à l'aide de ces expériences sont représentées sur la figure IV.51.



*Figure IV.51 : Distribution granulométrique obtenue avec des expériences réalisées sous différentes conditions expérimentales*

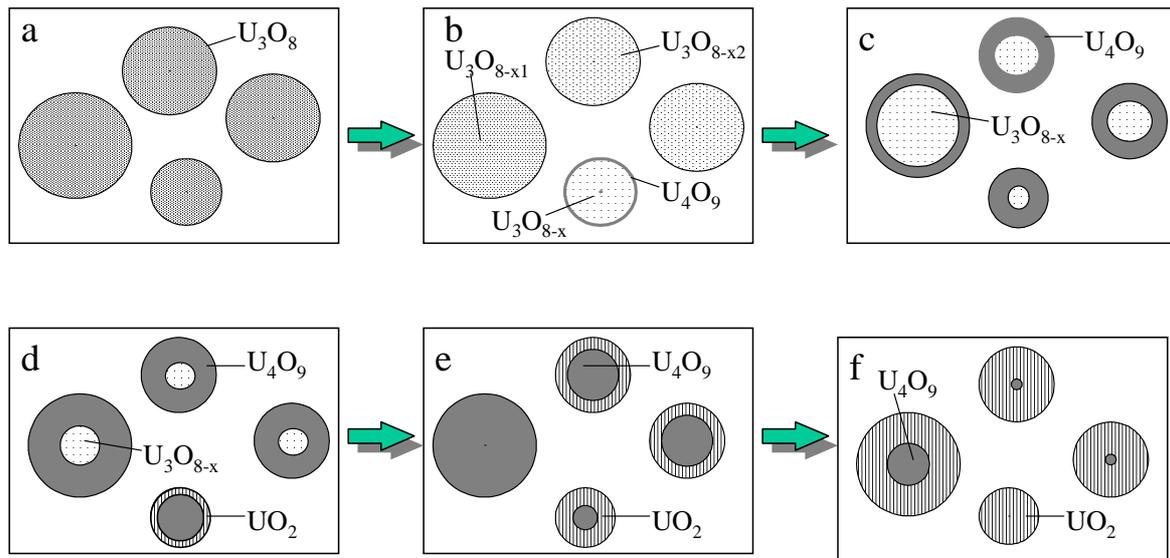
Comme on le voit sur cette figure, les courbes, obtenues à partir d'expériences réalisées sous des conditions de température et de pression partielle d'hydrogène différentes, sont très similaires.

Nous choisissons donc pour la distribution granulométrique l'une des courbes de la figure IV.51, par exemple celle obtenue à partir d'expériences à  $540^\circ\text{C}$  et 3 kPa de pression d'hydrogène.

Voyons, pour terminer ce travail, si le modèle cinétique décrit permet d'interpréter les courbes de vitesses expérimentales.

### IV.3.4 Confrontation modèle-expérience

Pour résumer l'étude déjà développée, la figure IV.52 présente un schéma de la poudre en cours de transformation.



*Figure IV.52 : Schéma de la poudre en cours de transformation*

Pour comparer le modèle aux expériences, il nous reste à ajuster les paramètres du modèle relatifs aux réactivités surfaciques des trois transformations par rapport aux courbes expérimentales afin de déterminer ces paramètres et de constater si le modèle développé est en accord avec les expériences.

Nous développons les calculs en prenant en compte la distribution granulométrique déterminée dans le paragraphe précédent.

Les calculs de la vitesse, à partir du modèle cinétique, ont été effectués numériquement à l'aide du logiciel MATLAB 5.3. Le degré d'avancement global est également calculé par intégration de la vitesse.

Les paramètres sont ajustés à chaque fois pour faire correspondre le modèle à l'expérience. Nous essaierons d'estimer une erreur sur les valeurs de ceux-ci.

La première partie de cette étude consiste à vérifier que le modèle développé pour la première transformation, le changement de stœchiométrie de  $U_3O_8$ , convient en comparant seulement le début des courbes cinétiques.

#### **IV.3.4.1 Changement de la stœchiométrie de $U_3O_8$**

Pour cette transformation, une étude a été réalisée à très basse température ( $400^\circ\text{C}$ ) et en stoppant la réaction une fois que cette première transformation était terminée. Ce travail a

permis de déterminer que l'étape limitante était une réaction d'interface externe et que la vitesse pour une taille de grain de rayon  $r_0$  peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha_l}{dt} = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr_0} \frac{M_{H_2O}}{M_O} \left[ k_{2,l} \frac{k_{1,l}P_{H_2}}{k'_{1,l} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha_l + k_{2,l}} \right]$$

En considérant à présent la vitesse globale d'une poudre avec des grains de tailles différentes, tant que le plus petit grain, de rayon  $r_{min}$  n'a pas fini cette réaction, la vitesse s'écrit :

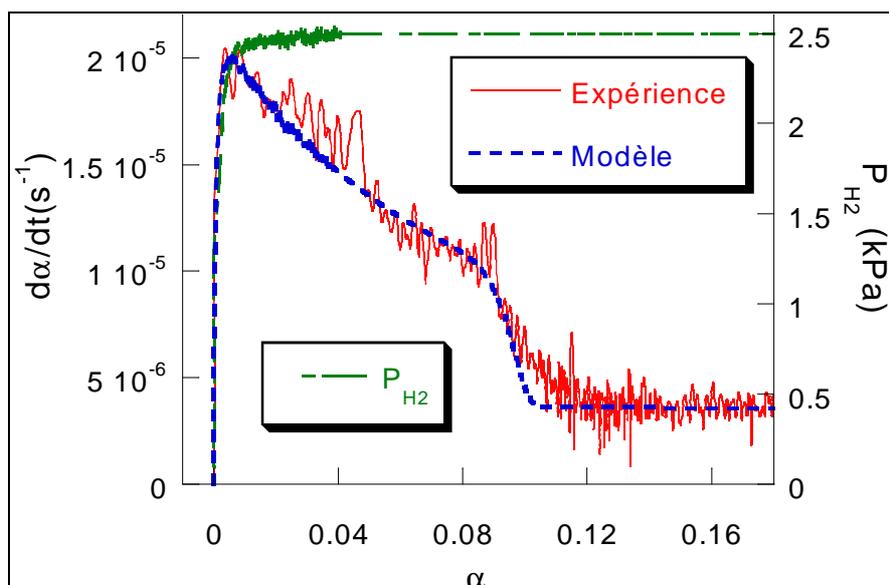
$$\frac{d\alpha}{dt} = a_1 \int_{r_{min}}^{r_{max}} g(r) \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr} \frac{M_{H_2O}}{M_O} \left[ \frac{k_{1,l}P_{H_2}}{\frac{k'_{1,l}}{k_{2,l}} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} a_1 \alpha + 1} \right] dr \quad (IV.58)$$

Pour vérifier la validité de cette expression, deux expériences ont été réalisées en condition isotherme et en fixant au début la pression d'hydrogène. Deux paramètres sont à déterminer : la constante de vitesse  $k_{1,1}$  et le rapport des constantes de vitesse  $k'_{1,1}/k_{2,1}$ . Ces paramètres doivent être ajustés par rapport aux expériences. Pour cela, nous recherchons dans un premier temps la valeur de la constante  $k_{1,1}$  pour un degré d'avancement très proche de 0.

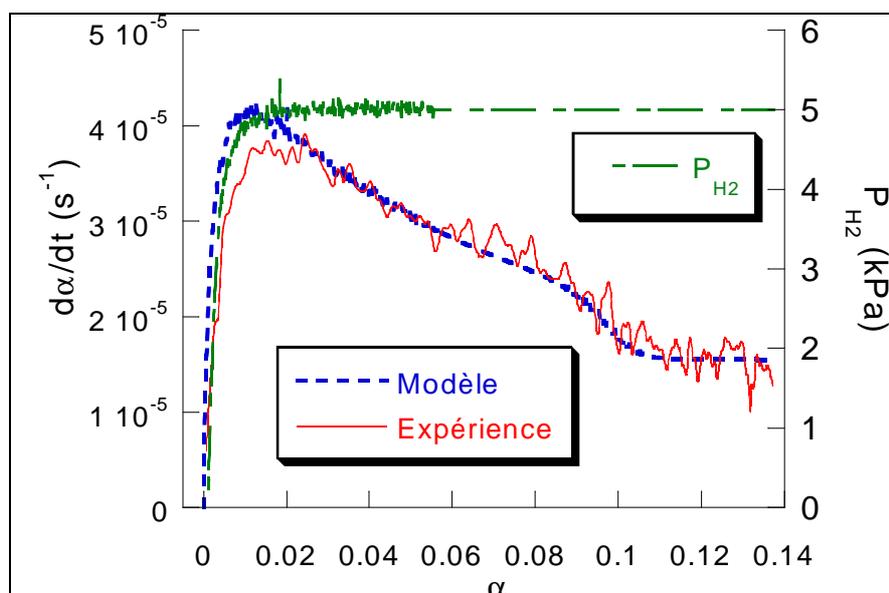
Dans ce cas, le terme  $\frac{k'_{1,1}}{k_{2,1}} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} a_1 \alpha$  devient négligeable devant 1 puisqu'il est proportionnel à  $\alpha$ . Une fois ce premier paramètre fixé, nous recherchons la valeur du second paramètre,  $k'_{1,1}/k_{2,1}$ , en l'ajustant pour faire correspondre le mieux possible la courbe calculée à la courbe expérimentale.

Ainsi, les figures IV.53 et IV.54 représentent les courbes cinétiques expérimentales et théoriques pour une température de 400°C et des pressions partielles d'hydrogène respectives égales à 2,5 kPa et 5 kPa.

Sur ces deux exemples, il est intéressant de constater le bon accord entre le modèle cinétique de la première réaction avec les courbes expérimentales. Ainsi, l'étape limitante de cette réaction est bien une étape de surface.

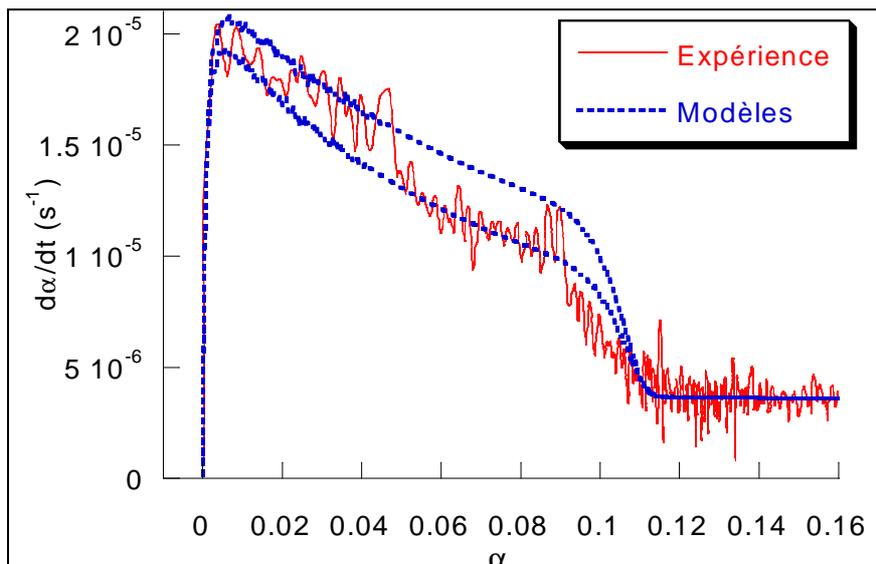


**Figure IV.53 :** Courbes cinétiques expérimentale et théorique à 400°C pour une pression partielle d'hydrogène fixée à 2,5 kPa pour  $\alpha$  compris entre 0 et 0,2



**Figure IV.54 :** Courbes cinétiques expérimentale et théorique à 400°C pour une pression partielle d'hydrogène fixée à 5 kPa pour  $\alpha$  compris entre 0 et 0,14

A chaque fois que nous avons ajusté des paramètres cinétiques, nous avons essayé d'estimer l'erreur sur les valeurs de ceux-ci. Pour cela, nous cherchons à déterminer les valeurs « limites » de ces paramètres pour lesquelles la courbe calculée reste superposable à la courbe expérimentale. Un exemple est proposé sur la figure IV.55 où sont représentées, d'une part la courbe expérimentale de la figure IV.53 ( $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=2,5$  kPa), et d'autre part les deux courbes calculées avec les paramètres « limites ».



**Figure IV.55 :** Courbes cinétiques expérimentales et théoriques à 400°C pour une pression partielle d'hydrogène fixée à 2,5 kPa. Estimation de l'erreur sur les paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques de cette première transformation ainsi que l'erreur estimée sur ceux-ci ont donc été déterminés à 400°C et sont présentés dans le tableau IV.6.

$k_{1,1}$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$6,7.10^{-7} \pm 0,2.10^{-7}$
$k'_{1,1}/k_{2,1}$	$6,2.10^{-5} \pm 0,6.10^{-5}$

**Tableau IV.6 :** Valeur des constantes de vitesse de la première transformation à 400°C

Ainsi la première transformation est bien décrite par le modèle. Voyons à présent si c'est aussi le cas des deux réactions suivantes.

#### IV.3.4.2 Condition non isobare

Ces expériences ont toutes été réalisées à faible pression d'hydrogène et à température constante. Il est alors possible, d'après le tableau IV.5, de considérer les réactivités surfaciques sous la forme :

$$\phi_1 = \frac{A'_1(T)P_{H_2}}{B'_1(T)\alpha_1 + C'_1(T)} \quad (IV.59)$$

$$\phi_2 = A'_2(T)P_{H_2} \quad (IV.60)$$

$$\phi_3 = A'_3(T)P_{H_2} \quad (IV.61)$$

avec  $A'_i(T) = A_i \exp(-E_{a_i}/RT)$ ,  $B'_i(T) = B_i \exp(-E'_{a_i}/RT)$ ,  $C'_i(T) = C_i \exp(-E''_{a_i}/RT)$ .

La première réactivité surfacique peut également s'écrire en fonction de deux constantes en divisant les deux termes du rapport par  $C'_1$  sous la forme :

$$\phi_1 = \frac{A''_1(T)P_{H_2}}{B''_1(T)\alpha_1 + 1} \quad (\text{IV.62})$$

avec  $A''_1 = \frac{A'_1}{C'_1}$ ,  $B''_1 = \frac{B'_1}{C'_1}$ .

Ainsi, pour la première partie de la courbe, deux grandeurs sont ajustables,  $A''_1$  et  $B''_1$ . Dans un premier temps, nous essaierons d'ajuster les débuts des courbes seulement à l'aide du paramètre  $A''_1$  et nous supposons donc que  $B''_1$  est très petit devant 1. Puis, nous ferons, si nécessaire, évoluer ce paramètre pour voir son effet sur la courbe calculée.

Nous cherchons ensuite à ajuster la valeur du paramètre  $A'_2$  sur la partie intermédiaire des courbes et  $A'_3$  sur la fin des courbes dans les conditions de température où ont été effectuées les expériences.

Trois expériences en conditions isotherme-non isobare sont confrontées au modèle :

- une expérience à 470°C où on fixe la pression à 2,5 kPa. Le début de la réaction n'est donc pas en condition isobare (figure IV.56) ;
- une expérience à 540°C où on fixe la pression à 3 kPa. De même, les trente premières minutes de la réaction ne sont pas en condition isobare (figure IV.57) ;
- une expérience à 560°C où la pression est progressivement augmentée de 0 à 3,5 kPa à l'aide du débitmètre massique (figure IV.58).

Sur chaque figure nous représentons les vitesses théorique et expérimentale ainsi que l'évolution de la pression en fonction du degré d'avancement.

