



HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation sèche d'une poudre de nanoparticules de cuivre

Mounir Mansour

► **To cite this version:**

Mounir Mansour. Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation sèche d'une poudre de nanoparticules de cuivre. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013EMSE0697 . tel-00846994

HAL Id: tel-00846994

<https://theses.hal.science/tel-00846994>

Submitted on 22 Jul 2013

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

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

NNT : 2013 EMSE 0697

THÈSE

présentée par

Mounir MANSOUR

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION SECHE D'UNE POUDRE DE NANOPARTICULES DE CUIVRE

soutenue à Saint-Etienne, le 03 Juillet 2013

Membres du jury

Président :	Jean-Paul VIRICELLE	Maitre de recherche, ENSM, Saint-Etienne
Rapporteurs :	Fabrice PATISSON	Professeur, ENSM, Nancy
	Lionel DESGRANGES	Expert sénior, CEA, Cadarache
Examineur :	Henri BUSCAIL	Professeur, Université d'Auvergne
Directeur(s) de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
	Loïc FAVERGEON	Chargé de recherche, ENSM, Saint-Etienne
	Jacques MORANDINI	Ingénieur, Astek, Echirolles

Spécialités doctorales :
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Graillot, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 J.C. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COLLOT	Philippe	PR0	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
KERMOUCHE	Guillaume	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

NNT : 2013 EMSE 0697

THÈSE

présentée par

Mounir MANSOUR

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION SECHE D'UNE POUDRE DE NANOPARTICULES DE CUIVRE

soutenue à Saint-Etienne, le 03 Juillet 2013

Membres du jury

Président :	Jean-Paul VIRICELLE	Maitre de recherche, ENSM, Saint-Etienne
Rapporteurs :	Fabrice PATISSON	Professeur, ENSM, Nancy
	Lionel DESGRANGES	Expert sénior, CEA, Cadarache
Examineur :	Henri BUSCAIL	Professeur, Université d'Auvergne
Directeur(s) de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
	Loïc FAVERGEON	Chargé de recherche, ENSM, Saint-Etienne
	Jacques MORANDINI	Ingénieur, Astek, Echirolles

Spécialités doctorales :
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCÉDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Graillot, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 J.C. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COLLOT	Philippe	PR0	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
KERMOUCHE	Guillaume	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

à la mémoire de mes parents

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Christophe PIJOLAT pour m'avoir permis de réaliser ma thèse de doctorat au sein du centre SPIN dont il est le directeur.

Mes remerciements iront à ma directrice de thèse Michèle PIJOLAT pour la qualité de son encadrement, sa disponibilité et ses précieux conseils et directives. J'ai beaucoup appris de ses remarques et des échanges constructifs que nous avons eus tout au long de ce cursus.

Un grand merci à Loïc FAVERGEON pour son encadrement rigoureux, son écoute et sa sympathie tout au long de cette thèse.

Je voudrais également remercier Jacques MORANDINI pour sa disponibilité et sa précieuse aide sur la modélisation cinétique sous CIN4.

A mes trois encadrants, je souhaite ajouter Michel SOUSTELLE, Véronique PERES et Eric SERRIS pour leur soutien scientifique et toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues notamment au cours des réunions d'équipe.

Je tiens à remercier Messieurs Fabrice PATISSON, professeur à l'Ecole des Mines de Nancy et Lionel DESGRANGES, expert sénior au CEA de Cadarache pour avoir accepté d'être rapporteurs et évaluer ce travail ainsi que pour leurs précieux conseils. Mes remerciements vont également à Henri BUSCAIL, professeur à l'université d'Auvergne pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit de thèse et pour s'être rendu disponible. Je voudrai également remercier Jean-Paul VIRICELLE, maître de recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne qui m'a fait l'honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse.

Un grand merci à Anny JUTAND, directrice de recherche (CNRS) à l'Ecole Normale Supérieure de Paris pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour mes travaux de fin d'étude d'ingénieur et pour avoir guidé mes premiers pas dans le monde de la recherche.

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en particulier : Richard DROGO, Marc ROUVIERE, Albert BOYER, Olivier VALFORT, Maxime MINOT, Marie-Claude BARTHOLIN, Jean-Pierre POYET, Yamina OUABBES, Sergio SAO-JOAO, Paul JOUFFREY, Nathalie CELL et Stéphanie JAVELLE.

Remerciements

Un grand merci pour Olivier BONNEFOY et Jean-Pierre BIGOT qui m'ont fait confiance pour animer les séances des travaux dirigés de thermodynamique et transferts auprès des élèves de l'école.

Une pensée et également des remerciements à tous mes collègues thésards et post-doctorants, en particulier : Mattias KWATERSKY, Omar ALHAJ, Lydie ROUCHON, Jinane TARABAY, Marina LASERRE, Zaher ALBARAKEH, Damien ROMBELSKY, Raquel TAVARES, Aurélie GALFRE, Pauline BRIAULT ; Franck JAMES, Ivan ROMANYTSIA, Ndyen LE QUONG, Jérôme DOUZET, Jules VALENTE, Qasim ALI, Joharivola RAVELOSON et Thomas POINOT.

Enfin, il est évidemment impossible de Terminer cette thèse sans remercier les personnes qui m'ont épaulé au quotidien à savoir ma famille en France : Amor, Salem, Moufida, Éliane, Rachid, Sonia, Damien, Ali, Raouf et Cherif, ma famille en Tunisie : Wahiba , Nejmeddine , Nizar, Faten, Mehrziya et Abdelkarim; et mes amis Hamdi, Aymen, Béchir, Ahdi, Hilmi, Yassine, Ramzi, khalil et Saber.

Sommaire

Remerciements	
Sommaire	
Nomenclature	i
Introduction	1
CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
A. Description d'un milieu poreux granulaire	5
I. Définitions.....	5
II. Structure et caractéristiques	6
II. 1. Taille et forme des grains.....	6
II. 2. Porosité	7
II. 3. Surface spécifique.....	9
B. Cinétique des réactions solide-gaz dans un milieu granulaire	9
I. Notions de cinétique hétérogène	10
I. 1. Grandeurs caractéristiques	10
I. 1. 1. Le taux de conversion.....	10
I. 1. 2. La vitesse de la réaction	11
I. 2. La germination et la croissance	11
I. 2. 1. La germination.....	11
I. 2. 2. La croissance	12
I. 3. L'étape élémentaire	14
I. 4. La zone réactionnelle.....	15
I. 5. La pseudo-stationnarité.....	16
II. Les modèles cinétiques	17
II. 1. Modélisation cinétique à l'échelle d'une population de grains denses isotherme et isobare	18
II. 1. 1. Modèles à un seul processus.....	19
II. 1. 2. Modèles à deux processus	21
II. 2. Modélisation cinétique à l'échelle de l'agglomérat poreux	25
II. 2. 1. Description de l'état de l'agglomérat au cours de la réaction	25
II. 2. 2. Modèles de grains	27
II. 2. 3. Loi d'additivité des temps caractéristiques (ART)	29
II. 2. 4. Modèles de pores.....	31
II. 2. 5. Autres approches	32
III. Conclusion.....	34
C. L'Oxydation sèche du cuivre	36
I. Stabilité thermodynamique des phases oxydes produites.....	37
II. Structure et propriétés des oxydes formés	38
II. 1. Structure de la cuprite (Cu_2O)	38
II. 2. Structure de la ténorite (CuO)	39
III. Nature de la phase oxyde produite	41

Sommaire

IV. Cinétique d'oxydation	42
IV. 1. Lois cinétiques d'oxydation du cuivre à haute température.....	43
IV. 2. Lois cinétiques d'oxydation du cuivre à basse température	43
IV. 3. Dépendance en température	44
IV. 4. Dépendance en pression partielle d'oxygène	46
V. Cas de l'oxydation de grains nanométriques du cuivre.....	47
VI. Conclusion	49
D. Démarche de l'étude.....	50
CHAPITRE II. RESULTATS EXPERIMENTAUX	53
A. La poudre initiale de cuivre	53
I. Morphologie	54
II. Surface spécifique.....	55
III. Etude diffractométrique	55
B. Obtention des courbes cinétiques : thermogravimétrie	56
I. Choix des conditions expérimentales	56
II. Dispositif expérimental	58
III. Protocole opératoire.....	59
IV. La phase de dégazage-réduction	60
V. La phase d'oxydation.....	62
V. 1. Effet de la pression partielle d'oxygène	63
V. 2. Effet de la température	67
VI. Conclusion	70
C. Observation des modifications morphologiques et texturales au cours de la transformation	72
I. Protocole opératoire.....	72
II. Caractéristiques morphologiques et texturales de la poudre après la phase de dégazage-réduction	73
III. Evolution au cours de l'oxydation.....	75
III. 1. Morphologie du grain dense	75
III. 2. Morphologie de l'agglomérat	76
III. 3. Surface spécifique	77
III. 4. Porosité.....	78
III. 4. 1. Etude de la mésoporosité par la méthode BJH	78
III. 4. 2. Etude de la microporosité par la méthode « t »	80
III. 4. 3. Etude de la macroporosité par porosimétrie d'intrusion de mercure	83
IV. Conclusion	86
D. Conclusion des résultats expérimentaux.....	87
CHAPITRE III.....	89
MODELISATION CINETIQUE DE LA REACTION	89
A. Modélisation cinétique à l'échelle d'une population de grains denses en conditions isotherme et isobare	89
I. Tests cinétiques	91
I. 1. Test de pseudo-stationnarité	91

Sommaire

I. 2. Test du ϕS_m : test de l'étape limitante.....	93
I. 3. Test $f(\alpha)$: Modèle à un seul processus ou modèle à deux processus ?.....	96
II. Etude mécanistique	100
II. 1 Mécanisme réactionnel de croissance	100
II. 2. Dépendance de la réactivité surfacique de croissance en $P(O_2)$	103
II. 3. Identification de l'étape limitante	104
III. Hypothèses du modèle cinétique	106
IV. Modèles cinétiques	108
IV. 1. Le modèle à deux processus ($P(O_2) \leq 4$ kPa)	108
IV. 1. 1. Raisonnement à l'échelle d'un seul grain dense	108
IV. 1. 2. Raisonnement à l'échelle d'une population de grains mono-disperse	109
IV. 1. 3. Raisonnement à l'échelle d'une population de grains poly-disperse en conditions isotherme et isobare	112
IV. 2. Le modèle à un seul processus ($P(O_2) \geq 20$ kPa).....	112
V. Confrontation modèle-expérience	113
V. 1. Effet de la distribution granulométrique de la population de grains	114
V. 2. Cas du modèle à deux processus ($P(O_2) \leq 4$ kPa)	116
V. 2. 1. Comparaison modèle-expérience	116
V. 2. 2. Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène sur les processus de germination et de croissance	118
V. 3. Cas du modèle à un seul processus ($P(O_2) \geq 20$ kPa)	122
V. 4. Interprétation du ralentissement de la réaction et du changement de régime cinétique	127
VI. Conclusion	129
B. Modélisation cinétique à l'échelle de l'agglomérat	131
I. Principe de la modélisation à l'échelle de l'agglomérat	131
II. Lois d'évolution de la porosité et du rayon de pores	133
II. 1. Evolution de la porosité au cours de la réaction	133
II. 2. Evolution du rayon de pores au cours de la réaction	136
III. Calcul des propriétés physiques de l'agglomérat	138
III. 1. Le coefficient de diffusion d' O_2 au sein de l'agglomérat	138
III. 2. La conductivité thermique de l'agglomérat	140
IV. Comparaison modèle cinétique à l'échelle de l'agglomérat-expérience	141
V. Discussion des résultats et perspectives	145
Conclusion générale	149
Annexe A.....	153
Annexe B.....	155
Annexe C.....	159
Annexe D.....	165
Annexe E	169
Annexe F	171
Annexe G.....	173

Sommaire

Annexe H.....	177
Liste des figures.....	181
Liste des tableaux.....	187
Liste des références bibliographiques	189

Nomenclature

Abréviations

ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATD	Analyse Thermique différentielle
BJH	Méthode de Barrett, Joyner et Halenda pour la détermination de la distribution de taille des mésopores
BET	Méthode Brunauer, Emett et Teller pour le calcul de la surface spécifique
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission

Lettres

A_n	Loi d'Avrami
C_p	Capacité calorifique ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
d	Diamètre d'un grain de cuivre (m, μm ou nm)
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_{He/O_2}	Coefficient de diffusion moléculaire d' O_2 ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_{Kn}	Coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_n	Lois cinétiques correspondant à une germination instantanée et à une croissance limitée par la diffusion
$D_{V'Cu}$	Coefficient de diffusion de la lacune du cuivre dans la cuprite
E_{ai}	Energie d'activation de l'étape élémentaire i
k_i	Constante cinétique de l'étape élémentaire i
$k_{0,i}$	Facteur de collision pour la loi d'Arrhenius (facteur pré-exponentielle)
k_p	Constante parabolique d'oxydation
K_i	Constante d'équilibre de la réaction i (ou étape élémentaire i)
m_i	Masse de l'espèce i (g, kg)
M_i	Masse molaire de l'espèce i ($kg \cdot mol^{-1}$)
n_i	Quantité de matière de l'espèce i (mol)
n_p	Nombre de pores
N_0	Nombre initial des grains
r_0	Rayon initial d'un grain de cuivre (m, μm , nm)
r_e	Rayon externe d'un grain de cuivre en cours de transformation (m, μm , nm)
r_i	Vitesse d'une réaction élémentaire
R	Constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R_n	Lois correspondant à une germination instantanée et à une croissance limitée par une réaction d'interface
R_j	Rapport de la vitesse après décrochement sur la vitesse avant décrochement
$\overline{r}_{p,t}$	Rayon moyen de pores (m, μm , nm)
s_0	Aire initiale d'un grain de cuivre (m^2)
S_{BET}	Surface spécifique déterminée par la méthode BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)
S_{ext}	Surface externe d'un grain de cuivre (m^2)

Nomenclature

S_L	Surface libre pour la germination (m^2)
S_t	Surface spécifique externe déterminée par la méthode « t » ($m^2 \cdot g^{-1}$)
S_m	Fonction d'espace ($m^2 \cdot mol^{-1}$)
t	Temps (min ou s) ou épaisseur de la couche multimoléculaire adsorbée (nm)
t_f	Temps nécessaire pour la conversion complète d'un grain de cuivre (min ou s)
tj	Temps de décrochement en température ou en pression (min ou s)
T	Température ($^{\circ}C$ ou K)
T^*	Température réduite
q_T	Densité de sources thermiques ($W \cdot m^{-3}$)
q_P	Densité de sources de pression partielle d'oxygène ($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$)
P	Pression (Pa)
P_i	Pression partielle du gaz i (Pa)
$P_{(O_2),Eq}$	Pression partielle d'oxygène à l'équilibre (Pa)
x_i	Fraction molaire de l'espèce i
$V_{m,i}$	Volume molaire de l'espèce i ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
V_i	Volume de l'espèce i (ou du milieu i) (m^3)
$\overline{V}_{p,t}$	Volume moyen d'un pore (m^3 ou cm^3)
Z	Coefficient d'expansion volumique

Lettres grecques

ε	Porosité ouverte
α	Taux de conversion
ν_i	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i
λ_i	Coefficient multiplicateur de l'étape élémentaire i
λ	Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
ϕ	Réactivité surfacique de croissance ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
γ	Fréquence surfacique de germination (nb, germes $m^{-2} \cdot s^{-1}$)
ρ_i	Masse volumique du corps i ($kg \cdot m^{-3}$)
τ	Temps correspondant à la naissance d'un germe (min, s)
η_i	Viscosité du gaz i (Pa.s)
θ_i	Taux de recouvrement de la surface en espèce i
Δm	Variation de la masse d'échantillon (g, mg ou kg)
ΔG_r°	Variation d'enthalpie libre standard de la réaction ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔH_r°	Variation d'enthalpie standard de la réaction ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔS_r°	Variation d'entropie standard de la réaction ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
$\Omega_{D,He/O_2}$	Intégrale de collision
σ_{He/O_2}	Coefficient de collision du mélange O_2/He (Å)

Introduction

Les réactions stœchiométriques solide divisé-gaz sont des réactions chimiques au cours desquelles un solide (A) réagit avec un gaz ou se décompose pour donner un nouveau solide suivant le schéma réactionnel général suivant : $A_{(s)} + \nu_B B_{(g)} = \nu_C C_{(s)} + \nu_D D_{(g)}$.

Ces réactions sont d'un intérêt capital aussi bien pour l'industrie que pour le développement durable et la qualité de vie de l'être humain. On les rencontre dans de nombreux domaines tels que la métallurgie (réduction des oxydes métalliques issus des minerais par le méthane et le dihydrogène...), dans le domaine de l'énergie nucléaire (l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium) ou encore les procédés de captage du dioxyde de carbone pour la lutte contre l'effet de serre (captage de CO₂ par carbonatation de l'oxyde de calcium CaO)...

La réussite de la mise en œuvre de ces réactions à l'échelle du procédé industriel nécessite une bonne maîtrise de leur cinétique en fonction des conditions opératoires (température, pressions partielles des gaz...) et des caractéristiques intrinsèques au solide (forme géométrique, surface spécifique, porosité...). La vitesse peut donc dépendre des changements texturaux qui se produisent au cours de la réaction, et conditionnent les échanges de chaleur et de matière au sein du milieu solide et du réacteur. L'évolution de la porosité d'un solide poreux ou d'un milieu granulaire au cours de la réaction illustre bien la complexité du problème. Du fait de la difficulté et du coût de l'acquisition de connaissances à l'échelle du procédé, le recours aux expériences en laboratoire et à la modélisation théorique est incontournable. Ainsi, les modèles cinétiques consacrés aux réactions hétérogènes de type solide divisé-gaz se sont multipliés et perfectionnés en s'approchant de plus en plus des réacteurs réels. Toutefois, quelques hypothèses souvent admises demeurent restrictives, non vérifiées et parfois inadaptées aux réactions étudiées telles que :

- une dépendance de la vitesse en température suivant la loi d'Arrhenius,
- le processus de germination de la nouvelle phase solide est considéré instantané dans la majorité des cas.
- la croissance de la nouvelle phase solide se fait de la surface du solide vers l'intérieur.

Au département PRESSIC du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, a été développée une approche originale de modélisation cinétique des réactions stœchiométriques solide-gaz en condition isobare et isotherme. Une quarantaine de modèles cinétiques permettent de couvrir une large gamme de transformations telles que l'oxydation de métaux, alliages, cermets, la réduction d'oxydes ou la décomposition thermiques d'hydrates carbonates, etc.... Ces modèles sont cependant insuffisants dans le cas de solides faisant intervenir des résistances aux transferts de chaleur et de matière tels qu'un agglomérat poreux ou un lit épais de poudre d'un réacteur où des gradients de température et de pressions vont apparaître.

Pour extrapoler cette approche de modélisation cinétique aux cas des transformations où tous les grains ne sont pas dans les mêmes conditions de température et de pression, un logiciel de modélisation à l'échelle du réacteur (**CIN4**) à été développé en partenariat avec le groupe ASTEK afin de coupler les lois cinétiques avec les phénomènes de transport.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail où l'on se propose de mener une étude expérimentale sur l'oxydation sèche d'une poudre nanométrique de cuivre à basse température, et réaliser une modélisation cinétique de la réaction en utilisant **CIN4**. On va essayer de proposer une modélisation permettant de décrire la cinétique de la réaction en intégrant à la fois les phénomènes se produisant à l'échelle d'un grain non poreux (germination, croissance...) et ceux se produisant à l'échelle du milieu granulaire tels que l'évolution de la porosité et les phénomènes de transferts de matière et de chaleur.

Dans un premier chapitre nous nous intéresserons à l'état de l'art sur la modélisation cinétique des réactions stœchiométriques solide divisé-gaz, on distinguera deux échelles de modélisation ; l'échelle d'une population de grains denses isotherme et isobare et l'échelle de l'agglomérat poreux anisotherme et anisobare. Nous verrons également l'état de l'art sur l'oxydation sèche du cuivre.

Le deuxième chapitre présentera l'étude expérimentale de l'oxydation d'une poudre nanométrique de cuivre. La réaction sera suivie par thermogravimétrie pour l'obtention des courbes cinétiques. L'analyse thermogravimétrie sera complétée par des observations par microscopie et une analyse de l'évolution de la porosité et de la surface spécifique de la poudre au cours de la transformation.

Le troisième et dernier chapitre sera consacré à la modélisation cinétique de la réaction. L'exploitation des observations par microscopie couplée à des testes d'aide à la modélisation cinétique développés au département PRESSIC permettra de fixer les différentes hypothèses nécessaires pour la construction du modèle cinétique. Ensuite, en utilisant CIN4, ce modèle sera couplé aux phénomènes de transferts au sein de l'agglomérat poreux en prenant compte l'évolution de la porosité mise en évidence lors de l'étude expérimentale de la réaction. Enfin, les courbes cinétiques issues de ce travail de modélisation seront confrontées à celles obtenues par voie expérimentale.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique ayant pour objectif de donner un aperçu sur l'état des travaux consacrés à la modélisation cinétique des réactions solide-gaz en milieu granulaire et à l'oxydation sèche du cuivre à basse température. La première partie sera consacrée à la description du milieu granulaire. Dans la deuxième partie seront présentées les différentes approches de modélisation cinétique adoptées pour appréhender la cinétique des réactions solide-gaz. La troisième partie sera consacrée à l'état de l'art sur l'oxydation du cuivre à basse température. La démarche suivie pour réaliser cette étude est introduite en fin du chapitre.

A. Description d'un milieu poreux granulaire

I. Définitions

On désigne par milieu poreux un solide de forme complexe délimitant et englobant des espaces interconnectés remplis avec un ou plusieurs fluides qu'on appelle pores. Un pore est par définition une cavité dont la profondeur est supérieure à la largeur. On distingue deux catégories de milieux poreux [1] :

-les milieux hétérogènes poreux alvéolaires ou cellulaires considérés comme des espaces solides remplis avec de trous,

-les milieux hétérogènes poreux granulaires ou pulvérulents considérés comme des espaces vides remplis de grains solides,

Pour ce qui suit dans ce manuscrit, nous nous intéresserons seulement à la deuxième catégorie, c'est-à-dire aux milieux granulaires.

Remarque: Une poudre est un milieu granulaire dont les particules ont des dimensions inférieures à 1mm; lorsque cette dimension devient inférieure à 1 μ m, on parle alors de poudre fine [2].

II. Structure et caractéristiques

Un milieu poreux granulaire est structuré puisqu'il est fait d'un assemblage de particules (grains) liées entre elles par différentes interactions (Van der Waals, capillaire, électrostatique, frottements...) dans une phase continue gazeuse, son comportement global dépend directement de ces interactions et des caractéristiques des particules solides ainsi que de l'espace non rempli par ces dernières. La structure d'un tel système particulaire est définie par les caractéristiques intrinsèques des grains (taille, forme géométrique, densité...) et les propriétés relatives à l'ensemble de grains (distribution de taille, porosité, homogénéité...). Dans cette partie, on s'intéressera uniquement aux propriétés structurales qui auront un impact sur le comportement du milieu en présence d'un réactif gazeux.

II. 1. Taille et forme des grains

Les grains formant un milieu granulaire peuvent être sous la forme de feuillets à l'image du graphite aussi bien que sous une forme polyédrique ou sphérique ou encore d'aiguilles comme dans le cas du plâtre. Pour un grain de forme sphérique, la taille est définie par une seule grandeur : son diamètre. Cette dernière permet d'estimer toutes les autres propriétés géométriques telles que le volume et la surface. La définition d'une taille de grain devient plus difficile en passant à des formes géométriques plus compliquées. En effet, pour un cylindre on aura besoin de deux paramètres : son diamètre de section et sa longueur; pour un parallélépipède, il nous faut trois paramètres : sa longueur, sa largeur et sa hauteur et encore plus de paramètres pour des formes plus complexes. La taille n'a de sens physique que pour des formes géométriques bien définies. En pratique, il est rare que le milieu granulaire soit à la fois homogène en terme de forme géométrique et de taille des grains. On établit souvent une analogie avec la forme sphérique en adoptant des paramètres pertinents pour rendre compte de la taille et de la forme des grains tels que le diamètre équivalent, le facteur de forme, la sphéricité, etc. [3]. En parallèle, on détermine expérimentalement une distribution

de tailles des grains qui se traduit sous forme d'un tableau, d'un histogramme ou par des lois de distribution.

Pour décrire un milieu granulaire, on se trouve souvent dans des cas où l'on doit passer par une échelle de grandeur intermédiaire entre le grain qui présente la plus petite unité de construction et le tas de grains (le milieu granulaire). En effet, sous l'action des interactions citées précédemment, les grains peuvent se lier entre eux d'une façon rigide pour donner naissance à des agglomérats (Figure 1).

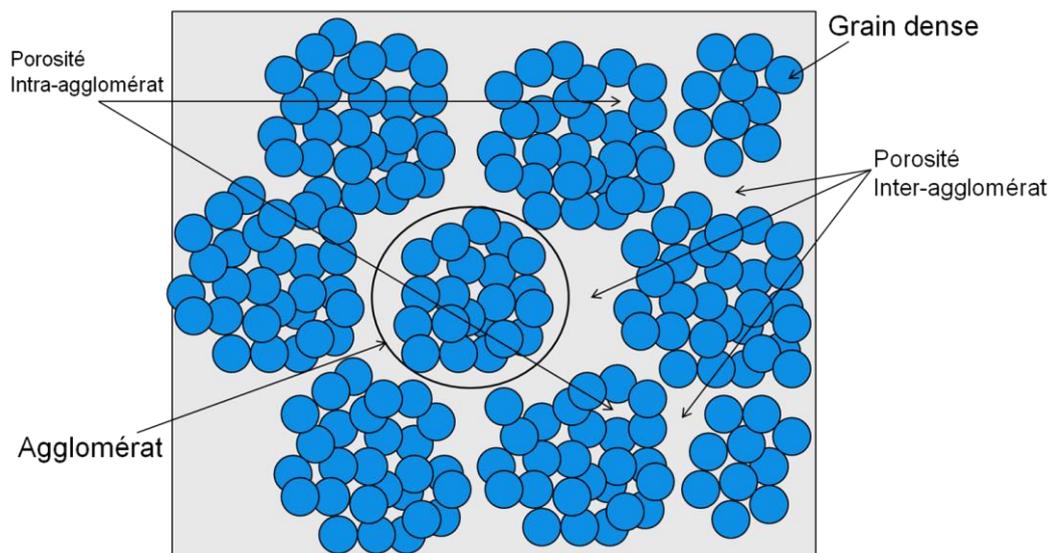


Figure 1: Représentation schématique d'un milieu granulaire.

La présence d'agglomérats va influencer le transfert de matière et de chaleur au sein du milieu granulaire et ainsi son comportement en présence d'un réactif gazeux. Pour affiner notre description, on introduira la notion de population de grains isotherme et isobare qui désignera le long de ce manuscrit tout ensemble de grains se trouvant dans les mêmes conditions de pression et de température.

Remarque: si l'assemblage des grains n'est pas rigide, on parlera d'agrégat et non pas d'agglomérat [2].

II. 2. Porosité

La porosité d'un milieu granulaire est la fraction du volume non occupé par les grains sur le volume total du milieu. Le grain lui-même peut être poreux; on distinguera alors la porosité intra-granulaire (χ) qui est celle du grain et la porosité externe (ϵ) qui est celle du milieu.

La porosité intra-granulaire peut être ouverte ou fermée comme l'illustre la Figure 2, ceci dépend aussi bien de la nature chimique du grain que des différents traitements (thermique, mécanique, chimique...) qu'il a pu subir lors de sa production, sa valeur est donnée par :

$$\chi = \frac{V_G - V_S}{V_G} \quad (1)$$

avec V_G le volume géométrique du grain et V_S le volume effectif du solide qu'il contient.

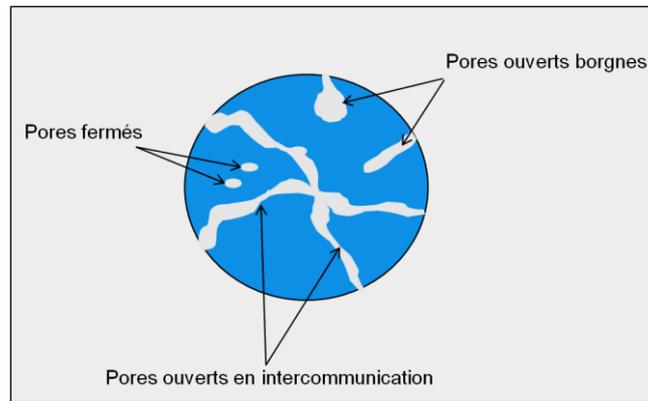


Figure 2: Structure d'un grain poreux.

Remarque: quand le grain n'est pas poreux, on parlera d'un grain dense.

La porosité externe comprend la porosité intra-granulaire ouverte et l'espace interstitiel accessible aux fluides qui se forme par l'empilement des grains. Il est également possible d'avoir une porosité fermée qui est due à un empilement d'un nombre de grains sous des contraintes bien données; cette porosité ne contribue pas à la porosité externe mais aura toutefois un impact sur les propriétés du milieu granulaire (notamment sa compressibilité) et pourrait s'ouvrir au cours d'une transformation chimique. L'espace interstitiel dépend de la taille des grains, leur forme géométrique et sensiblement de la manière dont le milieu granulaire s'est formé : vibration, compression, tassement, chute... . La porosité externe s'exprime suivant :

$$\varepsilon = \frac{V_{vide, ouvert, T}}{V_T} \quad (2)$$

avec $V_{vide,ouvert,T}$ le volume total de l'espace accessible aux gaz et V_T le volume global du milieu granulaire. En se référant à la classification de l'IUPAC [2], on peut distinguer trois types de pores :

- les micropores dont la largeur est inférieure à 2 nm,
- les mésopores dont la largeur est comprise entre 2 nm et 50 nm,
- les macropores dont la largeur est supérieure à 50 nm,

Lors de cette étude, on adoptera une classification supplémentaire. On parlera d'une porosité inter-agglomérat qui correspond à l'espace interstitiel défini par la disposition des agglomérats les uns par rapport aux autres et une porosité intra-agglomérat (ou inter-grains) qui dépend de la façon dont les grains s'empilent pour former un agglomérat (Figure 1).

II. 3. Surface spécifique

La surface spécifique d'un milieu granulaire est une caractéristique indissociable de sa porosité, c'est une mesure de la surface totale développée par l'ensemble des interfaces solide-pores qui sont accessibles à un fluide. En effet, la porosité n'est pas le seul facteur qui conditionne l'étendue de la surface spécifique; cette dernière est d'autant plus grande que la taille des particules est petite et que leur forme est irrégulière.

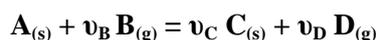
Dans la littérature, on trouve des descriptions théoriques plus détaillées de la structure solide et poreuse d'un milieu granulaire qui sont intimement liées aux modèles cinétiques proposés. Elles seront évoquées à la section B. II.

B. Cinétique des réactions solide-gaz dans un milieu granulaire.

Dans cette partie, on présente les notions de base dont on aura besoin pour décrire la cinétique d'une réaction solide-gaz. Ensuite, on s'intéresse aux phénomènes physiques que fait intervenir ce type de réaction. Enfin, on recense les modèles les plus utilisés en cinétique hétérogène dans un milieu granulaire.

I. Notions de cinétique hétérogène

La cinétique hétérogène s'intéresse à l'étude de la vitesse des réactions chimiques faisant intervenir des phases physiques non miscibles entre elles. Les réactions gaz-solide constituent l'une des familles des réactions hétérogènes les plus étudiées, elles peuvent être schématisées par l'équation bilan suivante :



avec A et C deux phases solides différentes, B un réactif gazeux, D un produit gazeux et ν_i le coefficient stœchiométrique correspondant à la phase i. On cite à titre d'exemple la décomposition thermique du carbonate de calcium (avec $\nu_B = 0$; $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$), l'oxydation de zinc par l'oxygène ($\nu_C = 0$; $\text{Zn}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{ZnO}_{(s)}$) et la réduction d'un oxyde d'uranium par l'hydrogène ($\text{U}_4\text{O}_{9(s)} + \text{H}_{2(g)} = 4 \text{UO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$).

L'intérêt d'un modèle cinétique réside dans sa capacité à prévoir la vitesse d'une réaction (ou le taux de conversion) connaissant les conditions expérimentales notamment la température et les pressions partielles des gaz (réactifs et produits) régnant dans le milieu réactionnel, ainsi que les caractéristiques du solide mis en jeu telles que la forme géométrique des grains et la porosité. En intégrant les phénomènes de transfert, le modèle cinétique permettrait de remonter à la vitesse de la réaction à l'échelle d'un procédé industriel.

I. 1. Grandeurs caractéristiques

I. 1. 1. Le taux de conversion

Le taux de conversion, noté α , est une grandeur intensive adimensionnelle qui permet d'évaluer l'état de la réaction à partir de l'avancement ξ_i qui est une grandeur extensive représentant la quantité de matière d'un réactif ayant réagi ou bien celle d'un produit ayant été formé. En considérant le solide A comme réactif de référence dont la quantité de matière initiale est notée n_0 , le taux de conversion des différentes espèces sera donné par :

$$\alpha_i = \frac{\xi_i}{n_0} \quad (3)$$

Quand la transformation de A en C se fait en régime stationnaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas accumulation d'intermédiaires réactionnels, les taux de conversion définis ci-dessus sont égaux ($\alpha_A = \alpha_C = \alpha_B = \alpha_D$). Il est à noter que quelques auteurs utilisent le terme « degré d'avancement » pour désigner le taux de conversion tout en maintenant la même définition [4]. La représentation graphique de l'évolution de α en fonction du temps est appelée la courbe cinétique de la réaction.

I. 1. 2. La vitesse de la réaction

La vitesse d'une réaction solide-gaz, en tant que grandeur intensive, est donnée par la dérivée par rapport au temps du taux de conversion $d\alpha/dt$ (en s^{-1}). On peut définir deux types de courbes de vitesse :

* les courbes vitesse-temps représentant l'évolution de la vitesse de la réaction en fonction du temps.

*les courbes vitesse-taux de conversion représentant l'évolution de la vitesse de la réaction en fonction du taux de conversion.

La vitesse peut être monotone comme elle peut changer de sens de variation au cours du temps. L'expression mathématique de la vitesse ou bien l'allure de sa courbe peuvent parfois renseigner sur la nature du phénomène chimique et/ou physique qui gouverne la transformation offrant ainsi un outil supplémentaire pour la compréhension du processus réactionnel [5].

I. 2. La germination et la croissance

La transformation chimique d'un solide met en jeu deux processus essentiels : la germination de la nouvelle phase solide et sa croissance.

I. 2. 1. La germination

La germination correspond à la production de petites étendues de la phase solide C qu'on appelle germes. Ces germes peuvent apparaître en surface ou dans le volume du solide.

La germination en volume est fréquente pour les transformations allotropiques. Par contre, pour une réaction solide-gaz, la germination se déroule à la surface du solide réactif A [6,7]. Le processus de germination peut être décrit comme la succession de deux étapes différentes: la transformation chimique de certains constituants de la phase initiale en constituants du produit de réaction dans un premier temps puis leur association en réseau cristallin afin de former la nouvelle phase [8].

I. 2. 2. La croissance

Le processus de croissance correspond à l'augmentation des dimensions des germes de la nouvelle phase solide aux dépens du solide initial. Cette croissance peut avoir la même vitesse dans toutes les directions; on parlera alors d'une croissance isotrope (Figure 3-a). L'autre cas de figure est la croissance dite anisotrope qui se caractérise par une vitesse de croissance tangentielle infinie par rapport à la vitesse de croissance radiale. Ceci donnera naissance à une fine couche de la nouvelle phase solide C qui recouvrira instantanément la surface du solide A. (Figure 3-b).

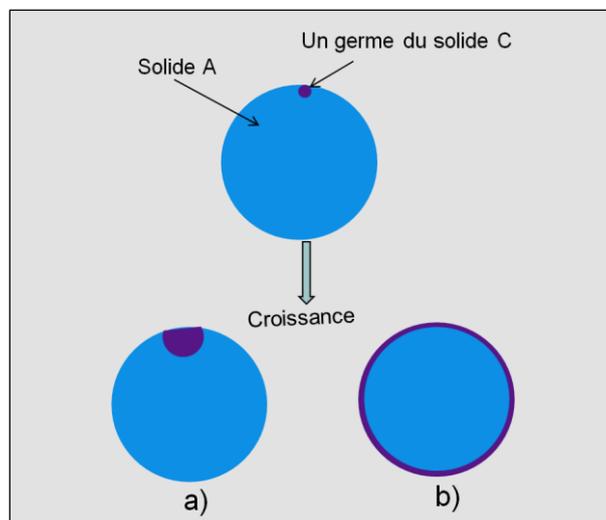


Figure 3: Représentation schématique du caractère isotrope/anisotrope de la croissance d'un germe qui apparaît à la surface d'un grain.

De plus, il est possible de distinguer deux types de croissance suivant le sens de développement de la nouvelle phase solide :

- une croissance vers l'extérieur du grain : développement externe,

- une croissance vers l'intérieur du grain : développement interne.

Le sens de développement dépend essentiellement de la nature des défauts ponctuels du solide produit par la réaction [9].

Suivant le sens de développement et le caractère isotrope ou anisotrope de la croissance, quatre combinaisons sont possibles. Elles sont décrites schématiquement sur la Figure 4:

- a) croissance isotrope avec développement interne,
- b) croissance isotrope avec développement externe qui s'accompagne par la création de cavités au sein du grain du solide initial,
- c) croissance anisotrope avec développement interne,
- d) croissance anisotrope avec développement externe et création de cavités dans le solide initial.

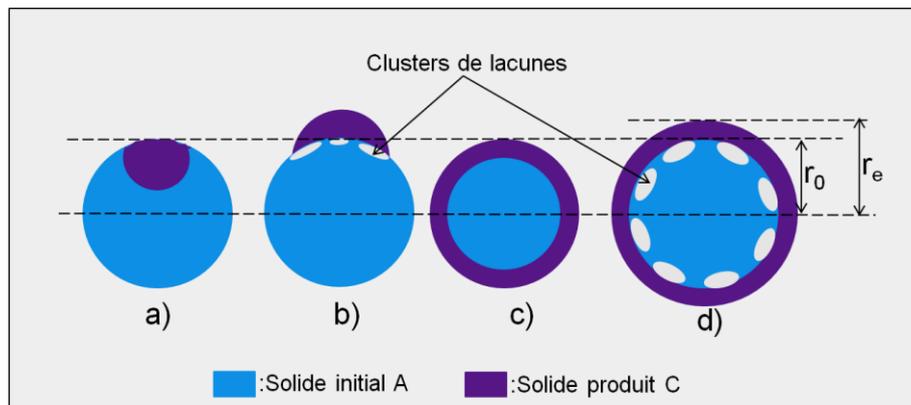


Figure 4: Evolution morphologique d'un grain sphérique au cours d'une transformation suivant l'isotropie de la croissance et le sens de développement de la phase solide produite.