Pour ces trois exemples, **le modèle est en très bon accord avec les courbes expérimentales**. Le bruit apparaissant sur les courbes calculées provient du bruit existant sur la mesure de la pression d'hydrogène (par spectrométrie de masse) car ces valeurs entrent dans le calcul des réactivités surfaciques.

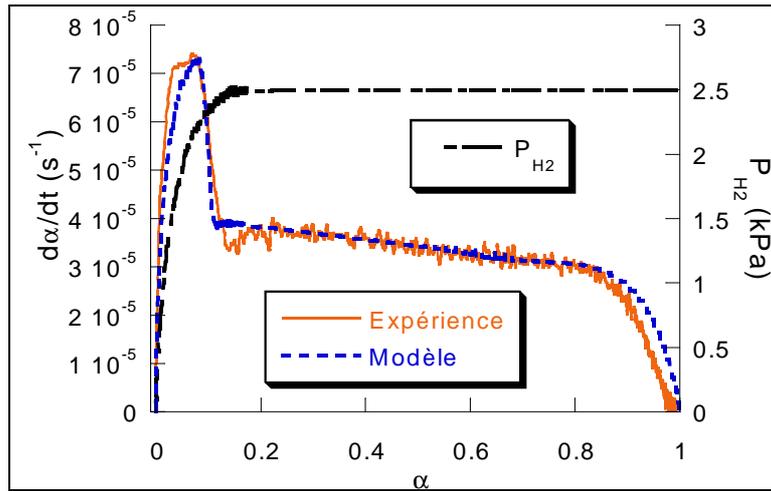


Figure IV.56 : Comparaison entre les courbes cinétiques théorique et expérimentale pour une variation de pression d'hydrogène à 470°C

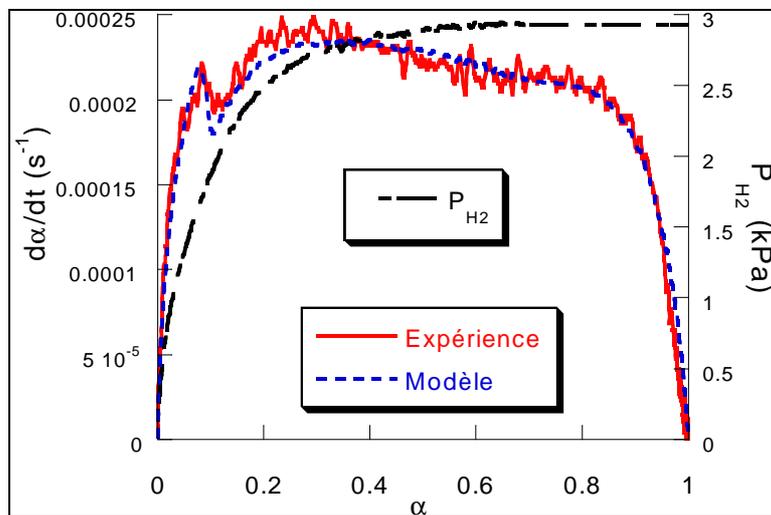


Figure IV.57 : Comparaison entre les courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une variation de pression d'hydrogène à 540°C

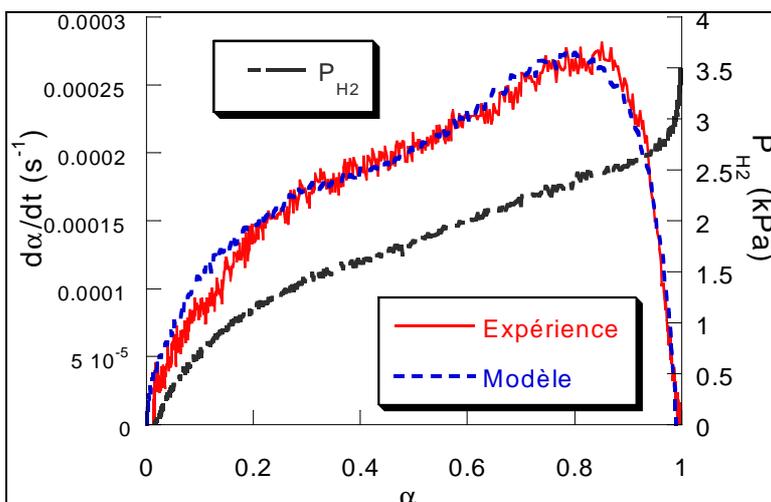


Figure IV.58 : Comparaison entre les courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une variation de pression d'hydrogène à 560°C

Les valeurs des paramètres relatifs aux réactivités surfaciques sont rassemblées dans le tableau IV.7.

	$A''_1$	$A'_2$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .kPa <sup>-1</sup> )	$A'_3$ (mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .kPa <sup>-1</sup> )
470°C	$3,7.10^{-5} \pm 0,1.10^{-5}$	$3,5.10^{-6} \pm 0,1.10^{-6}$	$5,7.10^{-6} \pm 0,1.10^{-6}$
540°C	$1,6.10^{-4} \pm 0,1.10^{-4}$	$2,25.10^{-5} \pm 0,1.10^{-5}$	$3,05.10^{-5} \pm 0,1.10^{-5}$
560°C	$2,2.10^{-4} \pm 0,1.10^{-4}$	$3,1.10^{-5} \pm 0,1.10^{-5}$	$4,61.10^{-5} \pm 0,1.10^{-5}$

**Tableau IV.7 :** Valeurs des paramètres relatifs aux réactivités surfaciques

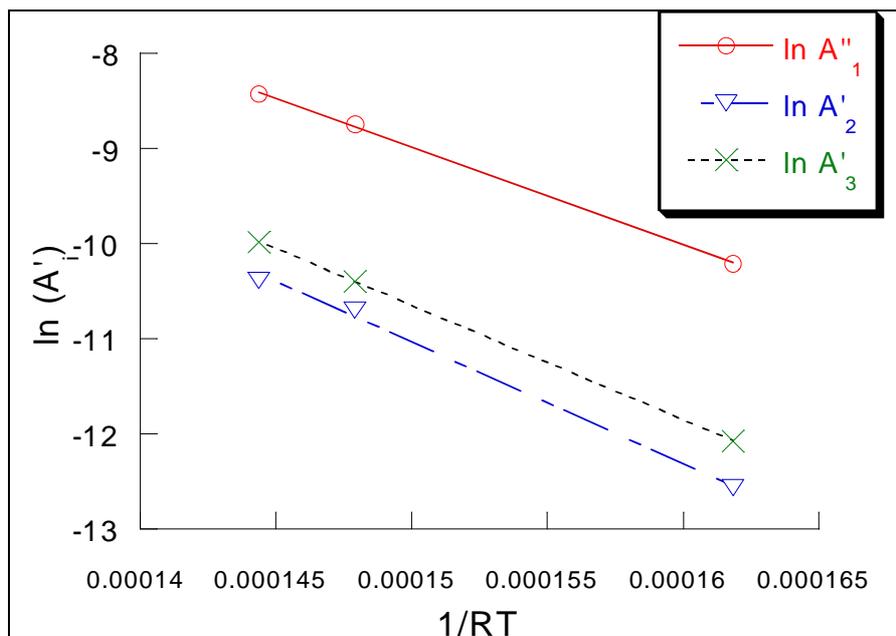
Pour ces températures (470°C, 540°C et 560°C), étant donné la bonne correspondance entre le modèle et les expériences, le paramètre  $B''_1$  peut être considéré comme très petit devant 1.

### ➤ Estimation des énergies d'activation apparentes

Chacun des paramètres déterminés dépend de la température selon l'équation :

$$A'_i(T) = A_i \exp(-E_{ai}/RT) \quad (\text{IV.63})$$

Comme le montre la figure IV.59, les énergies d'activation apparentes ( $E_{ai}$ ) des trois transformations peuvent être estimées en traçant les fonctions  $\ln(A'_i)$  en fonction de  $1/RT$  qui sont des droites de pentes  $-E_{ai}$ .



**Figure IV.59 :** Estimation des énergies d'activation apparentes de chaque réaction

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues sont rassemblées dans le tableau IV.8.

$E_{a1}-E''_{a1}$ (en kJ/mol)	$102 \pm 6$
$E_{a2}$ (en kJ/mol)	$127 \pm 5$
$E_{a3}$ (en kJ/mol)	$120 \pm 3$

**Tableau IV.8** Valeurs des énergies d'activation apparentes

Les énergies d'activation apparentes des deux dernières transformations sont assez proches et peuvent être considérées comme identiques compte tenu de l'erreur. Elles correspondent à une somme de termes comprenant l'énergie d'activation vraie de l'étape limitante et des enthalpies standards de deux autres étapes du mécanisme.

Le modèle permet de décrire les courbes de vitesse en condition non isobare, qu'en est-il des courbes obtenues pour des variations de température ?

### IV.3.4.3 Condition non isotherme

Ces expériences ont toutes été effectuées à faible pression d'hydrogène fixée et en faisant varier la température. D'après le tableau IV.5, les réactivités surfaciques s'écrivent :

$$\phi_1 = \frac{A_1 \exp(-E_{a1}/RT) P_{H_2}}{B_1 \exp(-E'_{a1}/RT) \alpha_1 + C_1 \exp(-E''_{a1}/RT)}$$

$$\phi_2 = A_2 P_{H_2} \exp(-E_{a2}/RT)$$

$$\phi_3 = A_3 P_{H_2} \exp(-E_{a3}/RT)$$

De nouveau, la réactivité surfacique de la première réaction peut se mettre sous la forme :

$$\phi_1 = \frac{\frac{A_1}{C_1} P_{H_2} \exp(-(E_{a1} - E''_{a1})/RT)}{\frac{B_1}{C_1} \exp(-(E'_{a1} - E''_{a1})/RT) \alpha_1 + 1} \quad (\text{IV.65})$$

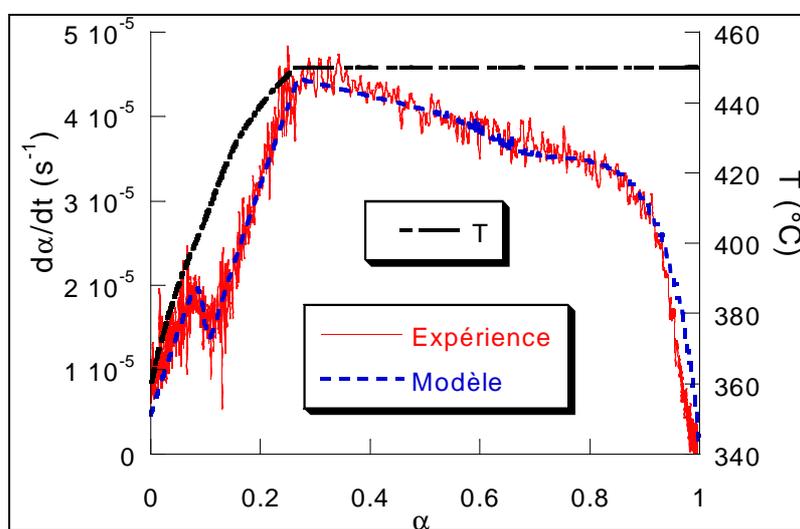
Ainsi, quatre paramètres sont à déterminer ( $A_1/B_1$ ,  $E_{a1}-E''_{a1}$ ,  $B_1/C_1$ ,  $E'_{a1}-E''_{a1}$ ). Pour simplifier une nouvelle fois cette expression, nous allons d'abord essayer de fixer les paramètres du numérateur en supposant que le terme dépendant de la température au dénominateur est très petit devant 1.

Les expériences ont été réalisées en fixant la pression d'hydrogène à la température ambiante, puis la température est augmentée linéairement.

Quatre exemples sont présentés avec les courbes théoriques correspondantes :

- une montée linéaire en température de  $0,4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$  sous  $3,5$  kPa d'hydrogène (figure IV.60) ;
- une montée en température de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier en température à  $540^{\circ}\text{C}$  et une pression partielle d'hydrogène fixée à  $3$  kPa (figure IV.61) ;
- une montée en température de  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier en température à  $540^{\circ}\text{C}$  et une pression partielle d'hydrogène fixée à  $2,5$  kPa (figure IV.62) ;
- une montée en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous  $3$  kPa d'hydrogène (figure IV.63).

Les valeurs des énergies d'activation apparentes ( $E_{a1}$ - $E''_{a1}$ ,  $E_{a2}$ ,  $E_{a3}$ ) ont été déterminées en condition non isobare. Les trois paramètres du modèle restant à trouver ( $A_1/B_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ) ont été ajustés afin de faire correspondre le modèle aux trois expériences précédentes :  $A_1/B_1$  est ajusté par rapport au début de la courbe,  $A_2$  par rapport à la partie intermédiaire et  $A_3$  par rapport à la fin de la courbe. Les valeurs de ces paramètres sont les mêmes pour toutes les courbes calculées.



**Figure IV. 60 :** Comparaison entre les courbes cinétiques théorique et expérimentale pour une montée linéaire en température de  $0,4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$  ( $P_{H_2}=3,5$  kPa)

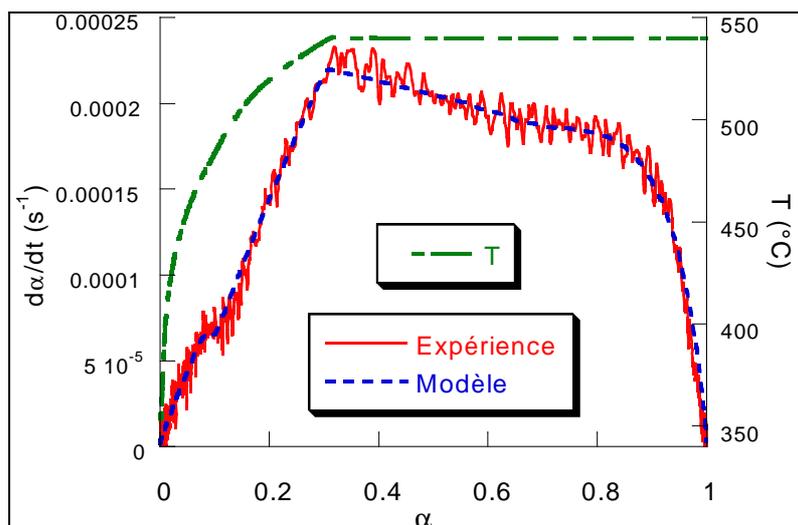


Figure IV.61 : Comparaison entre les courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une montée en température de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier en température à  $540^{\circ}\text{C}$  ( $P_{\text{H}_2}=3 \text{ kPa}$ )

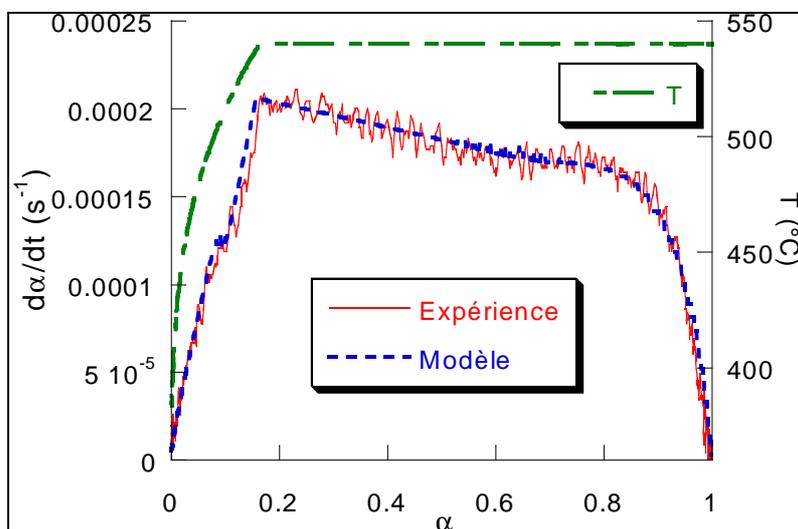


Figure IV.62 : Comparaison entre les courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une montée en température de  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie d'un palier en température à  $540^{\circ}\text{C}$  ( $P_{\text{H}_2}=2,5 \text{ kPa}$ )

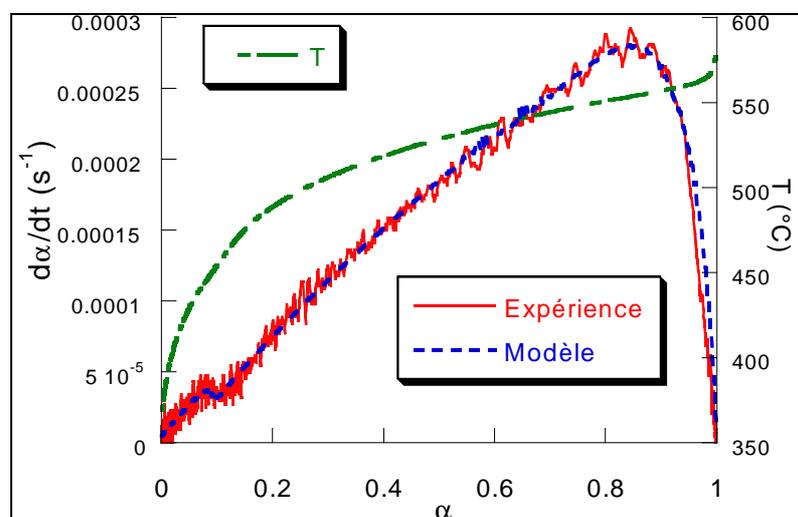


Figure IV.63 : Comparaison entre les courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une montée en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $P_{\text{H}_2}=3 \text{ kPa}$ )

Sur ces trois exemples, il faut noter que **le modèle décrit très bien l'expérience**. Les valeurs des énergies d'activation apparentes déterminées à partir des expériences non isobares sont donc correctes (aux erreurs estimées précédemment près).

Comme pour les expériences menées à pression partielle d'hydrogène variable, le modèle est en accord avec les expériences réalisées en condition non isotherme.

**La confrontation et le bon accord entre les courbes calculées et les courbes expérimentales permettent de valider le modèle développé et son utilisation en conditions non isotherme et non isobare.**

### **Conclusions**

L'étude de la réduction de  $U_3O_8$  par l'hydrogène en  $UO_2$  s'est avérée intéressante par la modélisation de plusieurs réactions successives.

Pour chaque réaction, à partir d'expériences, nous avons déterminé, d'une part un modèle de transformation, et d'autre part les expressions de la réactivité surfacique en fonction de la température et de la pression d'hydrogène.

Nous avons alors essayé de rendre compte des courbes cinétiques expérimentales toujours réalisées, soit à température, soit à pression d'hydrogène variables.

Ce travail n'a pas représenté de difficultés majeures pour deux raisons : tout d'abord, les modèles de transformation ont été considérés comme des cas limites ; de plus, en se limitant à un domaine de pressions d'hydrogène peu élevées, nous avons montré que les expressions des réactivités surfaciques pouvaient être simplifiées.

## Conclusion

L'objet de ce travail était d'étudier la cinétique des réactions solide-gaz en conditions non isotherme et non isobare, et de mettre en place des modèles susceptibles de décrire la vitesse d'une réaction dans ces conditions. Nous avons appliqué cette étude à deux réactions : la déshydroxylation de la kaolinite et la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium par l'hydrogène.

La méthodologie mise en place pour étudier ces systèmes repose sur le développement de deux modèles : un modèle de transformation susceptible de décrire l'évolution des zones réactionnelles au cours de la réaction et un modèle physico-chimique qui traduit, à l'aide de mécanismes réactionnels, l'évolution de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination en fonction des contraintes intensives de la réaction. L'utilisation de ces deux modèles nous a permis d'en déduire une expression de la vitesse théorique pour n'importe quelle modification de température ou de pression partielle pendant la transformation.

Pour chaque réaction, les modèles développés s'appuient sur une étude expérimentale. Ainsi, pour la déshydroxylation de la kaolinite, la forme des courbes expérimentales, obtenues par thermogravimétrie, nous a permis de développer un modèle de germination-croissance anisotrope à développement interne et dont l'étape limitante est une étape de diffusion. L'observation des grains et la structure de la kaolinite nous ont fait considérer ces grains comme des cylindres de faible épaisseur. La diffusion se déroule parallèlement aux plans des feuillets à travers la surface latérale des cylindres. Nous avons également essayé de prendre en compte la granularité de la poudre dans la modélisation cinétique. Le mécanisme de croissance développé a mis en évidence que l'étape limitante est la diffusion des ions hydroxydes au sein de la métakaolinite. Nous en avons déduit une loi relative à la réactivité surfacique de croissance. Pour la fréquence surfacique de germination, nous avons montré qu'il était plus difficile de déterminer une bonne estimation de cette grandeur (incertitudes importantes des valeurs de  $\gamma$ , détermination avec des courbes expérimentales non isothermes considérées isothermes, processus de germination supposé se dérouler loin de l'équilibre).

A partir du modèle de transformation et du modèle physico-chimique, nous avons déterminé l'expression de la vitesse en conditions non isobare et non isotherme, et comparé celle-ci aux vitesses expérimentales. Nous avons alors constaté des écarts entre les courbes calculées et les expériences, et mis en évidence que ceux-ci étaient liés à l'incertitude sur la connaissance de la fréquence surfacique de germination.

Pour la deuxième réaction de cette étude, la réduction de  $U_3O_8$  par l'hydrogène, les résultats obtenus par diffraction des rayons X ont permis de conclure à une succession de transformations au cours de cette réaction. Il était alors nécessaire de développer un modèle de transformation et un modèle physico-chimique pour chaque transformation. Par exemple, pour la réduction de  $U_3O_{8-x}$  en  $U_4O_9$ , nous avons développé un modèle qui suppose une germination instantanée suivie d'une croissance anisotrope de la phase  $U_4O_9$ . Le développement de cette phase est interne et l'étape limitante est une réaction située à la surface des grains, la désorption de l'eau. Suite aux observations microscopiques, les grains ont été considérés comme sphériques. Une fois ces modèles mis en place pour chaque transformation, nous avons pu calculer une vitesse théorique globale de la réaction. A partir du modèle développé et d'une courbe expérimentale, nous avons essayé d'obtenir la granularité de la poudre. Cette distribution granulométrique a ensuite été intégrée au calcul de la vitesse. Enfin, nous avons terminé ce travail en confrontant les expériences réalisées par thermogravimétrie en faisant varier, soit la température, soit la pression partielle d'hydrogène et les courbes calculées à partir du modèle développé. Nous avons alors pu conclure à un bon accord du modèle par rapport aux courbes expérimentales obtenues aussi bien en condition non isotherme que non isobare.

Ce résultat renforce notre précédente remarque sur le problème de la fréquence surfacique de germination. Dans le cas où la germination est rapide, seule la réactivité surfacique de croissance est à prendre en compte et la modélisation en conditions non isotherme et non isobare est plus aisée.

L'étude des deux systèmes réactionnels montre que le succès de la méthodologie utilisée repose sur la bonne connaissance de  $\phi$  et  $\gamma$ , c'est-à-dire des grandeurs cinétiques relatives à la germination et à la croissance. Nous avons mis en évidence que l'incertitude sur les valeurs de  $\gamma$ , en particulier, est un facteur crucial. Ainsi, notre étude soulève tout l'intérêt de traiter le problème inverse, c'est-à-dire de rechercher les variations des grandeurs

cinétiques à partir d'expériences réalisées en conditions non isotherme et non isobare. Pour cela, il est toutefois nécessaire de connaître le modèle géométrique et donc l'expression de la vitesse de réaction. Ce travail d'optimisation des grandeurs cinétiques nécessite également un traitement mathématique poussé.

Enfin, ne perdons pas de vue le projet auquel appartient ce travail, la modélisation de réacteurs industriels. Si les modèles développés interprètent bien les réactions étudiées alors l'étape suivante de ce travail consiste à coupler ces modèles de réactions (qui fournissent les termes sources pour n'importe quel type de variation de température ou de pression) avec les modèles décrivant le réacteur.



## Annexe A : Expression de la vitesse de croissance en considérant les hypothèses de pseudo-stationnarité et de l'étape limitante

### ➤ Vitesse d'une étape élémentaire

Une réaction élémentaire ne se déroule que dans une seule zone réactionnelle. La vitesse (en mole.s<sup>-1</sup>),  $V$ , d'une étape élémentaire est supposée être égale à :

$$V = n_0 \phi E \quad (\text{A.1})$$

où  $n_0$  est le nombre de mole mise en jeu (en supposant ici des coefficients stœchiométriques égaux à 1),  $\phi$  est la réactivité surfacique de l'étape considérée et  $E$  la fonction d'espace caractérisant la zone réactionnelle où a lieu cette étape.

### ➤ Vitesse de croissance d'une succession d'étapes élémentaires

La croissance est le résultat d'une succession d'étapes élémentaires qui se déroulent dans différentes zones réactionnelles.

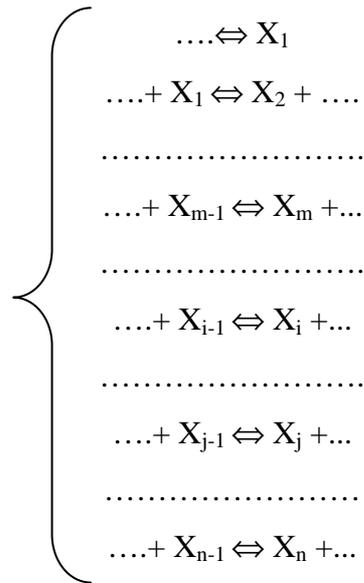
**Nous allons montrer que si une étape est supposée limitante et que si le système réactionnel est pseudo-stationnaire, alors la vitesse de la réaction peut s'écrire comme dans le cas d'une seule étape élémentaire sous la forme :  $V = n_0 \phi E$ .**

Pour cela nous allons démontrer deux théorèmes.

**Théorème 1** : si une des étapes d'un système linéaire a ses constantes des deux réactions inverses finies, toutes les constantes de vitesse des autres étapes étant infinies, alors la concentration des produits intermédiaires est constante et chaque espèce intermédiaire est en équilibre avec certains réactants et certains produits de la réaction.

Afin de démontrer ce théorème, nous supposerons un système linéaire simple, et que tous les nombres stœchiométriques sont égaux à 1 dans toutes les étapes.

Etudions le système de  $n+1$  étapes élémentaires mettant en jeu  $n$  intermédiaires notés  $X_i$ . Chaque étape peut correspondre, soit à une réaction chimique, soit à une diffusion dans l'approximation de Wagner.



Dans une réaction élémentaire mettant en jeu des intermédiaires réactionnels, on appelle facteur de vitesse, noté  $f$ , le produit de la constante de vitesse par les concentrations, élevées à la puissance des ordres partiels, des réactants et produits, qui interviennent dans les étapes élémentaires.

Nous notons alors  $k_k$  la constante de vitesse, et  $f_k$  le facteur de vitesse de l'étape  $k$ , et  $k'_k$   $f'_k$  ceux de l'étape inverse. Il est alors possible d'écrire la réactivité surfacique de la première étape sous la forme :

$$\phi_1 = f_1 - f'_1 [X_1] = f_1 \left( 1 - \frac{f'_1}{f_1} [X_1] \right) \quad (\text{A.2})$$

La loi d'action de masse permet d'écrire :

$$\frac{f'_1}{f_1} = \frac{1}{[X_1]_e} \quad (\text{A.3})$$

où  $[X_1]_e$  représente la concentration de l'intermédiaire  $X_1$  si l'étape 1 est à l'équilibre. On en déduit l'expression de  $\phi_1$  :

$$\phi_1 = f_1 \left( 1 - \frac{[X_1]}{[X_1]_e} \right) \quad (\text{A.4})$$

De même pour n'importe quelle étape  $k$ , il est possible d'écrire :

$$\phi_k = f_k [X_{k-1}] \left( 1 - \frac{f'_k [X_k]}{f_k [X_{k-1}]} \right) \quad (\text{A.5})$$

En utilisant la loi d'action de masse, on obtient :

$$\frac{f'_k}{f_k} = \left( \frac{[X_{k-1}]}{[X_k]} \right)_e \quad (\text{A.6})$$

D'où l'expression de  $\phi_k$  :

$$\phi_k = f_k [X_{k-1}] \left( 1 - \frac{[X_k]}{[X_{k-1}]} \frac{[X_{k-1}]_e}{[X_k]_e} \right) \quad (\text{A.7})$$

**Remarque** : si l'étape k est une diffusion alors l'expression de la réactivité est :

$$\phi_k = \frac{D}{x} ([X_{k-1}] - [X_k]) \quad (\text{A.8})$$

où D est le coefficient de diffusion et x la longueur de diffusion. On peut donc également écrire la réactivité spécifique sous la forme :

$$\phi_k = \frac{D}{x} [X_{k-1}] \left( 1 - \frac{[X_k]}{[X_{k-1}]} \right) \quad (\text{A.9})$$

Pour la dernière étape, la vitesse est égale à :

$$\phi_{n+1} = f_{n+1} [X_n] \left( 1 - \frac{[X_k]_e}{[X_k]} \right) \quad (\text{A.10})$$

Supposons que les constantes  $k_k$  et  $k'_k$  soient toutes infinies, sauf celles de l'étape i :  $k_i$  et  $k'_i$  sont donc finies. Donc de même,  $f_k$  et  $f'_k$  sont infinis contrairement à  $f_i$  et  $f'_i$ . L'étape i correspond alors à l'étape limitante.

Regroupons l'ensemble des étapes à constantes infinies en deux sous-ensembles. Le sous-ensemble A inclut toutes les étapes m précédant l'étape i ( $m < i$ ). Le sous-ensemble B contient toutes les étapes j qui suivent l'étape i ( $j > i$ ).

Considérons le sous-ensemble A. L'étape 1 fait partie de ce sous-ensemble. Sa vitesse ne peut être infinie, or, sa constante de vitesse est infinie. Pour que cette vitesse soit finie, la seule solution est d'avoir une forme indéterminée pour l'équation (A.4)  $\infty \times 0$ . Ceci entraîne que l'étape 1 est à l'équilibre et que :

$$[X_1] = [X_1]_e \quad (\text{A.11})$$

L'étape 2 appartient également au sous-ensemble A. Par le même raisonnement, que pour l'étape 1, appliqué à l'équation (A.7) (avec  $k=2$ ), il est possible d'obtenir :

$$\frac{[X_2]}{[X_1]} \left( \frac{[X_1]}{[X_2]} \right)_e = 1 \quad (\text{A.12})$$

A partir des équations (A.3), (A.6), (A.11) et (A.12), on peut en déduire la concentration en  $X_2$  :

$$[X_2] = \frac{f_2}{f_2'} \frac{f_1}{f_1'} \quad (\text{A.13})$$

En continuant ce raisonnement de proche en proche, on obtient pour toutes les étapes  $m < i$  :

$$[X_m] = \prod_{k=1}^m \frac{f_k}{f_k'} \quad (\text{A.14})$$

Et pour notamment pour l'étape  $m=i-1$ , il est possible d'écrire :

$$[X_{i-1}] = \prod_{k=1}^{i-1} \frac{f_k}{f_k'} \quad (\text{A.15})$$

Ainsi, tous les intermédiaires  $X_m$ , formés par une étape du sous-ensemble A, sont en équilibre avec les réactants et les produits intervenant dans la somme des étapes qui précèdent l'étape de sa consommation.