Le volume du grain en cours de transformation va forcément augmenter dans le cas d'un développement externe ($r_e > r_0$). Par contre, pour un développement interne le volume du grain peut rester constant, augmenter ou bien diminuer suivant les volumes molaires des deux solides et leurs coefficients stœchiométriques. Ce comportement est prévisible à partir de la valeur du coefficient d'expansion volumique Z (appelé aussi coefficient de Pilling et Bedworth) qui est donné par :

$$Z = \frac{\nu_C V_{m,C}}{V_{m,A}} \quad (4)$$

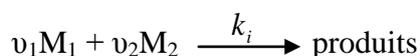
avec $V_{m,C}$ le volume molaire du produit solide, ν_C son coefficient stœchiométrique dans la réaction globale et $V_{m,A}$ le volume molaire du solide réactif. Dans le cas d'un développement interne, pour Z supérieur à 1 on aura une expansion du volume du grain, pour Z inférieur à 1 on aura une diminution du volume du grain et pour Z égal à 1 le volume du grain ne changera pas au cours de la réaction.

I. 3. L'étape élémentaire

Par analogie avec la cinétique homogène, on suppose que la germination et la croissance se font selon deux mécanismes différents qui se présentent comme une succession d'étapes réactionnelles appelées étapes élémentaires. Une étape élémentaire peut être une réaction entre les espèces chimiques ou bien la diffusion d'une espèce intermédiaire. Les espèces intermédiaires (ions, molécules, défauts ponctuels, entités adsorbées...) sont fabriquées par certaines étapes et consommées par d'autres; elles n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction bilan. Une étape est dite élémentaire si elle satisfait à toutes les conditions suivantes :

- aucun produit intermédiaire ne peut être décelé par aucune expérience.

- les ordres partiels par rapport aux réactifs impliqués dans l'étape sont égaux à leurs coefficients stœchiométriques, si on prend l'exemple de la réaction élémentaire (i) suivante :



En négligeant la vitesse de la réaction opposée, c'est-à-dire si les conditions dans lesquelles se déroule la réaction globale sont loin de l'équilibre, la vitesse de la réaction élémentaire (i) est donnée par :

$$r_i = k_i [M_1]^{\nu_1} [M_2]^{\nu_2} \quad (5)$$

* la constante cinétique k_i varie avec la température selon la loi d'Arrhenius :

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right) \quad (6)$$

avec Ea_i l'énergie d'activation de l'étape élémentaire, $k_{0,i}$ le facteur de fréquence, T la température et R la constante des gaz parfaits.

* elle se déroule dans une seule zone réactionnelle.

I. 4. La zone réactionnelle

A la différence des réactions homogènes pour lesquelles les étapes élémentaires se produisent dans l'ensemble du volume réactionnel, les étapes élémentaires des réactions hétérogènes se produisent chacune dans une région spécifique de l'espace que l'on appellera « zone réactionnelle ». La zone réactionnelle peut être le siège d'une ou plusieurs réactions chimiques et/ou de diffusion [10]. On distingue trois types différents de zones réactionnelles: l'interface gaz-solide, l'interface solide-solide et la zone de diffusion (Figure 5).

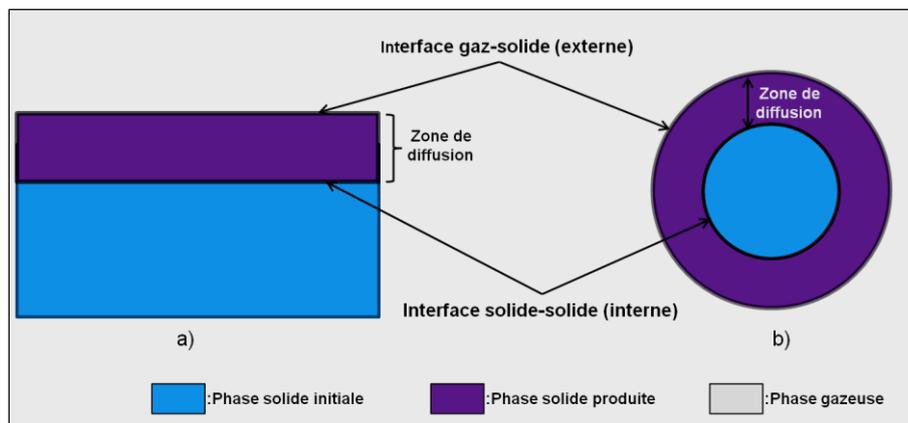


Figure 5: Représentation schématique des zones réactionnelles pour un échantillon sous forme de plaquette (a) ou de sphère (b).

Au cours de la réaction, les dimensions d'une zone réactionnelle peuvent varier ou rester constantes. Ceci dépend de la nature de la réaction, du type de la croissance mais aussi de la forme géométrique du solide réactant. À titre d'exemple, la Figure 5 présente le cas d'une croissance anisotrope par développement interne d'une nouvelle phase solide aux dépens d'une première qui réagit avec un gaz. Pour le grain sphérique, le rayon du solide initial diminue au cours du temps jusqu'à consommation complète de ce dernier, engendrant ainsi la diminution des dimensions de l'interface interne solide-solide tandis que les

dimensions de l'interface externe gaz-solide restent constantes si Z est égal à 1. Pour la même réaction et le même type de croissance, les dimensions des deux interfaces (externe et interne) ne changeront pas au cours de la réaction quand le solide initial est sous forme de plaquette. On verra plus loin (paragraphe II) que la cinétique d'une transformation est intimement liée à l'évolution de la zone réactionnelle où se déroule l'étape limitante.

I. 5. La pseudo-stationnarité

Michel Soustelle [11] précise qu'une réaction mettant en jeu la transformation d'un solide est pseudo-stationnaire lorsque les deux conditions suivantes sont vérifiées :

* les concentrations en espèces intermédiaires $[x_i]$ ne varient pas au cours du temps (à l'exception des premiers moments de la réaction et des derniers moments à la fin).

* la variation au cours du temps du logarithme du volume V_i de la zone réactionnelle (quand elle est tridimensionnelle) ou de sa surface S_i (quand elle est bidimensionnelle) est pratiquement nulle.

Ces deux conditions se traduisent par le système suivant où $n(x_i)$ désigne la quantité de matière de x_i :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[x_i]}{dt} = 0 \\ n(x_i) \frac{d \ln(S_i)}{dt} = 0 \end{array} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[x_i]}{dt} = 0 \\ n(x_i) \frac{d \ln(S_i)}{dt} = 0 \end{array} \right. \quad (8)$$

Les régimes pseudo-stationnaires se distinguent par les quatre propriétés suivantes [11] :

* relation entre les vitesses des étapes élémentaires : la somme des vitesses des étapes de formation de chaque intermédiaire est égale à la somme des vitesses des étapes de sa consommation. Dans le cas particulier d'un mécanisme linéaire, c'est-à-dire quand tout intermédiaire réactionnel est produit par une seule étape élémentaire et est consommé par une seule, cette propriété se traduit par l'égalité des vitesses des étapes élémentaires selon la

relation suivante où r_i est la vitesse de l'étape élémentaire i , λ_i son coefficient multiplicateur et r la vitesse de la réaction globale :

$$\frac{r_i}{\lambda_i} = r \quad (9)$$

On verra dans le troisième chapitre que cette propriété facilitera la résolution du système d'équations menant à l'écriture de l'expression de la fonction traduisant la vitesse de croissance de la nouvelle phase solide.

* un taux de conversion unique: le taux de conversion défini par rapport à n'importe lequel des constituants (réactifs et produits) est le même, on peut définir un taux de conversion de la réaction α , ceci se traduit par la relation suivante :

$$\alpha_A = \alpha_B = \alpha_C = \alpha_D = \alpha \quad (10)$$

* vitesse unique: d'après la relation précédente (équation 10), on peut déduire que les vitesses des réactions définies par rapport à n'importe lequel des constituants sont identiques, ce qui permet de définir une vitesse de la réaction :

$$\frac{d\alpha_A}{dt} = \frac{d\alpha_B}{dt} = \frac{d\alpha_C}{dt} = \frac{d\alpha_D}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} \quad (11)$$

* le coefficient d'expansion volumique (Z) est indépendant du temps: le coefficient d'expansion est défini comme le rapport du volume du solide produit par le volume correspondant à la quantité du solide initial ayant été consommée à tout instant. Quand le régime est pseudo-stationnaire, ce facteur devient indépendant du temps et se calcule suivant l'équation 4.

Il est possible de vérifier l'hypothèse de pseudo-stationnarité expérimentalement [12-14], le principe du test expérimental sera détaillé dans le troisième chapitre.

II. Les modèles cinétiques

Il est possible de distinguer deux échelles de modélisation cinétique au sein d'un milieu granulaire :

- l'échelle d'une population de grains denses isotherme et isobare,

- l'échelle de l'agglomérat de grains denses.

II. 1. Modélisation cinétique à l'échelle d'une population de grains denses isotherme et isobare

Comme déjà vu au paragraphe B.I.1, une réaction solide-gaz fait intervenir à la fois la germination et la croissance de la nouvelle phase solide. Il est possible de s'intéresser à chacun de ces deux processus séparément pour établir des lois cinétiques de croissance et de germination. Ces différentes lois ont été répertoriées dans différents ouvrages de cinétique hétérogène [8, 15-20]. Dans cet aperçu bibliographique on va plutôt s'intéresser aux lois cinétiques de transformation donnant la vitesse globale de la réaction en prenant en compte les deux processus.

Dans le cas d'une transformation pseudo-stationnaire dont le processus de croissance admet une seule étape limitante ou plusieurs se déroulant dans la même zone réactionnelle, Soustelle et Pijolat [21] proposent une approche de modélisation basée sur trois grandeurs différentes pour appréhender la cinétique:

* ϕ : la réactivité surfacique de croissance (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) qui ne dépend que des paramètres intensifs, (la température, les pressions partielles de gaz, ...), et dont l'expression se construit à partir d'une modélisation physico-chimique suite à l'écriture d'un mécanisme réactionnel et le choix d'une étape élémentaire comme étape limitante.

* S_m : la fonction d'espace (en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$) dont l'expression sera tirée d'une modélisation géométrique qui prend en compte les spécificités morphologiques de la zone réactionnelle où se déroule l'étape limitante et son évolution au cours de la réaction.

* γ : la fréquence surfacique de germination (en $\text{nbgermes.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) qui donne le nombre de germes qui apparaissent par unité de surface et du temps. Elle dépend de la température, la pression partielle du gaz réactif et l'état de surface du solide [22].

Les auteurs proposent deux tests cinétiques [23] pour vérifier la validité des deux hypothèses de pseudo-stationnarité et l'existence d'une étape limitante de croissance, nous présenterons plus tard au niveau du chapitre III le principe des deux tests cinétiques proposés.

Suivant la vitesse de l'un des deux processus (germination ou croissance) par rapport à l'autre, on distinguera deux types de modèles cinétiques et différentes expressions de vitesse de la réaction [24, 25].

II. 1. 1. Modèles à un seul processus

Ce sont des modèles qui décrivent des transformations où l'un des deux processus se déroule très rapidement comparé à l'autre, de manière à ce qu'on puisse le considérer comme instantané.

On peut distinguer deux cas de figure :

**** Les modèles de germination instantanée***

Dès le contact initial entre le gaz réactif et le solide de départ, la surface de tous les grains se recouvre de germes du solide produit, ces germes vont croître au cours du temps. Tous les germes apparaissent donc au même instant (initial) et aucun germe ne sera formé au cours de la croissance. Tous les grains qui sont dans les mêmes conditions de température et de pression et qui ont la même taille seront dans le même état avec le même taux de conversion et la même épaisseur de la couche de solide produit (Figure 6-a). Dans ce cas de figure, l'expression de la fonction d'espace S_m peut s'écrire comme une fonction de α , c'est-à-dire qu'il suffit de connaître le taux de conversion pour estimer la fonction S_m , cette dernière ne dépendra pas de l'histoire de la transformation avant d'atteindre un taux de conversion donné. La vitesse peut donc s'écrire sans faire intervenir la fréquence surfacique de germination γ comme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P, \dots) S_m(\alpha) \quad (12)$$

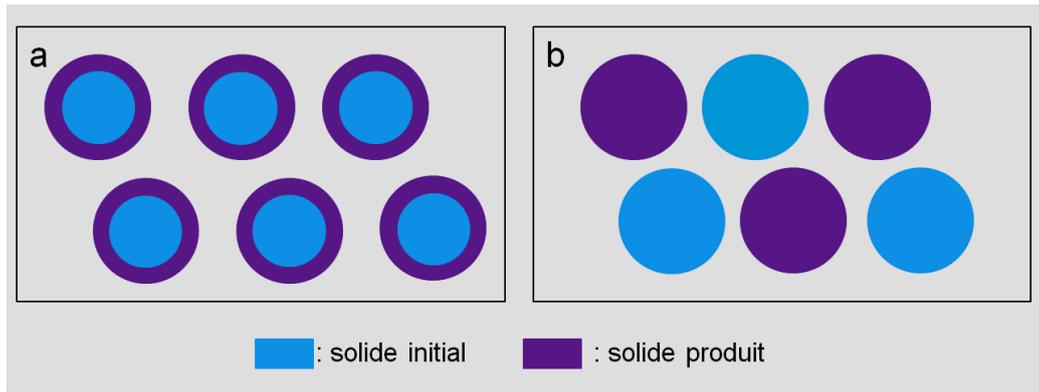


Figure 6: Etat des grains d'une poudre pour une croissance anisotrope à développement interne dans le cas d'une germination instantanée (a) ou une croissance instantanée (b).

L'expression de la fonction d'espace dépendra de la forme géométrique du grain, du sens de développement de la nouvelle phase solide et de la localisation de l'étape limitante. Ses différentes expressions sont données par Soustelle [5].

Dans la littérature il existe d'autres lois de transformation correspondant à un modèle de germination instantanée (en surface) qui sont souvent utilisées par les auteurs. Ces lois ont été répertoriées par Sharp et al. [26] et sont notées $R_{n=1,2,3}$ et $D_{n=1,2,3,4}$, elles décrivent des transformations avec une croissance anisotrope qui se fait par développement interne de la nouvelle phase solide. Pour R_n , l'étape limitant la croissance est une réaction d'interface interne alors que pour D_n , c'est la diffusion. R_1 et D_1 sont applicables à des grains en forme de plaquette, R_2 et D_2 s'appliquent à des grains en forme de cylindres et R_3 et D_4 à des grains sphériques. La loi D_3 , aussi appelée modèle de Jander [27] n'a pas de signification physique comme l'ont souligné plusieurs auteurs [28, 29].

** Le modèle de croissance instantanée*

Dans ce cas, les germes ne vont pas tous apparaître au même instant. Chaque germe qui apparaît va instantanément croître de façon à consommer intégralement le grain du solide initial. Ainsi l'examen de la poudre en cours de transformation montre uniquement des grains intacts et des grains complètement transformés (Figure 6-b).

Quelle que soit la géométrie des grains, la vitesse de la réaction s'écrit comme [25]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \gamma(T, P, \dots) S_m(\alpha) \quad (13)$$

avec :

$$S_m(\alpha) = s_0(1 - \alpha) \quad (14)$$

où s_0 désigne la surface initiale d'un grain. L'équation de la vitesse ne fait pas intervenir la réactivité surfacique de croissance. Il est à noter que parmi les lois répertoriées par Sharp et al. [26] on trouve la loi F1 (couramment appelée loi d'ordre 1) qui correspond à une transformation avec germination aléatoire suivie d'une croissance instantanée.

II. 1. 2. Modèles à deux processus

Dans le cas où la germination se produit de manière continue au cours de la transformation des grains, la compétition entre l'apparition des germes et leur croissance se poursuit jusqu'au moment où toutes les surfaces des grains sont complètement recouvertes par la nouvelle phase solide. A partir de ce moment-là, seul le processus de croissance se produira. La Figure 7 présente l'état d'une poudre ayant subi une transformation à deux processus avec une croissance anisotrope (a) ou bien isotrope (b). Elle montre qu'à un instant donné, les grains qui sont dans les mêmes conditions de température et de pression ne possèdent pas le même taux de conversion.

Contrairement au cas du modèle à un seul processus, la fonction d'espace S_m pour un modèle à deux processus ne peut pas s'écrire comme une fonction de α , c'est-à-dire qu'il ne suffit pas de connaître le taux de conversion pour estimer la fonction d'espace. Autrement dit, si on établit des conditions différentes d'une expérience à une autre, la poudre atteindra un même degré de conversion donné avec une histoire d'apparition et de croissance des germes différentes ce qui donnera deux fonctions d'espaces différentes.

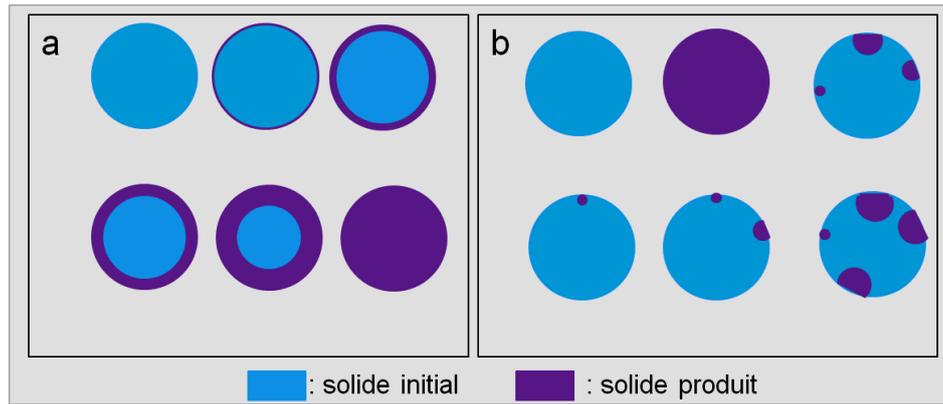


Figure 7: Etat des grains d'une poudre dans le cas d'une transformation à deux processus avec développement interne et croissance anisotrope a) ou croissance isotrope b).

La loi de vitesse globale qui intègre les deux processus de germination et de croissance sera donnée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P, \dots) S_m(t, \dots) \quad (15)$$

L'expression de la fonction S_m fait intervenir les zones réactionnelles de croissance et de germination ainsi que la fréquence surfacique de germination et la réactivité surfacique de croissance, sa construction pour la transformation étudiée dans la cadre de ce travail sera détaillée au troisième chapitre de ce manuscrit. Pijolat et al. [24] proposent un test cinétique (« *test f(α)* ») qui permet de savoir si la transformation est à deux processus ou bien à un seul processus. Mampel [30] a aussi proposé un modèle à deux processus (avec germination en surface) ; toutefois, son modèle est uniquement valable pour une croissance isotrope.

A coté des modèles issus de l'approche adoptée par Soustelle et Pijolat et celui de Mampel, on trouve dans la littérature les lois A_n [26] qui s'appliquent aux transformations à deux processus avec une germination en volume et une croissance isotrope. Ce type de modèle a été développé par Avrami [31] et par Johnson et Mehl [32], il a ensuite été repris par Erofeev [33] en changeant de loi de germination. En principe, ces lois ne peuvent pas s'appliquer dans le cas des réactions gaz-solide, étant donné qu'elles ont été écrites sur la base d'une germination en volume. Toutefois, vu leur simplicité et leur capacité à donner des courbes cinétique sous formes sigmoïdes (qui sont caractéristiques d'un modèle à deux processus), elles continuent à être utilisées pour interpréter les courbes expérimentales.

En dehors de cette classification des modèles (un seul processus/deux processus), dans plusieurs études de la littérature les auteurs utilisent une loi générale de vitesse dont l'expression est donnée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right) f(\alpha) \quad (16)$$

où A est un terme pré-exponentiel, E_{app} est l'énergie d'activation apparente et $f(\alpha)$ est une fonction analytique qui dépend de la nature de la transformation (étape limitante, forme géométrique...). Pijolat et al. [24, 25] montrent que dans le cas d'une germination en surface cette loi n'est valable que pour une transformation à un seul processus, ils établissent une analogie avec la loi de vitesse donnée par l'équation (12) tout en mettant en relief l'avantage que présente l'usage de la réactivité de croissance $\phi(T,P,...)$ par rapport au terme « $A \exp(-E_{app}/RT)$ » qui conduit à l'hypothèse restrictive d'une dépendance de la vitesse en température selon la loi d'Arrhenius et ne prévoit pas une dépendance de la vitesse en pression partielle du gaz réactif ou produit. D'autre part les techniques mathématiques utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux en se basant sur cette loi ont été sévèrement critiquées par Galwey [34-38] sur la base du désaccord sur les valeurs de l'énergie d'activation et du terme pré-exponentiel entre des auteurs ayant interprété les mêmes données expérimentales.

Dans la suite de notre étude nous retiendrons l'approche de modélisation adoptée par Soustelle et Pijolat pour les avantages suivants qu'elle offre:

- elle prend en compte l'aspect mécanistique de la réaction et peut, ainsi, rendre compte de la dépendance de la vitesse en pression partielle sans restrictions sur l'ordre par rapport aux gaz,
- elle considère une germination en surface qui est bien le cas pour les réactions gaz-solide,

- elle permet de rendre compte aussi bien d'un modèle à un seul processus qu'un modèle à deux processus,
- elle ne se limite pas à une dépendance en température selon la loi Arrhenius,
- elle permet de prendre en compte une croissance isotrope ou anisotrope, avec développement interne ou avec développement externe,
- elle prend en compte une géométrie de grains sphérique, cylindrique et en forme de plaquette ou encore en forme de cube et de gélule.

En combinant les différentes hypothèses de la transformation, on peut écrire une quarantaine de modèles différents qui sont répertoriés dans le Tableau 1 en signalant ceux qui ont déjà été classés par Sharp et al. [26].

Tableau 1: Liste des modèles obtenus par combinaison des différentes hypothèses de transformation [25].

		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 ₃)	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	Interface externe
		Diffusion	Diffusion	Diffusion
Germination croissance anisotrope	Développement interne	Interface interne	Interface interne	Interface interne
		Interface externe	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 (Mampel)	Interface interne	Interface interne	Interface interne

II. 2. Modélisation cinétique à l'échelle de l'agglomérat poreux

En passant de l'échelle d'une population de grains à l'échelle d'un agglomérat poreux, on ne peut plus garantir une transformation isotherme et isobare. En effet, l'agglomérat va présenter des résistances aux transferts de chaleur et de matière engendrant ainsi des gradients de température et de pression partielle. La variation de la porosité au cours de la transformation qui peut être due à une variation de taille des grains ou bien à un frittage peut conditionner les phénomènes de transferts, notamment de gaz, de façon à ce que la croissance devienne limitée par l'apport du gaz réactif ou le départ du gaz produit, la réaction peut même s'arrêter suite à une fermeture des pores.

Dans ce paragraphe, on présentera les modèles les plus utilisés et cités dans la littérature tout en mettant en évidence leurs points forts et les aspects de leurs points faibles. (la liste des modèles cités n'est pas exhaustive).

II. 2. 1. Description de l'état de l'agglomérat au cours de la réaction

Les modèles de transformation se sont diversifiés suivant la description faite de l'état des grains denses formant l'agglomérat au cours de la réaction. Le modèle du cœur rétrécissant est l'un des plus vieux modèles utilisés, il fut proposé par Yagi et Kunii en 1955 [39]. Il considère que l'agglomérat est très peu poreux de façon qu'on puisse le comparer à un gros grain dense imperméable aux gaz. Dans le cas d'une fragmentation du solide due à des contraintes mécaniques qui apparaissent au cours de la réaction, la réaction ira suffisamment vite pour colmater les fissures. Ainsi le front mobile de la réaction ne peut avancer de l'extérieur vers l'intérieur qu'en laissant derrière lui une zone du solide complètement transformée comme le montre la Figure 8. Ce modèle se distingue par la simplicité de son écriture mathématique permettant de prendre en compte aussi bien une limitation par la diffusion dans le solide produit qu'une limitation par une réaction d'interface même si, à la base, le processus limitant était une réaction à l'interface interne. Toutefois,

l'hypothèse d'imperméabilité aux gaz demeure grossière et irréaliste dans le cas d'un agglomérat poreux.

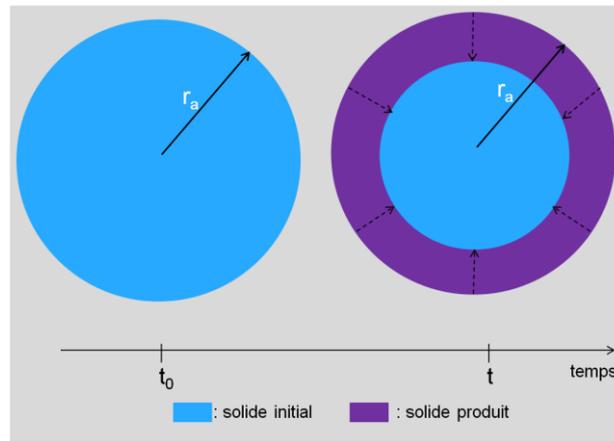


Figure 8: Représentation schématique d'une transformation selon le modèle du cœur rétrécissant.

Afin de donner une description plus réaliste de l'agglomérat en cours de transformation, Ishida et Wen [40] proposent le « porous pellet model » qui considère que tous les grains d'un agglomérat sont accessibles aux gaz et vont réagir individuellement selon le modèle du cœur rétrécissant avec une vitesse décroissante en allant de l'extérieur vers l'intérieur de l'agglomérat, l'état des grains à un instant donné est décrit à la Figure 9-a. Ce modèle a été repris par Tien et Turkdogan dans le cadre de leur étude sur la réduction des oxydes de fer [41] et Sohn et Szekeley [42] pour donner plusieurs extensions sous l'appellation modèle de grains ou « grainy pellet model » (GPM).

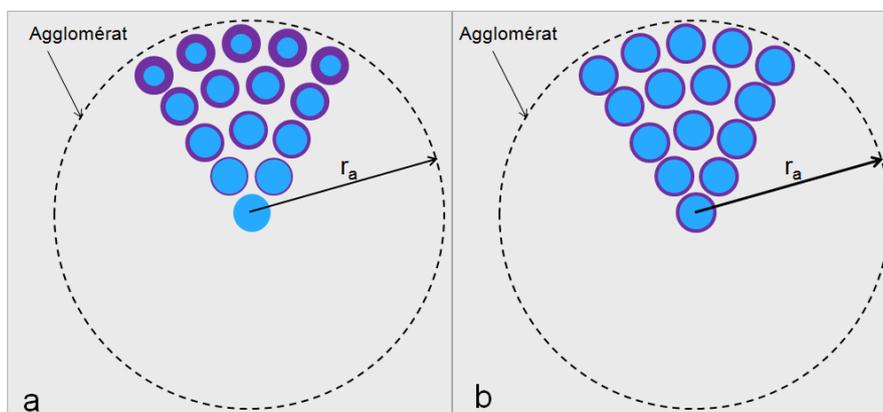


Figure 9: Etat de l'agglomérat pour a) porous pellet model ; b) homogeneous reaction model.

Levenspiel [43] propose le « homogeneous reaction model » qui suppose que tous les grains réagissent avec la même vitesse et par conséquent se trouvent dans le même état et avec le même taux de conversion à un instant donné comme le montre la Figure 9-b.

Une autre approche consistant à considérer la phase solide comme continue ou bien comme étant le complément volumique de la porosité, a été développée par des auteurs qui se sont focalisés sur les réactions impliquant une évolution significative des tailles des pores. Ainsi, au lieu de raisonner sur l'évolution des grains, ils s'intéressent plutôt à l'évolution des pores due à la transformation du solide (Figure 10).

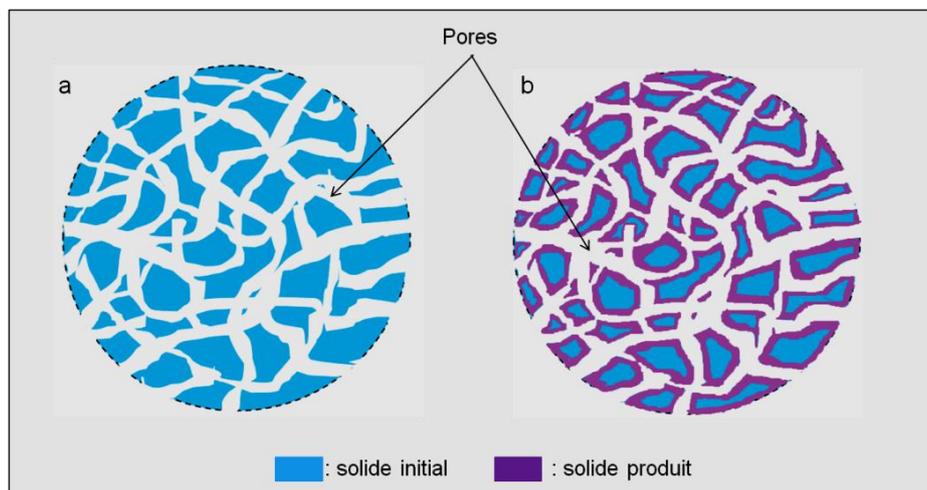


Figure 10: Description du système solide-pores suivant le modèle de pores à l'état initial a) et au cours de la transformation b).

Cette approche a été initiée par Peterson en 1957 [44]. Les modèles qui en dérivent sont connus sous l'appellation modèle de pores ou « pore model ». Dans ce qui suit on reviendra avec plus de précision sur les deux approches de modélisation citées (modèles de grains, modèle de pores) qui englobent la majorité des modèles cités dans la littérature, on s'intéressera également à une loi à laquelle ces deux approches peuvent faire appel.

II. 2. 2. Modèles de grains

Tel qu'il a été proposé par Szekely et Evans [45], ce modèle présentait une avancée significative par rapport aux modèles basiques du cœur rétrécissant, sa description de la

structure solide d'agglomérat correspondant effectivement à celle de nombreux solides poreux. Le modèle reposait sur les hypothèses suivantes :

- l'agglomérat est sphérique et ne change pas de dimensions ni de porosité au cours de la transformation,
- les grains sont sphériques, ont la même taille et réagissent suivant le modèle du cœur rétrécissant,
- il n'y a pas d'accumulation de réactifs ni de produits gazeux dans la phase gazeuse,
- la réaction est équimolaire, le système est isotherme,
- la vitesse est d'ordre « 1 » par rapport au gaz réactif.

Ces hypothèses simplificatrices ont été à l'origine du développement d'extensions plus réalistes du modèle original [46]. L'effet d'une distribution de tailles de grains a été introduit par Szekely et Propster [47]. Kimura et al. [48] et Heesink et al. [49] ont étendu la prise en compte d'une distribution de tailles de grains à une évolution de tailles au cours de la transformation. Une possible variation de la porosité due à un frittage de grains au cours de la réaction a été décrite par une loi empirique et introduite dans le modèle par Szekely et Evans [50]. Lors de leur étude de la sulfatation de l'oxyde de calcium, Georgakis et al. [51] et Ranade et Harisson [52] ont étendu la prise en compte de l'évolution de la porosité à des cas où cette grandeur varie suite à une expansion de tailles des grains due à un facteur d'expansion élevé ($Z=3,4$). Dans ce même sens Garza-Garza et Dudukov [53] ont proposé le « modified grain model » tout en gardant l'hypothèse d'une taille moyenne de pores. Ce dernier modèle a été repris et modifié par Rahimi et Nisiar [54] de manière à prendre en compte un système anisotherme, leur modèle a été utilisé pour modéliser l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium et la réduction de l'hématite.

Remarque : le modèle de grains a souvent été appliqué à un agglomérat sphérique composé de grains sphériques, il est à signaler que son écriture mathématique telle qu'elle a été

présentée par Szekely et Sohn en 1972 [42] prend en compte les cas d'un agglomérat de forme cylindrique, sphérique ou sous forme de plaquette et il en est de même pour la géométrie des grains qui le composent.

Les améliorations apportées au modèle de grains ont pu dépasser les hypothèses grossières faites sur le profil de température au sein de l'agglomérat, la porosité, la taille uniforme de grains, le caractère équimolaire de la réaction et la faible résistance au transfert de masse. Toutefois, les auteurs ont continué à considérer des grains qui réagissent suivant le modèle du cœur rétrécissant (développement interne) et souvent avec une vitesse d'ordre égal à « 1 » par rapport au gaz réactif. Cette dernière hypothèse concernant l'ordre par rapport au gaz réactif vient de l'utilisation de la loi d'additivité des temps caractéristiques [20] (Law of Additive Reaction Times : ART) pour l'estimation de la vitesse de la réaction, ainsi que montré ci-après.

II. 2. 3. Loi d'additivité des temps caractéristiques (ART)

Cette loi a été mise en évidence par Szekely, Evans et Sohn en travaillant sur le modèle de grains [20] ; elle permet de donner une expression analytique simple aussi bien pour le taux de conversion en fonction du temps (forme intégrale) que pour la vitesse (forme différentielle). L'« ART » est exacte dans le cas d'un grain dense qui se transforme selon un cœur rétrécissant et présente une bonne approximation dans le cas d'un solide poreux, puisque la solution exacte dans ce dernier cas nécessite la résolution numérique des équations différentielles du second ordre qui gouvernent la transformation. La loi émane d'une évaluation des différentes résistances au transport de matière dans le cas d'une transformation en régime mixte : réaction chimique-diffusion gazeuse. Elle a été explicitement exprimée par Sohn en 1978 [55]. L'auteur définit trois temps caractéristiques différents:

- temps caractéristique chimique (τ_{ch}) qui correspond au temps requis pour une conversion complète du réactif solide si la réaction était contrôlée par un régime chimique pur,

- temps caractéristique diffusionnel (τ_{diff}) qui correspond au temps nécessaire pour

avoir une conversion complète du solide réactif si la réaction était sous le contrôle d'un régime diffusionnel pur (au sein de l'agglomérat),

- temps caractéristique de transfert externe (τ_{ext}) qui correspond au temps requis pour avoir une conversion complète du réactif solide si la réaction était contrôlée par le transport du gaz réactif vers l'agglomérat.

L'« ART » repose sur les hypothèses suivantes :

- les trois processus (transfert externe, la diffusion dans le volume de l'agglomérat et la réaction chimique proprement dite) interviennent en série et par conséquent, leurs résistances vont s'ajouter. Ainsi, on peut écrire le temps requis pour une conversion complète comme :

$$t_{\alpha=1} = \tau_{ch} + \tau_{diff} + \tau_{ext} \quad (17)$$

L'équation (17) est aussi valable pour un taux de conversion intermédiaire ($\alpha < 1$),

- l'agglomérat ainsi que les grains qui le forment peuvent avoir la forme d'une sphère, d'un cylindre ou d'une plaquette,

- la transformation des grains se fait par développement interne de la nouvelle phase solide,

- la vitesse est d'ordre égal à 1 par rapport au gaz réactif,

- la transformation peut être à « un seul processus » ou à « deux processus »,

L'un des points forts de cette loi réside dans la possibilité de comparer les différentes résistances en calculant le rapport entre temps caractéristiques. A titre d'exemple Szekely et al. [20] ont défini le critère σ^2 pour estimer le poids de la résistance diffusionnelle par rapport à celui de la résistance chimique :

$$\sigma^2 = \frac{\tau_{diff}}{\tau_{ch}} \quad (18)$$

Malgré les avantages qu'elle présente et son utilisation par les extensions faites aux modèles de grains, cette loi garde l'hypothèse forte d'une vitesse d'ordre égal à « 1 » par rapport au réactif gazeux ainsi qu'une croissance de la nouvelle phase solide par développement interne. De plus, pour rendre compte d'un cas de germination- croissance (modèle à deux processus) et par suite retrouver une courbe cinétique sous forme sigmoïde, Sohn et Kim [56] ont intégré dans l'ART une loi de germination-croissance d'Erofeev [33], or on a déjà montré dans la section (II.1.2) que cette loi n'est valable que pour une germination en volume. Ainsi, on peut conclure que l'ART n'est qu'approximative hors de ses hypothèses simplificatrices, toutefois, elle continue à être utilisée dans des cas généraux notamment en raison de la simplicité de son utilisation pour la modélisation à l'échelle du réacteur [57].

II. 2. 4. Modèles de pores

Ces modèles ont été utilisés pour décrire des transformations avec ouverture et création de pores comme dans le cas de la gazéification du charbon, ou fermeture et bouchage de pores à l'image de la sulfatation de la chaux [58]. Ils se sont sophistiqués en tendant vers une description plus réaliste de la structure poreuse. Sahimi et al. [46] précisent que les premiers modèles qui ont été élaborés suivant cette approche présentent l'espace poreux comme un ensemble de capillaires de différentes tailles et avec une orientation régulière ou aléatoire sans rendre compte de leur chevauchement ce qui donne une surestimation du volume poreux. C'est Avrami [59] qui donne pour la première fois la relation prenant en compte le recouvrement des pores. Cette relation est à la base du modèle de pores aléatoire ou « random pore model » développé par Bhatia et al. [60]. Le modèle de pores considère un réseau de pores cylindriques avec une distribution de taille continue et aléatoire tout en prenant en compte leur chevauchement. Limité au départ à un cas de contrôle chimique, le modèle fut étendu à un cas plus général prenant en compte les différentes résistances au transport de la matière et utilisé pour modéliser la gazéification du charbon [61] et la carbonatation de CaO [62]. Une extension du même modèle, appelée « discrete random pore model », a été développée afin de traiter le cas d'une structure poreuse dominée par les

micropores [63]. Il existe des descriptions plus minutieuses de la structure poreuse, celles proposées par Sotirchos et Zarkanitis dans le cadre de l'étude de la sulfatation de (CaCO_3) après calcination en faisant appel à un bilan de population sur les pores en est une [64].

Malgré l'apport de ces modèles, notamment le fait qu'ils rendent compte d'une importante variation de la porosité, ils demeurent basés sur l'approximation d'un développement interne de la phase solide et d'un ordre par rapport au gaz réactif égal à « 1 ». D'autre part, la plupart des auteurs ont considéré un modèle à un seul processus négligeant ainsi l'effet de la germination sur la cinétique.

II. 2. 5. Autres approches

Enfin, il est à signaler qu'il existe d'autres modèles qui ne sont pas forcément classables dans l'une des approches précitées comme le modèle « boulet » de Patisson et al. [65]. Ce modèle se distingue par le traitement des réactions non équimolaires, en régime transitoire et en conditions anisothermes, les termes transitoires d'accumulation sont inclus dans toutes les équations de bilan. Il permet la modélisation des réactions avec de forts effets thermiques [58] ainsi que la prise en compte d'éventuels constituants inertes du solide et du gaz. Différentes lois de vitesse et différents régimes de diffusion peuvent être implémentés dans le modèle, il est possible d'intégrer une description de la porosité suivant le « grain model » ou bien le « random pore model » de Bhatia et Perlmutter . En revanche, le « boulet » conserve les hypothèses d'un développement interne de la phase solide et n'est valable que pour un solide sphérique et une transformation à un seul processus.

D'autre part, afin d'adapter l'approche cinétique de Soustelle et Pijolat à l'échelle de l'agglomérat poreux, le centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne a développé en collaboration avec le groupe ASTEK Rhône-Alpes le logiciel de modélisation cinétique CIN4. Ce Logiciel permet le couplage des lois cinétiques présentées dans le Tableau 1 (B.II.1.2) avec les transferts de matière et de chaleur à l'échelle de l'agglomérat et/ou à l'échelle du réacteur, permettant ainsi de considérer des agglomérats (ou lit de poudre) présentant des gradients de température et de pression. Il est possible de

modéliser des réactions endothermiques et exothermiques, différentes lois de porosité et de transferts peuvent être introduites dans le code de calcul.

La modélisation à l'échelle de l'agglomérat repose sur les hypothèses suivantes :

- les agglomérats sont sphériques, isotropes et ont le même rayon,
- la convection est négligée au sein de l'agglomérat, la diffusion est le mécanisme de transfert considéré aussi bien pour la chaleur que pour la matière,
- le gaz est considéré comme gaz parfait,
- les propriétés physiques de l'agglomérat (masse volumique, capacité calorifique...) varient au cours de la réaction,
- l'ordre de la vitesse par rapport au réactif gazeux est issu d'une modélisation mécanistique de la réaction à l'échelle d'une population de grains denses isotherme et isobare et peut prendre des valeurs différentes de « 1 »,
- les grains denses constituant l'agglomérat peuvent être sphériques, cylindriques et en forme de plaquette,
- la croissance de la nouvelle phase solide peut être isotrope ou anisotrope et peut se faire par développement interne ou externe,
- la transformation peut être à un seul processus ou à deux processus (avec une germination de la nouvelle phase solide en surface),

L'apport de CIN4 réside dans le fait de rompre avec les hypothèses restrictives d'un ordre de vitesse égal à « 1 » par rapport au gaz réactif ainsi qu'avec le développement interne du solide, il rend aussi possible la modélisation des transformations à deux processus à l'échelle de l'agglomérat et/ou du réacteur sans passer par l'usage d'une loi cinétique d'Erofeev [33]. Dans le cadre des travaux de thèse de Lydie Rouchon [66], CIN4 a été testé

avec succès pour simuler le blocage cinétique lors de la carbonatation de l'oxyde de calcium en se basant sur un modèle cinétique à deux processus avec croissance isotrope avec un germe par grain et en prenant en compte l'effet de la forte évolution de la porosité. On reviendra avec plus de détails sur la procédure de modélisation cinétique sous CIN4 dans le troisième chapitre.

III. Conclusion

Cet aperçu bibliographique sur la modélisation des réactions solide-gaz nous a permis de mettre en évidence la multitude et la richesse des approches adoptées pour appréhender la cinétique de ces réactions que ce soit à l'échelle d'une population de grains denses isotherme et isobare ou bien à l'échelle de l'agglomérat poreux. Une lecture critique de ces modèles nous permet de signaler les limites suivantes :

- la plupart des modèles considèrent une transformation à un seul processus en supposant la germination instantanée par rapport à la croissance ou bien l'inverse. Ceux qui prennent en compte la germination vont souvent dans le sens d'une germination en volume ce qui n'est pas le cas des réactions solide-gaz pour lesquelles les germes apparaissent à la surface du solide de départ,

- à l'échelle de l'agglomérat, les grains denses sont supposés se transformer suivant le modèle du cœur rétrécissant, ceci limite les modèles à des transformations avec un développement interne de la phase solide. Cette hypothèse fait que la seule expansion volumique du grain soit due à la différence des volumes molaires entre les deux phases solides ($Z > 1$), autrement dit, une telle hypothèse sous-estime l'expansion volumique du grain dans le cas d'un développement externe et, par suite, peut surestimer la porosité au cours de la transformation,

- à l'échelle d'une population de grains denses, l'effet de la pression est rarement inclus dans l'expression de la vitesse. Au niveau de l'agglomérat, cet effet se traduit par un ordre par rapport au gaz réactif égal à « 1 ». Cette dernière hypothèse n'est pas seulement

abusive dans le sens où l'ordre peut être différent de « 1 » mais elle montre aussi une incapacité d'intégrer le mécanisme réactionnel dans l'information cinétique.

Dans notre étude on retiendra l'approche proposée par Soustelle et Pijolat pour la modélisation à l'échelle de la population de grains denses isothermes et isobares étant donné qu'elle ne présente pas les limitations mentionnées ci-dessus. Pour passer à la modélisation à l'échelle de l'agglomérat, on fera appel à CIN4. Une description de la porosité appropriée à la réaction étudiée sera implémentée dans le code de calcul.

Pour mener cette étude on a choisi de s'intéresser à la réaction d'oxydation sèche d'une poudre de cuivre nanométrique pour les raisons suivantes :

- la possibilité d'une étude mécanistique de cette réaction et par suite de décrire la dépendance de la vitesse en pression partielle d'oxygène,

- la création de la nouvelle phase solide se fait par développement externe ce qui la place dans la catégorie des réactions non prises en compte par l'hypothèse simplificatrice du cœur rétrécissant,

- elle présente un intérêt industriel potentiel.

C. L'Oxydation sèche du cuivre

Le cuivre est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés, par exemple il est utilisé comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages. Ces différentes applications industrielles le font souvent intervenir sous forme d'un matériau massif, ceci explique le fait que la plupart des études qui se sont intéressées à son oxydation sont faites avec des plaquettes. Ces études peuvent être classées en deux catégories :

- l'étude de l'oxydation du cuivre comme étant un phénomène de dégradation des matériaux et des alliages dans l'environnement de leur usage, d'où l'utilisation du terme « corrosion »,

- l'étude de l'oxydation du cuivre comme étant une voie de production de ses oxydes, notamment pour la préparation des couches minces semi-conductrices de cuprite (Cu_2O) et de ténorite (CuO) [67].

Dans le cadre de cette deuxième famille d'études (voie de production d'oxydes), l'oxydation de poudres nanométriques de cuivre suscite de plus en plus l'intérêt de la communauté scientifique. En effet, il est possible de valoriser le développement externe de la phase oxyde [9,68] pour synthétiser des grains d'oxydes nanométriques creux qui sont des candidats potentiels pour des applications en catalyse [68] ou bien comme capteurs de gaz [69]. Les oxydes de cuivre de taille nanométriques sont aussi prometteurs pour la formulation de nano-fluides à haute conductivité thermique [70,71].

Dans ce qui suit, on donnera un aperçu des résultats des différents travaux menés sur la réaction d'oxydation du cuivre sous les formes massive et divisée (poudre).

Les premières études qui portent sur l'oxydation sèche du cuivre reviennent aux travaux de Wagner et al. [72] pendant les années trente. Depuis les études se sont multipliées en mettant l'accent sur les lois cinétiques et la dépendance entre vitesse d'oxydation d'une part et pression partielle d'oxygène et température d'autre part. En prenant en compte le fait que cette réaction est aussi fonction de la structure de la couche d'oxyde formée ainsi que ses propriétés thermodynamiques et de transport, une bonne maîtrise de ces propriétés s'avère cruciale pour comprendre les mécanismes mis en jeu et les corrélés aux lois cinétiques.

I. Stabilité thermodynamique des phases oxydes produites

Les auteurs s'accordent sur le fait que la cuprite (Cu_2O) et la ténorite (CuO) sont les produits de l'oxydation du cuivre par l'oxygène. Pour établir les zones de stabilité de ces deux phases en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, on considère les réactions bilan reportées dans le Tableau 2:

Tableau 2: Les réactions de production de la cuprite et la ténorite ($P(\text{O}_2)$ en atm).

Réaction (<i>i</i>)	Constante d'équilibre K_i	Variation d'enthalpie libre de la réaction $\Delta G_{r,i}^0$
1) $\text{Cu}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{CuO}_{(s)}$	$K_1 = \frac{1}{(P_{\text{O}_2})_{\text{éq}}^{\frac{1}{2}}}$	$\Delta G_{r,1}^0$
2) $\text{Cu}_{(s)} + \frac{1}{4} \text{O}_{2(g)} = \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$K_2 = \frac{1}{(P_{\text{O}_2})_{\text{éq}}^{\frac{1}{4}}}$	$\Delta G_{r,2}^0$
3) $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = 2 \text{CuO}_{(s)}$	$K_3 = \frac{1}{(P_{\text{O}_2})_{\text{éq}}^{\frac{1}{2}}}$	$\Delta G_{r,3}^0$

A partir de l'équation (19) on a calculé les constantes d'équilibres pour chaque réaction à différentes températures en se basant sur la base de données thermodynamiques du logiciel COACH de Thermodata [73].

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r,i}^0}{RT}\right) \quad (19)$$

Ceci nous a permis de déduire la pression partielle d'oxygène à l'équilibre pour chaque réaction à une température donnée à partir des expressions des constantes d'équilibre reportées dans le Tableau 2. Ainsi, on a pu tracer le diagramme ($P(\text{O}_2)_{\text{éq}}$, T) du cuivre et de ses oxydes (Figure 11).

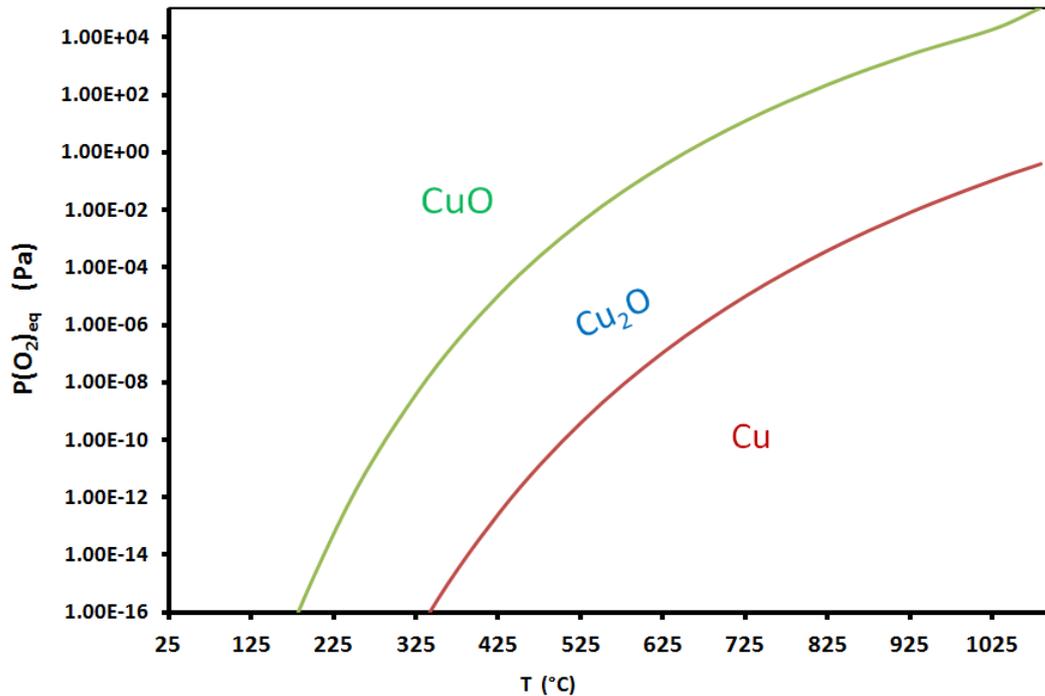


Figure 11: Diagramme (P(O₂)_{eq}, T) du cuivre et de ses oxydes.

La lecture de ce diagramme nous permet de conclure que le cuivre n'est jamais en équilibre avec la ténorite (CuO). Ainsi, cette dernière phase ne se forme que par conversion de la cuprite suivant la troisième réaction du Tableau 2.

II. Structure et propriétés des oxydes formés

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la cuprite et la ténorite, notamment leur non-stœchiométrie, en faisant appel à diverses techniques telles que la thermogravimétrie et la mesure de la conductivité électrique.

II. 1. Structure de la cuprite (Cu₂O)

La structure du cristal de cuprite est cubique de type $Pn\bar{3}m$ (Figure 12). Sa couleur est rouge et sa densité est de 6.10^3 kg.m^{-3} . La cuprite est reconnue comme un semi-conducteur de type- p dont les défauts majoritaires sont des lacunes de cuivre neutres, des lacunes de cuivre mono-chargées et des trous électroniques [74-77].

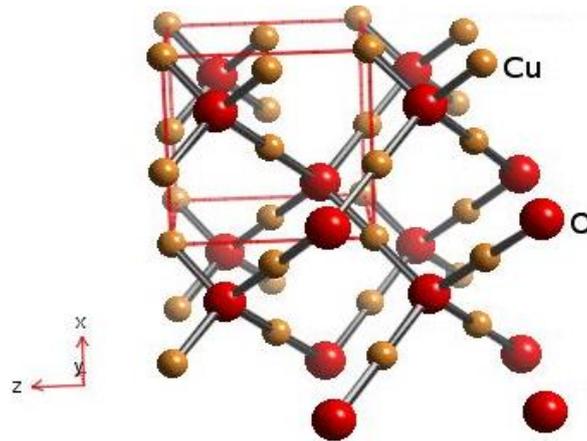


Figure 12: Structure cristallographique de la cuprite.

Toutefois, il existe quelques études qui vont à l'encontre de ce dernier constat concernant la nature des défauts chargés. En effet, Peterson et Wiley [78] ont proposé la présence d'oxygène interstitiel mono-chargé (O_i') en parallèle avec les lacunes de cuivre neutres et mono-chargées. Park et Natesan [79] ont reporté une dépendance de la conductivité électrique en pression partielle d'oxygène de $1/6$ ($\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$) ce qui semble indiquer la présence de lacunes de cuivre doublement chargées (V_{Cu}'') ou bien un oxygène interstitiel doublement chargé (O_i'').

L'étude bibliographique de la non-stœchiométrie de la cuprite conduit à trois enseignements: l'accord sur la conduction de type p de la cuprite, l'accord sur la lacune de cuivre neutre en tant que défaut neutre prédominant et le désaccord sur la nature des défauts chargés. Il est à noter que toutes ces études ont été effectuées à haute température ($T > 600^\circ C$), la littérature n'évoque pas de travaux qui ont été réalisés à basse température ($T < 600^\circ C$).

II. 2. Structure de la ténorite (CuO)

La ténorite est de structure monoclinique (Figure 13). Sa densité est de $6,31.10^3$ $kg.m^{-3}$ et sa couleur est noire. Les premières études consacrées à l'investigation de la non-stœchiométrie de la ténorite reviennent aux travaux de Tretaykov et al. [80]. Le rapport O/Cu a été trouvé inférieur à 1 ce qui suppose une structure déficitaire en oxygène ou riche en

cuivre. Des lacunes d'oxygène neutres ou bien du cuivre interstitiel neutre ont été avancés par les auteurs comme défauts possibles. L'absence de lacunes chargées n'a pas été justifiée.

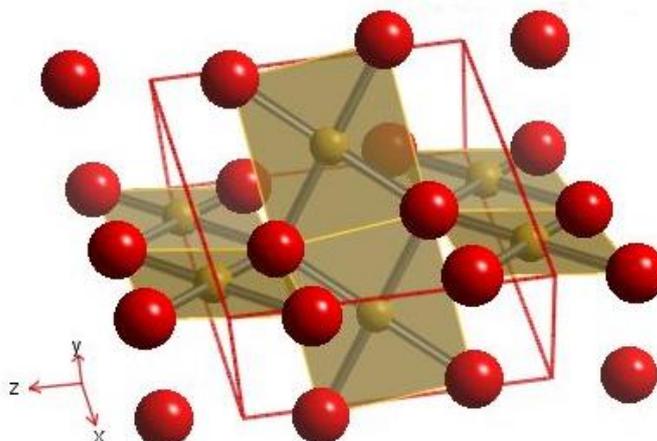


Figure 13: Structure cristallographique de la ténorite.

Ettorche [81] a examiné la nature des défauts de la ténorite par thermogravimétrie, il a également mis en évidence une structure sous-stœchiométrique en oxygène ou sur-stœchiométrique en cuivre dont l'écart à la stœchiométrie diminue en augmentant la pression partielle d'oxygène. La dépendance entre ces deux paramètres à 865°C est décrite par la relation (20).

$$\log(P_{O_2}) = 218,658x - 218,42 \quad (20)$$

avec $x = O/Cu$ et P_{O_2} en atmosphère

D'après cette relation la stœchiométrie est obtenue en imposant une pression d'oxygène de 2,1 atm. L'auteur a également souligné l'augmentation du volume de la maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie ce qui présente un argument en faveur du cuivre interstitiel car des lacunes d'oxygène ne feraient pas *a priori* augmenter le volume de la maille. Milliken et Cordaro [82] contredisent Ettorche et Tretaykov, le rapport O/Cu qu'ils évaluent par thermogravimétrie est supérieur à 1, ils évoquent une structure déficitaire en cuivre sans spécifier la charge des lacunes de cuivre. Wold et al. [83] proposent trois types de défauts, des lacunes de cuivre doublement chargées ($V_{Cu}^{''}$), des ions de $Cu(III)$ qui peuvent être sous la forme (Cu_{Cu}°) ou (Cu_i^{∞}) ; ce changement de valence du cuivre est probablement dû au

piégeage de trous d'électrons par les ions de $Cu(II)$, ces trous d'électrons accompagnent l'apparition des lacunes du cuivre pour assurer l'électro-neutralité au sein de la ténorite. Cette dernière proposition semble plus convaincante étant donné que la ténorite est un semi-conducteur de type-p. Kryukova et al. [84] ont étudié la structure de la ténorite par microscopie électronique à transmission et ont mis en évidence une structure présentant des défauts linéaires (dislocations) et bidimensionnels (joints de grains).

Comme pour le cas de la cuprite, toutes les études visant à déterminer la nature de défauts présentés par la ténorite sont réalisées à haute température ($T > 600^{\circ}C$), ceci s'explique par le fait que la plupart des études qui portent sur l'oxydation sèche du cuivre sont faites à haute température et donc c'est dans cette gamme de températures que les auteurs ont cherché à étudier les propriétés des phases oxydes produites.

III. Nature de la phase oxyde produite

A haute température ($T > 600^{\circ}C$), les auteurs [77] s'accordent sur la formation d'une monocouche composée de cuprite uniquement en travaillant sous des conditions de pression partielle d'oxygène et de température qui décrivent la zone de stabilité thermodynamique de cette phase oxyde (Figure 11). Par contre, en se plaçant dans la zone de stabilité thermodynamique de la ténorite, une couche duplex $CuO-Cu_2O$ majoritairement composée de cuprite se forme. La formation de la cuprite peut être expliquée de la façon suivante : la formation d'une couche fine et compacte de CuO à la surface du métal, va inhiber le transport de l'oxygène vers l'interface Cu/CuO , par suite la pression d'oxygène à cette interface sera nettement inférieure à la pression ambiante de façon à se trouver dans la zone de stabilité de la cuprite d'où le développement d'une couche de Cu_2O entre celle de la ténorite et la surface du métal. Cette hypothèse est en accord avec les résultats publiés par Vinogradov et al. [85].

A basse température ($T < 600^{\circ}C$) il n'y a pas de consensus sur la nature de la phase oxyde formée parmi le peu d'études qui ont été menées ; ceci est en parti dû à la différence entre les conditions expérimentales adoptées pour chaque étude. En effet la nature de l'oxyde formé dépend sensiblement de la pression partielle d'oxygène, de la température et aussi de la durée de traitement oxydant. Selon ces trois conditions on peut former la cuprite uniquement, la ténorite uniquement ou bien les deux à la fois (Tableau 3) [86].

Tableau 3: Nature de la phase oxyde formée suivant les conditions de température, de pression partielle d'oxygène et la durée du traitement oxydant. * : cuprite majoritaire, ° : ténorite majoritaire.

T (°C)	atmosphère	Durée (min)	Oxyde formé	Référence
$100 \leq T \leq 300$	air	30	Cu_2O	[87]
$350 \leq T \leq 450$	air	30	CuO	
300	air	10	Cu_2O	[88]
300	100% O_2	20	Cu_2O-CuO	
105 - 155	1,3% - 20% O_2	134	Cu_2O	[89]
$100 \leq T \leq 260$	air	20	Cu_2O-CuO *	[90]
140	air	35	Cu_2O	[91]
$T \leq 275$	air	45	Cu_2O	[92]
$275 < T \leq 325$	air	45	Cu_2O-CuO	
$325 < T \leq 350$	air	45	CuO	
$100 \leq T \leq 327$	air	120	Cu_2O	[93]
400	air	120	Cu_2O	[94]
500	air	120	Cu_2O-CuO *	
600 - 700	air	120	Cu_2O-CuO	
170	air synthétique	200	Cu_2O-CuO *	[95]
240	air synthétique	200	Cu_2O-CuO °	

IV. Cinétique d'oxydation

Remarque : dans la plupart des travaux de la littérature, la plaquette (ou les grains) de cuivre étant recouverte d'une couche native d'oxyde, se transforment suivant un modèle à un seul processus étant donné que les germes ont déjà été formés avant de commencer l'essai d'oxydation (sauf préparation particulière de la surface).

La loi cinétique ainsi que la nature de la dépendance en température et en pression partielle d'oxygène seront présentées d'abord pour des études menées à haute température ($T > 600$ °C) puis à basse température.

IV. 1. Lois cinétiques d'oxydation du cuivre à haute température

Depuis les premiers travaux de Wagner [72], il y a eu un consensus sur l'oxydation du cuivre à haute température suivant une loi parabolique. Cette loi qui est donnée par l'équation (21) est valable dans les deux cas de figure précités, c'est-à-dire en cas de formation de la cuprite uniquement et en cas de formation d'une couche duplex composée des deux oxydes :

$$w^2 = k_p t \quad (21)$$

Le terme w désigne l'avancement de la réaction qui peut être déterminé par le suivi de la variation de la masse par unité d'aire (A) pendant le temps dt ; dans ce cas la loi cinétique s'écrit : $(\Delta m/A)^2 = k_p t$ et la constante de vitesse (ou constante parabolique) s'exprime en $kg^2.m^{-4}.s^{-1}$.

La loi parabolique est le résultat d'un processus d'oxydation limité par une étape de diffusion en volume d'oxyde. La diffusion en question est celle des lacunes de cuivre présentes dans les deux oxydes, les deux types de lacunes ionisées et neutres peuvent diffuser. D'autre part, quelques auteurs évoquent une faible participation de la diffusion aux joints de grains [79,96] en allant vers des températures proches de 600°C.

IV. 2. Lois cinétiques d'oxydation du cuivre à basse température

L'oxydation du cuivre à basse température a été peu étudiée. Contrairement à l'oxydation à haute température, il n'y a pas d'accord sur la loi cinétique. Kubaschewski et Hopkins [97] évoquent une loi logarithmique (équation (22)) à 100°C, une loi cubique (équation (23)) en travaillant entre 100 et 250°C, et la loi parabolique (équation (21)) pour des températures supérieures à 250°C :

$$w = k_{\log} \log(at + 1) \quad (22)$$

$$w^3 = k_c t \quad (23)$$

Roy et al. [98], Mott et Cabrera [99] et Fromhold [100] ont également signalé une loi parabolique pour des températures entre 200°C et 300°C. Comme on l'a déjà expliqué, une loi parabolique correspond à un processus d'oxydation limité par une étape de diffusion. Dans le cas de basses températures, la diffusion n'est pas forcément thermiquement activée. D'après

Mott et Cabrera [99] il s'agit d'une diffusion sous l'effet d'un champ électrique qui est différente de la diffusion à haute température qui se fait sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. La diffusion via les joints des grains [79] dont l'énergie d'activation est faible par rapport à la diffusion intra-granulaire peut également intervenir, en effet ce mode de diffusion devient prépondérant pour des températures inférieures à la moitié de la température de fusion du cristal [103], ce qui est le cas pour des températures inférieurs à 600°C pour la ténorite et la cuprite. L'oxydation selon une loi cubique correspond à un processus d'oxydation limité par le transport de cations métalliques sous l'effet d'un champ électrique [101]. Lindesberg [102] évoque une loi logarithmique et l'attribue à une limitation par une étape d'adsorption qui se fait loin des hypothèses simplificatrices de Langmuir (il y a une interaction entre les molécules d'oxygène adsorbées, prise en compte du gêne stérique et création de sites d'adsorption au cours de l'adsorption).

Surovoi et Borisova [93] rapportent une loi parabolique en oxydant une couche mince de cuivre à 250°C. À 200 °C, sous l'effet d'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, ils signalent le passage d'une loi logarithmique inverse à une loi logarithmique. Li et al. [91] évoquent également une loi logarithmique inverse à 140°C sous air. Une loi logarithmique inverse peut correspondre à une limitation de l'oxydation par le transport d'électrons ou d'ions sous l'effet d'un champ électrique dans la couche d'oxyde, elle peut aussi correspondre à une limitation par une étape de chimisorption ou bien par la formation de cavités dans le film d'oxyde [103].

IV. 3. Dépendance en température

La dépendance en température est souvent étudiée en prenant en compte une oxydation suivant la loi parabolique. La majorité des travaux publiés confirment le fait que la température joue un effet accélérateur sur l'oxydation du cuivre. Cet effet se traduit par une constante parabolique d'oxydation (k_p) obéissant à la loi d'Arrhenius. Toutefois, il y a une dispersion remarquable dans les valeurs d'énergies d'activation apparente reportées. Ceci peut être expliqué par les deux points suivants :

- la nature du processus limitant la réaction (étape de diffusion) dépend de la température. En effet, suivant la température imposée, la réaction peut être contrôlée par une diffusion en volume de Cu_2O , ou une diffusion en volume de Cu_2O accompagnée d'une diffusion via les joints de grains, ou encore une diffusion via les joints de grains uniquement

[103]. Ainsi, la comparaison entre les différentes valeurs d'énergies d'activation publiées dans la littérature doit être faite pour des essais d'oxydation réalisés dans les mêmes gammes de températures.

- dans le cas où une couche d'oxyde duplex se forme ($\text{Cu}_2\text{O-CuO}$), le processus de diffusion limitant la réaction peut avoir lieu dans le volume de la ténorite [79, 104] (et non pas de la cuprite). Ainsi, l'énergie d'activation peut aussi dépendre de la composition de la couche d'oxyde formée.

Dans leur revue sur l'oxydation du cuivre entre 350°C et 1050°C, Jiang et al. [105] montrent que la dispersion dans les valeurs de l'énergie d'activation peut aussi résulter d'une différence de pureté entre les différents échantillons de cuivre oxydés. Les valeurs recensées dans la littérature sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4: Les valeurs d'énergies d'activation recensées dans la littérature.

Echantillon initial de cuivre (pureté, impuretés, préparation...)	Atmosphère (1 atm)	Température (°C)	Energie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Référence
99,999 %	O_2	900 - 1050	110 - 123	Kofstad et Haugrud [77]
99,995 %	O_2 ou air	750 - 1040 450 - 750 350 - 450	172 84 223	Park et Netasen [79]
avec couche native de Cu_2O	Air synthétique	150 - 300	69 et 133	Yabuki et Tanaka [95]
99,87%	O_2	110 - 125	50	Roy et al. [98]
* OFHC	O_2	300 - 500	39	Tylecote [104]
** FZR (99,9999%)	O_2	800 - 1050	173	Jiang et al. [105]
6 N (99,9999%)		550 - 800	93	
		350 - 550	49	
		800 - 1050	173	
4 N (99,99%)		550 - 800	111	
		350 - 550	40	
	800 - 1050	173		
99,99 %	air	900 - 1050	140	Mrowec et Stoklosa [106]

*OFHC : Oxygen-Free High thermal conductivity Copper, ** trois échantillons présentant des impuretés différentes.

Remarque : on peut se poser la question quant à la validité de l'hypothèse d'une vitesse d'oxydation suivant la loi d'Arrhenius que considèrent les différents auteurs, et la proposer comme un quatrième point qui explique la dispersion des valeurs d'énergies d'activation apparente reportées.

IV. 4. Dépendance en pression partielle d'oxygène

Dans le cas où il se forme une couche d'oxyde duplexe ($\text{Cu}_2\text{O-CuO}$), la vitesse de la réaction est indépendante de la pression partielle d'oxygène. En effet, dans ce cas de figure la pression partielle d'oxygène à l'interface $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ est fixée par l'équilibre thermodynamique entre les deux oxydes et est par suite différente de celle en contact avec CuO ($P(\text{O}_2)$ ambiante) [77].

Dans le cas où la couche d'oxyde ne comporte que la cuprite (Cu_2O), la dépendance de la vitesse en pression partielle d'oxygène dépend de la nature de l'étape limitante et des défauts ponctuels de la phase oxyde impliqués dans la réaction [77]. Pour une oxydation à haute température ($T > 900^\circ\text{C}$) suivant une loi parabolique, Wagner et Stolska [74] ont reporté une dépendance de la vitesse en $P(\text{O}_2)^{1/7}$ alors que Mrowec et Stoklosa [106] ont reporté une dépendance en $P(\text{O}_2)^{1/4}$. Dans la même gamme de températures, Haugsrud et Kofstad [77] ont montré que la dépendance passe de $P(\text{O}_2)^{1/7}$ en travaillant à faible pression partielle d'oxygène [10^{-4} - $2 \cdot 10^{-2}$ atm] à $P(\text{O}_2)^{1/4}$ lorsque la pression partielle d'oxygène est dans l'intervalle [0,21-1 atm]. Cette transition a été expliquée par un passage d'une prédominance de lacunes de cuivre mono-ionisées à faible pression partielle d'oxygène vers une prédominance de lacunes de cuivre neutres pour de fortes pressions partielles d'oxygène. Roy et al. [98] ont signalé une loi parabolique et une dépendance en $(P(\text{O}_2))^{1/4}$ pour des essais d'oxydation réalisés à [110 - 125°C] et [$2,78 \cdot 10^{-3}$ - $2,12 \cdot 10^{-1}$ atm]. En dehors du régime parabolique d'oxydation (diffusion limitante), Kofstad [103] évoque une forte dépendance en pression partielle d'oxygène lorsque l'adsorption est l'étape limitante de la croissance. Cet effet peut se traduire par une proportionnalité entre la vitesse d'oxydation et $P(\text{O}_2)$ pour des faibles pressions partielles d'oxygène et une dépendance en $(P(\text{O}_2))^{1/2}$ pour des fortes pressions partielles d'oxygène [103].

Lustman et al. [89] ont relevé un effet particulier qui consiste au passage d'une vitesse d'oxydation monotone (au cours du temps) en travaillant à 105°C et 118°C sous une pression partielle d'oxygène égale à $0,2$ atm vers une vitesse d'oxydation passant par un maximum

(courbe cinétique sigmoïde) en travaillant aux mêmes températures et en baissant $P(O_2)$ à $0,016 \text{ atm}$. Ce constat pourrait nous conduire à suggérer que dans ces conditions de température, une diminution de $P(O_2)$ a conduit au passage d'un modèle à un seul processus vers un modèle à deux processus avec compétition entre germination et croissance de la couche de cuprite.

V. Cas de l'oxydation de grains nanométriques du cuivre

Comme signalé dans l'introduction de la section C de ce chapitre, l'oxydation de grains nanométriques du cuivre est un procédé prometteur pour la production de grains d'oxydes creux qui pourraient intervenir dans différentes applications industrielles. Dans ce paragraphe nous allons présenter brièvement l'évolution morphologique des grains au cours de la réaction. Nakamura et al. [68] ont étudié l'oxydation de fils nanométriques de cuivre sous air à différentes températures et pour différentes durées d'oxydation. Ils ont pu mettre en évidence la formation d'un nanotube de cuprite en travaillant à 150°C pendant 90 minutes (Figure 14).

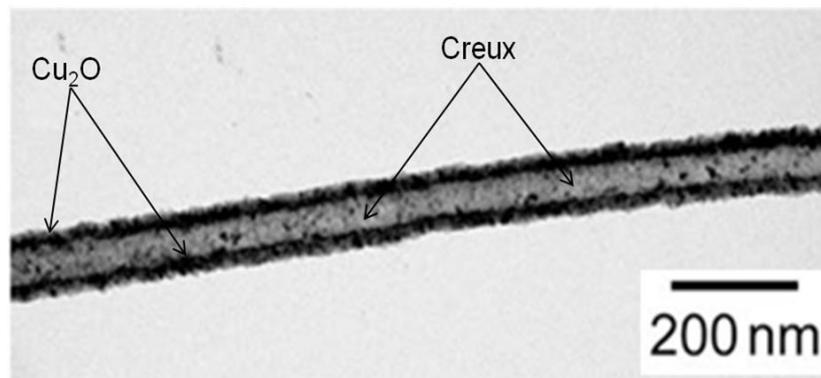


Figure 14: Cliché MET d'un fil de cuivre oxydé sous air pendant 90 minutes à 150°C [68].

La Figure 14 montre que la cuprite formée prend la forme d'une couche d'épaisseur uniforme apportant ainsi un argument en faveur d'une croissance anisotrope. L'apparition du creux suivie par MET est représentée schématiquement sur la Figure 15, elle montre que les clusters de lacunes métalliques se forment dans un premier temps à l'interface cuivre-cuprite.

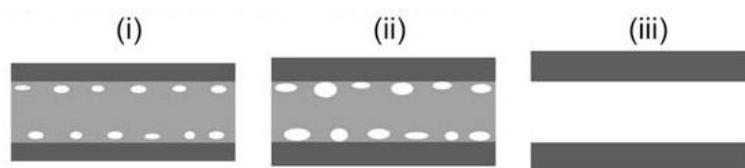


Figure 15: Evolution du creux formé au cours de l'oxydation d'un fil nanométrique du cuivre [68].

La même réaction a été étudiée en travaillant avec des grains sphériques de cuivre [86]. Un vide se forme au sein du grain et sera entouré par une couche de cuprite qui prend la forme d'une couronne sphérique (Figure 16).

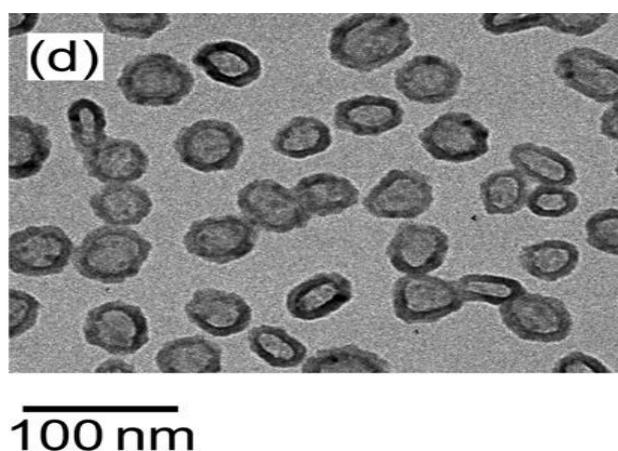


Figure 16: Cliché MET de grains de cuivre sphériques oxydés sous air à 150°C pendant 60 minutes [86].

La plupart des études consacrées à cette réaction se sont focalisées sur la caractérisation de la structure poreuse, sa stabilité et l'identification de la phase oxyde produite. A notre connaissance, seuls Yabuki et Tanaka [95] ce sont intéressés à l'étude de la cinétique. Leur étude a été réalisée avec des particules sphériques de 20 nm sous air synthétique ($O_2 / N_2 : 20\% / 80\%$) dans la gamme 150-300°C. Le suivi de la réaction par thermogravimétrie isotherme a montré que le gain de masse à l'équilibre passe de 10% pour les essais d'oxydation menés à des températures inférieures ou égales à 190°C à 15% en travaillant à une température supérieure ou égale à 240°C. Une analyse de la composition de la couche d'oxyde par diffraction des rayons X a montré que pour $T < 190^\circ C$ celle-ci est majoritairement composée de cuprite (Cu_2O) alors que pour $T > 200^\circ C$ la ténorite (CuO) est prédominante. Le saut dans le gain de masse a été attribué à cette différence dans la composition de la couche d'oxyde. Les deux auteurs signalent une oxydation linéaire au départ de la transformation (10 premières minutes) suivie d'une oxydation parabolique, cette

transition cinétique est expliquée par un passage d'une étape limitante d'adsorption à une étape limitante de diffusion. L'énergie d'activation qui correspond à l'étape d'adsorption est égale à $69,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ alors que celle correspondant la diffusion est égale à 133 kJ.mol^{-1} .

VI. Conclusion

Cette partie sur l'état de l'art relatif à l'oxydation du cuivre a mis en évidence la complexité de cette réaction à cause de la possibilité de former deux oxydes différents (la cuprite et la ténorite) dont la présence et la teneur dépendra sensiblement des conditions opératoires notamment la pression partielle d'oxygène et la température. Si à haute température la littérature nous fournit des informations sur la nature de l'oxyde formé et l'étape limitante du mécanisme (la diffusion), à basse température c'est le désaccord sur la nature des phases formées et l'étape limitante (en relation directe avec la loi cinétique) qui ressort des différents travaux.

Dans le cas de notre étude il sera intéressant de simplifier la transformation en cherchant les conditions opératoires donnant naissance uniquement à la cuprite.

D. Démarche de l'étude

La démarche adoptée afin d'étudier la cinétique d'oxydation sèche d'une poudre de grains nanométriques de cuivre fait intervenir les étapes suivantes :

Etude expérimentale : caractérisation du solide et obtention des courbes cinétiques

Caractérisation : Il s'agit de caractériser la poudre à l'état initial et au cours de la transformation. Les analyses sont des observations des grains et des agglomérats par microscopie électronique à balayage et à transmission, une étude diffractométrique des phases composant le grain, une analyse granulométrique de la poudre et enfin un suivi de l'évolution de la surface spécifique et de la porosité de la poudre.

Obtention des courbes cinétiques

Les courbes cinétiques $\alpha(t)$ ainsi que les courbes de vitesse seront obtenues par thermogravimétrie. Afin de pouvoir évaluer expérimentalement l'effet de la température et la pression partielle d'oxygène, des essais d'oxydation isothermes et isobares dans différentes conditions de pression partielle et de température seront réalisés. La phase expérimentale fera également intervenir la réalisation de tests cinétiques d'aide à la modélisation (test de pseudo-stationnarité, test ϕS_m et test $f(\alpha)$).