Considérons à présent le sous-ensemble B, et reprenons le même raisonnement mais, cette fois-ci, en partant de la dernière étape  $(n+1)$ . Pour celle-ci, à partir de l'équation (A.10), on peut montrer comme pour l'étape 1 que :

$$[X_n] = [X_n]_e = \frac{f_{n+1}'}{f_n} \quad (\text{A.16})$$

Ceci conduit de proche en proche à en déduire pour toutes les étapes  $j+1$  ( $j > i$ ), la concentration en  $X_j$  :

$$[X_j] = \prod_{k=j+1}^{n+1} \frac{f_k'}{f_k} \quad (\text{A.17})$$

Et finalement pour l'étape  $i+1$ , la concentration en  $X_i$  est déterminée par :

$$[X_i] = \prod_{k=i+1}^{n+1} \frac{f_k'}{f_k} \quad (\text{A.18})$$

Ainsi, tous les intermédiaires  $X_j$ , formés par une étape du sous-ensemble B, sont en équilibre avec les réactants et les produits intervenant dans la somme des étapes qui suivent l'étape de sa formation.

Par conséquent **tous les intermédiaires réactionnels ont bien une concentration constante et chaque espèce est en équilibre avec certains réactants et certains produits de réaction.** On parle, dans ce cas, de **régime cinétique de cas pur ou de processus limitant.**

**Théorème 2** : dans l'approximation pseudo-stationnaire d'un processus limitant, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme du produit :

$$V = n_0 \phi_i E_i \quad (\text{A.19})$$

$\phi_i$  est la réactivité de l'étape limitante, les autres étapes étant à l'équilibre et  $E_i$  est la fonction d'espace liée à la zone où se déroule cette étape limitante.

D'après le théorème précédent, les réactivités de toutes les étapes ont une forme indéterminée ( $\infty \times 0$ ), sauf celle de l'étape limitante, qui, d'après l'équation (A.5) appliquée à  $k=i$ , s'écrit :

$$\phi_i = f_i [X_{i-1}] \left( 1 - \frac{f'_i [X_i]}{f_i [X_{i-1}]} \right) \quad (\text{A.20})$$

Or, d'après les expressions des concentrations des intermédiaires de réaction  $X_{i-1}$  et  $X_i$  (équations (A.15) et (A.18)), nous pouvons écrire :

$$\phi_i = f_i \prod_{k=1}^{i-1} \frac{f_k}{f'_k} \left( 1 - \frac{f'_i \prod_{k=i+1}^{n+1} \frac{f'_k}{f_k}}{f_i \prod_{k=1}^{i-1} \frac{f_k}{f'_k}} \right) \quad (\text{A.21})$$

Ainsi, la réactivité de l'étape limitante s'écrit :

$$\phi_i = f_i \prod_{k=1}^{i-1} \frac{f_k}{f'_k} \left( 1 - \prod_{k=1}^{n+1} \frac{f'_k}{f_k} \right) \quad (\text{A.22})$$

Ecrivons à présent les bilans sur les variations des quantités de chaque espèce [12] :

$$\frac{dn_{X_1}}{dt} = (\phi_1 E_1 - \phi_2 E_2) n_0 \quad (\text{A.23})$$

.....

$$\frac{dn_{X_i}}{dt} = (\phi_i E_i - \phi_{i+1} E_{i+1}) n_0 \quad (\text{A.24})$$

.....

$$\frac{dn_{X_n}}{dt} = (\phi_n E_n - \phi_{n+1} E_{n+1}) n_0 \quad (\text{A.25})$$

Tous les produits  $\phi_k E_k$  ( $k \neq i$ ) sont des expressions indéterminées.

**La pseudo-stationnarité** permet d'écrire que toutes les quantités en intermédiaires réactionnels sont constantes :

$$\forall k, \quad \frac{dn_{x_k}}{dt} = 0$$

On en déduit des équations (A.23) à (A.25) :

$$\phi_1 E_1 = \phi_2 E_2 = \dots = \phi_i E_i = \dots = \phi_n E_n \quad (\text{A.26})$$

Ainsi, toutes les vitesses sont égales.

On peut mesurer la vitesse à l'aide d'une étape quelconque, par exemple la première :

$$V = n_0 \phi_1 E_1 \quad (\text{A.27})$$

Dans la plupart des cas, cette forme est indéterminée. Cependant, l'égalité des vitesses nous permet d'écrire que cette vitesse est égale à la vitesse de l'étape  $i$  (qui est déterminée).

$$V = n_0 \phi_i E_i$$

Nous avons ainsi **démontré le théorème 2**.

## Annexe B : Pseudo-stationnarité d'un système réactionnel

### ➤ Méthode pour savoir si un système est pseudo-stationnaire

Si un système est pseudo-stationnaire, les courbes de vitesse obtenues par deux méthodes de mesure différentes doivent être affines entre elles. C'est ce que nous allons démontrer, en prenant par exemple le cas où on mesure en même temps la vitesse de variation de masse par thermogravimétrie et la puissance thermique par calorimétrie.

La thermogravimétrie permet d'accéder à la vitesse de variation de masse caractéristique des étapes d'adsorption et désorption :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_{des} \times v_{des} - M_{ads} \times v_{ads} \quad (B.1)$$

où  $M_{des}$  et  $M_{ads}$  sont respectivement les masses molaires des espèces désorbées et adsorbées, et  $v_{des}$  et  $v_{ads}$  sont respectivement les vitesses des étapes élémentaires de désorption et d'adsorption.

La calorimétrie mesure la puissance thermique qui est la somme des produits des vitesses  $v_i$  par la variation de l'enthalpie de l'étape  $i$  pour toutes les étapes élémentaires :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_i v_i \Delta H_i \quad (B.2)$$

Nous supposons qu'il n'y a qu'une étape élémentaire d'adsorption de gaz et qu'une étape élémentaire de désorption gazeuse. Nous prenons alors la première étape élémentaire comme étape d'adsorption, et la deuxième étape élémentaire comme étape de désorption :

$$v_{ads} = v_1 \quad (B.3)$$

$$v_{des} = v_2 \quad (B.4)$$

Si le système est pseudo-stationnaire, il est possible d'écrire que l'étape 1 est liée à toutes les autres :

$$\forall i, \quad v_1 = \lambda_i v_i \quad (B.5)$$

On obtient alors les expressions suivantes pour la vitesse de variation de masse et la puissance thermique :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = (\lambda_2 M_{des} - M_{ads}) v_I \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{dQ}{dt} = \left( \sum_i \lambda_i \Delta H_i \right) v_I \quad (\text{B.7})$$

Les équations (B.6) et (B.7) permettent de relier les vitesses thermogravimétrique et calorimétrique sous la forme :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{(\lambda_2 M_{des} - M_{ads})}{\left( \sum_i \lambda_i \Delta H_i \right)} \frac{dQ}{dt} \quad (\text{B.8})$$

**Ainsi, si le système est pseudo-stationnaire, les deux mesures sont proportionnelles au cours du temps. Il existe une affinité orthogonale entre la courbe représentant la vitesse de variation de masse et celle représentant le flux de chaleur.**

**Remarque** : l'enthalpie de la réaction est égale à :

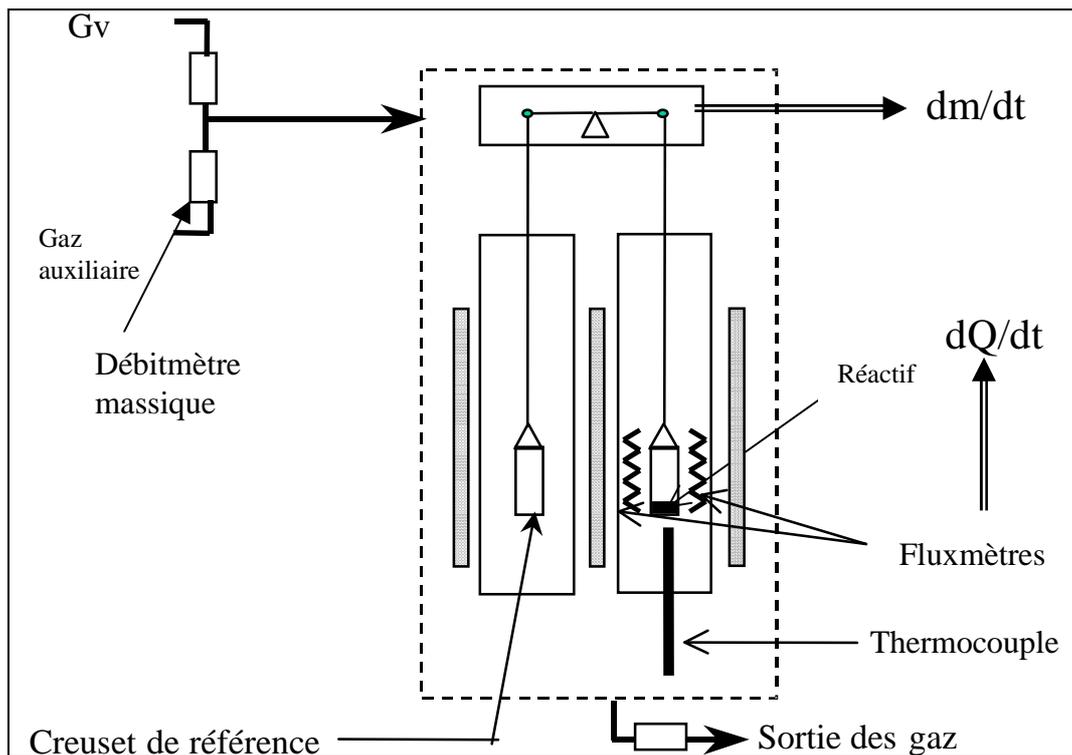
$$\Delta H = \left( \sum_i \lambda_i \Delta H_i \right) \quad (\text{B.9})$$

Ainsi, le rapport d'affinité de l'équation (B.8) permet de déterminer la valeur de l'enthalpie de la réaction qui peut être comparée aux données des tables thermodynamiques.

### ➤ **Description du couplage thermogravimétrie-calorimétrie**

Ce travail a été réalisé avec un appareil Setaram DSC 111 qui réalise en parallèle les mesures de la variation de masse et du flux de chaleur au cours du temps. Il fonctionne en système dynamique avec une entrée pour le gaz vecteur  $G_V$ , et une entrée pour le gaz auxiliaire. Les débits des gaz sont réglés à l'aide de débitmètres massiques situés en amont de l'appareil et permettant donc de fixer les pressions partielles des différents gaz.

Le schéma du montage est représenté sur la figure B.1.



*Figure B.1 : Schéma du couplage thermogravimétrie-calorimétrie*



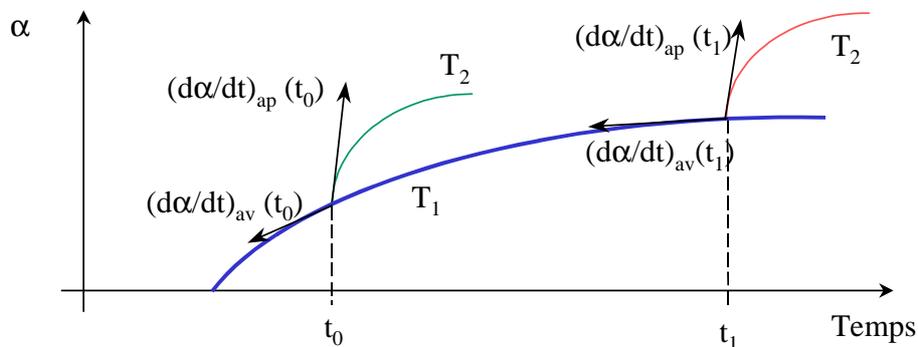
## Annexe C : Test du $\phi E$

Nous développons ici une méthode décrite par *Soustelle et Pijolat* [9] pour montrer la possibilité d'écrire la vitesse sous la forme du produit  $\phi E$ .  $\phi$  ne dépend que des paramètres intensifs de la réaction :  $\phi(T, P, \dots)$ .  $E$  caractérise la géométrie du système réactionnel, et plus particulièrement la zone réactionnelle de l'étape limitante à un instant  $t$ .

Cette méthode est basée sur une variation d'une des conditions expérimentales au cours de la réaction comme la méthode de l'isolement [2].

Elle consiste à réaliser une série d'expériences avec au départ les mêmes conditions expérimentales, et à modifier une des variables réactionnelles pour l'amener rapidement à une autre valeur. On peut par exemple réaliser un décrochement en température, et passer d'une température  $T_1$  à une température  $T_2$ .

Comme le montre la figure C.1, pour chaque expérience, l'instant où le décrochement est réalisé, est différent.



**Figure C.1 :** Schéma de la méthode utilisée pour vérifier l'unicité de la zone réactionnelle

La vitesse est supposée pouvoir être écrite sous la forme  $d\alpha/dt = \phi(T, P, \dots) \cdot E$ .

On mesure alors la vitesse de la réaction avant le décrochement  $(d\alpha/dt)_{av}$  et la vitesse après  $(d\alpha/dt)_{ap}$ . La durée du décrochement doit être suffisamment rapide afin de supposer que la fonction d'espace ne varie pas pendant celui-ci.

Pour la première expérience, où le décrochement a eu lieu au temps  $t_0$ , les expressions des vitesses sont alors :

$$(d\alpha/dt)_{av}(t_0) = \phi(T_1, P, \dots)E(t_0) \quad (C.1)$$

$$(d\alpha/dt)_{ap}(t_0) = \phi(T_2, P, \dots)E(t_0) \quad (C.2)$$

Le rapport des vitesses est alors égal à :

$$\frac{(d\alpha/dt)_{ap}(t_0)}{(d\alpha/dt)_{av}(t_0)} = \frac{\phi(T_2, P, \dots)E(t_0)}{\phi(T_1, P, \dots)E(t_0)} = \frac{\phi(T_2, P, \dots)}{\phi(T_1, P, \dots)} \quad (C.3)$$

En réalisant une nouvelle expérience, et en réalisant cette fois-ci le décrochement en température au temps  $t_1$ , il est de nouveau possible de connaître les expressions des vitesses :

$$(d\alpha/dt)_{av}(t_1) = \phi(T_1, P, \dots)E(t_1) \quad (C.4)$$

$$(d\alpha/dt)_{ap}(t_1) = \phi(T_2, P, \dots)E(t_1) \quad (C.5)$$

Le rapport des vitesses est une nouvelle fois égal à :

$$\frac{(d\alpha/dt)_{ap}(t_1)}{(d\alpha/dt)_{av}(t_1)} = \frac{\phi(T_2, P, \dots)E(t_1)}{\phi(T_1, P, \dots)E(t_1)} = \frac{\phi(T_2, P, \dots)}{\phi(T_1, P, \dots)} \quad (C.6)$$

**En conclusion, si la vitesse peut s'écrire sous la forme du produit  $\phi E$  et si le système est pseudo-stationnaire, alors le rapport des vitesses doit être constant quel que soit l'instant où le décrochement est effectué.**

Ainsi, il est possible de vérifier expérimentalement que la vitesse peut s'écrire sous la forme  $\phi E$ .

## Annexe D : Comparaison modèle-expérience. Utilisation du paramètre de modèle

### ➤ Comparaison modèle-expérience

Une fois la vitesse calculée à l'aide d'un modèle, il est possible de comparer les courbes cinétiques théoriques et expérimentales. Pour un cas limite, un seul paramètre,  $\phi$  ou  $\gamma$ , est à ajuster pour confronter ces courbes. Par contre, dans un cas complexe de germination-croissance, la vitesse théorique de la réaction dépend de deux inconnues : la fréquence surfacique de germination et la réactivité surfacique de croissance. Si la réaction s'est déroulée en conditions isotherme-isobare,  $\phi$  et  $\gamma$  sont constants. Afin de confronter le modèle aux expériences, il faut déterminer les valeurs de ces deux grandeurs pour chaque expérience réalisée. Pour obtenir ces valeurs, il est possible d'ajuster les courbes calculées à partir du modèle afin de le faire correspondre le mieux possible aux courbes expérimentales. Cependant, il n'est pas aisé d'ajuster deux paramètres à la fois.