Interprétation des résultats

A l'échelle d'une population de grains isotherme et isobare

En se basant sur les tests cinétiques d'aide à la modélisation, les observations microscopiques et une étude du mécanisme réactionnel de croissance, une loi de vitesse valable dans des conditions isothermes et isobares sera construite. Cette loi sera ensuite ajustée aux courbes cinétiques expérimentales obtenues dans différentes conditions de température et de pression partielle en faisant intervenir la fréquence surfacique de germination (γ) et la réactivité surfacique de croissance (ϕ) comme paramètres d'ajustement. Pour cela la procédure d'optimisation de **CIN4** sera utilisée et permettra d'obtenir une loi de dépendance en température et en pression partielle d'oxygène pour les deux grandeurs cinétiques : $\gamma(T,P)$ et $\phi(T,P)$.

A l'échelle de l'agglomérat

Une loi décrivant l'évolution de la porosité de l'agglomérat sera écrite en prenant en compte les hypothèses sur la nature de la croissance du grain dense et les résultats de la caractérisation expérimentale de la porosité au cours de la transformation. Cette loi sera couplée sous **CIN4** avec les équations de transferts de la chaleur et des espèces gazeuses au sein de l'agglomérat ainsi qu'avec les lois de $\phi(T,P)$ et $\gamma(T,P)$ pour calculer la vitesse de la réaction et le taux de conversion dans chaque région de l'agglomérat et à chaque instant.

Chapitre II. Résultats expérimentaux

Ce chapitre restitue les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation texturale, morphologique et physique de la poudre de cuivre à l'état initial et au cours de son oxydation. On y présentera également le mode opératoire adopté et les différentes courbes cinétiques obtenues.

A. La poudre initiale de cuivre

Pour mener cette étude, une poudre de cuivre commerciale fournie par la société MTI corporation a été utilisée. La pureté de la poudre est égale à 99,98%, la masse volumique effective est égale à $8,94 \text{ g.cm}^{-3}$ alors que sa masse volumique apparente est comprise entre $0,15$ et $0,35 \text{ g.cm}^{-3}$. La nature et le taux des impuretés sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5: Taux des impuretés présentes dans la poudre de cuivre.

Entité chimique	Teneur (%)
Ag	0,001
Ca	0,001
Mn	0,0001
Si	0,01

I. Morphologie

Des grains de la poudre ont été placés sur un porte échantillon en carbone adhésif puis observés en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL FEG 6500. Les clichés sont présentés à la Figure 17. La Figure 17-a met en évidence la présence d'agglomérats dont le diamètre varie entre 8 μm et 20 μm . Un agrandissement plus important permet de montrer, en se focalisant sur l'un des agglomérats, que ce dernier est poreux et constitué de grains sphériques de taille nanométrique (Figure 17-b).

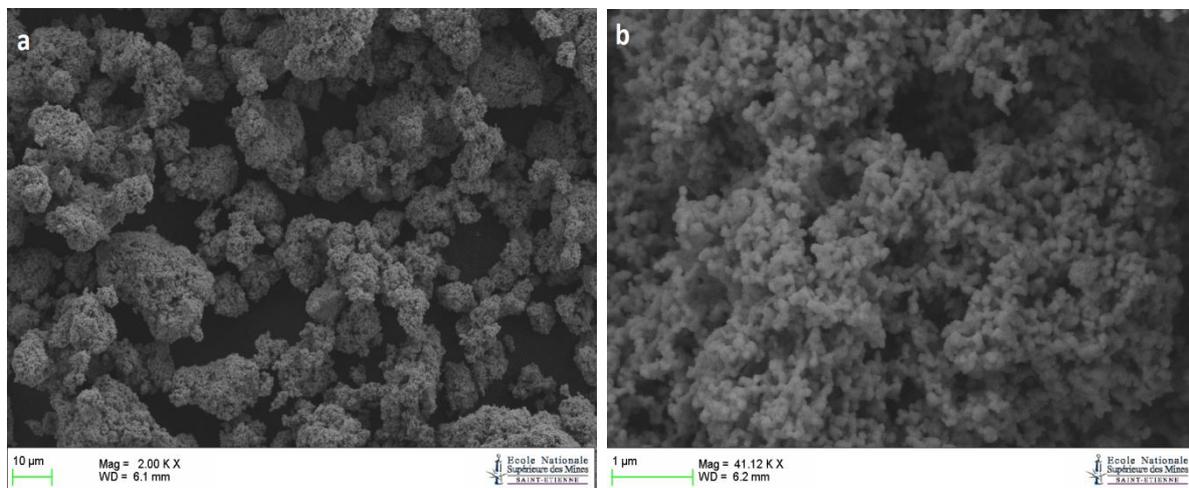


Figure 17: Clichés MEB de la poudre initiale à deux différents grossissements.

Afin de mieux déterminer la forme géométrique des grains, une observation par un microscope électronique à transmission (MET) Philips CM 2000 a été réalisée. Une préparation préalable à l'observation ayant pour objectif de casser l'agglomérat, a consisté à mettre 3,8 mg de la poudre de cuivre en suspension dans 50 ml de propanol avec deux gouttes d'un dispersant (ether de polyéthylèneglycol et d'octylphényle). Cette solution a ensuite été soumise à des vibrations ultrason pendant 10 minutes en utilisant un désintégrateur Avantec VC 300. Enfin, trois gouttes de la suspension ont été prélevées puis mises sur une grille en carbone ; après l'évaporation du solvant (15 minutes) la grille a été introduite dans le champ d'observation du microscope.

La Figure 18 montre que les grains de cuivre sont sphériques et ont des diamètres pouvant aller de 40 nm à 105 nm.

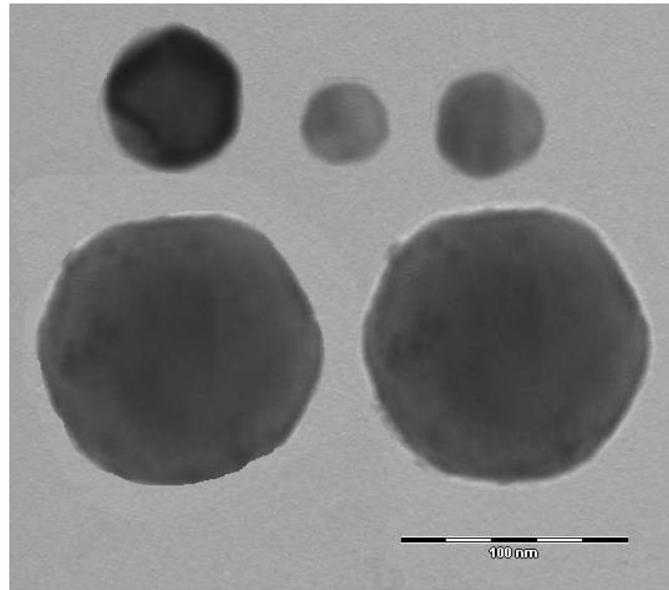


Figure 18: Clichés MET des grains la poudre initiale.

II. Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre a été mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) à partir de l'isotherme d'adsorption du diazote à une température de 77 K en utilisant un appareil ASAP 2000 de Micrometrics. La surface spécifique obtenue est $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A partir de cette valeur expérimentale et en considérant la forme sphérique des grains, il est possible de calculer un diamètre moyen des particules en s'appuyant sur l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho_{Cu} d} \quad (24)$$

avec S_{BET} la surface spécifique, ρ_{Cu} la masse volumique du cuivre et d le diamètre des particules supposées sphériques. Le diamètre équivalent calculé à partir de S_{BET} est ainsi égal à 74 nm.

III. Etude diffractométrique

Pour la détermination des phases solides cristallisées présentes dans la poudre, un diffractomètre Siemens D5000 avec un tube à anticathode de cuivre (raie K_α du cuivre, $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) a été utilisé. Le diffractogramme obtenu avec la poudre initiale est présenté à la Figure 19.

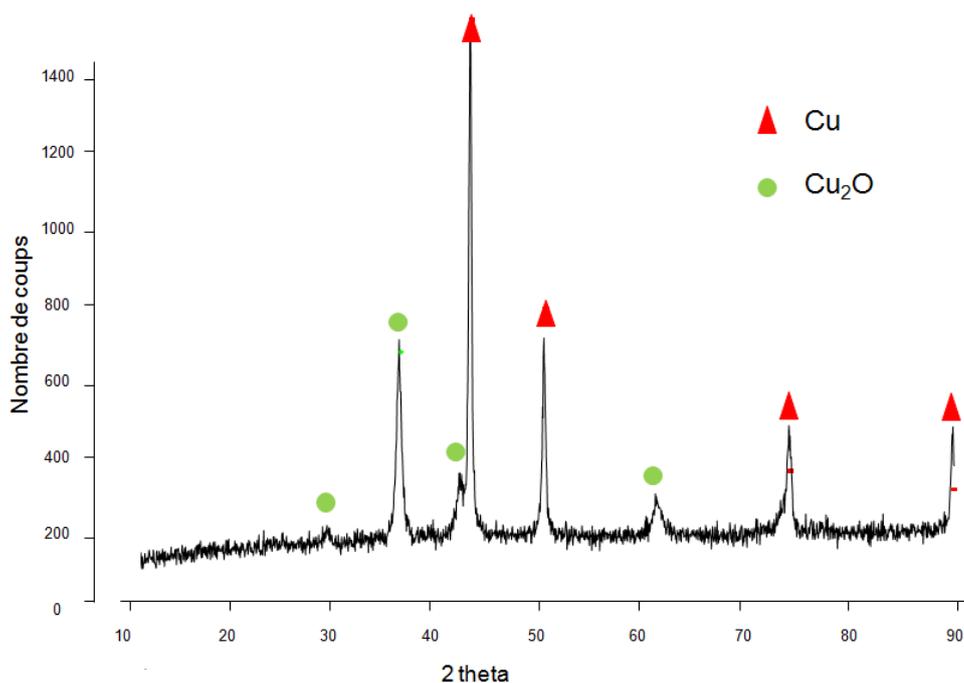


Figure 19: Diffractogramme de la poudre de cuivre.

Ce diffractogramme montre des pics correspondants à la phase cuprite (Cu_2O), ce qui prouve que les grains sont partiellement oxydés et présentent ainsi une couche d'oxyde natif à leur surface. Comme déjà expliqué au chapitre précédant (introduction de la partie C), la présence d'une couche native d'oxyde conduirait logiquement à une transformation à un seul processus. De plus, elle fausserait le calcul du taux de conversion étant donné que la masse initiale de l'échantillon ne correspond pas effectivement à la masse du cuivre à transformer. De ce fait, il s'avère crucial de passer par une phase de réduction afin d'éliminer cette couche d'oxyde. Étant donné que l'oxydation peut avoir lieu par simple contact avec l'air à température ambiante, la réduction de la poudre doit être réalisée in situ.

B. Obtention des courbes cinétiques : thermogravimétrie

I. Choix des conditions expérimentales

La réaction étudiée est la formation de cuprite : $\text{Cu}_{(s)} + \frac{1}{4} \text{O}_{2(g)} = \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.
Expérimentalement, il suffirait de se placer dans les conditions de température et de pression

correspondant au domaine de stabilité thermodynamique de la cuprite. Or, d'après le diagramme $(P(O_2), T)$ de la Figure 11, on voit bien qu'à basse température ($T < 600 \text{ °C}$) ceci nous amène à travailler à de très faibles pressions partielles d'oxygène difficiles à contrôler expérimentalement ($P(O_2) < 10^{-2} \text{ Pa}$).

Dans le chapitre précédent, on a vu qu'en travaillant dans les conditions de stabilité thermodynamique de la ténorite, on peut suivant la température, la pression partielle d'oxygène et le temps de traitement oxydant former la ténorite et la cuprite, la ténorite uniquement ou bien la cuprite uniquement. Nakamura et al. [86] ont montré qu'en oxydant une poudre nanométrique de cuivre à 157 °C pendant 90 minutes sous une pression partielle d'oxygène égale à 20 kPa, seule la cuprite se forme. En travaillant à 297 °C sous la même pression partielle d'oxygène, la cuprite se forme dans un premier temps puis commence à se transformer en ténorite. On peut conclure que la production de la cuprite seule à 157 °C est d'origine cinétique, la vitesse de formation de ténorite étant très faible à cette température de façon, il n'y a pas de ténorite après 90 minutes de traitement oxydant.

En nous inspirant de ces travaux, nous avons choisi de réaliser nos essais d'oxydation dans la gamme de température : $100 \text{ °C} - 145 \text{ °C}$ et sous des pressions partielles d'oxygène allant de 1 kPa à 40 kPa. L'oxyde produit a été identifié par étude diffractométrique de la poudre oxydée. La Figure 20 présente le résultat d'une caractérisation in situ réalisée à l'aide d'un appareil « D 8 Bruker advance » correspondant à une réaction d'oxydation conduite à 145 °C et sous une pression partielle d'oxygène égale à 1 kPa. Le diffractogramme montre une diminution continue de l'intensité des pics correspondant au cuivre tout au long de la transformation ; des pics de cuprite apparaissent et voient leur intensité augmenter au cours du temps. En revanche, aucun pic de ténorite n'apparaît. Ce résultat vient étayer l'hypothèse de la formation de la cuprite seule dans ces conditions de température et de pression et pour une durée inférieure ou égale à 18 heures. Dans l'Annexe A, sont présentés les diffractogrammes obtenus pour des poudres ayant été oxydées dans le reste de la gamme de pressions et de températures du domaine expérimental et qui montrent également que seule la cuprite se forme.

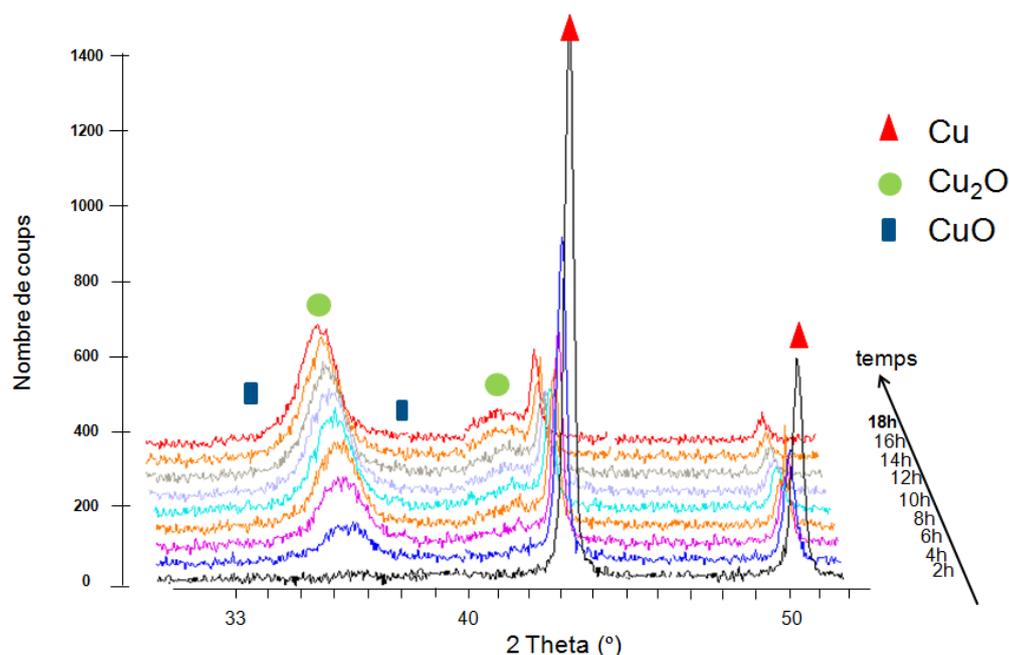


Figure 20: Diffractogrammes de la poudre au cours d'oxydation à $T = 145^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1\text{kPa}$.

II. Dispositif expérimental

Le suivi thermogravimétrique de la réaction d'oxydation du cuivre a été réalisé à l'aide d'une thermobalance TAG 16 Setaram équipée de deux fours symétriques, un pour l'échantillon et l'autre pour la référence. Le fléau de la balance à compensation magnétique situé dans la tête (partie supérieure) soutient deux crochets portant chacun une nacelle en quartz ($d = 1\text{ cm}$, $h = 0,5\text{ cm}$) aboutissant dans un tube d'alumine logé dans un four. L'utilisation d'un deuxième four de référence permet de compenser les facteurs pouvant perturber la mesure de variation de masse tels que la variation de la poussée d'Archimède, les fluctuations éventuelles des débits de gaz ou les turbulences et la convection dues au chauffage et aux flux de gaz. La sensibilité de la balance est de $0,5\text{ }\mu\text{g}$, la masse maximale de l'échantillon à analyser est égale à 10 g .

Un flux de gaz circule à la pression atmosphérique dans chaque four de la thermobalance, il est constitué :

- du gaz porteur, composé uniquement d'hélium ($0,5\text{ L.h}^{-1}$),
- du gaz auxiliaire, composé d'hélium et d'oxygène lors de l'oxydation du cuivre et d'un mélange de hélium-hydrogène lors du traitement de réduction-dégazage qui précède l'oxydation,

Les débits de tous les gaz sont contrôlés par un microcontrôleur qui communique avec des débitmètres massiques. Une sonde à oxygène (SYSTECH INSTRUMENTS-910) connectée à la sortie de la thermobalance permet de contrôler la pression partielle d'oxygène qui règne au sein des deux fours. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 21.

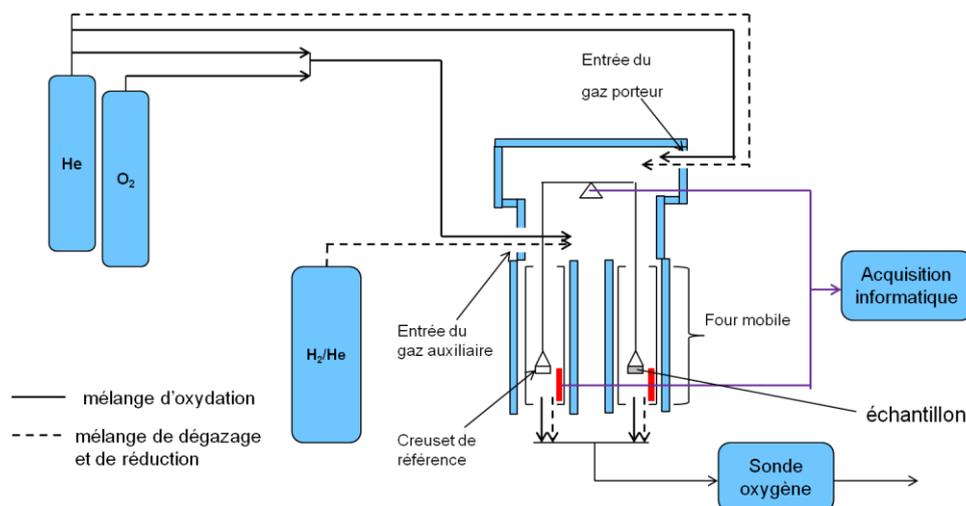


Figure 21: Dispositif expérimental pour l'analyse thermogravimétrique de la réaction.

III. Protocole opératoire

La phase de dégazage-réduction in situ

Un échantillon de poudre de cuivre de masse égale à 8 mg a été placé dans la nacelle de quartz de façon à former une couche dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 mm. Dans un premier temps, le vide est réalisé dans la thermobalance (10^{-1} Pa), puis un flux gazeux composé du gaz porteur ($0,5 \text{ L.h}^{-1}$ d'hélium) et du gaz auxiliaire (2 L.h^{-1} d'un mélange He-H₂ : 95%-5%) est introduit jusqu'à retour à la pression atmosphérique. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à 200°C avec une vitesse de $15 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ et maintenue pendant 40 minutes puis abaissée à 20°C avec la même vitesse.

La phase d'oxydation

Sans remise à l'air de l'échantillon après la phase de dégazage-réduction, le vide est de nouveau réalisé pour purger le mélange contenant l'hydrogène. Un flux d'hélium ($0,5 \text{ L.h}^{-1}$ comme gaz porteur et $0,5 \text{ L.h}^{-1}$ comme gaz auxiliaire) est introduit. Une fois à pression atmosphérique, la température est augmentée avec une vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à la température consigne d'oxydation, puis l'oxygène est introduit dans le gaz auxiliaire, le

microcontrôleur des débitmètres massiques (BROOKS INSTRUMENTS B.V) permet d'ajuster le débit d'oxygène et d'hélium dans le gaz auxiliaire de façon à fixer la pression partielle d'oxygène. La sonde à oxygène permet également de déterminer le temps nécessaire pour que la pression partielle d'oxygène arrive à la valeur consigne (temps de remplissage). Ceci nous permet de déterminer le début d'établissement des conditions isothermes-isobares. Le protocole adopté pour l'oxydation est décrit à la Figure 22 où on présente également une courbe de variation de masse obtenue.

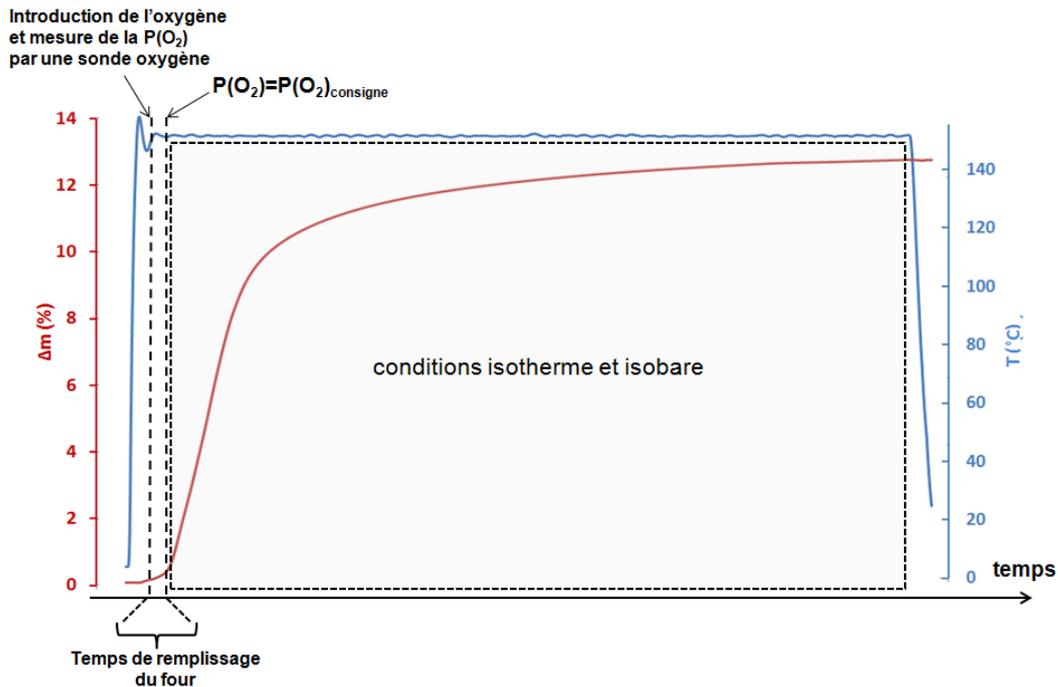


Figure 22: Protocole opératoire pour l'étude de la phase d'oxydation.

IV. La phase de dégazage-réduction

Comme noté au paragraphe A-III de ce chapitre, la poudre commerciale présente des traces importantes de cuprite. De manière à étudier la cinétique d'oxydation du cuivre, il est donc nécessaire de réduire la poudre commerciale. Cette étape in situ permet également de dégazer l'échantillon. En effet, la poudre est suffisamment fine pour qu'une quantité non négligeable d'espèces gazeuses telle que l'humidité de l'air vienne s'adsorber à la surface des grains.

Le profil de température ainsi que la courbe de perte de masse sont reportés dans la Figure 23. On voit bien qu'à la fin du palier de réduction, le signal de masse se stabilise, ce

qui semble indiquer que la poudre a été complètement réduite et dégazée. Le pourcentage de masse perdue est de 12,8%.

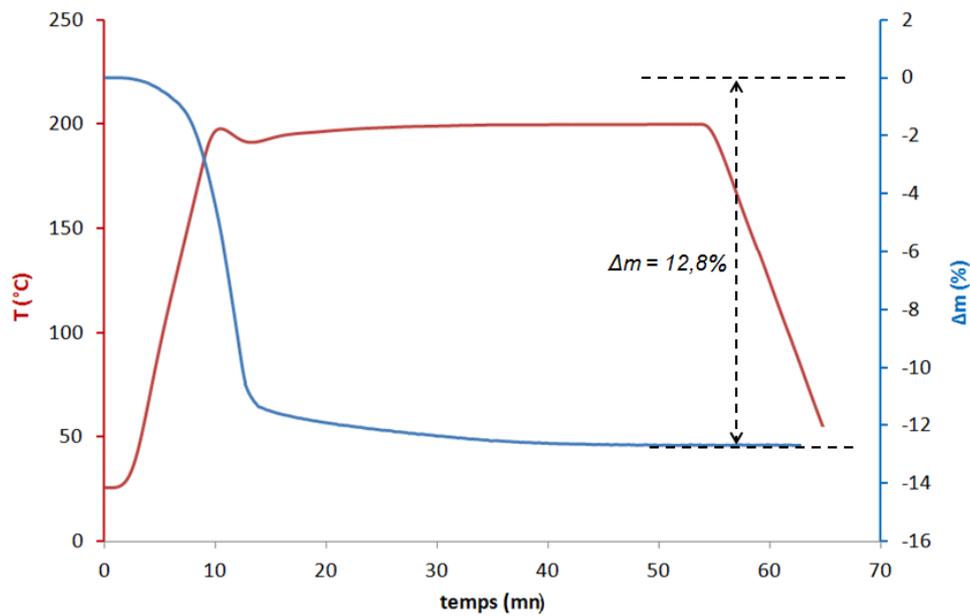


Figure 23: Profils de température et de perte de masse lors du traitement de réduction-dégazage.

Afin de vérifier l'élimination de la cuprite, une diffractométrie de rayons X de la poudre à la fin de cette phase a été réalisée (Figure 24).

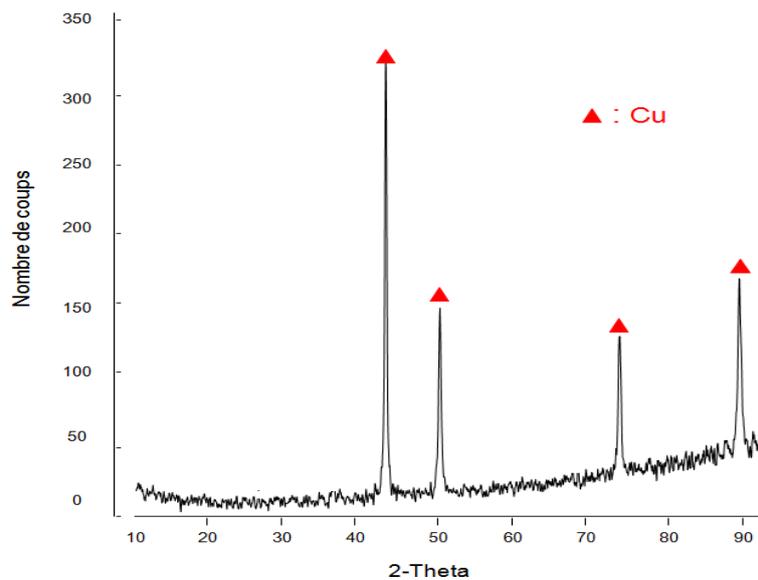


Figure 24: Diffractogramme de la poudre après traitement de dégazage-réduction.

Le diffractogramme obtenu ne montre que des pics correspondant au cuivre ce qui prouve que la couche native d'oxyde a été complètement réduite ou bien qu'il n'en reste qu'une quantité négligeable non détectable par diffraction des rayons X.

V. La phase d'oxydation

En retenant l'hypothèse de la pseudo-stationnarité (qui sera vérifiée au chapitre III), le taux de conversion (α) de la réaction est calculé à partir de la prise de masse et est donné par :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{\Delta m_{th}} \quad (25)$$

avec m , la masse de l'échantillon au temps t (au cours de l'oxydation), m_0 la masse de l'échantillon juste après la phase de dégazage-réduction et Δm_{th} le gain de masse correspondant à une oxydation complète de l'échantillon. La valeur de Δm_{th} est donnée par l'équation (26) où $m_{Cu,0}$, M_{O_2} et M_{Cu} désignent respectivement la masse initiale de l'échantillon de cuivre, la masse molaire du dioxygène et la masse molaire du cuivre, soit $\Delta m_{th} = 0,126 m_{Cu,0}$

$$\Delta m_{th} = \frac{1}{4} \frac{m_{Cu,0} M_{O_2}}{M_{Cu}} \quad (26)$$

Pour éviter d'une part une limitation cinétique par la diffusion du gaz réactif au sein de l'échantillon à oxyder et d'autre part l'apparition de gradients de température et de pression au sein de ce même échantillon, on a cherché à travailler avec une quantité de poudre qui forme un lit très fin au fond de la nacelle. Deux masses initiales de poudre ont été testées dans les mêmes conditions de température et de pression : 20 mg et 8 mg. De plus, afin de vérifier la reproductibilité, deux tests d'oxydation ont été réalisés à 140°C sous une pression partielle d'oxygène égale à 1 kPa en partant d'une masse initiale de cuivre non réduit et dégazée égale à 8 mg. Les courbes cinétiques $\alpha(t)$ pour les essais de reproductibilité et d'effet de la masse de l'échantillon sont respectivement présentées aux Figure 25 et Figure 26.

La Figure 25 montre qu'il n'y a pas d'effet de la masse initiale de l'échantillon en travaillant avec 8 mg ou bien 20 mg. De ce fait, pour la suite de l'étude, nous avons procédé à des expériences avec $m_0 = 8$ mg. Cette quantité de poudre permet de former un lit fin et homogène dans les nacelles, garantissant ainsi une faible résistance à l'apport du gaz réactif à la surface des grains et au transfert thermique. La Figure 26 montre la bonne reproductibilité des courbes cinétiques.

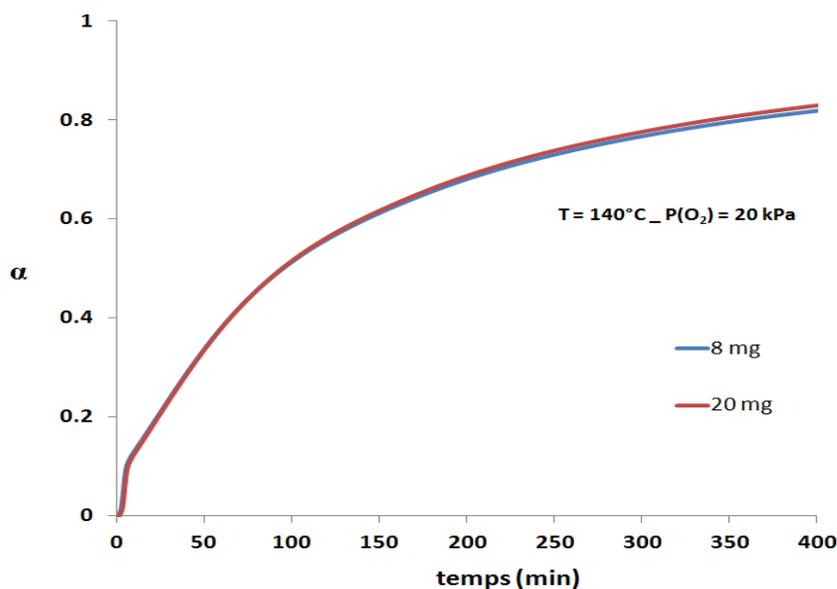


Figure 25: Courbes cinétiques de l'oxydation du cuivre à 140°C sous 20 kPa d' O_2 pour deux masses initiales de cuivre différentes.

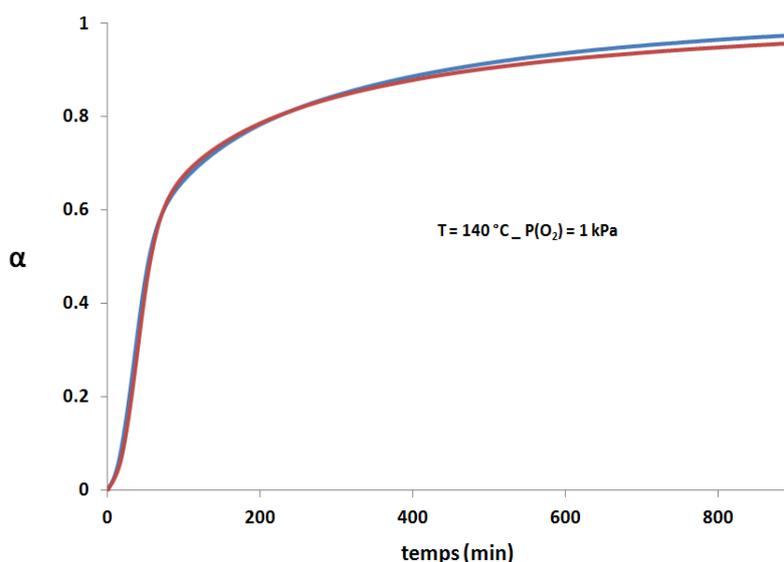


Figure 26: Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre à 140°C sous 1 kPa d' O_2 ; test de reproductibilité.

V. 1. Effet de la pression partielle d'oxygène

L'effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du cuivre a été étudié. Des essais d'oxydation à différentes pressions partielles ont été conduits à 140°C . Les courbes cinétiques obtenues sont présentées à la Figure 27.

Remarque : Pour atteindre une pression partielle d'oxygène inférieure ou égale à 4 kPa , le débit total du mélange gazeux utilisé est $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ alors qu'un débit total de $1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ a été utilisé pour travailler à des pressions supérieures ou égales à 20 kPa .

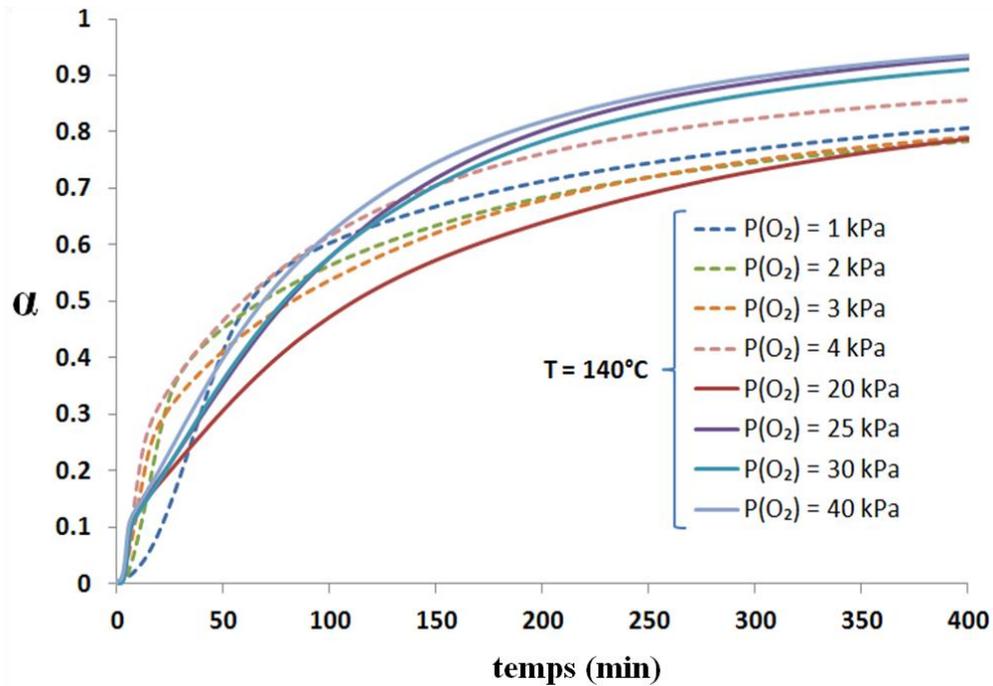


Figure 27: Courbes cinétiques relatives à l'oxydation du cuivre à 140°C sous différentes pressions partielles d'oxygène.

La Figure 27 montre un changement de l'allure des courbes cinétiques en passant des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa à des pressions partielles inférieures ou égales à 4 kPa. Il faut également noter que les courbes se croisent à différents taux de conversion et qu'une augmentation de la pression partielle d'oxygène ne conduit pas forcément à une augmentation de la vitesse de la réaction quel que soit α . Ce comportement est nettement mis en évidence par la Figure 28 présentant les courbes de vitesse en fonction du taux de conversion.

La Figure 28 montre des courbes de vitesses présentant un maximum dont la valeur augmente en augmentant la pression partielle d'oxygène. En allant vers les faibles pressions (Figure 28-b), on remarque que ce maximum est atteint à des taux de conversion plus grands par rapport à ceux obtenus pour $P(O_2)$ supérieure ou égale à 20 kPa (Figure 28-a). La présence d'un maximum sur la courbe de vitesse peut avoir deux origines : soit la réaction se déroule en mettant en jeu simultanément les processus de germination et de croissance, soit les conditions expérimentales en début de réaction sont non-isothermes et/ou non-isobares. Il apparaît donc essentiel de déterminer précisément la durée requise à l'établissement des conditions isobares et isothermes, étant donné que l'oxygène n'est envoyé que lorsque les conditions isothermes sont atteintes, ceci revient à déterminer la durée requise pour atteindre des conditions isobares.