Pour simplifier les expressions de la vitesse et du degré d'avancement, certains [2,9,31,32,33] proposent d'effectuer un changement de variables au niveau du temps, et d'introduire le temps adimensionné  $\theta$  défini par :

$$\theta = \frac{Vm_A \phi}{x_0} t \quad (D.1)$$

où  $x_0$  représente la dimension caractéristique du grain (le rayon initial pour une sphère ou un cylindre, la demi-épaisseur pour une plaquette), et  $Vm_A$  est le volume molaire de la phase solide initiale.

Ce changement de variable fait apparaître un paramètre  $A$  qui relie les vitesses de germination, de croissance et les caractéristiques géométriques de la poudre.  $A$  est appelé paramètre de modèle, et est défini par :

$$A = \frac{\gamma}{\phi} \frac{x_0 s_0}{Vm_A} \quad (D.2)$$

où  $s_0$  est la surface d'un grain.

Pour tous les modèles, il est alors possible de déterminer les expressions du degré d'avancement en fonction du temps adimensionné,  $\alpha(\theta)$ , et la vitesse réduite,  $d\alpha/d\theta$ . Celles-ci ne dépendent que du paramètre de modèle A.

Afin de comparer le modèle à l'expérience, il est nécessaire de définir une vitesse adimensionnée pour le modèle et l'expérience définie par :

$$\omega_{0.5 \text{ théorique}} = \frac{\frac{d\alpha}{d\theta}}{\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)_{\alpha=0,5}} \quad (\text{D.3})$$

$$\omega_{0.5 \text{ expérimentale}} = \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=0,5}} \quad (\text{D.4})$$

Si le modèle décrit bien l'expérience, sur tout le domaine réactionnel, les vitesses  $d\alpha/dt$  et  $d\alpha/d\theta$  sont proportionnelles puisque  $\theta$  est proportionnel à  $t$  :

$$\theta = \frac{V_{m_A} \phi}{x_0} t$$

On obtient ainsi l'égalité :

$$\omega_{0.5 \text{ théorique}}(\alpha) = \frac{\frac{d\alpha}{d\theta}}{\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)_{\alpha=0,5}} = \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=0,5}} = \omega_{0.5 \text{ expérimentale}}(\alpha) \quad (\text{D.5})$$

Or, la courbe théorique ne dépend que du paramètre A. Il suffit donc de faire correspondre les courbes théoriques,  $\omega_{0,5}(\alpha)$ , par rapport aux courbes expérimentales, en ajustant le paramètre A uniquement.

### ➤ Détermination de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination

Pour un cas limite, la vitesse ne dépend que d'une seule grandeur cinétique ( $\phi$  ou  $\gamma$ ). La comparaison du modèle aux courbes expérimentales permet d'accéder directement à cette grandeur.

Pour un cas complexe de germination-croissance, il est plus facile en général de travailler en vitesses réduites. Comme nous venons de le voir, la comparaison des courbes cinétiques théoriques et expérimentales en vitesses réduites permet la détermination du paramètre de modèle A. Une fois le paramètre A connu, la courbe  $\alpha(\theta)$  est calculée. Or,

l'expérience permet d'accéder à la courbe  $\alpha(t)$ . A partir de ces deux courbes, la fonction  $\theta(t)$  est tracée. D'après la définition de  $\theta$  (équation D.1), celle-ci est une droite de pente  $\frac{Vm_A \phi}{x_0}$ .

Connaissant  $Vm_A$  et  $x_0$ , la valeur de  $\phi$  est déduite dans les conditions où a été réalisée l'expérience.

Connaissant  $\phi$  et  $A$ , la valeur de  $\gamma$  est obtenue à partir de la définition de  $A$  :

$$\gamma = A \phi \frac{Vm_A}{x_0 s_0} \quad (D.6)$$

Par conséquent, l'ajustement des courbes calculées par rapport aux courbes expérimentales permet de déterminer les valeurs de la fréquence surfacique de germination et de la réactivité surfacique de croissance dans les conditions où ont été réalisées les expériences.



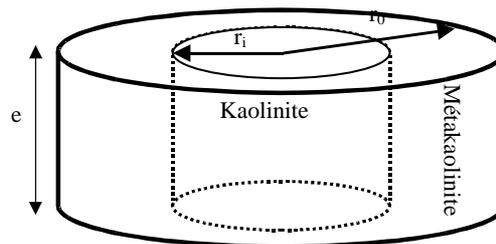
## Annexe E : Modèle de germination-croissance anisotrope à développement interne avec une étape limitante de croissance de diffusion et des grains cylindriques

Ce modèle a été développé pour interpréter les courbes cinétiques expérimentales de la déshydroxylation de la kaolinite.

Nous considérerons dans un premier temps un seul grain, puis nous verrons le calcul pour une poudre de grains de même taille.

### ➤ Calcul du degré d'avancement et de la vitesse pour un grain

Considérons un grain de kaolinite en cours de croissance :



*Figure E.1 : grain en cours de croissance*

Notons :	e	l'épaisseur du cylindre
	$r_i$	le rayon interne, $s_i$ la surface interne : $s_i = 2\pi r_i e$
	$r_0$	le rayon initial du grain, $s_0$ la surface initiale : $s_0 = 2\pi r_0 e$
	$V_K$	le volume de la kaolinite
	$V_K^0$	le volume initial de la kaolinite
	$V_{mK}$	le volume molaire de la kaolinite
	$n_0$	la quantité initiale de kaolinite

Le degré d'avancement s'exprime en fonction du volume sous la forme :

$$\alpha = \frac{V_K^0 - V_K}{V_K^0} \quad (\text{E.1})$$

Or, les expressions de ces volumes sont :

$$V_K^0 = \pi r_0^2 e \quad (\text{E.2})$$

$$V_K = \pi r_i^2 e \quad (\text{E.3})$$

Il est donc possible, à partir des équations (E.1), (E.2) et (E.3), d'exprimer le rayon interne et la surface interne en fonction du degré d'avancement :

$$r_i = r_0(1-\alpha)^{1/2} \quad (\text{E.4})$$

$$s_i = s_0(1-\alpha)^{1/2} \quad (\text{E.5})$$

De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'expression de la vitesse de croissance d'un grain pour une étape limitante de diffusion s'exprime par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(t) \frac{G_D s_i}{n_0} \quad (\text{E.6})$$

où  $G_D$  est un terme sans dimension qui tient compte de la diffusion. Pour des cylindres, ce coefficient s'écrit (cf tableau I.3) :

$$G_D = \frac{l_0}{r_i \ln \frac{r_0}{r_i}} \quad (\text{E.7})$$

où  $l_0$  est une longueur arbitraire. Nous choisissons, ici, celle-ci égale à  $r_0$ .

En remplaçant  $r_i$  à l'aide de l'équation (E.4), le coefficient  $G_D$  est égal à :

$$G_D = \frac{r_0}{r_0(1-\alpha)^{1/2} \ln(1-\alpha)^{-1/2}} \quad (\text{E.8})$$

D'où l'expression de la vitesse, en remplaçant l'expression du coefficient  $G_D$  (E.8) dans l'équation (E.6) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{r_0}{r_0(1-\alpha)^{1/2} \ln(1-\alpha)^{-1/2}} \frac{s_0(1-\alpha)^{1/2}}{n_0} \quad (\text{E.9})$$

Celle-ci se simplifie sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi s_0}{n_0} \frac{-2}{\ln(1-\alpha)} \quad (\text{E.10})$$

D'après la définition du volume molaire, il est possible d'écrire :

$$\frac{s_0}{n_0} = 2 \frac{Vm_K}{r_0} \quad (\text{E.11})$$

A partir des équations (E.10) et (E.11), la vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{-4 Vm_K \phi}{r_0} \frac{1}{\ln(1-\alpha)} \quad (\text{E.12})$$

En intégrant l'équation (E.12) entre 0 et t, on obtient la relation entre le degré d'avancement et le temps :

$$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha) = -\frac{4Vm_K}{r_0} \int_0^t \phi(t) dt \quad (\text{E.13})$$

La transformation est terminée au temps  $t_f$  pour  $\alpha=1$ . Il est possible de calculer cette durée  $t_f$  à partir de l'équation (E.13) :

$$\int_0^{t_f} \phi(t) dt = \frac{r_0}{4Vm_K} \quad (\text{E.14})$$

En **conditions isotherme et isobare**, la réactivité surfacique de croissance est constante et  $t_f$  est égal à :

$$t_f = \frac{r_0}{4Vm_K\phi} \quad (\text{E.15})$$

### ➤ Calcul du degré d'avancement et de la vitesse pour une poudre

Dans le cas d'une poudre, tous les grains ne commencent pas à réagir en même temps.

Entre un instant  $\tau$  et un instant  $\tau+d\tau$ , il s'est formé un nombre de germes :

$$dN_\tau = \gamma(\tau) S_L(\tau) d\tau \quad (\text{E.16})$$

où  $S_L(\tau)$  est l'aire de la surface de l'ensemble des grains qui n'ont pas commencé à réagir au temps  $\tau$ .

#### • Calcul de la surface libre de germination $S_L(\tau)$

Soit N, le nombre de grains non attaqués à un instant  $\tau$ , et  $N_0$  est le nombre initial de grains.

Dans le cas d'un modèle où la croissance est anisotrope, un seul germe recouvre l'ensemble du grain. Ainsi, la surface libre de germination correspond à l'ensemble des grains non transformés :

$$S_L(\tau) = N(\tau) s_0 \quad (\text{E.17})$$

Or, la variation du nombre de grains non attaqués pendant  $d\tau$  s'exprime à l'aide de la fréquence surfacique de germination par :

$$dN = -\gamma s_0 N(\tau) d\tau \quad (\text{E.18})$$

L'intégration de l'équation précédente entre 0 et  $\tau$  en conditions isotherme-isobare donne :

$$N(\tau) = N_0 \exp(-\gamma s_0 \tau) \quad (\text{E.19})$$

La surface libre de germination s'écrit donc :

$$S_L(\tau) = s_0 N_0 \exp(-\gamma s_0 \tau) \quad (\text{E.20})$$

En conditions **non isotherme et non isobare**, la fréquence surfacique de germination,  $\gamma$ , n'est plus constante et va varier en fonction du temps. Ainsi, la surface libre de germination est égale à :

$$S_L(\tau) = s_0 N_0 \exp\left(-s_0 \int_0^\tau \gamma(x) dx\right) \quad (\text{E.21})$$

Les germes, nés entre  $\tau$  et  $\tau+d\tau$ , se trouvent à un degré d'avancement noté  $\beta(t, \tau)$  à l'instant  $t$ . Leur vitesse est égale à  $\frac{d\beta(t, \tau)}{dt}$ .

La vitesse globale de la réaction à un instant  $t$  est due à l'ensemble des germes nés entre l'instant initial de la réaction et  $t$  :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{N_0} \int_0^t \gamma(\tau) S_L(\tau) \frac{d\beta(t, \tau)}{dt} d\tau \quad (\text{E.22})$$

En utilisant les équations (E.21) pour exprimer la surface libre de germination, et (E.12) pour exprimer la vitesse correspondant à un grain, l'expression de la vitesse globale devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \int_0^t \gamma(\tau) s_0 \exp\left(-s_0 \int_0^\tau \gamma(x) dx\right) \frac{-4Vm_K \phi(t)}{r_0} \frac{1}{\ln(1-\beta(t, \tau))} d\tau \quad (\text{E.23})$$

Or, d'après l'équation (E.13), le degré d'avancement d'un grain peut être obtenu par :

$$\beta + (1-\beta) \ln(1-\beta) = \frac{4Vm_K}{r_0} \int_\tau^t \phi(t) dt \quad (\text{E.24})$$

Ainsi, afin de connaître la vitesse de la réaction, il faut résoudre le système d'équations (E.23) et (E.24).

L'équation (E.23) peut être écrite sous la forme  $\phi \cdot E$ , avec la fonction d'espace égale à :

$$E(t) = \int_0^t \gamma(\tau) s_0 \exp(-s_0 \int_0^\tau \gamma(x) dx) \frac{-4Vm_K}{r_0} \frac{1}{\ln(1-\beta(t,\tau))} d\tau$$

**Remarque pour la prise en compte de la distribution granulométrique** : pour une diffusion limitante, la réactivité surfacique de croissance est définie par :

$$\phi = D \frac{AC}{l_0}$$

$l_0$  est une longueur arbitraire. Dans le calcul de la vitesse, cette valeur est égale au rayon moyen des grains : 0,3  $\mu\text{m}$ . Cependant, dans le cas où nous considérons une distribution granulométrique, la valeur de  $\phi$  n'est pas modifiée selon le rayon des grains. Donc, la fonction d'espace pour une classe de grains de rayon  $r$  sera égale à  $E'(r,t)$ .

$$E'(r,t) = E(r_0,t) \times \frac{r_0}{r}$$

En **conditions isotherme-isobare**, la réactivité surfacique de croissance et la fréquence surfacique de germination sont constantes, et le système d'équations (E.23) et (E.24) s'écrit alors :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Vm_K \phi \gamma s_0}{r_0} \int_0^t \exp(-\gamma s_0 \tau) \frac{-4}{\ln(1-\beta(t,\tau))} d\tau \quad (\text{E.25})$$

$$\beta + (1-\beta) \ln(1-\beta) = \frac{4Vm_K \phi}{r_0} (t-\tau) \quad (\text{E.26})$$

#### • Passage en temps adimensionné

Le temps adimensionné  $\theta$  est défini par :

$$\theta = \frac{Vm_K \phi}{r_0} t \quad \eta = \frac{Vm_K \phi}{r_0} \tau$$

Ce passage en temps adimensionné fait apparaître un paramètre  $A$  défini par :

$$A = \frac{\gamma r_0 s_0}{\phi Vm_K}$$

Nous pouvons alors calculer la vitesse en temps adimensionné (en condition isotherme et isobare) qui est égale à :

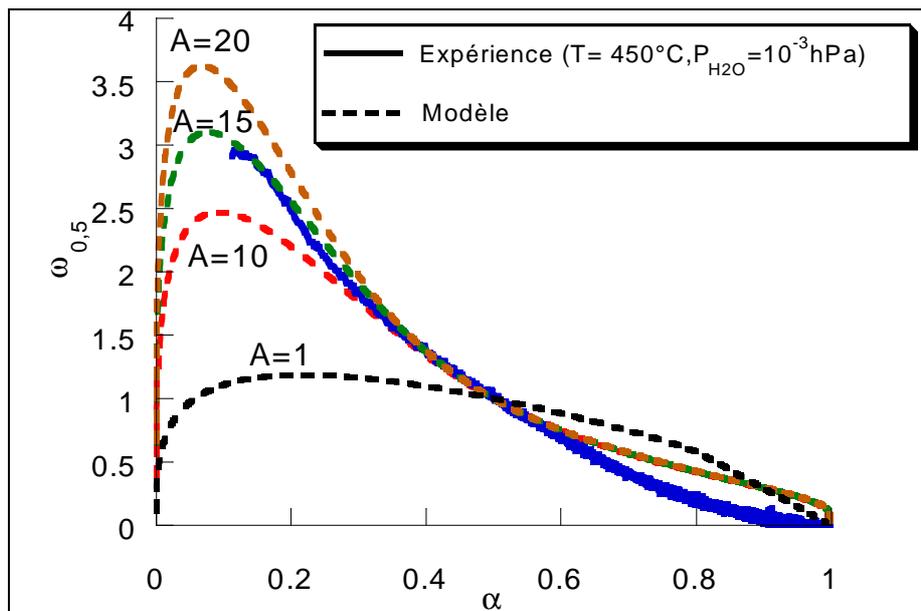
$$\frac{d\alpha}{d\theta} = 2A \int_0^\theta \exp(-A\eta) \frac{-2}{\ln(1-\beta)} d\eta \quad (\text{E.27})$$

avec 
$$\beta + (1-\beta)\ln(1-\beta) = 4(\theta-\eta) \quad (\text{E.28})$$

• **Comparaison avec l'expérience**

Une nouvelle fois, l'expression de la vitesse en temps adimensionné ne dépend que du paramètre A.

Les courbes théoriques,  $\omega_{0,5}(\alpha)$ , sont alors ajustées par rapport aux courbes expérimentales en faisant varier seulement le paramètre de modèle et en déterminant la valeur qui donne le meilleur accord (cf. **annexe D**). Un exemple est ainsi présenté sur la figure E.2 en comparant à une expérience de déshydroxylation réalisée à 450°C sous 10<sup>-3</sup> hPa de vapeur d'eau avec des courbes calculées obtenues pour différentes valeurs de A.



**Figure E.2 :** Confrontation du modèle avec l'expérience. Détermination du paramètre A

A partir de l'exemple de la figure E.2, nous voyons comment déterminer le paramètre de modèle. A 450°C et sous 10<sup>-3</sup> hPa de pression de vapeur d'eau, ce paramètre est égal à 15.

Comme nous l'avons montré dans **l'annexe D**, à partir de la droite  $\theta(t)$  de pente  $\frac{Vm_K\phi}{r_0}$ , on accède la valeur de  $\phi$  :

$$\phi = 9,210^{-8} \text{ mole.m}^2.\text{s}^{-1}$$

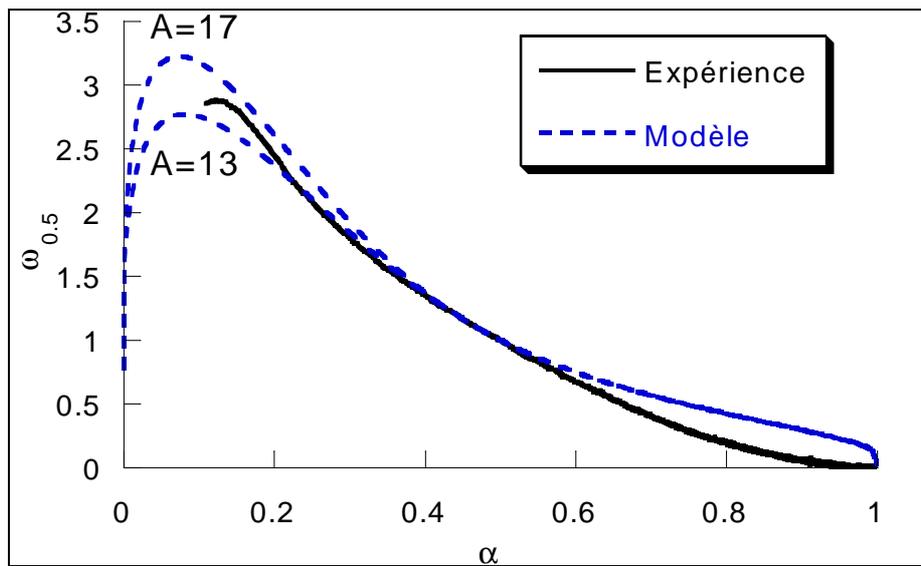
Connaissant A et  $\phi$ , la fréquence surfacique de germination est alors égale à :

$$\gamma = \frac{A\phi V m_K}{r_0 s_0} = 4,75 \cdot 10^{10} \text{ germes.m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

• **Estimation de l'erreur sur les grandeurs cinétiques**

Afin d'estimer l'erreur sur les grandeurs cinétiques, nous cherchons d'abord les valeurs « limites » de A. Comme le présente la figure E.3, nous encadrons la courbe expérimentale (expérience réalisée à 450°C sous  $10^{-3}$  hPa de vapeur d'eau) à l'aide de courbes calculées, pour lesquelles nous considérons que le modèle est encore satisfaisant. Ainsi, nous déterminons deux valeurs de A « limites » :

$$A = 15 \pm 2$$



**Figure E.3 :** Confrontation du modèle avec l'expérience. Détermination de l'erreur sur A

Pour chacune des courbes calculées, nous pouvons calculer une valeur de  $\phi$ , et nous en déduisons une erreur sur cette grandeur :

$$\phi = 9,2 \cdot 10^{-8} (\pm 0,6 \cdot 10^{-8}) \text{ mole.m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

L'erreur sur la fréquence surfacique de germination est obtenue à partir de l'erreur sur les valeurs de A, et de celle sur les valeurs de la réactivité surfacique de croissance. On obtient alors :

$$\gamma = 4,75 \cdot 10^{10} (\pm 0,5 \cdot 10^9) \text{ germes.m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



## Annexe F : Expression de la vitesse pour la variation de stœchiométrie de l'octooxyde de triuranium

Afin de décrire cette première transformation, qui s'écrit  $U_3O_8 + xH_2 = U_3O_{8-x} + xH_2O$ , nous pouvons supposer un mécanisme en trois étapes :

- 1)  $H_2 + 2O_{os} + U_U \rightleftharpoons 2OH_{os}^\bullet + U_{Us}''$  (adsorption de l'hydrogène, interface externe)
- 2)  $2OH_{os}^\bullet \rightleftharpoons H_2O + O_{os} + V_{Os}^{\bullet\bullet}$  (désorption de l'eau, interface externe)
- 3) diffusion des défauts :  $V_{Os}^{\bullet\bullet}$  et électrons piégés sur des ions uranium.

Les constantes d'équilibre des étapes 1 et 2 sont notées respectivement  $K_1$  et  $K_2$ , les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  pour les réactions directes, et  $k'_1$  et  $k'_2$  pour les réactions inverses des étapes 1 et 2 respectivement.

Nous supposons qu'une des trois étapes est limitante. Nous allons distinguer deux cas :

- l'étape limitante est la diffusion des défauts au sein de la phase  $U_3O_8$  ;
- l'étape limitante est une réaction située à l'interface externe.

La poudre est constituée de  $N$  grains de même taille, de rayon  $r_0$  et de surface  $s_0$ .

Le degré d'avancement de cette réaction est défini comme le rapport entre la perte de masse à un instant  $t$  et la perte de masse finale :

$$\alpha(t) = \frac{\text{quantité d'oxygène perdue par l'échantillon à } t}{\text{quantité maximale d'oxygène que peut perdre l'échantillon}} = \frac{m(t)}{\Delta m} \quad (\text{F.1})$$

Chaque mole de  $U_3O_8$  a perdu, à la fin de la transformation,  $x$  mole d'oxygène. Ainsi, la perte de masse finale est égale à :

$$\Delta m = -x \cdot 3n_0 \cdot M_O \quad (\text{F.2})$$

où  $n_0$  est le nombre de mole initiale d'uranium,  $M_O$  est la masse molaire de l'oxygène ( $M_O=16$ ).

➤ **1<sup>er</sup> cas : l'étape limitante est la diffusion des défauts**

Dans ce cas de figure, la concentration en défauts n'est pas la même dans tout le volume d'un grain.

La vitesse de variation de masse peut être reliée aux phénomènes se produisant dans les grains. En effet, elle est égale au courant de diffusion des atomes d'oxygène qui arrivent en surface et qui réagissent avec l'hydrogène pour former l'eau. Le flux de diffusion radial de ces atomes est donné par la première loi de Fick :

$$J_r = -D \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{F.3})$$

Les deux étapes de surface sont supposées à l'équilibre. Il est donc possible d'écrire la vitesse de variation de masse :

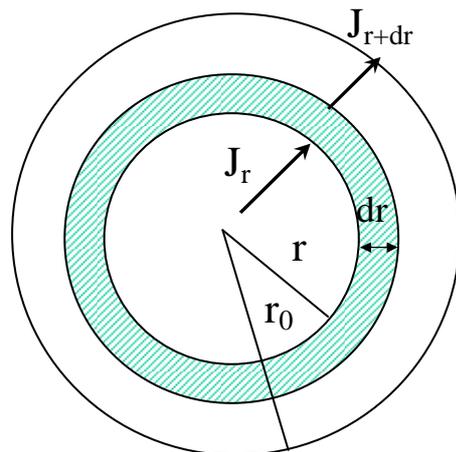
$$-\frac{dm}{dt} = -D \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} 4\pi r_0^2 M_O N \quad (\text{F.4})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), et  $C$  est la concentration en lacune d'oxygène ; en effet, les atomes d'oxygène, qui quittent le solide, forment des lacunes d'oxygène.

Afin de déterminer la vitesse de perte de masse, il est nécessaire de déterminer l'expression du flux de diffusion des lacunes d'oxygène en surface des grains.

En réalisant un bilan matière sur une tranche  $dr$  d'un grain, il est possible d'obtenir l'expression de la deuxième loi de Fick pour une diffusion radiale en coordonnées sphériques :

$$D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{F.5})$$



La solution de cette équation a été proposée par **Crank** [113] :

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2r_0}{\pi r} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{r_0} \exp \left( -\frac{Dn^2 \pi^2 t}{r_0^2} \right) \quad (\text{F.6})$$

- $C_1$  est la concentration en lacunes d'oxygène au départ ( $t=0$ ) dans l'ensemble du grain ( $0 < r < r_0$ ). L'octoxyde de triuranium initial est supposé stœchiométrique au début, donc  $C_1=0$ .
- $C_0$  est la concentration en lacunes d'oxygène en surface ( $r=r_0$ ) au cours de la réaction ( $t>0$ ) ( $C_0=[V_{O_s}^{\bullet\bullet}]$ ). Celle-ci est fixée par les réactions situées à la surface des grains qui sont considérées comme étant à l'équilibre.

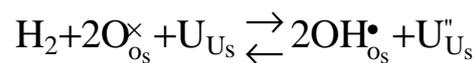
A partir de l'équation précédente (F.6), il est possible de calculer l'expression du flux de diffusion en surface :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r_0} = 2 \frac{C_0}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (F.7)$$

En remplaçant cette expression (F.7) dans celle de la vitesse de perte de masse (F.3), on obtient :

$$-\frac{dm}{dt} = -2D4\pi r_0^2 M_O N \frac{C_0}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (F.8)$$

Or, il reste à déterminer l'expression de  $C_0$ . Cette concentration est fixée par les réactions interfaciales supposées à l'équilibre :



Nous supposons que la concentration en groupements hydroxydes en surface est très inférieure à la concentration en lacune d'oxygène :

$$[OH_{O_s}^{\bullet}] \ll [V_{O_s}^{\bullet\bullet}]$$

L'électroneutralité permet alors d'écrire :

$$[U_{U_s}'] = [V_{O_s}^{\bullet\bullet}]$$

De plus, nous supposons également que la concentration en défauts reste très inférieure à la concentration en éléments de structure normaux du réseau :

$$[U_{U_s}'' ] \lll [U_{U_s} ] \quad [V_{O_s} \ddot{ } ] \lll [O_{O_s} ]$$

Il est alors possible de calculer la concentration  $C_0$  :

$$C_0 = [V_{O_s} \ddot{ } ] = \sqrt{K_1 K_2 \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}} \quad (F.9)$$

L'expression de la vitesse de variation de masse est donc :

$$-\frac{dm}{dt} = -2D4\pi r_0 M_o N \sqrt{K_1 K_2 \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (F.10)$$

D'après les équations (F.1) et (F.2), la **vitesse** de cette transformation, en considérant la diffusion des défauts comme étape limitante, est égale à :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{2D4\pi r_0 N}{3xn_0} \sqrt{K_1 K_2 \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (F.11)$$

➤ **2<sup>ème</sup> cas : l'étape limitante est une réaction interfaciale**

Dans ce cas, on suppose que la diffusion est rapide. Ainsi, la concentration en lacunes d'oxygène, à un instant donné de la réaction, est la même dans tout le volume d'un grain.

L'électroneutralité permet d'écrire :

$$[U_U'' ] = [V_{O_s} \ddot{ } ]$$

Le degré d'avancement s'écrit alors comme la quantité de lacunes d'oxygène présentes à un instant  $t$  divisée par le nombre total de lacunes présentes à la fin de la transformation :

$$\alpha(t) = \frac{[V_{O_s} \ddot{ } ] N \cdot V_0}{3x \cdot n_0} \quad (F.12)$$

où  $V_0$  est le volume d'un grain.

Ainsi, la concentration en lacunes d'oxygène est égale à :

$$[V_{O_s} \ddot{ } ] = \alpha \frac{3x \cdot n_0}{N \cdot V_0} \quad (F.13)$$

D'après la définition du volume molaire de  $U_3O_8$ , il est possible d'écrire :

$$Vm_{U_3O_8} = \frac{N \cdot V_0}{3 \cdot n_0} \quad (F.14)$$

La concentration en lacunes d'oxygène s'écrit donc à partir des équations (F.13) et (F.14) :

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha \quad (F.15)$$

L'interface réactionnelle est la surface des grains.

Nous supposons que la concentration en groupements hydroxydes en surface est très inférieure à la concentration des atomes d'oxygène du réseau :

$$[OH_{o_s}^{\bullet}] \ll [O_{o_s}^{\times}]$$

Il est possible de calculer la variation de la concentration en groupements hydroxydes au cours du temps à partir des étapes 1 et 2.

$$\frac{d[OH_{o_s}^{\bullet}]}{dt} = 2 \left( k_1 P_{H_2} - k_1' [OH_{o_s}^{\bullet}] [V_o^{\bullet\bullet}] \right) - 2 \left( k_2 [OH_{o_s}^{\bullet}]^2 - k_2' [V_o^{\bullet\bullet}] P_{H_2O} \right) \quad (F.16)$$

Le système est supposé quasi-stationnaire. Ainsi, la concentration en groupements hydroxydes restant faible, il est possible d'écrire :

$$\frac{d[OH_{o_s}^{\bullet}]}{dt} \approx 0 \quad (F.17)$$

En regroupant les deux dernières équations, (F.16) et (F.17), nous obtenons la concentration des ions hydroxydes en surface :

$$[OH_{o_s}^{\bullet}] = \frac{k_1 P_{H_2} + k_2' \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha P_{H_2O}}{k_1' \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha + k_2} \quad (F.18)$$

La vitesse de variation de masse est la conséquence de l'adsorption de l'hydrogène et de la désorption de la vapeur d'eau. En notant  $v_1$  et  $v_2$  les vitesses de l'étape 1 et de l'étape 2, et  $v_1'$  et  $v_2'$  les vitesses des réactions inverses, la vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta m} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\Delta m} \left( M_{H_2O} (v_2 - v_2') Ns_0 - M_{H_2} (v_1 - v_1') Ns_0 \right) \quad (F.19)$$

L'expression de la vitesse de chaque étape peut être déterminée, et la vitesse globale s'écrit alors :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Ns_0}{\Delta m} \left[ M_{H_2O} (k_2 [OH_{os}^\bullet]^2 - k'_2 P_{H_2O} [V_o^{\bullet\bullet}]) - M_{H_2} (k_1 P_{H_2} - k'_1 [OH_{os}^\bullet]^2 [V_o^{\bullet\bullet}]) \right] \quad (F.20)$$

En remplaçant la concentration en groupements hydroxydes et en lacunes d'oxygène par leurs expressions déterminées dans les équations (F.18) et (F.15), cette équation devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Ns_0}{\Delta m} \left[ M_{H_2O} \left( k_2 \frac{k_1 P_{H_2} + k'_2 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha P_{H_2O}}{k'_1 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha + k_2} - k'_2 P_{H_2O} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha \right) - M_{H_2} \left( k_1 P_{H_2} - k'_1 \frac{k_1 P_{H_2} + k'_2 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha P_{H_2O}}{k'_1 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha + k_2} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha \right) \right] \quad (F.21)$$