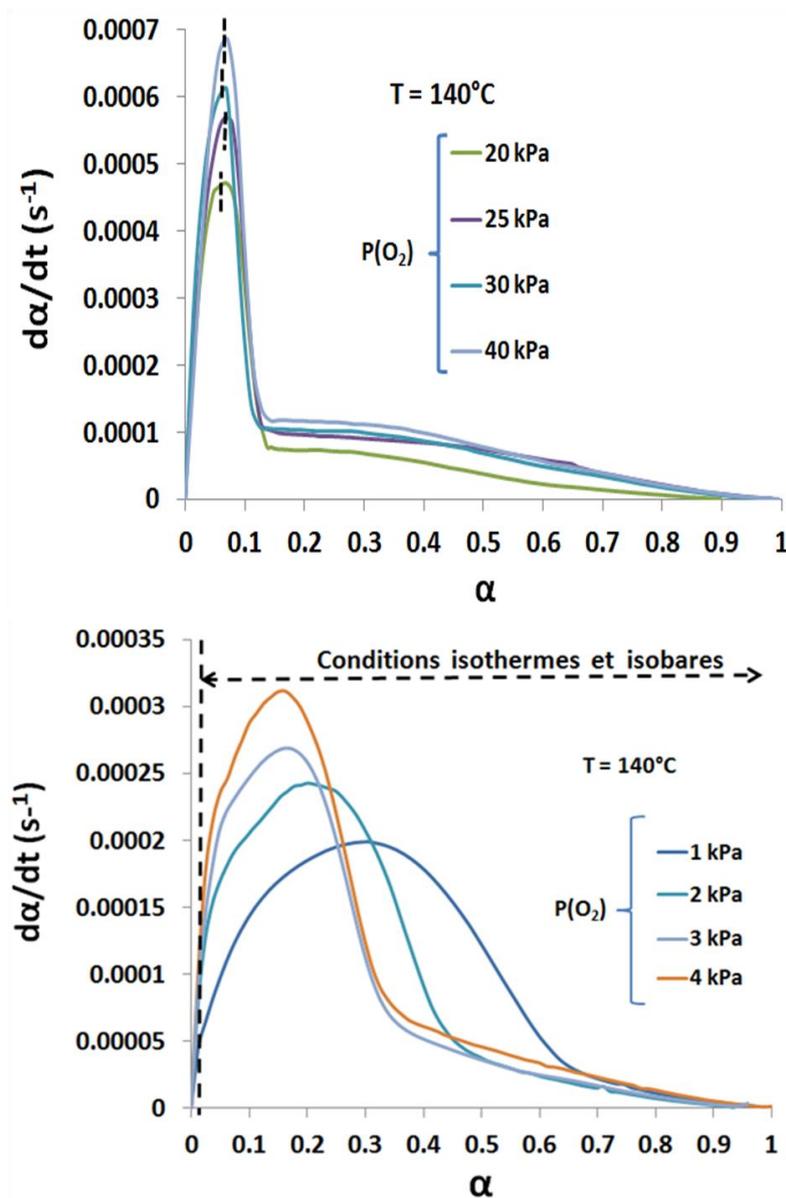


Figure 28: Courbes de vitesse d'oxydation du cuivre à $140^\circ C$ sous différentes pressions partielles d'oxygène.

A l'aide de la sonde à oxygène, il a été possible d'estimer le temps nécessaire pour que la pression partielle d'oxygène au niveau de l'échantillon arrive à la valeur de la pression désirée ($P(O_2)_{\text{consigne}}$). Ce temps est égal à (270 ± 6) s pour les essais menés avec un débit du mélange gazeux de 1 L.h^{-1} et à (180 ± 6) s pour les essais menés avec un débit de 2 L.h^{-1} . La Figure 29 donne le taux de conversion au moment où la pression partielle atteint la consigne pour les essais conduits avec un débit total du mélange gazeux égal à 1 L.h^{-1} .

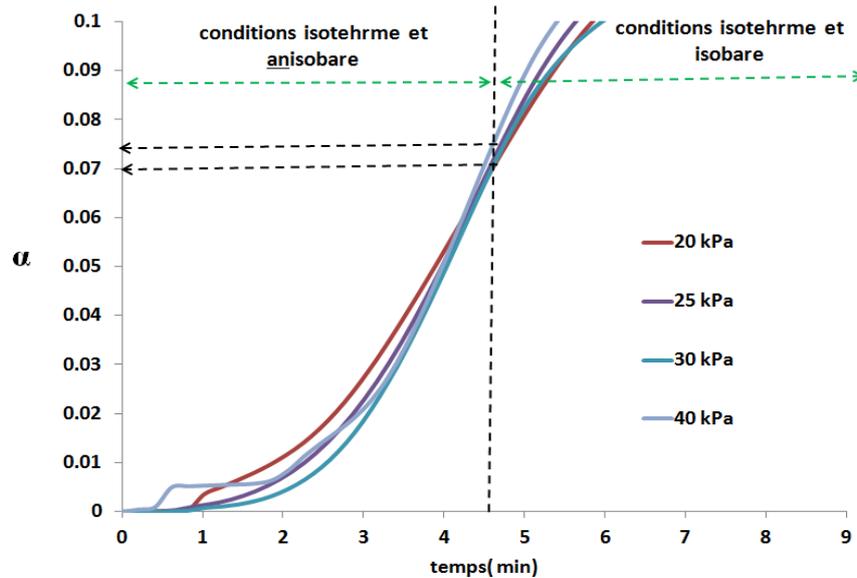


Figure 29: Courbes cinétiques de l'oxydation du cuivre à 140°C sous différentes pressions partielles d'oxygène aux premières minutes de la réaction (débit total = 1 L.h⁻¹).

Le taux de conversion au moment où $P(O_2) = P(O_2)_{\text{consigne}}$ pour les essais menés sous un débit total du mélange gazeux égal à 2 L h⁻¹ est donné par la Figure 30.

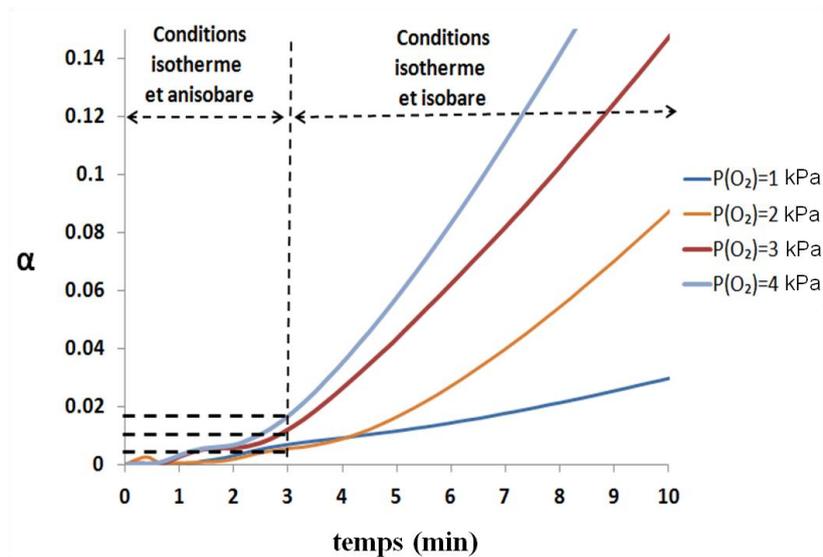


Figure 30: Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}, 2 \text{ kPa}, 3 \text{ kPa}$ et 4 kPa aux premières minutes de la réaction (débit total = 2 L.h⁻¹).

En repérant ces taux de conversion sur chaque courbe de la Figure 28-a (traits en pointillés), on réalise qu'ils correspondent aux maxima de vitesse pour les pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa et que le maximum de vitesse est au-delà de ces

valeurs des taux de conversion pour les pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à 4 kPa (Figure 28-b).

Il semble donc qu'à 140°C, la réaction se déroule de manière différente selon que la pression partielle d'oxygène soit inférieure ou égale à 4 kPa ou bien supérieure ou égale à 20 kPa. En effet dans le cas des pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à 4 kPa, la courbe de vitesse présente bien un maximum dans des conditions isothermes et isobares, alors que pour les pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa, la courbe de vitesse est strictement décroissante dans les conditions isotherme et isobare.

V. 2. Effet de la température

L'effet de la température sur la cinétique d'oxydation a été également étudié, l'étude s'est faite à deux pressions partielles d'oxygène différentes : 20 kPa et 1 kPa.

Effet de la température pour $P(O_2) = 20 \text{ kPa}$

Quatre expériences ont été conduites à différentes températures. La Figure 31-a montre les courbes cinétiques obtenues et met en évidence un effet accélérateur de la température. La Figure 31-b montre les courbes cinétiques des essais d'oxydation pendant les cinq premières minutes de la réaction. Il est ainsi possible de déterminer le taux conversion au moment où la pression partielle d'oxygène au voisinage de l'échantillon devient égale à la pression de consigne. La Figure 32 présente les courbes de vitesses sur lesquelles le début des conditions isothermes et isobares a été représenté par des traits en pointillés. Quelle que soit la température, les maxima de vitesse sont atteints au moment où la pression partielle d'oxygène devient égale à celle de la consigne (20 kPa). La valeur du maximum de la vitesse augmente avec la température.

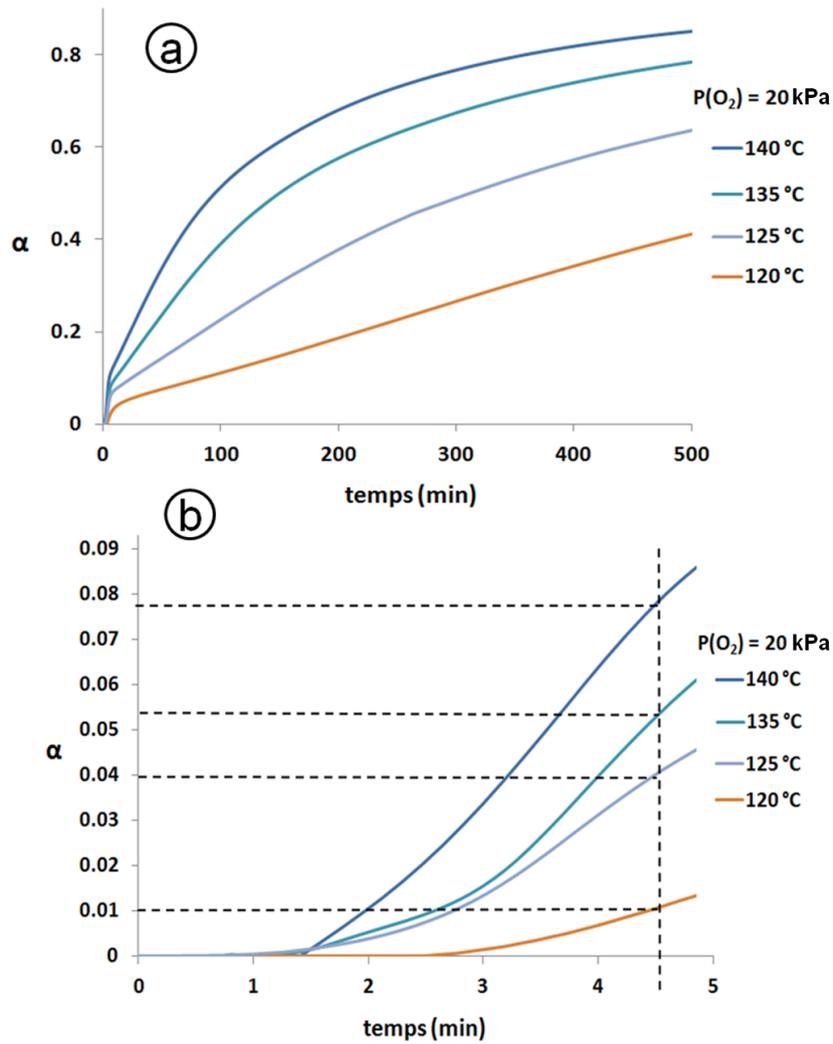


Figure 31: Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre sous $P(O_2) = 20 \text{ kPa}$ à différentes températures a) pendant 500 minutes d'oxydation, b) pendant les cinq premières minutes d'oxydation.

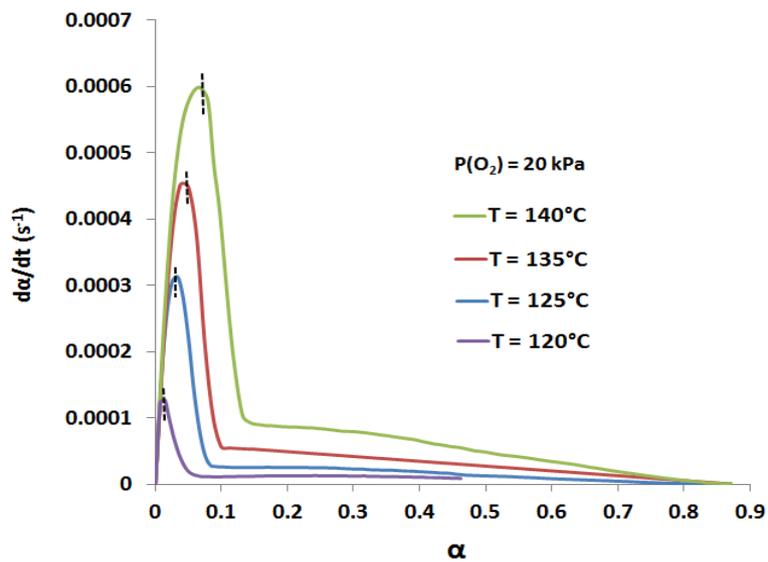


Figure 32: Courbes de vitesse d'oxydation du cuivre sous $P(O_2) = 20 \text{ kPa}$ à différentes températures.

Effet de la température à $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$.

Cinq expériences ont été réalisées à différentes températures pour une pression partielle d'oxygène égale à 1 kPa. Les courbes cinétiques obtenues sont présentées à la Figure 33, elles révèlent un effet accélérateur de la température.

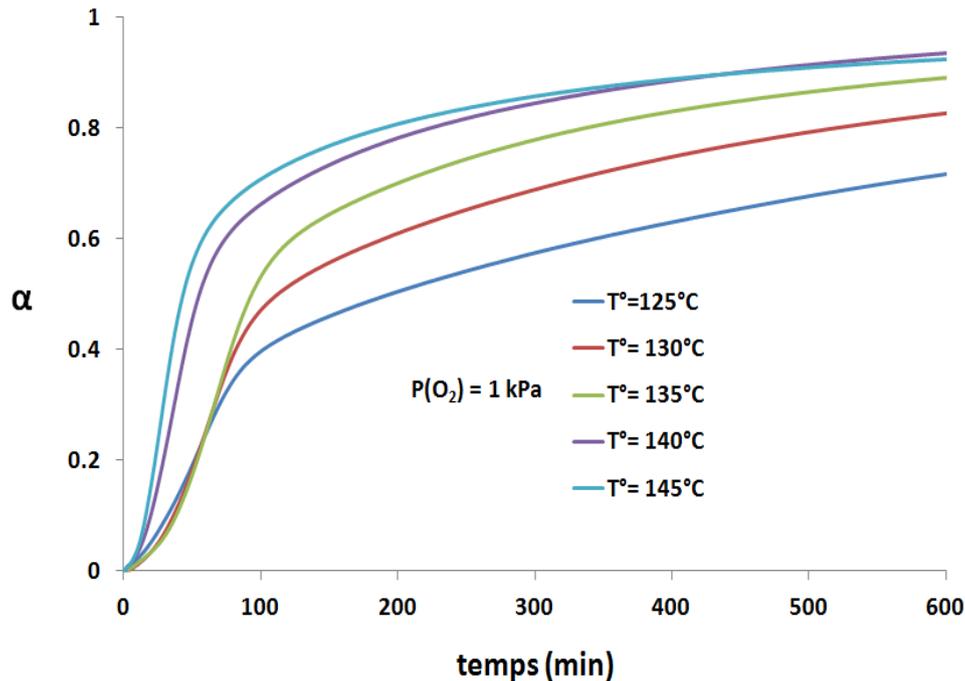


Figure 33: Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$ à différentes températures.

La Figure 34-a nous permet de repérer le taux de conversion le plus élevé parmi ceux atteints au moment où la pression partielle d'oxygène au sein du four de la thermobalance devient égale à la pression partielle de la consigne ($P(O_2)_{\text{consigne}}$). Ainsi, on a pu définir la zone des conditions isothermes et isobares sur la Figure 34-b) où les vitesses de la réaction sont reportées en fonction du taux de conversion.

On remarque que pour toute température, la vitesse présente un maximum qui est placé dans la zone des conditions isothermes et isobares. Ce maximum est atteint à des taux de conversion plus importants en augmentant la température.

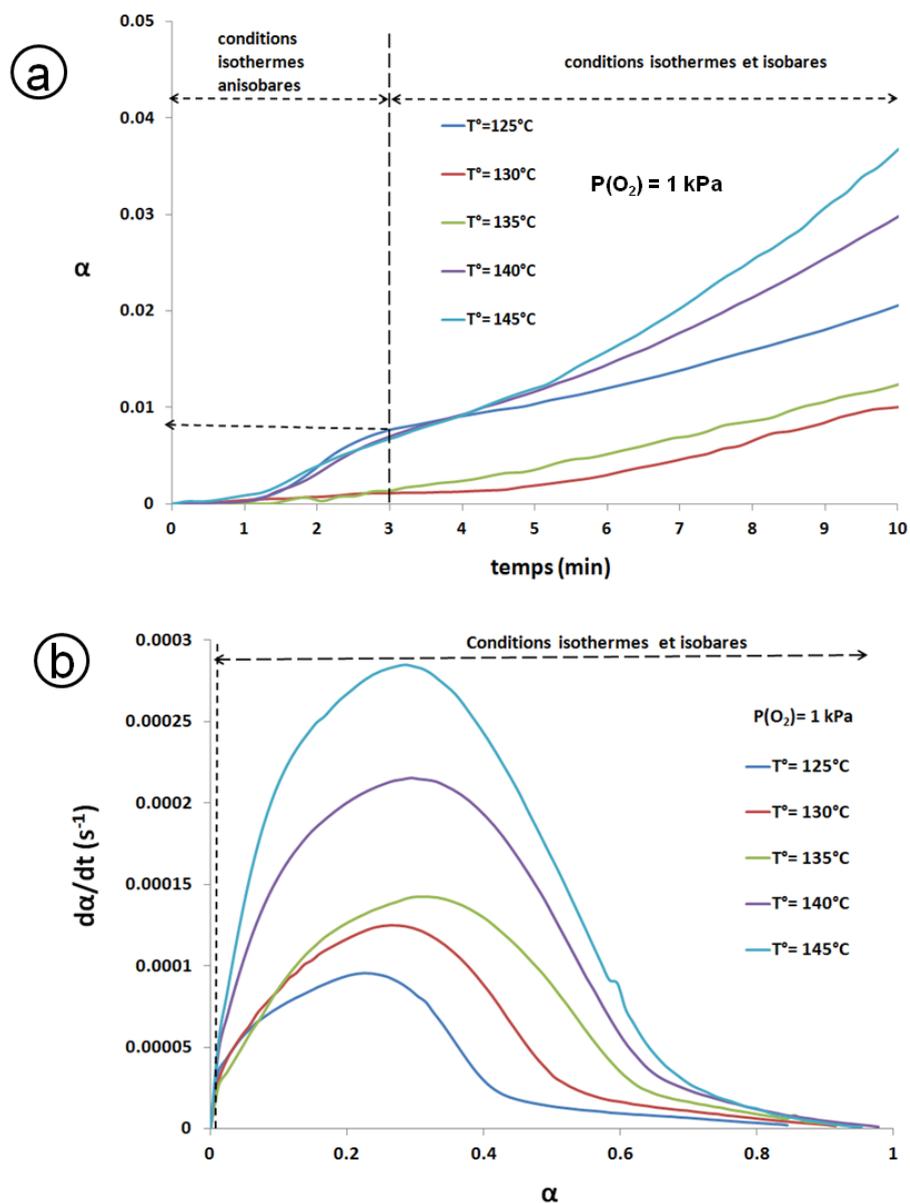


Figure 34: a) Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$ à différentes températures aux dix premières minutes de la réaction.

b) Courbes de vitesse d'oxydation du cuivre sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$ à différentes températures.

VI. Conclusion

L'étude cinétique isotherme et isobare réalisée en thermobalance dans la gamme de températures $[120^\circ\text{C}-145^\circ\text{C}]$ a fait ressortir les points suivants :

- indépendamment de la pression partielle d'oxygène, la température joue un rôle accélérateur de la réaction,

- en travaillant avec des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa, les courbes cinétiques présentent un maximum qui est dû à l'augmentation de la pression partielle d'oxygène après son injection dans le mélange gazeux et qui est atteint quand la pression partielle d'oxygène devient égale à celle de la consigne ($P(O_2)_{\text{consigne}}$). Une fois les conditions isothermes et isobares établies, la vitesse de la réaction devient strictement décroissante, et ce quelle que soit la température;

- en travaillant avec des pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à 4 kPa, les courbes cinétiques présentent un maximum à un taux de conversion bien supérieur à celui correspondant au moment où $P(O_2)_{\text{consigne}}$ est atteinte.

Les deux derniers constats nous amènent à conclure que dans la gamme de température [120°C-145°C], pour des pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à 4 kPa, la cinétique de la réaction d'oxydation du cuivre est régie par une compétition entre le processus de germination et celui de croissance. Pour des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa, les maxima de vitesse sont dus au remplissage du four avec le mélange gazeux réactif et un seul processus contrôle la vitesse de la réaction.

C. Observation des modifications morphologiques et texturales au cours de la transformation

La description de l'évolution morphologique et texturale de la poudre est indispensable à la compréhension du déroulement de la réaction et à la modélisation. De ce fait, des caractérisations du solide ont été réalisées à différents taux de conversion par des techniques basées sur l'adsorption d'azote (BET, BJH, méthode t, ...) et complétées par des techniques microscopiques (MET, MEB).

Les méthodes par adsorption d'azote nécessitent environ 1 g d'échantillon. Etant donné qu'il n'est pas possible de traiter une telle quantité dans le four de la thermobalance sous forme d'un lit fin de poudre dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 mm, les expériences ont été conduites dans un four tubulaire.

I. Protocole opératoire

Les échantillons ont été dégazés, réduits et oxydés dans un four tubulaire HERRMANN MORITZ Série V composé d'un tube en alumine α de 40 cm de long, 3 cm de diamètre et d'une régulation permettant de programmer des cycles de température. Le schéma du dispositif expérimental est présenté à la Figure 35.

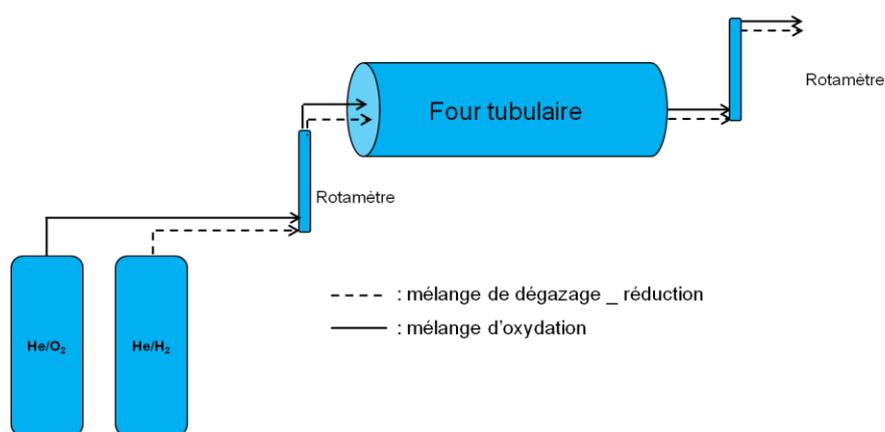


Figure 35: Schéma du dispositif expérimental.

Afin de procéder aux mesures de la surface spécifique, un échantillon de 1,8 g de poudre initiale a été transformé dans le four tubulaire. L'échantillon a été placé dans un

creuset en alumine d'environ 8 cm de long et 1,2 cm de large de manière à obtenir une couche de faible épaisseur (≈ 1 mm).

La phase de dégazage-réduction a été réalisée en utilisant un mélange gazeux He/H₂ à 5% d'hydrogène à la même température et pendant la même durée que les essais faits en thermobalance. Pour oxyder l'échantillon déjà dégazé et réduit, on a fait circuler à un débit égal à 8 L.h⁻¹ et à pression atmosphérique un mélange He/O₂ à 1% d'oxygène de façon à obtenir une pression partielle d'oxygène égale à 1 kPa. Le débit est fixé à l'aide d'un rotamètre à l'entrée des gaz, un deuxième rotamètre à la sortie des gaz permet de détecter une éventuelle surpression au sein du four. La mise sous vide avant l'étape de dégazage-réduction et avant l'oxydation faite pour les expériences en thermobalance a été remplacée par 40 minutes de balayage avec le mélange gazeux réducteur avant la réduction et par le mélange gazeux d'oxydation avant le traitement oxydant. Les quatre expériences d'oxydation ont été réalisées sous une pression partielle d'oxygène égale à 1 kPa et à une température égale à 140°C en faisant varier la durée de l'essai de façon à obtenir cinq taux de conversion différents ($\alpha = 0,18$; $\alpha = 0,47$; $\alpha = 0,62$; $\alpha = 0,71$ et $\alpha = 0,77$) . Ces taux de conversion ont été calculés en utilisant les relations (25) et (26)

II. Caractéristiques morphologiques et texturales de la poudre après la phase de dégazage-réduction

Le fait que les grains soient de taille nanométrique peut être favorable à un pré-frittage qui tendrait à minimiser la surface spécifique suite au traitement thermique de dégazage-réduction, même si la température est relativement faible (200°C) et si la durée de traitement n'a pas dépassé une heure. Pour vérifier un tel comportement, on a procédé à une nouvelle mesure de la surface spécifique par la méthode BET sur une poudre réduite pendant une heure à 200°C sous 5% d'H₂. La surface spécifique mesurée est égale à 5,3 m² g⁻¹, soit une diminution de 41% par rapport à la surface spécifique de la poudre initiale (9 m².g⁻¹). En considérant toujours des grains sphériques, l'application de la relation donnée par l'équation (24) donne un diamètre moyen égal à 122 nm (le diamètre moyen initial est égal à 74 nm). Une observation de la morphologie de la poudre par MEB après réduction (Figure 36) confirme le pré-frittage (Figure 36-b) et explique ainsi la chute de sa surface spécifique mise en évidence par la méthode BET.

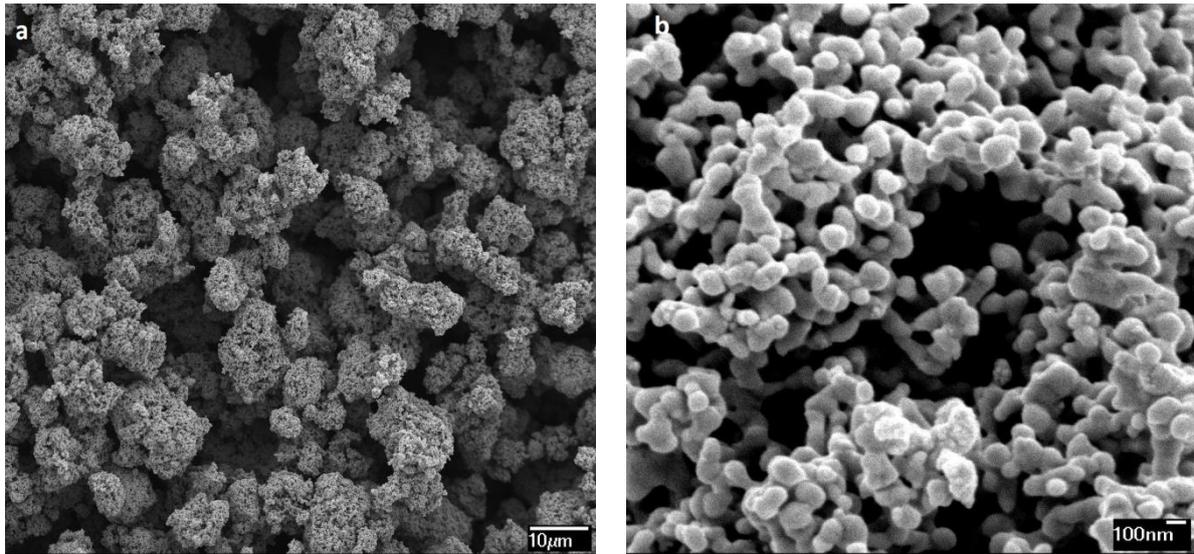


Figure 36: Clichés MEB de la poudre après le traitement de réduction-dégazage à deux grossissements différents

a)X 1000, b) X 30000.

Une analyse de la granulométrie de la poudre a été réalisée en utilisant un granulomètre laser (Mastersizer 2000). La poudre a été placée dans un solvant (propanol, éthanol ou eau) et a subi le même traitement par vibrations ultrasons que celui réalisé avant les observations au MET et décrit à la section A.I de ce chapitre.

Quel que soit le solvant utilisé et quelles que soient les conditions de traitement ultrasons (durée, fréquence), il n'a pas été possible d'obtenir des résultats de distribution granulométrique des grains, les agglomérats se reformant rapidement après passage aux ultrasons. La distribution granulométrique a donc été étudiée avec un granulomètre-ZETASIZER NANO-ZS-3600 se basant sur la diffraction dynamique de la lumière pour la mesure des tailles de grains et qui est plus adaptée pour l'analyse granulométrique de grains de tailles nanométriques. Les résultats sont portés dans la Figure 37 qui montre trois courbes de répartition de tailles prises à différents moments au cours de l'analyse. Au début de l'analyse (la courbe rouge) on voit deux pics, le premier (le moins intense) correspond à un rayon de grain égal à 55 nm alors que le deuxième est centré à 250 nm. Le rayon du premier pic est en cohérence avec la mesure de la surface spécifique qui donne un rayon moyen de 61 nm ($d = 122$ nm) et les clichés MEB qui montre des grains sphériques dans le diamètre est d'environ 100 nm. Les deuxième et troisième analyses montrent une évolution des tailles de grains, les deux pics précédents disparaissent dans un premier temps pour donner un seul pic centré à 180 nm puis ce dernier disparaît pour donner deux nouveaux pics, l'un à 80 nm et l'autre à

280 nm. Cette évolution des pics au cours du temps est due à l'interaction continue entre les particules détectées au sein du solvant, il faut donc considérer les résultats obtenus au tout début de l'analyse (courbe rouge), ce qui donne un rayon moyen de grains de 55 nm.

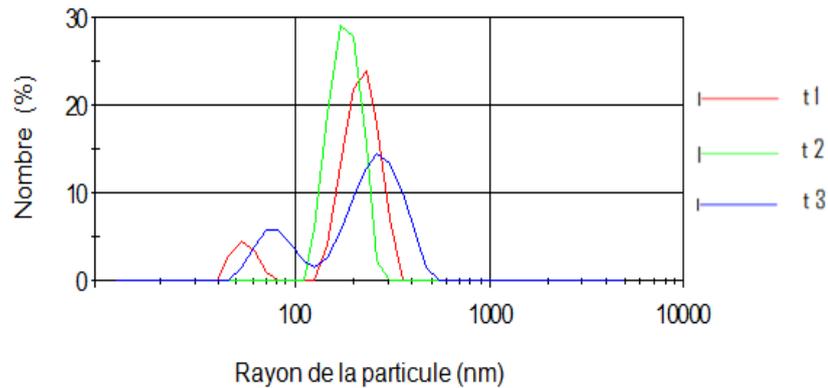


Figure 37: Répartition granulométrique du cuivre analysé par diffraction dynamique de la lumière.

III. Evolution au cours de l'oxydation

Nous présentons ici les résultats relatifs à l'évolution morphologique des grains et des agglomérats ainsi qu'à la variation de la surface spécifique et de la porosité de la poudre au cours de l'oxydation.

III. 1. Morphologie du grain dense

Afin d'observer les changements morphologiques à l'échelle du grain dense au cours de l'oxydation, un échantillon oxydé jusqu'à un taux de conversion égal à 0,62 a été observé par MET. Le cliché MET obtenu est présenté à la Figure 38.

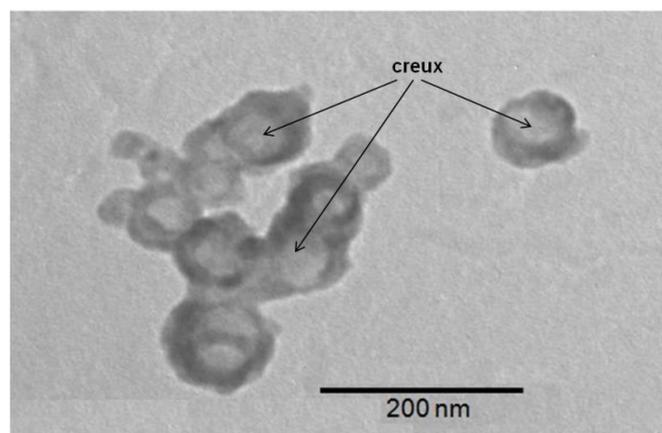


Figure 38: Cliché MET des grains oxydés à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$, $\alpha = 0,62$.

La Figure 38 montre des grains présentant un creux au cœur et une couche sous forme de couronne qui l'entoure. Ceci vient corroborer l'hypothèse d'une croissance par développement externe de la cuprite déjà retenue suite à l'étude bibliographique de la réaction. Le grain dense devient donc un grain creux. Le fait que la couche de la cuprite prenne la forme d'une couronne (même si elle n'est pas parfaite) semble témoigner d'une croissance anisotrope. En effet, si la croissance était isotrope on aurait obtenu une couche de cuprite développée d'une manière non uniforme et on n'observerait pas de couronne de Cu_2O autour du grain.

III. 2. Morphologie de l'agglomérat

Pour évaluer l'évolution morphologique à l'échelle de l'agglomérat, l'échantillon a été observé au microscope électronique à balayage. La cuprite n'étant pas conductrice, l'échantillon a été placé sur un porte échantillon en carbone et métallisé par une fine couche d'or de 5 nm d'épaisseur. Malgré divers essais de en faisant varier l'épaisseur de la couche d'or déposé puis en la remplaçant par une couche de carbone, la netteté des images obtenues n'a pas pu être amélioré.

La Figure 39 montre que la morphologie des agglomérats a considérablement évolué au cours de la transformation. Si on compare la Figure 39-b avec la Figure 36-b, il apparaît que la porosité inter-granulaire a fortement diminué. Ce changement n'est pas surprenant si on prend en compte le fait que d'une part le coefficient d'expansion volumique (Z) dû à la conversion du grain de cuivre en cuprite est égal à 1,66 et que d'autre part, la croissance de la couche d'oxyde se fait par développement externe engendrant ainsi une augmentation du volume de grain. Le rayon d'un grain pour un taux de conversion (α) sera donné par l'équation (27) où r_0 désigne le rayon initial du grain [5]:

$$r_e = r_0 (1 + \alpha Z)^{1/3} \quad (27)$$

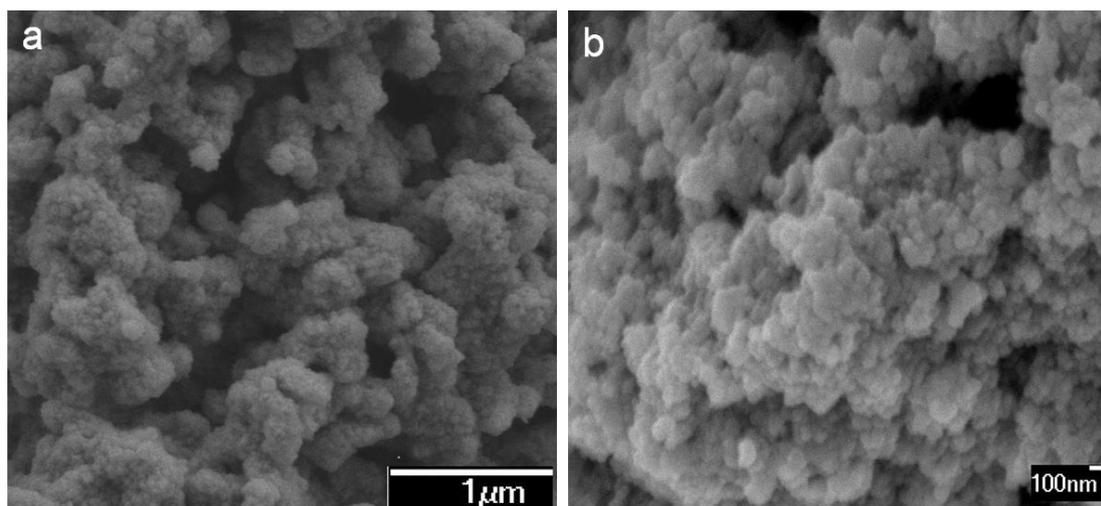


Figure 39: Clichés MEB à deux grossissements différents d'un agglomérat de cuivre oxydé à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$, $\alpha = 0,62$; a) X4000, b) X25000.

III. 3. Surface spécifique

La surface spécifique donne une mesure de la surface des grains qui est accessible au gaz réactif. Ainsi, son évolution au cours de la transformation impacte forcément la cinétique de la réaction. Cinq mesures ont été réalisées à différents taux de conversion : 0,18 ; 0,47 ; 0,62 ; 0,71 et 0,77 (auxquelles il faut ajouter la mesure déjà faite pour la poudre suite au traitement de dégazage-réduction ($\alpha = 0$)).

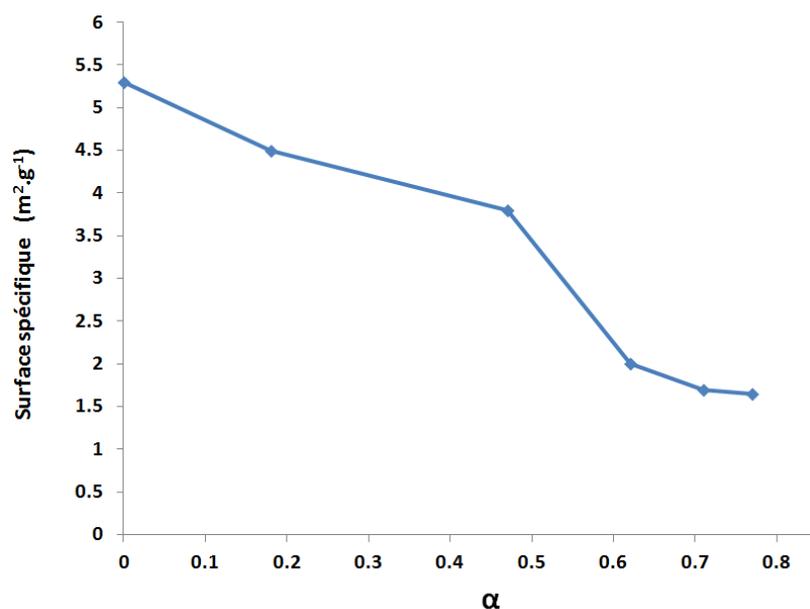


Figure 40: Evolution de la surface spécifique au cours de la conversion à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$.

La Figure 40 montre une diminution progressive de la surface spécifique dans l'intervalle des taux de conversion $[0 ; 0,47]$, puis une chute plus marquée vers $\alpha = 0,5$. Ensuite, elle subit une légère diminution et tend à se stabiliser vers une valeur de $1,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce comportement est en accord avec les clichés MEB de la Figure 39, puisqu'une coalescence des grains conduit à une chute de la surface spécifique.

III. 4. Porosité

L'observation de l'évolution morphologique des agglomérats ainsi que la chute de la surface spécifique nous amènent à étudier l'évolution de la porosité au sein de l'agglomérat au cours de la transformation. Afin de préciser cette évolution, la méthode BJH a été utilisée. Elle repose sur l'exploitation de l'isotherme de désorption pour l'évaluation de la mésoporosité ($2 \text{ nm} < D_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$). La microporosité ($D_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$), a été estimée au moyen de la méthode « t » de De Boer dont le principe sera expliqué plus tard dans ce chapitre. Enfin, pour quantifier la macroporosité, on a procédé à des analyses par porosimétrie au mercure.

III. 4. 1. Etude de la mésoporosité par la méthode BJH

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode « BJH » (Barret, Joyner et Halenda) dont le principe est détaillé par Rouquerol et al. [2].

Courbes des volumes mésoporeux cumulés

Les volumes mésoporeux cumulés ont été tracés en fonction du diamètre des pores pour différents taux de conversion. Les résultats sont présentés à la Figure 41. Une première lecture des courbes met en évidence une diminution continue du volume mésoporeux au cours de la transformation. Pour mieux souligner ce constat, on a porté le volume mésoporeux total en fonction du taux de conversion à la Figure 42. On peut remarquer que le comportement de ce dernier est semblable à celui de la surface spécifique.

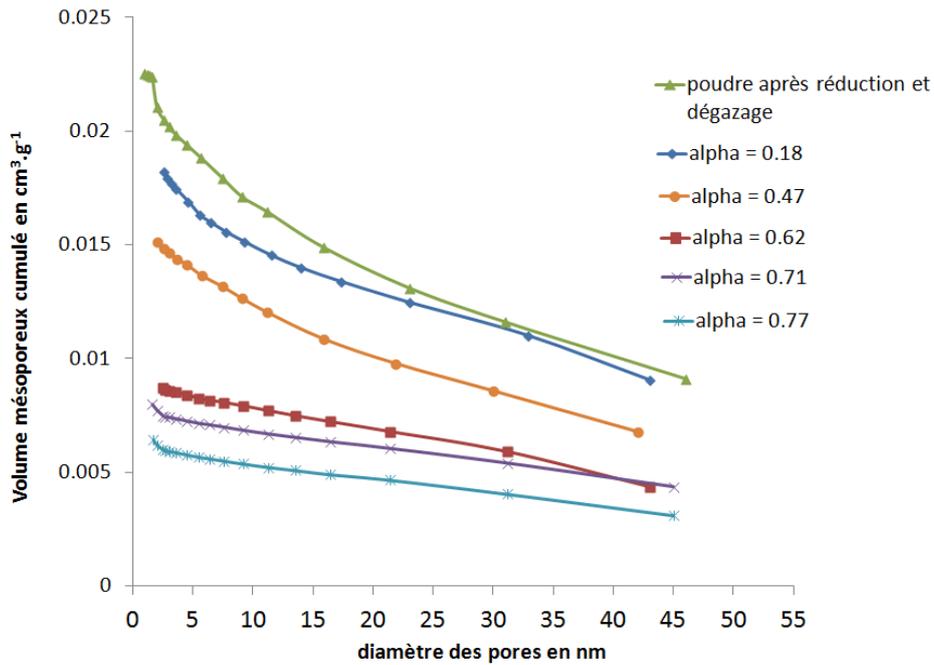


Figure 41: Courbes de volumes mésoporeux cumulés en fonction du diamètre des pores à différents taux de conversion pour un échantillon oxydé à 140°C sous $P(O_2) = 1\text{ kPa}$.

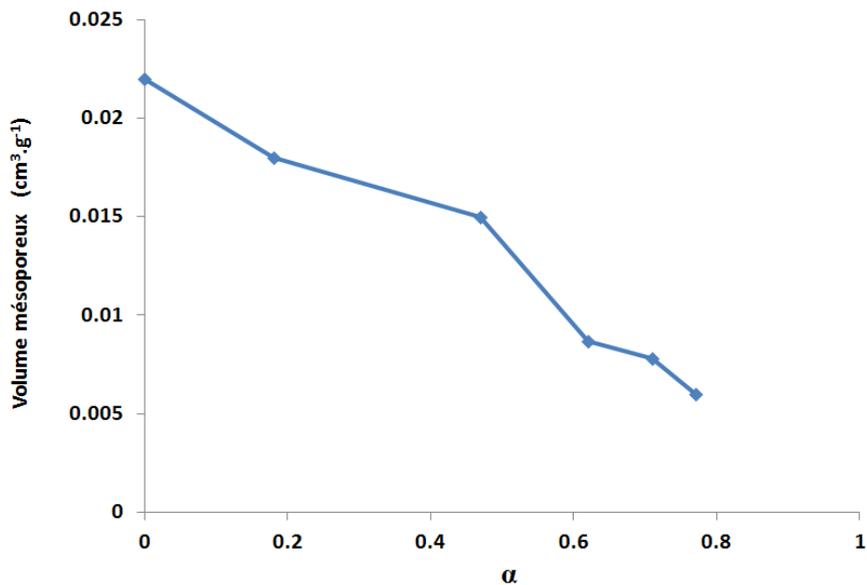


Figure 42: Volume mésoporeux en fonction du taux de conversion pour une oxydation à 140°C sous $P(O_2) = 1\text{ kPa}$.

Courbes de distribution des volumes poreux

Pour approfondir l'analyse de l'évolution de la mésoporosité, l'évolution de la distribution des volumes poreux a été tracée en fonction de diamètre des pores pour différents taux de conversion. Les courbes de distribution des volumes poreux qui sont présentées à la Figure 43 montrent la présence d'une population importante de mésopores dont la taille est

égale à 2 nm pour l'échantillon non oxydé; cette population disparaît dès $\alpha = 0,18$. Dans la gamme de taux de conversion 0,18 - 0,47, on peut remarquer une diminution considérable du nombre de pores dont la taille est comprise entre 2 nm et 6 nm par rapport aux volumes poreux correspondant aux pores dont la taille est supérieure à 6 nm. A partir de $\alpha = 0,47$ le volume mésoporeux correspondant aux différentes tailles des pores diminue jusqu'à $\alpha=0,62$. Pour les taux de conversion égaux à 0,71 et 0,77, un pic correspondant à la population de mésopores dont la taille est égale à 2 nm apparaît de nouveau.

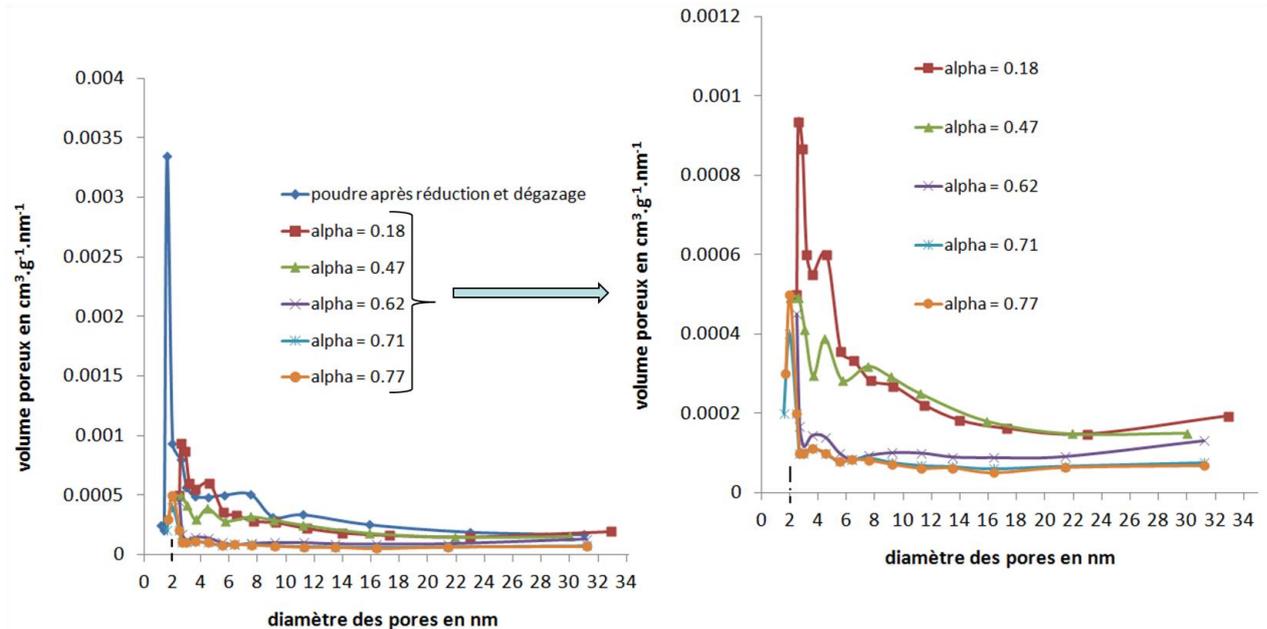


Figure 43: Distribution des volumes mésoporeux pour différents taux de conversion d'un échantillon oxydé à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$.

III. 4. 2. Etude de la microporosité par la méthode « t »

Cette méthode consiste à comparer les volumes adsorbés expérimentalement sur un échantillon dont le type de porosité est inconnu à ceux adsorbés sur un solide de référence non poreux [2]. Le tracé de la courbe représentant la quantité d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur « t » de la couche multimoléculaire adsorbée devrait donner l'une des trois allures présentées à la Figure 44. Dans les cas a) et b) le solide n'est pas microporeux. Si la droite en pointillés ne passe pas par l'origine (cas C), son ordonnée à l'origine donne le volume microporeux. De plus, la pente de la droite en pointillés (a_t) (cas a, b et c) donne la valeur de la surface spécifique dite externe (S_t) (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) qui correspond à la surface non microporeuse, dans le cas d'adsorption d'azote à 77 K, S_t est donnée par l'équation (28) :

$$S_t = 0,0346a_t \quad (28)$$

avec a_t en $\mu\text{mol g}^{-1}\text{nm}^{-1}$.

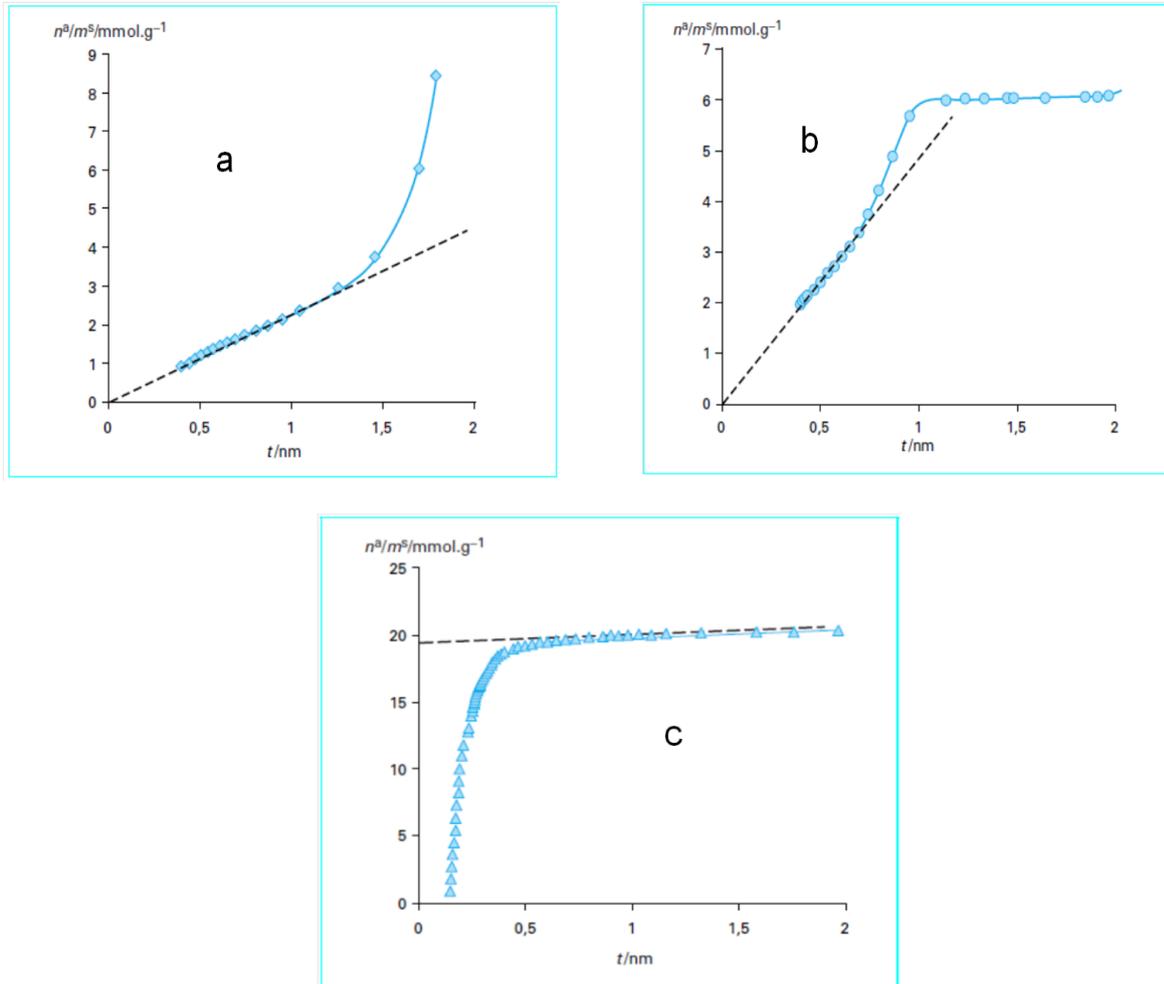


Figure 44: Méthode « t » : volume adsorbé en fonction de l'épaisseur « t » de la couche adsorbée : a) solide non poreux; b) solide mésoporeux; c) solide microporeux [2].

La Figure 45 montre les courbes « transformées t » obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote sur les différents échantillons oxydés, l'épaisseur « t » est calculée par l'équation de Harkins et Jura:

$$t_{/nm} = \left(\frac{0,1399}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right)^{0,5} \quad (29)$$

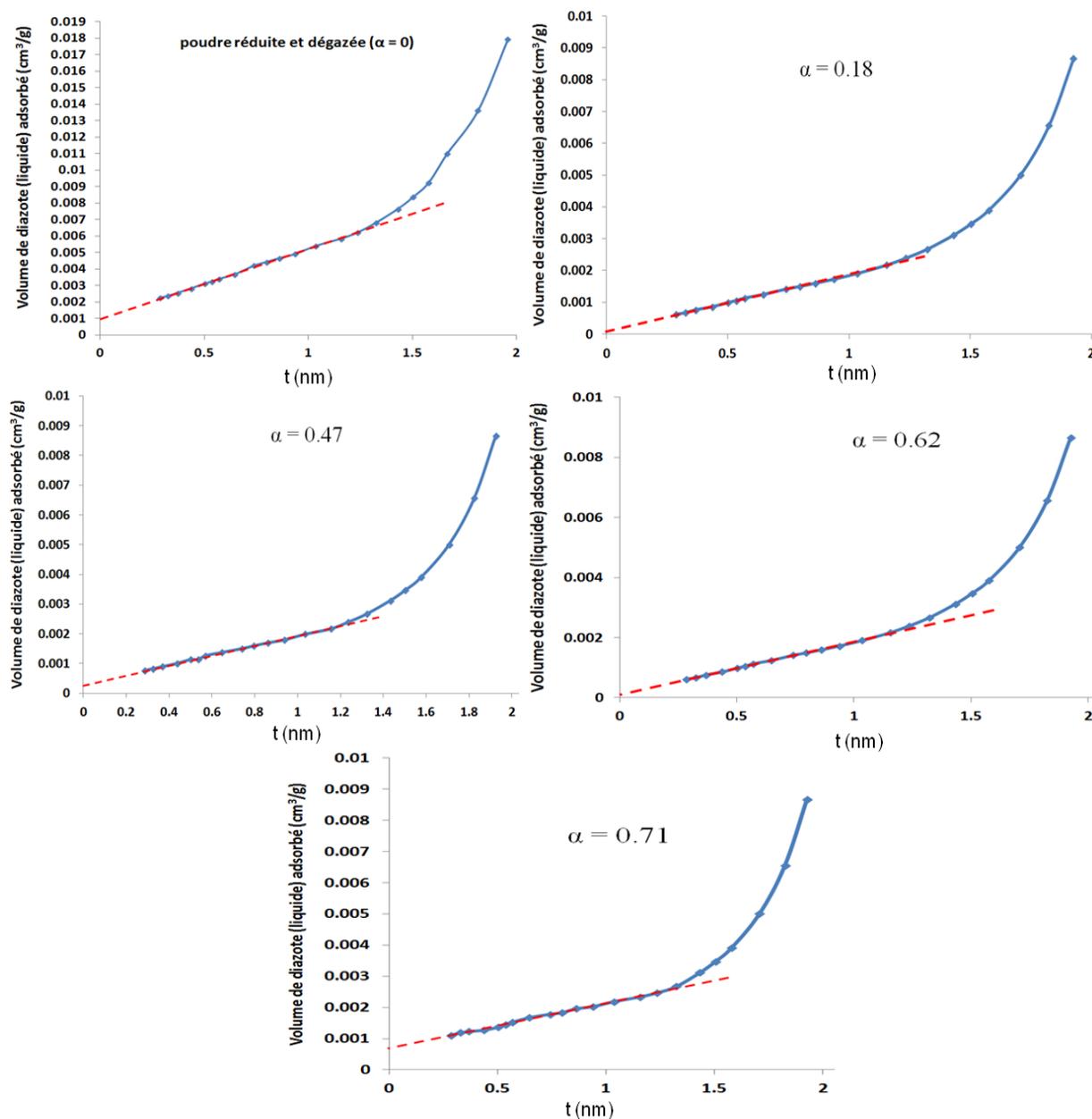


Figure 45: Courbes "transformées t " obtenues avec l'équation de Harkins et Jura de l'isotherme d'adsorption de N_2 sur une poudre de cuivre oxydée jusqu'à différents taux de conversion à 140°C sous $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$.

L'allure des différentes courbes obtenues est plutôt similaire à celle d'un solide mésoporeux avec peu ou pas de microporosité. En effet, la courbe obtenue pour la poudre réduite et dégazée présente un volume microporeux. Au cours de l'oxydation, comme le montre la Figure 46, cette microporosité disparaît pratiquement. Toutefois, pour un taux de conversion de 0,71, il semble que le volume microporeux augmente, en accord avec l'apparition de très petits mésopores mise en évidence par la Figure 43.

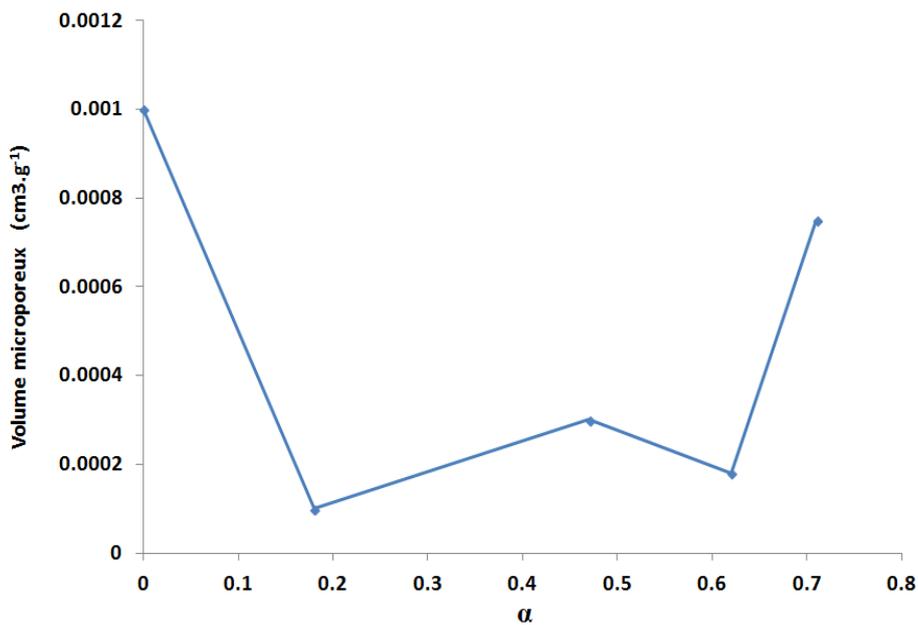


Figure 46: Volume microporeux en fonction du taux de conversion pour une poudre de cuivre oxydée à différents taux de conversion à 140°C sous $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$.

III. 4. 3. Etude de la macroporosité par porosimétrie d'intrusion de mercure

L'analyse de la macroporosité a été réalisée en utilisant un appareil Micromeritics Autopore IV. Cinq échantillons ont été étudiés. La Figure 47 met en évidence une diminution considérable du volume macroporeux au cours de la réaction. En passant de la poudre réduite et dégazée à une poudre oxydée jusqu'à un taux de conversion égal à 0,71, le volume macroporeux a diminué de moitié.

En faisant la comparaison avec les volumes mésoporeux cumulés et les volumes microporeux déduits par la méthode « t », on peut conclure que les contributions de la mésoporosité et de la microporosité au volume poreux global sont négligeables devant celle de la macroporosité puisque le volume macroporeux représente 97% du volume poreux total. La Figure 48 montre que les courbes représentant les volumes macroporeux et poreux global sont pratiquement superposées.

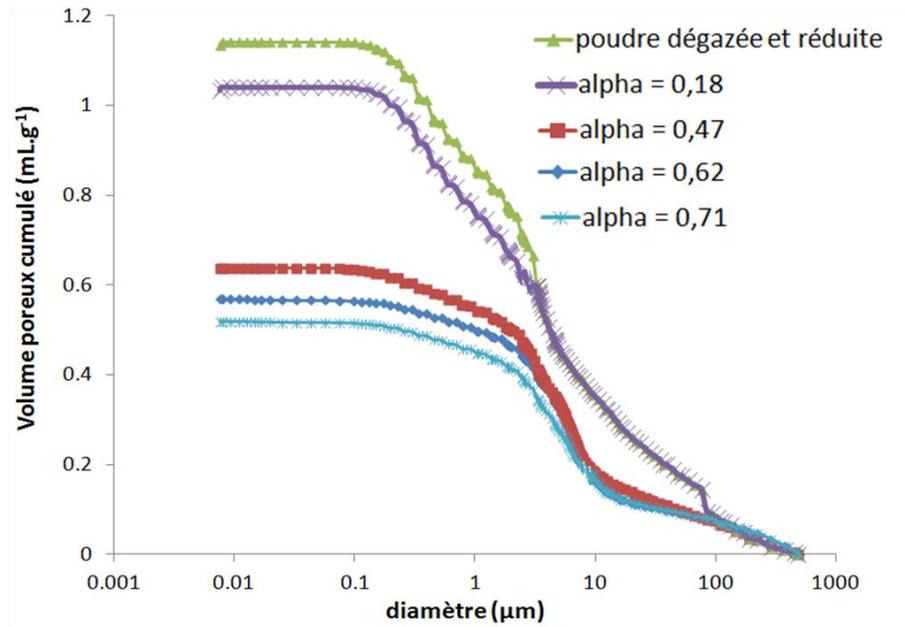


Figure 47: Volumes macroporeux cumulés à différents taux de conversion pour une poudre oxydée à 140°C sous $P(O_2) = 1$ kPa (par porosimétrie d'intrusion de mercure).

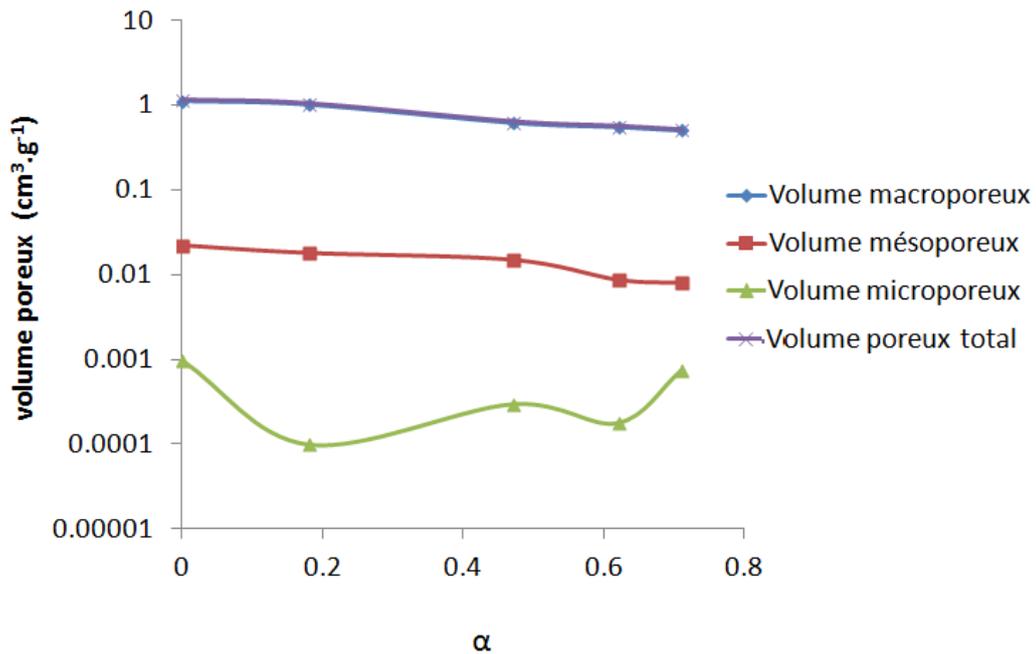


Figure 48: Variation des volumes cumulés (microporeux, mésoporeux, macroporeux et poreux global) au cours d'oxydation de la poudre du cuivre à 140°C sous $P(O_2) = 1$ kPa.

Il est à noter que contrairement aux mésopores et aux micropores qui contribuent uniquement à la porosité intra-agglomérat, les macropores interviennent dans la porosité intra-agglomérat et la porosité inter-agglomérat. De ce fait, si on cherche à évaluer la contribution

de chaque type de pores (micro, méso et macro) à la porosité d'agglomérats, il est nécessaire de soustraire la macroporosité inter-agglomérat au volume poreux global de la poudre. En se basant sur les clichés MEB de la Figure 36 (chapitre II, section C.II), on peut considérer que le diamètre des macropores d'un agglomérat est inférieur ou égal à $1 \mu\text{m}$. La Figure 49 permet de comparer les volumes macroporeux aux volumes poreux totaux à l'échelle de la poudre et d'agglomérats. En s'intéressant à l'ensemble des agglomérats, la contribution de la macroporosité à la porosité totale passe de 85% à 92% au cours de l'oxydation, soit une contribution de la mésoporosité et de la microporosité (ensemble) qui varie entre 15% et 8% contre une contribution qui ne dépasse pas 3% en se plaçant à l'échelle de la poudre. Malgré cette évolution, on peut affirmer que même à l'échelle de l'agglomérat, la macroporosité est dominante. D'autre part, on peut souligner la contribution significative de la porosité inter-agglomérat au volume poreux de la poudre puisqu'elle représente plus de 72% du volume poreux total de la poudre.

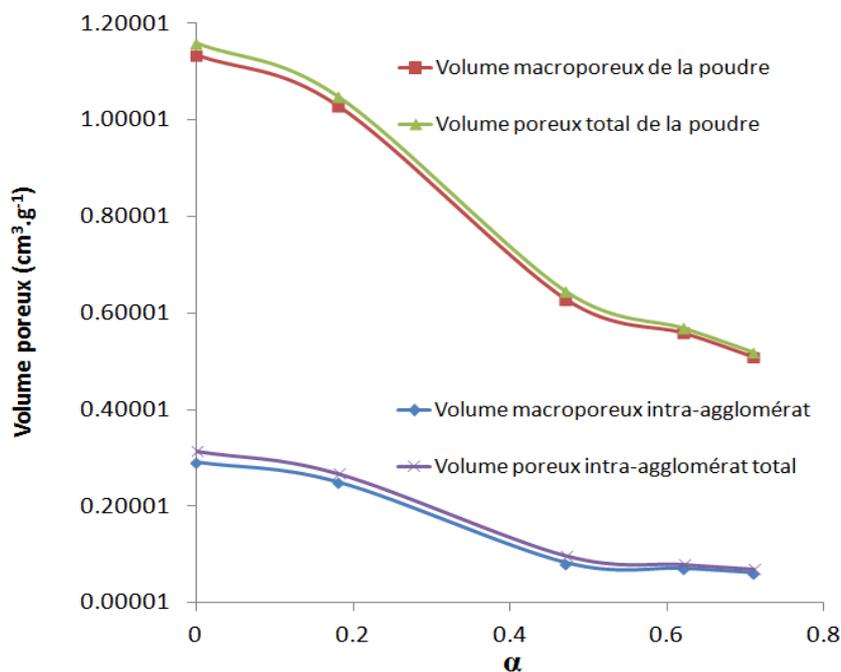


Figure 49: Comparaison des volumes macroporeux aux volumes poreux totaux à l'échelle de la poudre et d'agglomérats en fonction du taux de conversion d'un échantillon oxydé à 140°C sous $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$.

La Figure 50 montre l'évolution de la distribution des volumes poreux au sein d'agglomérats au cours de la réaction. L'échantillon dégazé et réduit montre une distribution des volumes poreux présentant un diamètre moyen de $0,3 \mu\text{m}$; l'échantillon oxydée jusqu'à

un taux de conversion égal à 0,18 montre le même type de distribution des volumes poreux avec une légère diminution de la taille du pore moyen qui passe à 0,25 μm . Pour les taux de conversion égaux à 0,47, 0,62 et 0,71 la distribution du volume poreux s'élargit et il devient pratiquement impossible de définir un rayon de pores moyen.

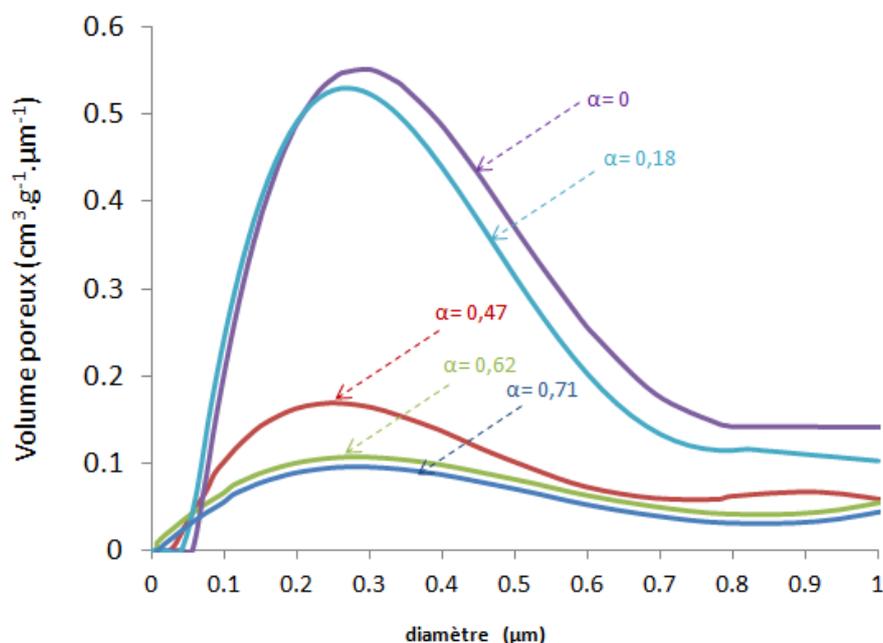


Figure 50: Distribution des volumes poreux à l'échelle d'agglomérats pour différents taux de conversion d'un échantillon oxydé à 140°C sous P(O₂) = 1 kPa.

IV. Conclusion

L'observation de l'évolution morphologique et texturale de la poudre au cours de la réaction a permis de mettre en évidence le développement externe et anisotrope de la cuprite. D'autre part, l'analyse des isothermes d'adsorption et désorption d'azote a mis en évidence une diminution significative de la surface spécifique et de la mésoporosité de l'échantillon oxydé et la présence d'une microporosité qui varie d'une façon non monotone au cours de la transformation. L'analyse de la macroporosité par intrusion de mercure a montré que cette dernière connaît aussi une diminution significative au cours de la réaction. La comparaison de la contribution des différents types de porosité (micro, méso et macro) au volume poreux global a montré que la porosité est majoritairement due à la macroporosité. D'autre part, en distinguant entre la porosité intra-agglomérat et la porosité inter-agglomérat, on a montré que

cette dernière représente plus que 73% de la porosité globale de la poudre et ce, quel que soit le taux de conversion. Enfin, en considérant la porosité intra-agglomérat, on a montré qu'il existe une distribution du volume poreux avec un diamètre moyen pour l'échantillon dégazé et réduit et l'échantillon oxydée jusqu'à un taux de conversion égal 0,18. Pour des taux de conversion plus importants, cette distribution tend à s'élargir et il n'existe plus de rayon de pores moyen.

D. Conclusion des résultats expérimentaux

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique ont permis de mettre en évidence un effet accélérateur de la température sur la prise de masse due à l'oxydation. L'effet de la pressions partielle d'oxygène semble, par contre, plus complexe. En effet, on a vu que dans des conditions isothermes et isobares pour des pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à 4 kPa, la vitesse passe par un maximum alors qu'elle est strictement décroissante en travaillant avec des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa.

La caractérisation de la poudre à l'état initial et au cours de l'oxydation a permis de mettre en évidence la forme sphérique des grains et la croissance externe et anisotrope de la cuprite dans les conditions de température et de pression choisies. D'autre part, il a été montré que l'oxydation s'accompagne d'une diminution considérable de la surface spécifique et de la porosité de l'échantillon oxydé. Ce comportement est attribué à l'augmentation de la taille des grains engendrée par le développement externe de la cuprite et un facteur d'expansion volumique Z égal à 1,67 ainsi qu'à une éventuelle coalescence des grains au cours de la transformation. L'investigation des distributions de tailles des pores a permis de souligner le fait que la poudre initiale présente une microporosité et une mésoporosité dont la contribution au volume poreux total peut être considérée comme négligeable par rapport à celle de la macroporosité. Enfin, on a mis en évidence une distribution de volumes poreux intra-agglomérat qui présente un rayon moyen de pores pour la poudre dégazée et réduite et qui va s'élargir au cours de la transformation de façon à ce que la considération d'un rayon moyen devienne délicate.

Dans le chapitre suivant, on va essayer de proposer un modèle cinétique pour la réaction. Dans un premier temps seront présentés les résultats de tests cinétiques afin de fixer définitivement les hypothèses du modèle. Ensuite, un modèle à l'échelle d'une population de

grains denses sans prise en compte de l'évolution de la porosité sera construit. Enfin, ce même modèle sera couplé avec les phénomènes de transferts de masse et de chaleur tout en prenant en compte l'évolution de la porosité et sera confronté aux données cinétiques expérimentales.

Chapitre III. Modélisation cinétique de la réaction

Dans ce chapitre, nous essaierons de proposer un modèle pour interpréter les courbes cinétiques expérimentales obtenues au chapitre précédent. Dans un premier temps, on s'intéressera à la construction du modèle cinétique à l'échelle d'une population de grains denses en conditions isotherme et isobare. Ce modèle sera construit d'une façon rigoureuse en tenant à vérifier chaque hypothèse avancée. Ensuite, on passera à la modélisation à l'échelle de l'agglomérat en prenant en compte, cette fois-ci, l'évolution de la porosité au cours de la transformation mise en évidence au chapitre précédant et ses éventuelles conséquences sur le transfert du gaz réactif au sein de l'agglomérat.

A. Modélisation cinétique à l'échelle d'une population de grains denses en conditions isotherme et isobare

La construction du modèle cinétique passe par la définition des différentes hypothèses qui décrivent la transformation. Pour ce faire on fera appel à des tests cinétiques, des observations microscopiques des grains et une étude mécanistique de la réaction. La démarche de modélisation adoptée est donnée par l'algorithme présenté à la Figure 51.

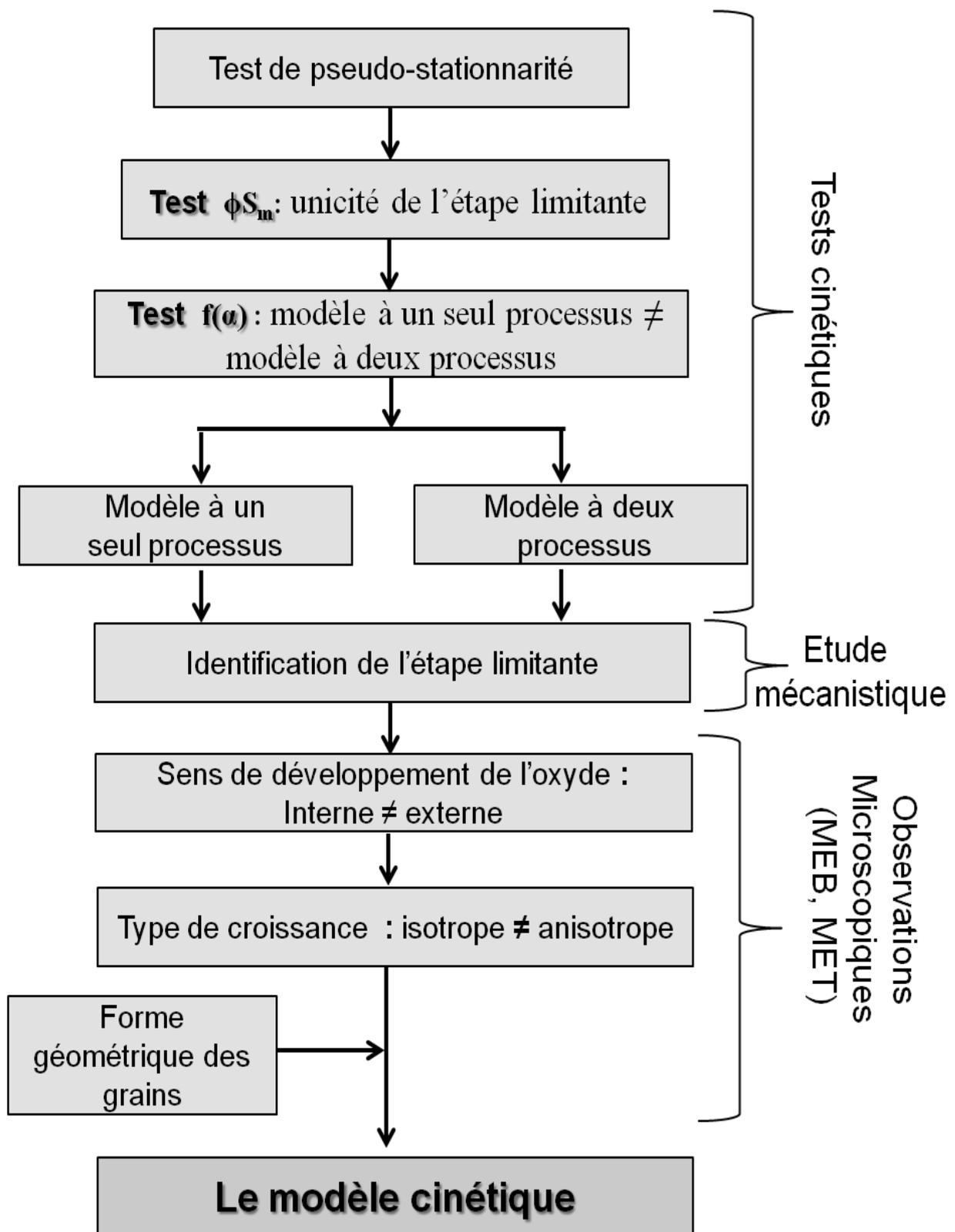


Figure 51: Algorithme de modélisation cinétique à l'échelle d'une population de grains denses isothermes et isobares.