Cette expression de la vitesse est très complexe. Afin de la simplifier, nous allons d'abord considérer que la variation de masse est essentiellement due à la désorption d'eau (ce qui revient à négliger le terme proportionnel à  $M_{H_2}$ ) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Ns_0}{\Delta m} \left[ M_{H_2O} \left( k_2 \frac{k_1 P_{H_2} + k'_2 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha P_{H_2O}}{k'_1 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha + k_2} - k'_2 P_{H_2O} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha \right) \right] \quad (F.22)$$

En utilisant l'équation (F.2) pour exprimer la variation totale de la masse  $\Delta m$ , la vitesse s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{N4\pi r_0^2 M_{H_2O}}{3xn_0 M_O} \left[ \left( k_2 \frac{k_1 P_{H_2} + k'_2 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha P_{H_2O}}{k'_1 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha + k_2} - k'_2 P_{H_2O} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha \right) \right] \quad (F.23)$$

Or, d'après la relation (F.14) :

$$\frac{N4\pi r_0^2}{3n_0} = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{r_0}$$

Ceci conduit à :

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr_0} \frac{M_{H_2O}}{M_O} \left[ \left( k_2 \frac{k_1 P_{H_2} + k'_2 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha P_{H_2O}}{k'_1 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha + k_2} - k'_2 P_{H_2O} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha \right) \right]} \quad (F.24)$$

Afin de simplifier encore cette expression, nous utilisons un résultat expérimental : la pression en vapeur d'eau n'a pas d'effet sur la vitesse. Ainsi, la vitesse de la réaction, en supposant que l'étape limitante soit située à l'interface externe, est :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr_0} \frac{M_{H_2O}}{M_O} \left[ k_2 \frac{k_1 P_{H_2}}{k'_1 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha + k_2} \right] \quad (F.25)$$

### Calcul de $\alpha$ en conditions isotherme et isobare :

L'expression de la vitesse (F.25) conduit à :

$$\left( k'_1 \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha + k_2 \right) d\alpha = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr_0} \frac{M_{H_2O}}{M_O} k_2 k_1 P_{H_2} dt \quad (F.26)$$

En intégrant cette équation entre un temps 0 et un temps t correspondant à un degré d'avancement  $\alpha$ , on obtient :

$$\frac{k'_1}{2} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} \alpha^2 + k_2 \alpha = \frac{3Vm_{U_3O_8}}{xr_0} \frac{M_{H_2O}}{M_O} k_2 k_1 P_{H_2} t \quad (F.27)$$

La réaction est terminée à  $t_{f1}$  lorsque  $\alpha=1$ . Ainsi, il est possible de calculer ce temps :

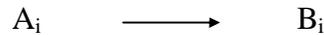
$$t_{f1} = \left[ \frac{\frac{k'_1}{2} \frac{x}{Vm_{U_3O_8}} + k_2}{k_2 k_1 P_{H_2}} \right] \frac{xr_0}{3Vm_{U_3O_8}} \frac{M_O}{M_{H_2O}} \quad (F.28)$$



**Annexe G : Modèle de germination instantanée et croissance anisotrope à développement interne avec une réaction limitant la croissance située à l'interface externe pour des grains sphériques (de rayon  $r_0$ )**

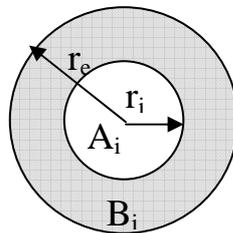
Nous allons développer ce modèle géométrique pour décrire les deux dernières réactions de la réduction de  $U_3O_8$  en  $UO_2$ .

Nous notons ces réactions sous la forme :



où l'indice  $i$  représente la réaction étudiée.

Les grains commencent tous à réagir au même instant. La croissance est anisotrope avec un développement interne de la nouvelle phase. Ainsi, un grain en cours de transformation peut être représenté par la figure suivante :



*Figure G.1 : grain en cours de transformation*

$Z_i$  est le coefficient d'expansion volumique, défini comme le rapport des volumes molaires des phases initiales et finales.

$$Z_i = \frac{Vm_{B_i}}{Vm_{A_i}}$$

Dans le cas des oxydes d'uranium, ce rapport est calculé pour des volumes molaires correspondant à une mole d'uranium.

**1) Réduction de  $U_3O_{8-x}$  en  $U_4O_9$  ( $Z_2 \neq 1$ )**

On note pour la réduction de  $U_3O_{8-x}$  en  $U_4O_9$  :

$r_i$  le rayon interne (rayon de la sphère de  $A_i$  restant)

- $r_e$  le rayon externe (rayon du grain)
- $r_0$  le rayon initial
- $s_i$  la surface interne (surface de la sphère de  $A_i$  restant)
- $s_e$  la surface externe (surface du grain)
- $s_0$  la surface initiale

Le volume molaire de  $U_3O_{8-x}$  est le même que celui de  $U_3O_8$ .

Dans la suite, on prendra :

$$Vm_{A_2} = \frac{Vm_{U_3O_8}}{3} \quad (G.1)$$

$$Vm_{B_2} = \frac{Vm_{U_4O_9}}{4} \quad (G.2)$$

Le rapport des volumes molaires est alors égal à :

$$Z_2 = \frac{\frac{Vm_{U_4O_9}}{4}}{\frac{Vm_{U_3O_8}}{3}} = 0,75 \quad (G.3)$$

Le volume de la nouvelle phase formée s'exprime par :

$$V_{B_2} = \frac{4}{3} \pi (r_e^3 - r_i^3) = Z_2 \frac{4}{3} \pi (r_0^3 - r_i^3) \quad (G.4)$$

Volume de  $U_4O_9$  formé
Volume de  $U_3O_{8-x}$  transformé

En différenciant cette expression, on obtient :

$$dV_{B_2} = 4\pi (r_e^2 dr_e - r_i^2 dr_i) = -Z_2 4\pi r_i^2 dr_i \quad (G.5)$$

$$r_e^2 dr_e = (1 - Z_2) r_i^2 dr_i \quad (G.6)$$

Ainsi, il est possible d'écrire :

$$\boxed{dV_{B_2} = 4\pi \frac{Z_2}{Z_2 - 1} (r_e^2 dr_e)} \quad (G.7)$$

L'étape limitante étant située à l'interface externe, la vitesse pour un grain s'écrit :

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \phi_2 \frac{s_e(t)}{n_{g0}} \quad (G.8)$$

où  $n_{g0}$  est le nombre de mole d'uranium dans un grain.

En terme de variation de volume, cette équation peut s'écrire :

$$\frac{dV_{B_2}}{dt} = Vm_{B_2} \phi_2 s_e(t) = Vm_{B_2} \phi_2 4\pi r_e^2 \quad (G.9)$$

d'où :

$$\boxed{dV_{B_2} = Vm_{B_2} \phi_2 4\pi r_e^2 dt} \quad (G.10)$$

Ainsi, en utilisant les deux équations exprimant la variation de volume, (G.7) et (G.10), on peut relier l'évolution du rayon externe au temps :

$$\frac{Z_2}{Z_2 - 1} dr_e = Vm_{B_2} \phi_2 dt \quad (G.11)$$

Cette réaction débute lorsque la première transformation est finie. Une durée, notée  $t_{f1}$ , est nécessaire pour cette première transformation. En intégrant l'équation précédente entre l'instant initial de cette deuxième réaction,  $t_{f1}$ , et un instant  $t$ , il est possible d'obtenir la variation du rayon externe :

$$r_e = r_0 \left[ 1 - (1 - Z_2) \frac{Vm_{A_2}}{r_0} \int_{t_{f1}}^t \phi_2(t) dt \right] \quad (G.12)$$

Ainsi, la surface externe est égale à :

$$s_e = 4\pi r_0^2 \left[ 1 - (1 - Z_2) \frac{Vm_{A_2}}{r_0} \int_{t_{f1}}^t \phi_2(t) dt \right]^2 \quad (G.13)$$

Connaissant cette surface, la vitesse peut être calculée à partir de l'équation (G.8) :

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \phi_2(t) \frac{s_0}{n_{g0}} \left[ 1 - (1 - Z_2) \frac{Vm_{A_2}}{r_0} \int_{t_{f1}}^t \phi_2(t) dt \right]^2 \quad (G.14)$$

Or, d'après la définition du volume molaire, il est possible d'écrire :

$$\frac{s_0}{n_{g0}} = \frac{3Vm_{A_2}}{r_0} \quad (G.15)$$

Donc la vitesse peut également être écrite :

$$\boxed{\frac{d\alpha_2}{dt} = \phi_2(t) \frac{3Vm_{A_2}}{r_0} \left[ 1 - (1 - Z_2) \frac{Vm_{A_2}}{r_0} \int_{t_{f1}}^t \phi_2(t) dt \right]^2} \quad (G.16)$$

Le degré d'avancement est défini par :

$$\alpha_2 = \frac{n_{B_2}(t)}{n_0} \quad (G.17)$$

où  $n_{B_2}(t)$  est le nombre de mole d'uranium dans la phase  $U_4O_9$  présente à un instant  $t$ , et  $n_0$  est le nombre de mole initiale d'uranium.

L'expression précédente peut également s'écrire :

$$\alpha_2 = \frac{V_{B_2}(t)/Vm_{B_2}}{V_0/Vm_{A_2}} \quad (G.18)$$

L'expression du volume de B formé est connue. Donc, il est possible de décrire :

$$\alpha_2 = \frac{1}{Z_2} \frac{\frac{4}{3}\pi r_e^3 - \frac{4}{3}\pi r_i^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} \quad (G.19)$$

Or, d'après l'équation (G.4), le rayon interne s'écrit :

$$r_i^3 = \frac{r_e^3 - Zr_0^3}{1 - Z_2} \quad (G.20)$$

En remplaçant cette expression dans celle du degré d'avancement, on obtient :

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 - Z_2} \left(1 - \frac{r_e^3}{r_0^3}\right) \quad (G.21)$$

L'expression du rayon externe a été déterminée (équation G.12) et permet d'obtenir :

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 - Z_2} \left[ 1 - \left[ 1 - (1 - Z_2) \frac{Vm_{A_2}}{r_0} \int_{t_{f1}}^t \phi_2(t) dt \right]^3 \right] \quad (G.22)$$

Il est alors possible de relier la vitesse (G.16) au degré d'avancement (G.22) par :

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \phi_2(t) \frac{3Vm_{A_2}}{r_0} [1 - (1 - Z_2)\alpha_2]^{2/3} \quad (G.23)$$

En remplaçant  $Vm_{A_2}$  par le volume molaire de  $U_3O_8$  (divisé par 3), la vitesse s'écrit :

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \phi_2(t) \frac{Vm_{U_3O_8}}{r_0} [1 - (1 - Z_2)\alpha_2]^{2/3} \quad (G.24)$$

Il est intéressant de connaître la durée de transformation d'un grain. Celle-ci va bien sûr dépendre de la réactivité surfacique de croissance. Le temps correspondant à la fin de cette transformation est noté  $t_{f2}$ .

Lorsqu'un grain a complètement réagi,  $r_i$  est égal à 0, ce qui donne à partir de l'équation (G.20) :

$$\frac{r_e^3 - Z_2 r_0^3}{1 - Z_2} = 0 \quad (\text{G.25})$$

En remplaçant par l'expression du rayon externe (G.12), on obtient :

$$\int_{t_{f1}}^{t_{f2}} \phi_2(t) dt = \frac{1 - Z_2^{1/3}}{1 - Z_2} \frac{r_0}{Vm_{A_2}} = \frac{1 - Z_2^{1/3}}{1 - Z_2} \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8}} \quad (\text{G.26})$$

En **conditions isotherme et isobare**,  $\phi$  ne varie pas et la durée de transformation d'un grain est égale à :

$$t_{f2} - t_{f1} = \frac{1 - Z_2^{1/3}}{1 - Z_2} \frac{r_0}{Vm_{A_2} \phi_2} = \frac{1 - Z_2^{1/3}}{1 - Z_2} \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8} \phi_2} \quad (\text{G.27})$$

## 2) **Réduction de $U_4O_9$ en $UO_2$ ( $Z_3=1$ )**

Les volumes molaires sont :

$$Vm_{A_3} = \frac{Vm_{U_4O_9}}{4} \quad (\text{G.28})$$

$$Vm_{B_3} = Vm_{UO_2} \quad (\text{G.29})$$

d'où le rapport  $Z_3$  :

$$Z_3 = \frac{Vm_{UO_2}}{Vm_{U_4O_9}/4} = 1 \quad (\text{G.30})$$

Pour cette réaction, les notations suivantes sont utilisées :  $r'_i$  le rayon interne,  $r'_e$  le rayon externe,  $r'_0$  le rayon initial,  $s'_i$  la surface interne,  $s'_e$  la surface externe,  $s'_0$  la surface initiale.

Le rapport des volumes molaires étant constant, la surface du grain ne varie pas au cours du temps. Ainsi, le rayon externe est égal au rayon initial ( $r'_e=r'_0$ ). Il en est de même pour la surface externe ( $s'_e=s'_0$ ).

L'étape limitante est une réaction d'interface externe donc la vitesse pour un grain peut une nouvelle fois être écrite :

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = \phi_3 \frac{s'_e(t)}{n_{g0}} = \phi_3 \frac{s'_0}{n_{g0}} \quad (\text{G.31})$$

La surface initiale d'un grain pour cette transformation est égale à la surface du grain à la fin de la réaction précédente. Ainsi, on peut écrire :

$$s'_0 = s_e(t_{f2}) \quad (\text{G.32})$$

Or, l'expression de la surface externe d'un grain au cours de la réaction précédente est connue. Il est donc possible de calculer l'expression de la surface  $s'_0$  :

$$s'_0 = s_e(t_{f2}) = 4\pi r_0^2 \left[ 1 - (1 - Z_2) \frac{Vm_{A_3}}{r_0} \int_{t_{f1}}^{t_{f2}} \phi_2(t) dt \right]^2 \quad (\text{G.33})$$

Ainsi, à partir de l'équation (G.26) la surface d'un grain au début de cette dernière réaction peut être calculée :

$$s'_0 = s_0 Z_2^{2/3} \quad (\text{G.34})$$

Le rayon est alors égal à :

$$r'_0 = r_0 Z_2^{1/3} \quad (\text{G.35})$$

Ainsi, à partir de (G.31), la vitesse s'écrit :

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = \phi_3(t) \frac{s_0 Z_2^{2/3}}{n_{g0}} \quad (\text{G.36})$$

Ceci est équivalent à :

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = \phi_3(t) \frac{3Vm_{A_3}}{r_0 Z_2^{1/3}} \quad (\text{G.37})$$

Les volumes molaires des deux phases, ramenés à une mole d'uranium, sont égaux donc en remplaçant  $Vm_{A_3}$  par le volume molaire de  $UO_2$ , la vitesse s'écrit :

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = \phi_3(t) \frac{3Vm_{UO_2}}{r_0 Z_2^{1/3}} \quad (\text{G.38})$$

Par intégration de la vitesse entre le début de cette réaction ( $t=t_{f2}$ ) et un instant  $t$ , le degré d'avancement est obtenu :

$$\alpha_3 = \frac{3Vm_{A_3}}{r_0 Z_2^{1/3}} \int_{t_{f2}}^t \phi_3(t) dt \quad (\text{G.39})$$

La transformation est terminée à  $t=t_{f3}$  tel que  $\alpha_3=1$ .