I. Tests cinétiques

I. 1. Test de pseudo-stationnarité

* Principe

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I (paragraphe B.I.6), la pseudo-stationnarité correspond à la non-accumulation des intermédiaires réactionnels pouvant intervenir dans une réaction. La vérification expérimentale de cette hypothèse peut être réalisée en mesurant la vitesse d'une réaction par deux techniques différentes comme la thermogravimétrie et la calorimétrie [5]. Dans le cas d'un régime pseudo-stationnaire, le rapport entre les valeurs des vitesses mesurées doit être indépendant du temps. En effet, si $d(\Delta m)/dt$ est la vitesse de variation de masse et dQ/dt représente le flux de chaleur, quel que soit le temps t , ou le taux de conversion α , ce rapport s'écrit :

$$\frac{\frac{d(\Delta m)}{dt}}{\frac{dQ}{dt}} = \frac{M_G \nu_G}{\Delta H_r} \quad (30)$$

où ΔH_r est la variation d'enthalpie standard de la réaction, et M_G et ν_G sont respectivement la masse molaire et le coefficient stœchiométrique du réactif gazeux (qui est le dioxygène dans notre cas, soit $M_G = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\nu_G = -1/4$).

* Expérience

Pour réaliser ce test, un couplage thermogravimétrie-calorimétrie a été utilisé en équipant la même thermobalance utilisée pour les essais d'oxydation présentée au deuxième chapitre par une canne d'analyse thermique différentielle (ATD) et une canne fantôme. Ce dispositif permet d'acquérir simultanément les deux signaux requis par l'analyse.

Des creusets en alumine de 5 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur ont été utilisés. Nous avons procédé aux analyses avec environ 8 mg de poudre de cuivre. L'installation de génération du mélange gazeux est similaire à celle détaillée au deuxième chapitre (section B.II). Le protocole opératoire est également le même (chapitre II, section B.III). Les essais

d'oxydation ont été réalisés en conditions isotherme et isobare à 140°C avec des pressions partielles d'oxygène de 1 et 20 kPa.

*** Vérification de l'hypothèse de pseudo-stationnarité**

La Figure 52 représente le flux de chaleur en fonction de la vitesse de variation de masse pour les expériences menées à 20 kPa (Figure 52-a) et 1 kPa (Figure 52-b). Dans les deux cas on obtient une droite, l'équation (30) est donc vérifiée et l'hypothèse de pseudo-stationnarité de la réaction est validée aux deux pressions partielles d'oxygène.

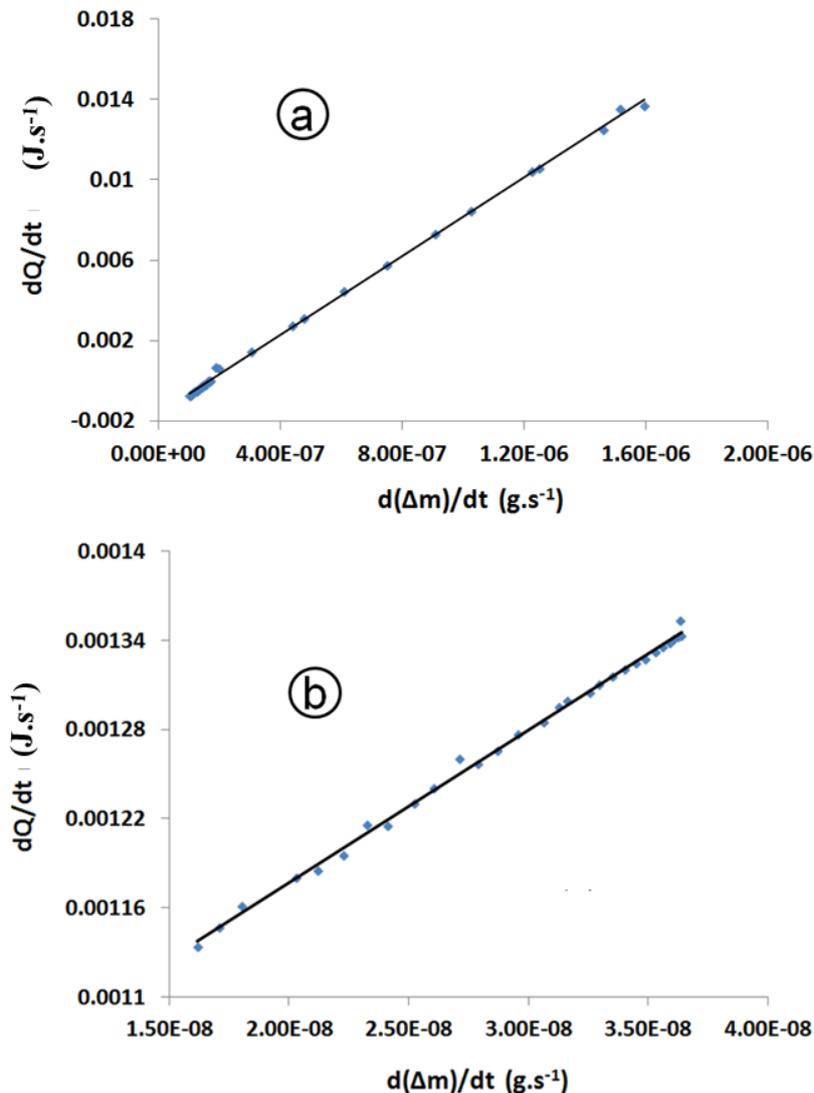


Figure 52: Flux de chaleur en fonction de la vitesse de variation de masse pour l'oxydation du cuivre à 140°C sous (a) 20 kPa d'oxygène et (b) 1 kPa d'oxygène.

Pour mieux exploiter ce résultat, la variation d'enthalpie de la réaction a été calculée à partir de la pente pour les deux droites en se basant sur l'équation (30). Les valeurs expérimentales obtenues sont $-80,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (pour 20 kPa) et $-81,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (pour 1 kPa), ces

deux valeurs sont proches de celle obtenue à partir des données thermodynamiques de Thermodata [73], et qui est égale à $-85,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 140°C .

En conclusion, on peut affirmer que l'hypothèse d'un régime cinétique pseudo-stationnaire sans accumulation d'intermédiaires réactionnels dans aucune zone réactionnelle est validée. Ainsi, il est possible de définir un taux de conversion commun quel que soit l'espèce à considérer (le cuivre, la cuprite ou bien l'oxygène).

I. 2. Test du ϕS_m : test de l'étape limitante

La pseudo-stationnarité étant validée, il est nécessaire de vérifier l'hypothèse d'une étape limitante de croissance.

* Principe

Au premier chapitre (section B.II.1) on a montré que dans l'hypothèse d'une étape limitante de croissance, la vitesse peut s'écrire comme le produit de deux fonctions suivant:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_{O_2}, \dots) S_m(t, \dots) \quad (31)$$

Le test du « ϕS_m » permet la validation de l'équation (31) pour le système étudié. Il est réalisé au moyen de la méthode des décrochements qui consiste à modifier brusquement, à un instant donné, une variable intensive telle que la température d'une valeur T_1 à une valeur T_2 en maintenant toutes les autres variables constantes [15]. Ce même décrochement (de T_1 à T_2) sera réalisé à différents temps t_1, t_2, \dots, t_n pour différents essais.

La Figure 53 présente d'une façon schématique le déroulement d'un décrochement. La Figure 53-a) représente une courbe cinétique obtenue dans des conditions isotherme et isobare à une température T_0 et sous une pression partielle d'oxygène P_0 . La Figure 53-b) montre la courbe cinétique d'un essai où l'oxydation est conduite à T_0 et P_0 jusqu'à l'instant t_1 où un décrochement brusque en température est réalisé pour passer de T_0 à T_1 tout en gardant la même pression P_0 . Les flèches indiquent les points où l'on doit mesurer la vitesse d'oxydation juste avant le décrochement $(d\alpha/dt)_{t_1}$ et juste après le décrochement $(d\alpha/dt)'_{t_1}$.

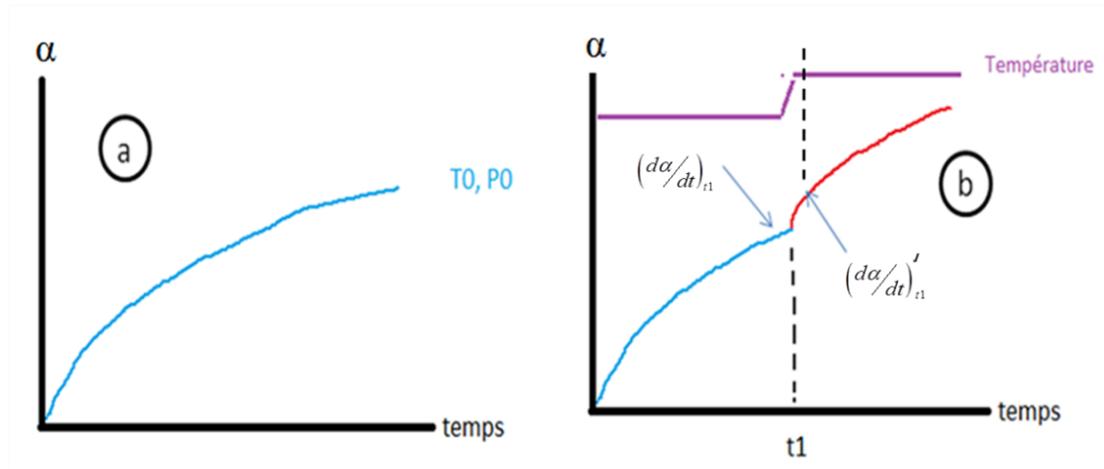


Figure 53: Représentation schématisques de décrochement en température : a) essai de référence en conditions isotherme et isobare. b) décrochement en température à pression partielle d'oxygène constante.

Comme le décrochement est réalisé très rapidement, la variation de S_m pendant le laps de temps nécessaire au passage de T_0 à T_1 peut être négligée. Ainsi, le calcul du rapport de la vitesse d'oxydation juste après le décrochement et de la vitesse juste avant le décrochement à l'instant t_1 sera donné, en se basant sur l'équation (31), par :

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)'_{t_1}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t_1}} = \frac{\phi(T_1, P_0)S_m(t_1)}{\phi(T_0, P_0)S_m(t_1)} = \frac{\phi(T_1, P_0)}{\phi(T_0, P_0)} \quad (32)$$

De la même façon, on peut écrire pour le décrochement effectué à t_2 :

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)'_{t_2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t_2}} = \frac{\phi(T_1, P_0)S_m(t_2)}{\phi(T_0, P_0)S_m(t_2)} = \frac{\phi(T_1, P_0)}{\phi(T_0, P_0)} \quad (33)$$

En principe, comme la réactivité surfacique de croissance (ϕ) ne dépend pas du temps mais dépend uniquement de la température et de la pression partielle de l'oxygène, et comme tous les décrochements se font de la même température T_0 vers la même température T_1 , si l'équation (31) est valable, les rapports des vitesses seraient indépendants du temps auquel se déroule le décrochement comme l'indiquent les équations (32) et (33). La validité de l'équation (31) conduit à la validité de l'hypothèse d'une étape limitante de croissance. Si le rapport change au cours du temps alors on peut conclure que l'équation (31) n'est pas valable et par suite la croissance n'admet pas une étape limitante.

* **Expérience**

L'expérience permettant de mettre en œuvre ce test a été réalisée en utilisant la même thermobalance (TAG 16 de Setaram) et en suivant toujours le même protocole (phase de dégazage-réduction suivie de l'essai d'oxydation). Les décrochements ont été effectués à différents taux de conversion en passant toujours d'une température de 130°C à 140°C avec une vitesse de 10°C.mn⁻¹. Tous les essais ont été réalisés sous une pression partielle d'oxygène de 1 kPa.

Le calcul du rapport entre la vitesse juste après le décrochement et celle juste avant le décrochement se fait à partir de la courbe représentant la vitesse en fonction du taux de conversion. La Figure 54 présente le profil de la température et la vitesse d'oxydation pour un décrochement qui a été réalisé au voisinage d'un taux de conversion égal à 0,15. Les points verts indiquent les vitesses à considérer pour le calcul du rapport.

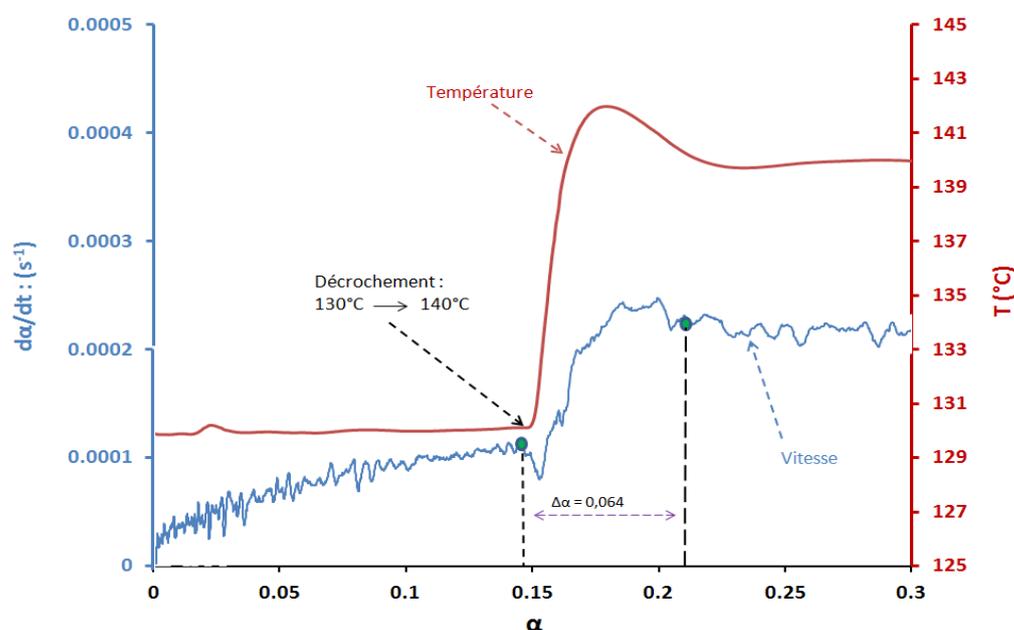


Figure 54: Profils de vitesse et de température au cours d'un décrochement pour un essai d'oxydation sous $P(O_2) = 1$ kPa.

D'autres décrochements ont été réalisés à différents taux de conversion. Les rapports entre les vitesses avant et après décrochement en fonction du taux de conversion sont représentés à la Figure 55. Les triangles verts correspondent à des essais qui ont été réalisés pour tester la reproductibilité des décrochements. Les barres d'erreur sont calculées à partir de la précision sur les vitesses après et avant décrochement.

Pour un taux de conversion inférieur ou égal à 0,7 (zone I) le rapport est pratiquement constant avec une valeur moyenne égale à $1,76 \pm 0,09$. Dans la zone II ($\alpha > 0,7$) le rapport diminue et n'est par conséquent plus constant. Ceci nous amène à conclure que l'hypothèse d'une étape limitante est valable tant que le taux de conversion est inférieur ou égal à 0,7 dans ces conditions expérimentales.

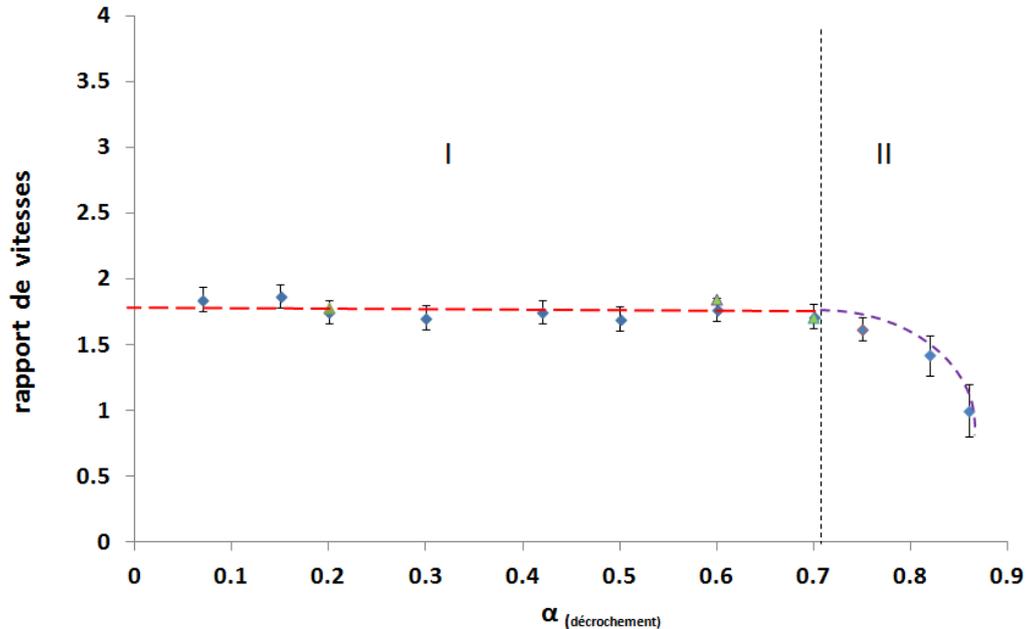


Figure 55: Résultats du test ΦS_m pour des décrochements en température de 130°C à 140°C réalisés à $P(O_2) = 1\text{kPa}$.

I. 3. Test $f(\alpha)$: Modèle à un seul processus ou modèle à deux processus ?

Dans la section B.II.1 du premier chapitre on a fait la distinction entre :

- un modèle de transformation où l'un des deux processus de germination ou de croissance est instantané par rapport à l'autre (modèle à un seul processus)
- un modèle de transformation où les deux processus sont en compétition au cours de la réaction (modèle à deux processus)

*Principe

Lorsque l'hypothèse du « ϕS_m » est vérifiée, si de plus la cinétique de la réaction est décrite par un modèle à un seul processus, la fonction S_m ne dépend que du taux de conversion α , l'histoire de la transformation (notamment le profil de la température et de la pression du

gaz réactif n'a aucun effet sur cette fonction). On peut alors écrire la vitesse déjà donnée par l'équation (31) comme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_{O_2}) S_m(\alpha) \quad (34)$$

Par contre, quand on a une compétition entre la germination et la croissance, la fonction S_m ne peut pas être déterminée par la connaissance de α . En effet, elle dépend de « l'histoire » de la transformation avant d'atteindre ce taux de conversion et son expression fait intervenir la réactivité surfacique de croissance ainsi que la fréquence surfacique de germination. La vitesse s'écrit comme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_{O_2}) S_m(t, \phi, \gamma, \dots) \quad (35)$$

La Figure 56 représente schématiquement le déroulement d'un test « $f(\alpha)$ » et les deux scénarios possibles.

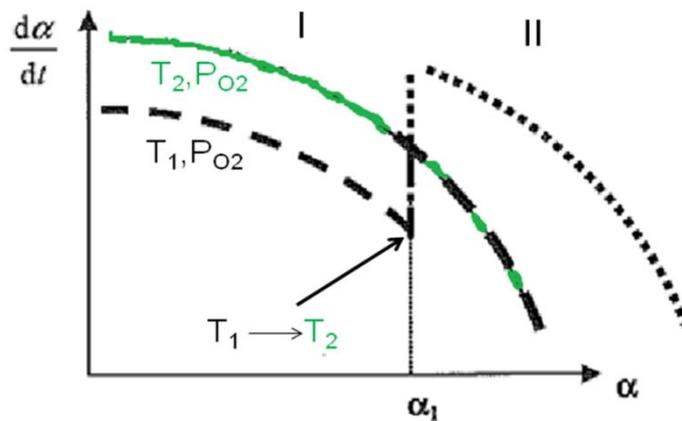


Figure 56: Schéma illustrant un test $f(\alpha)$.

- dans un premier temps, un essai d'oxydation à une température T_2 et sous une pression partielle d'oxygène fixées est réalisé (courbe verte),

- dans un deuxième temps, un test d'oxydation à une température T_1 et sous la même pression partielle d'oxygène du premier essai est conduit jusqu'à un taux de conversion donné

(α_1), puis un décrochement en température de T_1 à T_2 est réalisé de façon à se trouver à partir de α_1 dans les mêmes conditions de température et de pression que lors du premier essai.

Comme la réactivité de croissance surfacique (ϕ) ne dépend que de la température et de la pression partielle du gaz réactif, après le décrochement elle sera la même pour les deux essais différents. Ainsi, si S_m ne dépend que du taux de conversion, c'est-à-dire S_m est la même pour les deux essais à tout α , alors on aura la même vitesse pour les deux essais dans la zone (II) de la Figure 56 et les deux courbes vont donc se superposer. Par contre, si S_m dépend de l'histoire de la température et de la pression partielle d'oxygène dans lesquels le deuxième essai a été conduit avant le décrochement, alors la vitesse de la réaction ne sera pas la même pour les deux essais dans la zone (II) et par conséquent les courbes de vitesses ne vont pas se superposer après le décrochement. Donc, en conclusion, si les deux courbes de vitesse après décrochement se superposent on peut affirmer qu'on a un modèle à un seul processus, et dans le cas contraire on peut conclure qu'on est en présence d'un modèle à deux processus.

***Expérience**

Le test a été réalisé en utilisant le même dispositif expérimental utilisé pour la conduite du test du « $\phi.S_m$ ». Nous avons vu au chapitre II (section B. IV. 1) que la réaction avait un comportement différent selon que la pression partielle d'oxygène était supérieure ou égale à 20 kPa ou inférieure ou égale à 4 kPa, nous avons donc décidé de réaliser le test « $f(\alpha)$ » dans ces deux domaines de pression. Deux expériences ont donc été réalisées en commençant l'oxydation à 130°C et en faisant un décrochement en température vers 140°C à un taux de conversion voisin de 0,1 (la vitesse de montée en température est 10 °C.min⁻¹). Les deux expériences ont été réalisées sous une pression partielle d'oxygène égale à 20 kPa pour la première et 1 kPa pour la deuxième.

Les résultats des tests sont présentés à la Figure 57. La Figure 57-a) montre que les deux courbes de vitesse se superposent après le décrochement en température (indiqué par une étoile) quand l'expérience est réalisée à une pression partielle d'oxygène égale à 20 kPa, ceci présente un argument solide en faveur d'une transformation à un seul processus. Ainsi, à cette pression partielle d'oxygène l'un des processus de germination ou de croissance pourra être considéré comme instantané pour la modélisation de la réaction.

Par contre, en oxydant à une pression partielle d'oxygène égale à 1 kPa les courbes de vitesse après décrochement ne se superposent pas (Figure 57-b), ce qui témoigne d'une

compétition entre germination et croissance au cours de la réaction dans cette condition de pression.

Ainsi, le maximum que présente la courbe de vitesse obtenue à 1 kPa d'oxygène (chapitre II) peut être attribué à un modèle à deux processus. D'autre part, le fait que la cinétique suit un modèle à un seul processus à 20 kPa d'oxygène vient corroborer l'attribution du maximum de vitesse dans ces conditions au remplissage du four avec le gaz réactif et non pas à une compétition entre germination et croissance.

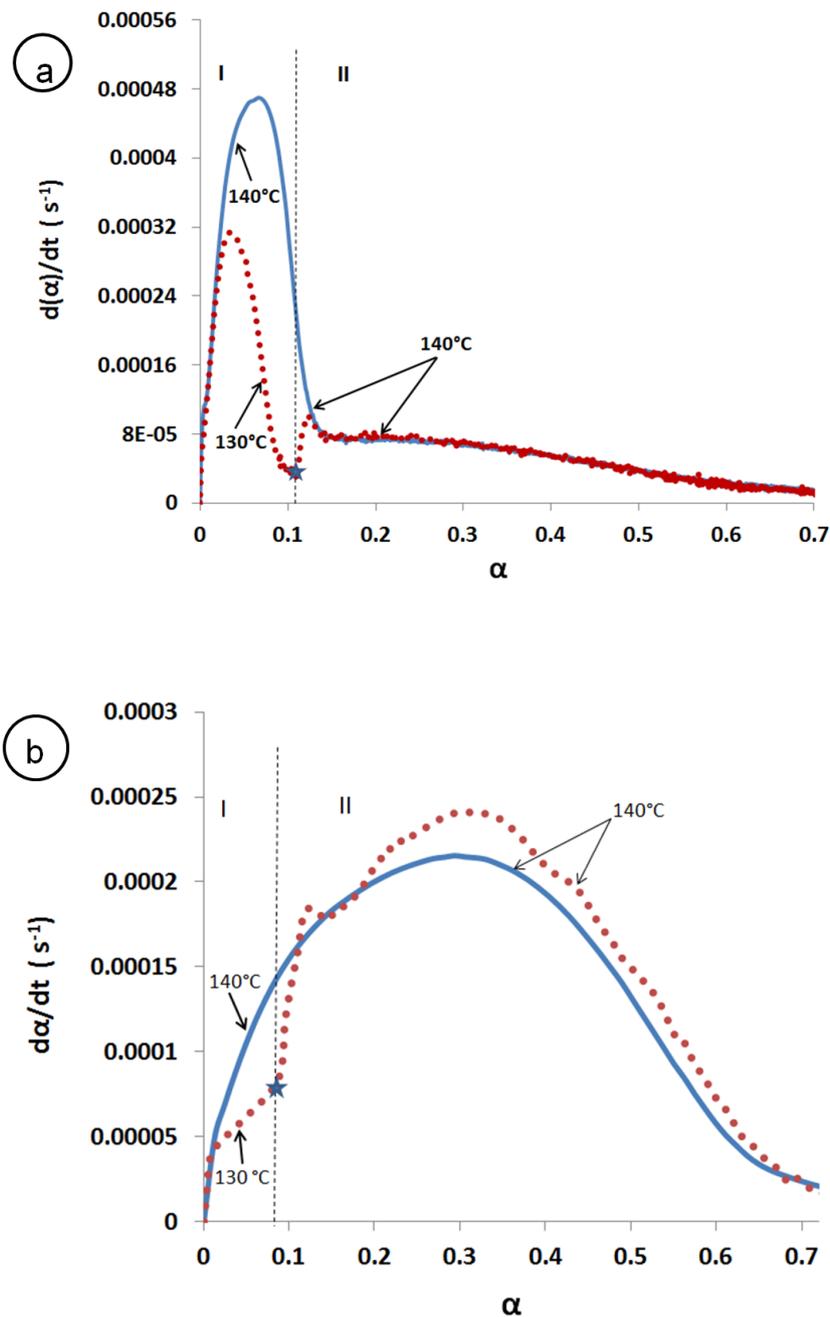


Figure 57: Résultats des test $f(\alpha)$: a) $P(O_2) = 20$ kPa , b) $P(O_2) = 1$ kPa.

En se basant sur la position des maxima sur les courbes de vitesse on peut généraliser les résultats du test « $f(\alpha)$ » pour conclure qu'en oxydant dans la gamme de température 120°C – 145°C, si la pression partielle d'oxygène est inférieure ou égale à 4 kPa la cinétique de la réaction suit un modèle à deux processus alors que si la pression partielle d'oxygène est supérieure ou égale à 20 kPa la cinétique est à un seul processus.

II. Etude mécanistique

L'étude mécanistique a pour but de déterminer la nature de l'étape limitante de la croissance. Ceci servira d'une part à écrire le modèle physicochimique de la réaction conduisant à l'expression de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle d'oxygène et d'autre part à déterminer la zone réactionnelle (où se déroule l'étape limitante) à considérer pour l'écriture du modèle géométrique.

II. 1 Mécanisme réactionnel de croissance

Le mécanisme linéaire proposé suppose que les lacunes de cuivre mono-ionisées sont les défauts prédominants de la structure déficiente de la cuprite (Cu_2O) [75]. Il conduit également à une croissance par développement externe de la cuprite en accord avec les observations. Ce mécanisme est composé de cinq étapes élémentaires différentes.

Sur la Figure 58 sont représentées pour un grain les différentes zones réactionnelles où ont lieu les étapes élémentaires; les suffixes (écrits entre parenthèses) leur correspondant seront utilisés pour repérer les intermédiaires réactionnels au cours de la transformation du grain.

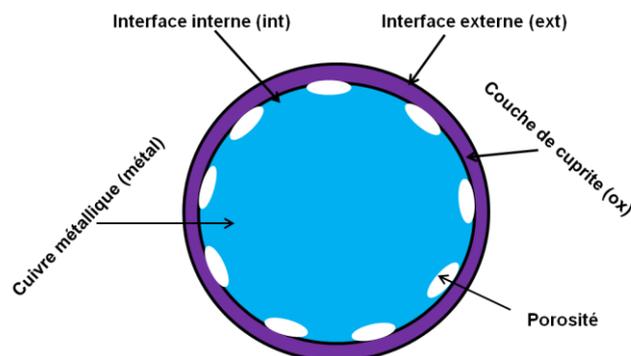


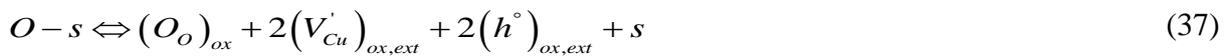
Figure 58: Représentation schématique d'un grain de cuivre partiellement oxydé.

***Les étapes élémentaires**

1) Adsorption dissociative du dioxygène sur des sites d'adsorption « s- » à la surface de la couche de cuprite :



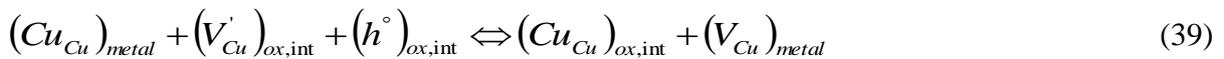
2) Création d'une brique de cuprite à l'interface externe avec un anion d'oxygène sur un site d'oxygène, deux lacunes de cuivre mono-ionisées et deux trous d'électron. Simultanément, un site d'adsorption se libère :



3) Diffusion de la lacune de cuivre accompagnée du trou d'électron de l'interface externe vers l'interface interne. En parallèle un cation de cuivre va diffuser de l'interface interne vers l'interface externe :



4) Création d'une lacune de cuivre neutre à l'interface interne dans le cuivre métallique suivant:



5) Annihilation des lacunes métalliques neutres pour former une porosité interne fermée :



Une combinaison linéaire de ces étapes en multipliant chacune par un coefficient multiplicateur λ_i éliminerait toutes les espèces intermédiaires pour redonner la réaction globale étudiée ($Cu(s) + \frac{1}{4} O_2(g) = \frac{1}{2} Cu_2O(s)$). Les différents coefficients multiplicateurs, les

constantes de vitesse ainsi que les constantes d'équilibre correspondant à chaque étape élémentaire sont donnés au Tableau 6.

Tableau 6: Constantes d'équilibres, coefficients multiplicateurs et constantes de vitesse des différentes étapes élémentaires avec Θ_n le taux de recouvrement des sites d'adsorption en espèce n.

étape i	Constante d'équilibre K_i	Coefficient multiplicateur λ_i	Constantes de vitesse $\begin{array}{c} \xrightarrow{k_i} \\ \xleftarrow{k_{-i}} \end{array}$
1)	$K_1 = \frac{\{\theta_{O-s}\}^2}{\{\theta_s\}^2 P_{O_2}}$	1/4	k_1, k_{-1}
2)	$K_2 = \frac{\{\theta_s\} \left[(h^\circ)_{ox,ext} \right]^2 \left[(V_{Cu}')_{ox,ext} \right]^2}{\{\theta_{O-s}\}}$	1/2	k_2, k_{-2}
3)	-	1 1 1	Coefficients de diffusion : $D_{V_{Cu}'}, D_{h^\circ}, D_{Cu}$
4)	$K_4 = \frac{\left[(V_{Cu}')_{métal} \right]}{\left[(h^\circ)_{ox,int} \right] \left[(V_{Cu}')_{ox,int} \right]}$	1	k_4, k_{-4}
5)	$K_5 = \frac{1}{\left[(V_{Cu}')_{métal} \right]} \quad (n=1)$	1	k_5

Aux expressions des constantes d'équilibre viennent s'ajouter l'équation de conservation des sites d'adsorption (41) ainsi que les équations d'électro-neutralité aux interfaces (42,43).

$$\theta_{O-s} + \theta_s = 1 \quad (41)$$

$$\left[(V_{Cu}')_{ext} \right] = \left[(h^\circ)_{ext} \right] \quad (42)$$

$$\left[(V_{Cu}')_{int} \right] = \left[(h^\circ)_{int} \right] \quad (43)$$

De plus, quand la diffusion n'est pas limitante la concentration d'une espèce qui diffuse peut être considérée comme la même aux interfaces externe et interne :

$$\left[(V_{Cu})_{ext} \right] = \left[(V_{Cu})_{int} \right] \quad (44)$$

$$\left[(h^\circ)_{ext} \right] = \left[(h^\circ)_{int} \right] \quad (45)$$

II. 2. Dépendance de la réactivité surfacique de croissance en P(O₂)

En choisissant, à tour de rôle, l'une des étapes élémentaires comme étape limitante tout en considérant les autres étapes à l'équilibre thermodynamique, on peut écrire l'expression théorique de la réactivité surfacique de croissance en fonction des constantes de vitesse de l'étape limitante, des constantes d'équilibre des étapes élémentaires considérées à l'équilibre et la pression partielle d'oxygène, soit $\phi_i(K_j, k_i, k_{-i}, P(O_2))$.

Les réactivités surfaciques de croissance correspondant aux différentes étapes élémentaires, quand elles sont considérées comme étapes limitantes, sont données au Tableau 7. Dans l'Annexe B on détaille le calcul menant à l'obtention de l'expression de ϕ dans le cas d'une adsorption limitante.

Tableau 7: Expressions de la réactivité surfacique de croissance $\phi_i(K_j, k_i, P(O_2)^{n_i})$ pour chaque étape élémentaire supposée limitante.

Etape limitante i	Réactivité surfacique de croissance ϕ_i	n_i
1)	$\phi_1 = k_1 \left(\frac{K_4^2 K_5^2 K_2}{1 + K_4^2 K_5^2 K_2} \right)^2 P_{O_2}$	1
2)	$\phi_2 = k_2 \left(\frac{K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{1 + K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \right) \longrightarrow \frac{1}{\phi_2} = \frac{1}{k_2 K_1^{1/2}} \cdot P_{O_2}^{-1/2} + \frac{1}{k_2}$	-1/2
3)*	$\phi_3 = \frac{D_{V_{Cu}}}{l_0} \cdot K_2^{1/4} K_1^{1/8} P_{O_2}^{1/8}$	1/8
4)	$\phi_4 = k_4 K_1^{1/4} K_2^{1/2} P_{O_2}^{1/4}$	1/4
5)	$\phi_5 = k_5 K_4 K_1^{1/4} K_2^{1/2} P_{O_2}^{1/4}$	1/4

* Dans le cas où la diffusion est l'étape limitante, il est nécessaire d'introduire une longueur (l_0) dans l'expression de ϕ pour respecter les unités ($l_0 = 1m$ si ϕ est en $mol.m^{-2}.s^{-1}$).

On peut remarquer que pour chaque étape (à l'exception des étapes (4) et (5)) l'influence de la pression partielle d'oxygène est différente; c'est sur cette propriété qu'on pourra se baser pour identifier l'étape limitante.

II. 3. Identification de l'étape limitante

Nous avons vu au paragraphe (A.I.3) que la vitesse de la réaction pouvait s'écrire comme le produit de la réactivité surfacique de croissance qui dépend uniquement de la température et la pression partielle d'oxygène par la fonction d'espace (S_m) qui dépend du temps. La dépendance de la vitesse d'oxydation en pression partielle d'oxygène peut être donc déduite de celle de la réactivité surfacique de croissance (ϕ). Pour déterminer cette dernière, la méthode des décrochements a été utilisée. Il s'agit de réaliser des décrochements en pression partielle d'oxygène en partant d'expériences réalisées à $P(O_2) = P_1$ et à une température T_1 , au voisinage d'un taux de conversion (α_d) on passe rapidement à une pression partielle d'oxygène P_j tout en gardant la même température (T_1). Les décrochements sont réalisés au même (α_d) en faisant varier P_j d'un essai à un autre.

En partant d'un essai conduit à 140°C sous une pression partielle d'oxygène égale à 1 kPa, cinq décrochements à $P_j = 3 \text{ kPa}, 5 \text{ kPa}, 6 \text{ kPa}, 7 \text{ kPa}$ et 8 kPa ont été réalisés à $\alpha_d = 0,1$. Le temps mis pour atteindre P_j a été évalué en utilisant la sonde à oxygène montée à la sortie de la thermobalance, ce temps (t_j) est égal à (180 ± 6) s. Le rapport (R_j) de la vitesse après décrochement (quand $P(O_2)$ atteint P_j) sur la vitesse avant le décrochement ($P(O_2) = P_1 = 1 \text{ kPa}$) est donné par :

$$R_j = \frac{\phi(T_1, P_j)S_m(t_j)}{\phi(T_1, P_1)S_m(t_1)} = \frac{\phi(T_1, P_j)}{\phi(T_1, P_1)} \quad (46)$$

T_1 et P_1 étant les mêmes pour les différents décrochements, les variations de R_j en fonction de $P(O_2)$ donneront à un coefficient près celles de la réactivité surfacique de croissance.

La Figure 59 représente les profils de la prise de masse et la vitesse de prise de masse lors d'un décrochement en pression partielle d'oxygène de 1 kPa à 3kPa pour une température constante égale à 140 °C. La vitesse au moment de décrochement ainsi que celle qui correspond au moment où $P(O_2)$ devient égale à 3 kPa sont marquées par une étoile.