Ainsi, il est possible de calculer  $t_{f3}$  à partir de l'équation précédente :

$$\frac{3Vm_{A_3}}{r_0 Z_2^{1/3}} \int_{t_{f2}}^{t_{f3}} \phi_3(t) dt = 1 \quad (\text{G.40})$$

Cette équation donne :

$$\int_{t_{f2}}^{t_{f3}} \phi_3(t) dt = \frac{r_0 Z_2^{1/3}}{3Vm_{A_3}} = \frac{r_0 Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2}} \quad (\text{G.41})$$

En conditions isotherme-isobare, la durée de transformation d'un grain est :

$$t_{f3} - t_{f2} = \frac{r_0 Z_2^{1/3}}{3Vm_{A_3} \phi_3} = \frac{r_0 Z_2^{1/3}}{3Vm_{UO_2} \phi_3} \quad (\text{G.42})$$



## Références bibliographiques

- [1] A.K.Galwey, M.E.Brown, "Thermal Decomposition of ionic solids", Elsevier, Amsterdam, 1999
- [2] B.Delmon, "Introduction à la cinétique hétérogène", Technip, Paris, 1969
- [3] P.Barret, "Cinétique hétérogène", Gauthier Villars, Paris, 1973
- [4] M.E.Brown, D.Dollimore, A.K.Galwey, "Reactions in the solid state", Comprehensive Chemical Kinetics, Elsevier, Amsterdam, Vol.22, 1980
- [5] P.W.M Jacobs, F.C.Tomkins, "Chemistry of the solid state", Butterworth, London, , Chap7, 1955,
- [6] F.C.Tomkins, "Treatise on solid state chemistry", Hannay, New York, Vol 4, Chap 4, 1976
- [7] J.Szekely, J.W.Evans, H.Y.Sohn, "Gas-solid reactions", Academic press, New York, 1976
- [8] Avrami, J.Chem.Phys., 7 (1939) 1103, 8 (1940) 212, 9 (1941) 177
- [9] M.Soustelle, M.Pijolat, Solide State Ionics, 95 (1997) 33
- [10] P.Sarrazin, A.Galerie, J.Fouletier, "Les mécanismes de la corrosion sèche : Une approche cinétique", EDP Sciences, Paris, 2000, p.68
- [11] K.Surla, F.Valdivieso, M.Pijolat, M.Soustelle, M.Prin, Solid State ionics, 143 (2001) 355
- [12] M.Soustelle, "Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques", Masson, Paris, 1990
- [13] R.Lalauze, A.Souchon, M.Soustelle, Oxydation of metals, 10(2) (1976) 105
- [14] V.Bouineau, Thèse, "Expérimentation et modélisation des réactions de décomposition isotherme-isobare des solides : application au sulfate de lithium monohydrate et au carbonate de calcium", Saint Etienne, 1998
- [15] M.Tupin, Thèse, "Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitant", Saint Etienne, 2002
- [16] J.P.Viricelle, M.Pijolat, M.Soustelle, J.Chem. Soc. Faraday Trans., 91(24) (1995) 4437
- [17] C.Brun, Thèse, "Modélisation de la cinétique de réduction d'oxydes d'uranium par l'hydrogène, réactivités de germination et de croissance", Saint Etienne, 1997

- [18] J.P.Viricelle, Thèse, "Etude de la transformation thermique de l'hydroxycarbonate de cérium III en dioxyde de cérium IV", Saint Etienne, 1994
- [19] J.H. Sharp, G.W. Brindley and B.N.N. Achar, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 379
- [20] W.A Johnson, R.F.Mehl, *Trans.AIME*, 135 (1939) 416
- [21] B.V.Erofeev, *C.R. Dokl. Akad. Sci. URSS*, 52 (1946) 511
- [22] J.B.Holt, J.B.Cutler, M.E.Wadsworth, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45 (1962) 133
- [23] A.M.Ginstling, B.I.Brounshtein, *Zh. Prikl. Khim*, 23 (1950) 1327
- [24] G.Valensi, *C.R Acad. Sci., C*, 202 (1936) 309
- [25] R.E.Carter, *J. Chem. Phys*, 34 (1961) 2010, 35 (1961) 1137
- [26] W.Z.Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 163 (1927) 1
- [27] H.Schmalzried, "Treatise on solid state chemistry", Hannay, New York, Vol 4, Chap 5, 1976
- [28] H.G.McIlvried, F.E.Massoith, *Ind. Eng. Chem. Fundam* 12 [2] (1973) 225
- [29] K.L.Mampel, *Z. Phys. Chem., A* 187 (1940) 43 et 235
- [30] E.G.Prout et F.C.Tomkins, *Trans. Faraday. Soc.*, 40 (1944) 488
- [31] F.Valdivieso, V.Bouineau, M.Pijolat, M.Soustelle, *Solid State ionics*, 101 (1997) 1299
- [32] C.Brun, F.Valdivieso, M.Pijolat, M.Soustelle, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 1 (1999) 471
- [33] V.Bouineau, M.Pijolat, M. Soustelle, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 1319
- [34] J.P.Viricelle, M.Pijolat, M.Soustelle, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(24) (1995) 4431
- [35] J.P Dvoraczek, D.Delafosse, P.Barret, J.C.Colson, B.Sorbo, *Bulletin de la société chimique de France*, 10 (1970) 3421
- [36] J.H.Flynn, *Journal of Thermal Analysis*, 34 (1988) 367
- [37] G.Bertrand, M.Lallemant, G.Watelle, *Journal of Thermal Analysis*, 13 (1978) 525
- [38] J.Rouquérol, *Journal of Thermal Analysis*, 5 (1973) 203
- [39] P.D.Garn, *Journal of Thermal Analysis*, 13 (1978) 581
- [40] B.Topley, M.L.Smith, *J.Chem.Soc.*, 1935 321

- [41] K.Miyokawa, I.Masuda, *Thermochimica Acta*, 86 (1985) 113
- [42] A.K.Lahiri, *Thermochimica Acta*, 40 (1980) 289
- [43] N.Koga, J.M.Criado, *Journal of Thermal Analysis*, 49 (1997) 1477
- [44] N.Koga, J.M.Criado, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 81 [11] (1998) 2901
- [45] H.B.Johnson, F.Kessler, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52 [4] (1969) 199
- [46] R.W.Hutchinson, S Kleinberg, F.P.Stein, *J. Phys. Chem.*, 77[7] (1973) 870
- [47] F.Carrasco, *Thermochimica Acta*, 213 (1993) 115
- [48] W.Gomes, *Nature*, 192 (1961) 865
- [49] W.B.Hillig, "Kinetics of high temperature processes", W.D Kingery, 1950, p.311
- [50] A.W.Coats, J.P.Redfern, *Analyst* 88 (1963) 906
- [51] M.J.Tiernan, P.A.Barnes, G.M.B.Parkes, *J. Phys. Chem.*, 103 (1999) 338
- [52] H.L.Friedman, *Journal of Polymer Science*, 50 (1965) 183
- [53] H.E.Kissinger, *Analytical Chemistry*, 29 (1957) 1702
- [54] E.S.Freeman, B.Carroll, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 751
- [55] T.Ozawa, *Bulletin of the Chemical Society Japan*, 38 (1965) 1881
- [56] A.W.Coats, J.P.Redfern, *Nature*, 201 (1964) 68
- [57] Y.Pan, X.Guan, Z.Feng, Y.Wu, X.Li, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55 (1999) 877
- [58] K.V.Tomashevitch et al, *Thermochimica Acta*, 323 (1998) 101
- [59] C.R.Li, T.B.Tang, *Thermochimica Acta*, 325 (1999) 43
- [60] Koga, H.Tanaka, *Thermochimica Acta*, 183 (1991) 125
- [61] B.N.N.Achar, G.W.Brindley, J.H. Sharp, *Proceedings of the International Clay Conference (Jerusalem)*, 1 (1966) 67
- [62] J.M.Criado, A.Ortega, F.Gotor, *Thermochimica Acta*, 157 (1990) 171
- [63] F.Rouquérol, J.Rouquérol, *Journal of Thermal Analysis*, 1 (1971) 373
- [64] J.H.Flynn, B.Dickens, *Thermochimica Acta*, 15 (1976) 1

- [65] A.K.Galwey, M.E.Brown, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60 (2000) 863
- [66] J.Baram, V.Erukhimovitch, *Thermochimica Acta*, 291 (1997) 81, 323 (1998) 43
- [67] E.V.Boldyreva, *Thermochimica Acta*, 110 (1987) 107
- [68] M. Maciejewski, *Journal of Thermal Analysis*, 33 (1988)1269
- [69] F.A.Kröger, "The Chemistry of Imperfect Crystals", North Holland Publ.Comp, Amsterdam, 1964, p 796
- [70] P.Dion, Thèse, "Déshydroxylation de la kaolinite par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la métakaolinite", Orléans, 1994
- [71] O.Knacke, O.Kubaschewski, H.Kesselmann, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", 2<sup>nd</sup> edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- [72] F.Toussaint, J.J.Fripiat, M.C.Gastuche, *J.Phys.Chem.*, 67 (1963) 26
- [73] N.H.Brett, K.J.D.Mackenzie, J.H.Sharp, *Rev.Chem.Soc.*, 24 (1970) 185
- [74] R.L.Frost, A.M.Vassallo, *Clays and Clay minerals*, 44 (1996) 635
- [75] H.F.WTaylor, *Clay Miner.Bull.*, 5 (1962) 44
- [76] M.Gabor, J.Wajand, L.Popal, Z.G.Szabo, *React.Solids, Proc. Int. Symp.*, 8<sup>th</sup>, 1977
- [77] G.W.Brindley, M.Nakahira, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 40 (1957) 346
- [78] P.R.Suitch, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 69 (1986) 61
- [79] P.Murray, J.White, *Trans.Brit.Ceram.Soc.*, 48 (1949) 187
- [80] F.Vaughan, *Clay Miner. Bull.*, 2 (1955) 265
- [81] J.B.Holt, I.B.Cutler, M.E.Wadsworth, *J.Amer.Ceram. Soc.*, 45 (1962) 133
- [82] G.W.Brindley, J.H.Sharp, J.H.Paterson, B.N.N.Achar, *The American Mineralogist*, 52 (1967) 201
- [83] I.Horvath, *Thermochimica Acta*, 85 (1985) 193
- [84] S.A.T.Redfern, *Clay Miner.*, 22 (1987) 447
- [85] J.B.Holt, J.B.Culter, M.E.Wadsworth, *J.Amer.Ceram.Soc.*,45 (1962) 133
- [86] C.Otero, M.Letellier, B.C.Gerstein, J.Fripiat, *Dev. Sedimentol.*, 35 (1982) 73
- [87] A.Ortega, F.Rouquérol, S.Akhouayri, Y.Laureiro, J.Rouquérol, *Appl.Clay Sci.*, 8 (1993) 207

- [88] K.Nahdi, P.Llewellyn, F.Rouquérol, J.Rouquérol, N.K.Ariguib, M.T.Ayedi, *Termochimica Acta* 390 (2002) 123-132
- [89] E.Garcia-Diaz, Thèse, "Réactivité pouzzolanique des métakaolinites corrélations avec les caractéristiques minéralo gitologiques des kaolinites", Alès, 1995
- [90] K.J.D.Mackenzie, I.W.M.Brown, R.H. Meinhold, M.E. Bowden, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 68 (1985) 293
- [91] *Handbook of Chemistry and Physic*, 79<sup>th</sup> edition, 1998-1999, CRC Press, p4-141
- [92] Kofstad, "Non stoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides", Wiley interscience, New York, 1972, p300-318.
- [93] B.Belboech, "Nouveau traité de chimie minérale" Tome XV quatrième fascicule ChapII, Masson et Cie, Paris, 1967, p558
- [94] F.Grønvold, *Nature*, 162 (1948) 70
- [95] A.J.Andresen, *Symp.Reactor Materials*, Stockholm, 1959
- [96] B.O.Loopstra, *Act.Cryst.*, 17 (1964) 651
- [97] P.Pério "Nouveau traité de chimie minérale" Tome XV deuxième fascicule ChapVI, Masson et Cie, Paris, 1961, p264
- [98] L.M.Kovba, N.I.Komarevtseva, E.U.Kuz'micheva, *Radiokhimiya*, 21(5) (1979) 754
- [99] B.T.Willis, *Nature*, 197 (1963) 755
- [100] B.Belboech, C.Piekaski, P.Pério, *Acta Cryst.*, 14 (1961) 837
- [101] R.E.De Marco, M.G.Mendel, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 14 (1953) 132
- [102] S.A.Morrow, S.Graves, L.Tomlinson, *Trans.Far.Soc.*, 57 (1960) 1400
- [103] R.M.Dell, V.J.Wheeler, *Trans.Far.Soc.*, 58 (1962) 485
- [104] A.H.Le Page, A.G.Fane, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 36 (1974) 87
- [105] K.J.Notz, M.G.Mendel, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 14 (1950) 55
- [106] Y.Balaji Rao, R.B.Yadav, R.Narazana Swamy, B.Gopalan, S.Syamsundar, *Journal of thermal analysis*, 44 (1995) 1439
- [107] T.Challier, Thèse, "Elaboration et caractérisation des formes cristallines du trioxyde d'uranium. Réactions d'intercalation et d'insertion dans les composés d'uranium hexavalent", Montpellier, 1991

[108] H.W.G.Heynen, C.G.M.M.Camp-Van Berkel, H.S. Van Der Baan, *Journal of catalysis*, 48 (1977) 386

[109] T.Gilardi, Thèse, "Etude par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée des mécanismes d'oxydation et de réduction des oxydes d'uranium", Marseille, 1993

[110] D.Chailot, Thèse, "Etude du mécanisme de réduction du difluorure d'uranyle par le dihydrogène en présence de vapeur d'eau", Marseille, 2000

[111] S.Aronson, J.C.Clayton, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 7 (1958) 384

[112] A.Genin, Thèse, Nancy, à paraître

[113] J.Crank, "Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, London, 1956



**Nom :** Stéphane PERRIN

**Titre :** Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène

**Spécialité :** Génie des Procédés

**Mots clés :** Modélisation  
Cinétique  
Germination  
Croissance  
Déshydroxylation  
Kaolinite  
Réduction  
Oxyde d'uranium

**Résumé :**

L'objectif de ce travail est de pouvoir décrire des transformations mettant en jeu des solides et des gaz en conditions non isotherme et non isobare, à l'aide de modèles cinétiques.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons mis en place une méthodologie. Deux processus essentiels doivent être pris en compte : la germination et la croissance. Les germes sont supposés se former (à température et pression constantes) en surface des grains avec une vitesse constante par unité de surface,  $\gamma$ , appelé fréquence surfacique de germination (nombre de germes.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). La vitesse de croissance est caractérisée par une réactivité surfacique de croissance,  $\phi$  (en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). Avec un modèle de transformation approprié, il est possible d'obtenir les variations de  $\gamma$  et  $\phi$  en fonction de la température et de la pression qui sont ensuite utilisées dans le calcul de la vitesse en conditions non isotherme et non isobare.

Afin de valider la méthode développée, deux réactions ont été étudiées. Pour la première, la déshydroxylation de la kaolinite, un modèle de germination-croissance anisotrope où l'étape limitant la croissance est une étape de diffusion, a été développé afin d'interpréter les courbes cinétiques expérimentales. Cependant les courbes de vitesse calculées à partir de ce modèle ne permettent pas de décrire la réaction pour certaines variations de température. Ce résultat met en avant la difficulté de déterminer précisément la fréquence surfacique de germination ce qui engendre une approximation importante sur les courbes cinétiques.

La deuxième réaction est la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène. Nous avons montré que celle-ci se déroulait selon trois transformations successives. Nous avons développé un modèle cinétique pour chacune de ces réactions en considérant cette fois-ci la germination comme instantanée. Enfin en comparant ce modèle aux courbes de vitesse expérimentales, nous avons constaté un très bon accord aussi bien pour une variation de température que pour un changement de la pression partielle d'hydrogène au cours de la réaction.