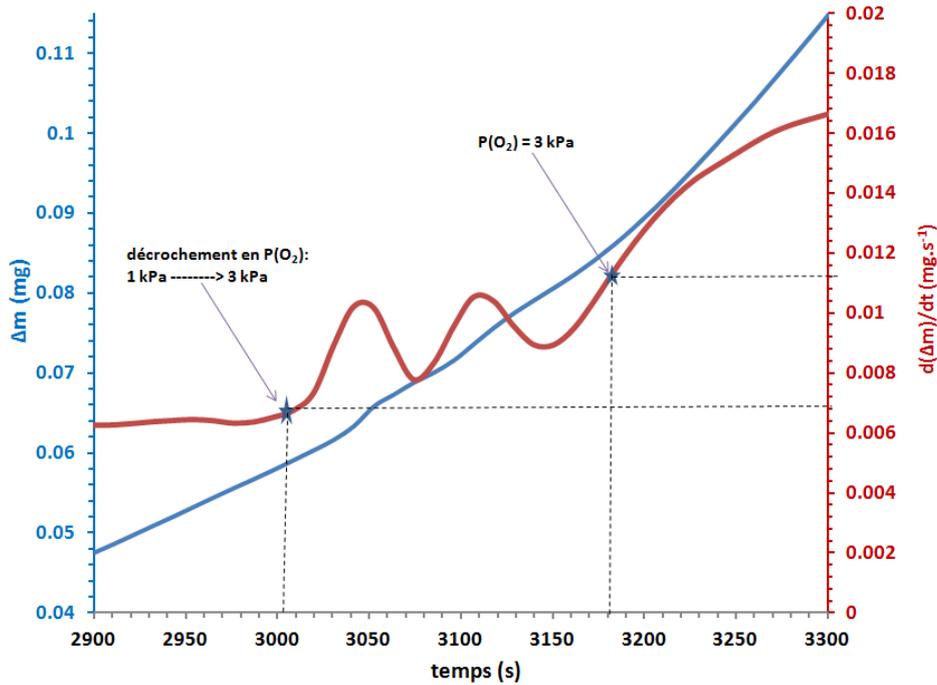


Figure 59: Profils de la prise de masse et de la vitesse de prise de masse pour un décrochement en pression partielle d'oxygène de 1 kPa à 3 kPa pour $T = 140^{\circ}\text{C}$.

L'oscillation que présente la courbe de la vitesse de prise de masse est due au changement brusque des débits de d'hélium et d'oxygène pour réaliser le décrochement. Les rapports des vitesses pour les différents décrochements sont répertoriés dans le Tableau 8. Les barres d'erreurs sont calculées à partir de la précision sur les vitesses après et avant décrochement.

Tableau 8: Rapports des vitesses après et avant décrochements en $P(\text{O}_2)$ à 140°C .

P_j	R_j
3 kPa	$1,62 \pm 0,11$
5 kPa	$2,14 \pm 0,09$
6 kPa	$2,39 \pm 0,11$
7 kPa	$2,64 \pm 0,08$
8 kPa	$2,89 \pm 0,09$

Si une étape élémentaire i du mécanisme réactionnel est l'étape limitante de croissance, le tracé du rapport des décrochements (l'inverse du rapport des décrochements pour l'étape élémentaire numéro 2) en fonction de $(P_{(\text{O}_2)})^{n_i}$ devrait donner une droite (n_i est

donné pour chaque étape élémentaire dans le Tableau 7). En vérifiant cette propriété pour chaque étape limitante, seul le cas d'adsorption d'oxygène à la surface de la cuprite comme étape limitante donne une droite comme le montre la Figure 60.

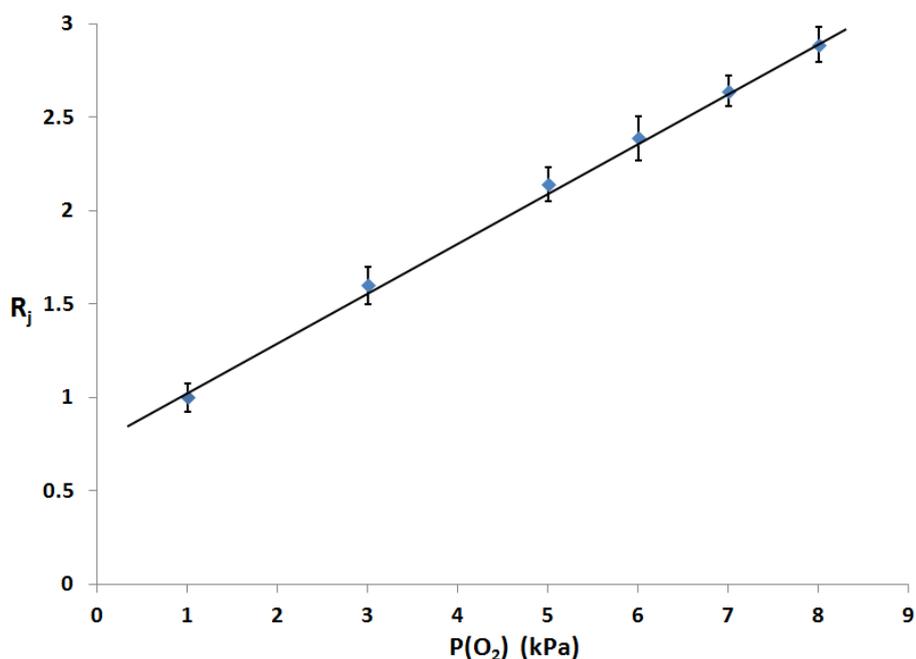


Figure 60: Variation du rapport des vitesses en fonction de $P(O_2)$ lors des décrochements en pression partielle d'oxygène.

Remarque : Théoriquement, pour $P(O_2) = P(O_2)_{eq}$, ϕ_1 devrait s'annuler et donc R_j aussi. Pour une température de $140^\circ C$ la pression partielle d'oxygène à l'équilibre donnée par les calculs à partir des données thermodynamiques de Thermodata est égale à $6,47 \cdot 10^{-26}$ Pa ; ceci impliquerait le passage de la droite par un point qu'on peut confondre avec celui de coordonnées ($P_{j=0}$, $R_j=0$) ce qui n'est pas le cas. Ceci peut être dû à un changement de la nature de l'étape limitante ou encore à un changement de mécanisme à de très faibles pressions partielles d'oxygène.

III. Hypothèses du modèle cinétique

Dans les parties A.I et C.III du deuxième chapitre on a mis en évidence que les grains sont de géométrie sphérique et que la croissance de la cuprite est anisotrope et se fait par développement externe. En ajoutant à ces trois hypothèses celles découlant des tests cinétiques et de l'étude mécanistique on obtient les hypothèses nécessaires à la construction du modèle cinétique. Dans la Figure 61 sont résumées les hypothèses du modèle cinétique en tenant compte de l'effet particulier de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de la

réaction. Il est à signaler que comme l'étude mécanistique a été réalisée avec des pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à 8 kPa, l'hypothèse d'une étape limitante d'adsorption pour l'oxydation à des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa demeure une hypothèse à vérifier.

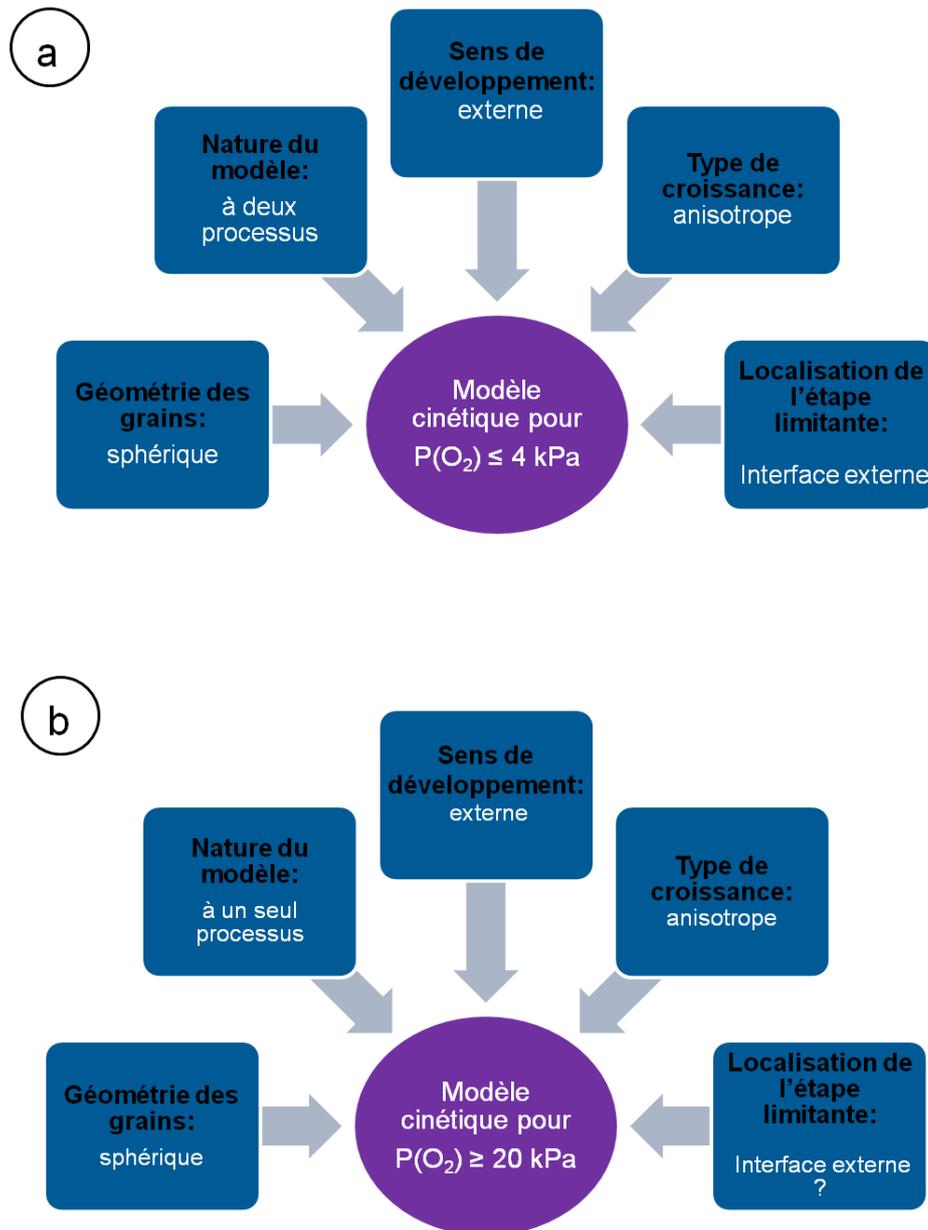


Figure 61: Hypothèses du modèle cinétique a) modèle à deux processus b) modèle à un seul processus.

IV. Modèles cinétiques

Remarque : le développement mathématique détaillé pour aboutir à l'expression de la vitesse et du taux de conversion a été publié par Soustelle [5], il sera présenté au niveau de l'Annexe C.

IV. 1. Le modèle à deux processus ($P(O_2) \leq 4 \text{ kPa}$)

IV. 1. 1. Raisonnement à l'échelle d'un seul grain dense

Le scénario d'oxydation d'un seul grain sphérique du cuivre de rayon initial r_0 contenant une quantité de matière n_0 est décrit par la Figure 62.

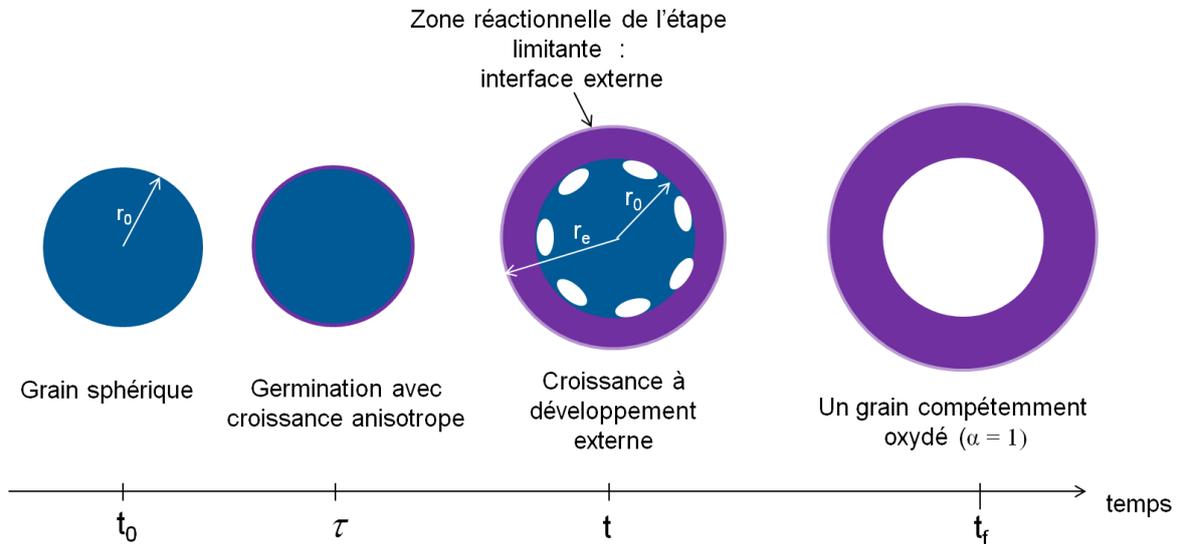


Figure 62: Scénario d'oxydation d'un grain dense de cuivre suivant les hypothèses du modèle.

Une croissance anisotrope est le résultat d'une vitesse de croissance tangentielle « infinie » d'un germe qui apparaît à la surface d'un grain. Ainsi, la naissance d'un germe à un temps τ s'accompagne du recouvrement de la surface du grain par une couche d'oxyde ultrafine. La croissance se fera par le déplacement de l'interface externe avec la même vitesse dans la direction radiale et avec augmentation du rayon externe r_e . La fonction molaire d'espace (s_m) pour ce grain unique qui est relative la zone réactionnelle où se déroule l'étape limitante (interface externe) est donnée par l'expression suivante [5]:

$$s_m(t) = \frac{s_{ext}(t, \tau)}{n_0} \quad (47)$$

avec $s_{ext}(t)$ la surface externe du grain dont l'expression est donnée par l'équation (48) où V_m et Z désignent respectivement le volume molaire du cuivre et le coefficient d'expansion volumique [5]:

$$s_{ext}(t, \tau) = 4\pi r_0^2 \left(1 + \frac{\phi Z V_m}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \quad (48)$$

Ainsi, pour obtenir l'expression de la vitesse d'oxydation d'un grain unique, il suffit de remplacer dans l'équation (35) la réactivité surfacique de croissance par son expression correspondant à une étape limitante d'adsorption (ϕ_1 du Tableau 7 divisée par le coefficient multiplicateur de l'étape qui est égal à $\frac{1}{4}$, soit $\phi = 4\phi_1$) et la fonction molaire d'espace par son expression déduite de la combinaison des équations (48) et (47) :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{4\pi r_0^2}{n_0} \phi \left(1 + \frac{\phi Z V_m}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \quad (49)$$

IV. 1. 2. Raisonnement à l'échelle d'une population de grains mono-disperse

En se plaçant, cette fois-ci, à l'échelle d'une population de grains de même taille et en tenant compte des hypothèses du modèle, on peut affirmer que :

- les instants où apparaissent les germes diffèrent d'un grain à l'autre de la population,
- un grain est ou bien recouvert d'une couche de cuprite dont l'épaisseur dépend de l'avancement de la réaction ou bien non attaqué (surface vierge),
- l'aire de la surface externe diffère d'un grain à l'autre de la population,
- la surface libre pour la germination (S_L) est la somme de celles des grains où la cuprite n'a pas encore germé, elle est donnée en fonction du nombre de grains (N_0), de l'aire initiale d'un grain (s_0) et de la fréquence surfacique de germination (γ) comme [5]:

$$S_L(\tau) = N_0 s_0 \exp(-\gamma s_0 \tau) \quad (50)$$

- la zone réactionnelle de croissance (qui correspond aux surfaces externes des grains en cours de transformation) dépend de la germination puisque la surface externe d'un grain où la cuprite n'a pas encore germé sera considérée comme une zone réactionnelle de germination et non pas de croissance; il suffit qu'un germe apparaisse pour qu'elle se transforme en une zone réactionnelle de croissance.

A un instant t supérieur au temps nécessaire pour complètement transformer un grain, la poudre sera constituée de quatre classes de grains qui sont représentées schématiquement par la Figure 63:

- des grains n'ayant pas encore germé,
- des grains complètement transformés,
- des grains avec une couche ultrafine de cuprite qui résulte de la croissance anisotrope d'un germe qui vient d'apparaître,
- des grains en cours de transformation avec différentes épaisseurs de la couche de cuprite dépendant du temps d'apparition du germe à la surface du grain.

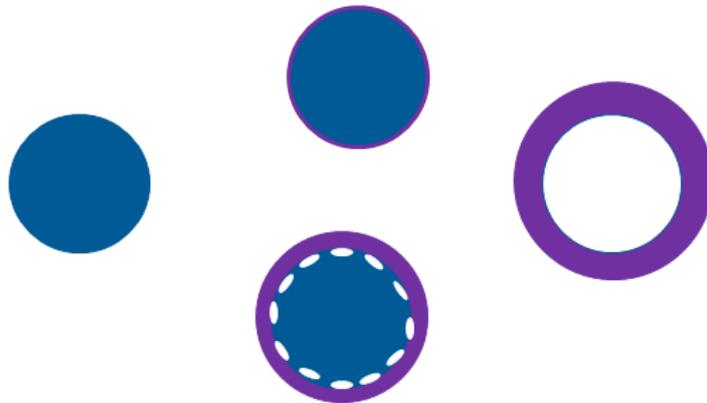


Figure 63: L'état des grains d'une poudre qui se transforme suivant un modèle à deux processus.

Considérons un germe né à l'instant τ , sa vitesse de croissance à un instant t ultérieur à τ est donnée (en mol.s^{-1}) par :

$$r(t, \tau) = \phi s_{ext}(t, \tau) \quad (51)$$

Entre les instants τ et $\tau+d\tau$ il est apparu $\gamma(\tau)S_L(\tau)d\tau$ germes où $\gamma(\tau)$ et $S_L(\tau)$ désignent respectivement la fréquence surfacique de germination (c'est-à-dire le nombre de germes qui vont apparaître par unité de temps et de surface) et la surface libre pour la germination. La vitesse de la réaction due à la croissance de tous ces germes sera donc à l'instant t donnée par le produit du nombre de germes apparus par la vitesse de croissance d'un seul germe. Sachant que des germes vont apparaître entre 0 et t , il faut intégrer cette expression pour exprimer la vitesse de la réaction à tout moment (en s^{-1}) [5]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0} \int_0^t \gamma(\tau) S_L(\tau) \phi s_{ext}(t, \tau) d\tau \quad (52)$$

avec n_0 la quantité de matière initiale totale correspondant à l'ensemble des grains.

La fréquence surfacique de germination est, tout comme la réactivité surfacique de croissance, une fonction qui dépend de la pression partielle d'oxygène et la température. La population de grains considérée étant dans des conditions isotherme et isobare, on peut alors considérer ces deux fonctions comme indépendantes du temps, d'où :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\gamma\phi}{n_0} \int_0^t S_L(\tau) s_{ext}(\tau, t) d\tau \quad (53)$$

En remplaçant la surface libre pour la germination et la surface externe d'un grain par leurs expressions données respectivement par les équations (50) et (48) on obtient l'expression de la vitesse suivante [5] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 12\pi r_0 \gamma \phi V_{m,Cu} \int_{\xi}^t \left(1 + \frac{\phi z V_m}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \quad (54)$$

avec : $\zeta = 0$ si $t \leq t_f$ et $\zeta = t - t_f$ si $t > t_f$ où t_f est le temps nécessaire pour la consommation complète d'un grain qui germe à l'instant initial.

Par identification à la forme générale qui définit la vitesse comme le produit d'une fonction d'espace $S_m(t)$ par la réactivité surfacique de croissance ϕ on peut conclure que dans notre cas la fonction d'espace est donnée par:

$$S_m(t, \gamma, \phi) = 12\pi r_0 \gamma V_{m,Cu} \int_{\xi}^t \left(1 + \frac{\phi z V_m}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \quad (55)$$

L'intégration de l'expression (54) par rapport au temps donne le taux de conversion en fonction du temps (Annexe C).

IV. 1. 3. Raisonnement à l'échelle d'une population de grains poly-disperse en conditions isotherme et isobare

Dans le paragraphe précédant on a considéré que tous les grains ont la même taille (même rayon r_0). Soit maintenant une population de grains de différentes tailles caractérisée par une fréquence de répartition $f(r_0)$ en nombre de grains dont la taille est comprise entre r_0-dr_0 et r_0+dr_0 avec $f(r_0)$ vérifiant la condition suivante :

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r_0)dr_0 = 1 \quad (56)$$

où r_{\max} et r_{\min} sont les valeurs limites de r_0 .

En désignant par $\alpha(r_0)$ le taux de conversion pour les grains de taille r_0 , on peut calculer l'expression de la vitesse de la réaction pour chaque taille de grain r_0 par le modèle mono-disperse et en déduire l'expression de la vitesse globale de la population de grains poly-disperse comme :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{d\alpha(t, r_0)}{dt} f(r_0)dr_0 \quad (57)$$

IV. 2. Le modèle à un seul processus ($P(O_2) \geq 20$ kPa)

Le modèle à un seul processus peut être dû à une germination instantanée par rapport à la croissance ou bien au scénario inverse. Dans le cas où c'est la croissance qui est instantanée la vitesse est donnée par [25]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \gamma(T, P_{O_2})s_0(1-\alpha) \quad (58)$$

Or l'allure des courbes de vitesse obtenues pour des pressions partielles supérieures ou égales à 20 kPa prouve que la vitesse n'obéit pas à l'équation (58) puisqu'elle ne varie pas linéairement avec $(1-\alpha)$, ce qui conduit à conclure que le modèle à un seul processus correspond au cas d'une germination instantanée suivie d'une croissance lente.

Le scénario d'oxydation d'un grain est identique à celui de la Figure 62 avec une différence qui consiste dans l'apparition du germe à la surface du grain à l'instant initial ($t=0$) et non à τ . D'autre part, l'étude mécanistique n'ayant pas été réalisée dans la gamme de pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa, il n'est pas possible d'affirmer que la surface externe du grain est la zone réactionnelle où se déroule l'étape limitante de la croissance.

Dans le cas d'un modèle à un seul processus, la fonction molaire d'espace S_m peut s'exprimer par une fonction qui dépend uniquement de α . Suivant la nature de l'étape limitante de croissance, la vitesse de la réaction sera donnée par le produit de la réactivité surfacique de croissance (cf Tableau 7) par la fonction d'espace correspondante donnée dans le Tableau 9. Dans ce qui suit, les trois lois possibles pour S_m seront examinées en confrontant les courbes cinétiques expérimentales au modèle cinétique à un seul processus.

Tableau 9: Expressions de S_m pour une croissance anisotrope à développement externe sur une sphère dans le cas d'une germination instantanée suivie par une croissance lente [5].

Nature de l'étape limitante de la croissance	Expression de la fonction d'espace $S_m(\alpha)$
étape d'interface externe	$S_m(\alpha) = \frac{3V_{m,Cu}}{r_0} (1 + Z\alpha)^{\frac{2}{3}}$
étape d'interface interne	$S_m(\alpha) = \frac{3V_{m,Cu}}{r_0}$
étape de diffusion	$S_m(\alpha) = \frac{3V_{m,Cu}l_0}{r_0^2} \frac{(1 + Z\alpha)^{\frac{1}{3}}}{\left[(1 + Z\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]}$

V. Confrontation modèle-expérience

Dans un premier temps nous allons examiner l'effet de la distribution granulométrique. Ensuite, nous présenterons successivement les résultats de la confrontation du modèle à deux processus et du modèle à un seul processus aux résultats expérimentaux

Les calculs ont été réalisés sous CIN4 ; pour ajuster le modèle aux données expérimentales (courbes de vitesse $d\alpha/dt(\alpha)$ et courbes cinétiques $\alpha(t)$) on a utilisé γ et ϕ

comme paramètres ajustables afin d'avoir le meilleur accord entre les courbes expérimentales et les courbes calculées (l'ajustement a été fait par la méthode des moindres carrés).

V. 1. Effet de la distribution granulométrique de la population de grains

En considérant une poudre avec une taille moyenne de grains (rayon moyen qu'on a fait varier dans la gamme 30-100), il n'était pas possible de reproduire les courbes expérimentales obtenues à $P(O_2) \leq 4$ kPa en utilisant le modèle à deux processus. Ceci nous a conduit à prendre en compte une distribution granulométrique discrète de la population de grains. On a vu au deuxième chapitre qu'il n'était pas possible de déterminer expérimentalement la distribution granulométrique de la poudre, on a donc essayé plusieurs configurations qui vont d'une poudre avec deux classes de grains (deux tailles de grains) à une poudre présentant 16 classes granulométriques en définissant à chaque fois une distribution en terme de pourcentage en nombre pour chaque classe. Le choix de la taille ayant la plus grande fréquence ainsi que les tailles limites ($r_{0,max}$ et $r_{0,min}$) s'est fait en s'inspirant des clichés MEB obtenus pour la poudre dégazée et réduite. Pour illustrer l'effet de la distribution granulométrique on présente, à titre d'exemple, une comparaison entre la courbe de vitesse expérimentale à 140°C et sous $P(O_2) = 1$ kPa et les courbes de vitesse calculées pour ces conditions opératoires à partir du modèle cinétique à deux processus (Figure 64) pour les quatre distributions granulométriques données dans la Figure 65.

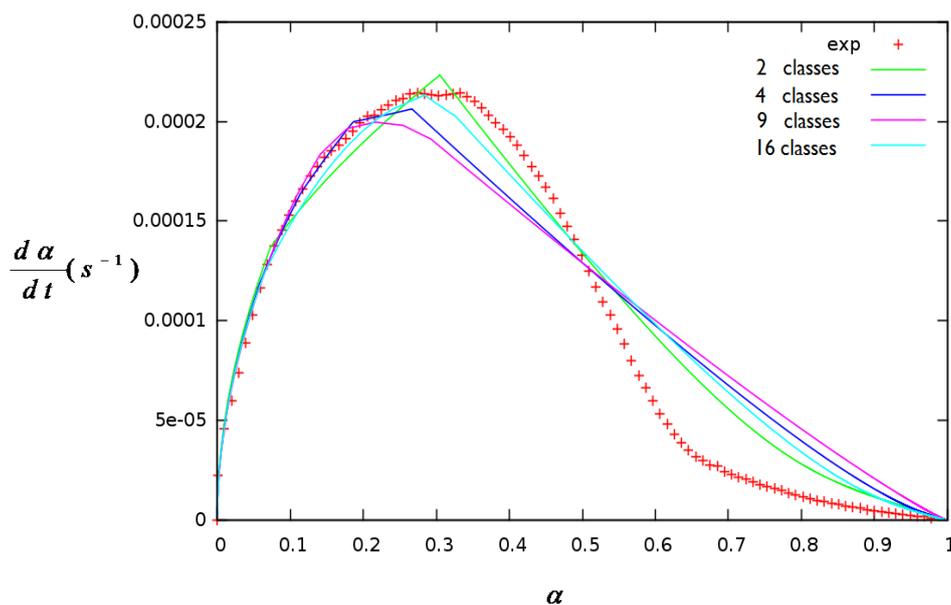


Figure 64: Effet de la distribution granulométrique sur l'allure des courbes calculées à partir du modèle cinétique à deux processus.

La Figure 64 montre qu'en augmentant le nombre de classes granulométriques on passe d'une courbe de vitesse calculée présentant des points anguleux à une courbe de vitesse qui tend à retrouver la courbure de celle expérimentalement obtenue.

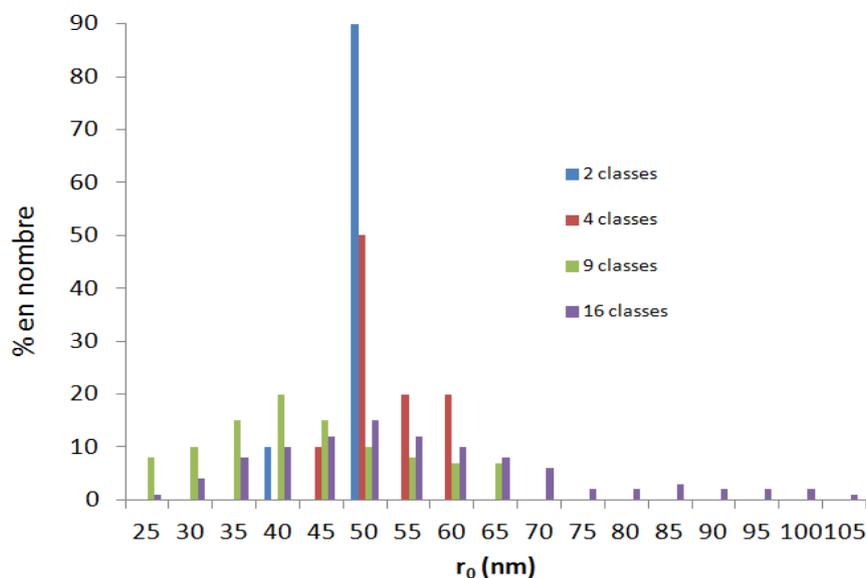


Figure 65: Distributions granulométriques de grains correspondant aux courbes de vitesse calculées de la Figure 65.

En testant différentes distributions granulométriques à 16 classes de grains tout en vérifiant que les surfaces spécifiques calculées à partir de ces distributions sont au voisinage de celle de la poudre après le traitement de dégazage-réduction, soit $5,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, le meilleur accord entre la courbe expérimentale et la courbe calculée a été obtenu avec la distribution granulométrique de la Figure 66 (S_{BET} calculée est égale à $5,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

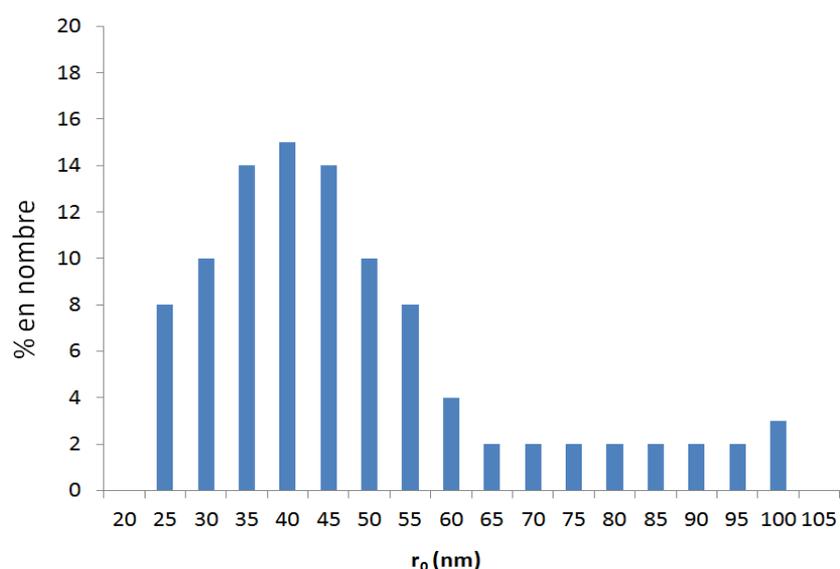


Figure 66: Distribution granulométrique de la population de grains retenue pour la comparaison modèle-expérience.

Les comparaisons modèle-expérience présentées dans la suite de ce chapitre sont toutes réalisées avec cette distribution granulométrique de grains.

V. 2. Cas du modèle à deux processus ($P(O_2) \leq 4 \text{ kPa}$)

V. 2. 1. Comparaison modèle-expérience

En rappelant le résultat du test ϕS_m (partie A.I.2 de ce chapitre) qui a mis en évidence l'existence d'une étape limitante de croissance en dessous d'un taux de conversion égal à 0,7, on peut prévoir que les courbes calculées à partir du modèle cinétique ne peuvent pas reproduire celles obtenues expérimentalement au delà de $\alpha \approx 0,7$. La Figure 67 montre que les courbes calculées se superposent aux courbes expérimentales jusqu'à un taux de conversion au voisinage de 0,65 pour des températures égales à 145°C et 140°C puis la courbe expérimentale passe sous la courbe simulée. En effet, ce taux de conversion (0,65) correspond au début d'un ralentissement considérable de la réaction (conduite à 140°C et 145°C). Ce constat peut être généralisé pour les expériences menées à 135°C, 130°C et 125°C puisque les courbes cinétiques expérimentales et calculées pour ces essais se superposent aussi jusqu'au ralentissement de la réaction (le ralentissement ayant lieu à différents taux de conversion).

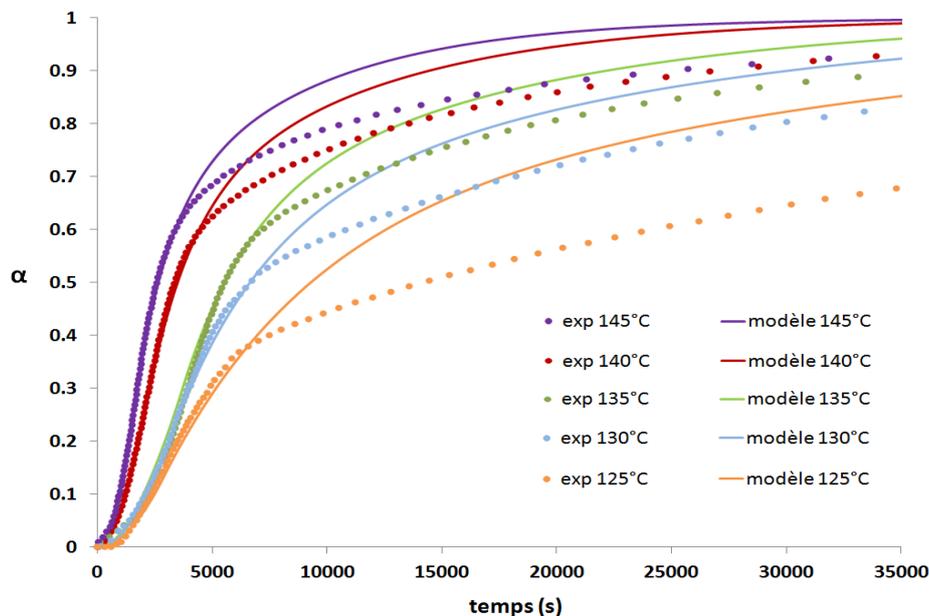


Figure 67: Comparaison modèle-expérience pour des essais d'oxydation menés à différentes températures sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$.

La proximité entre le taux de conversion au moment du ralentissement de la réaction à 140°C (0,65) et le taux de conversion à partir duquel la réaction n'admet plus une étape limitante unique (0,7) pourrait nous conduire à attribuer le ralentissement de la réaction au changement du régime cinétique mis en évidence par le test ϕS_m . Le fait que le ralentissement se produise vers des taux de conversion bien inférieurs à 0,7 pour les réactions conduites à 130°C et 125°C n'est pas en contradiction avec la dernière proposition et le test ϕS_m étant donné que ce dernier a été réalisé à 140°C.

La Figure 68 présente la comparaison entre courbes calculées et courbes expérimentales pour des essais d'oxydation menées à 140°C sous différentes pressions partielles d'oxygène (2, 3 et 4 kPa). On peut voir que le modèle reproduit toujours l'expérience jusqu'au ralentissement de la réaction, puis donne une valeur surestimée du taux de conversion par rapport à l'expérience.

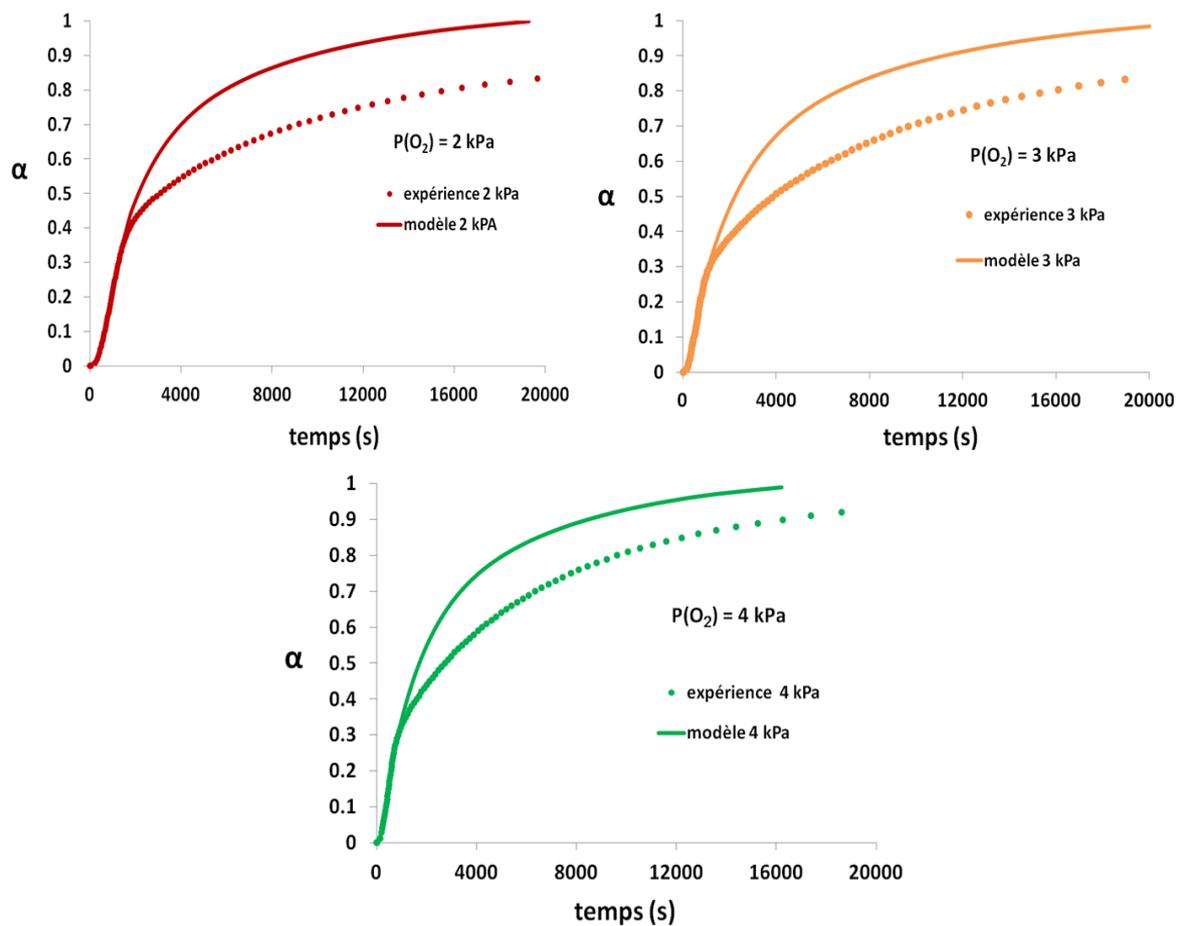


Figure 68: Comparaison modèle-expérience pour des essais d'oxydation menés à différentes $P(O_2)$ pour $T = 140^\circ\text{C}$.

La comparaison entre les courbes de vitesse expérimentales et les courbes de vitesse calculées à partir du modèle pour les mêmes essais d'oxydation de la Figure 67 est présentée à la Figure 69.

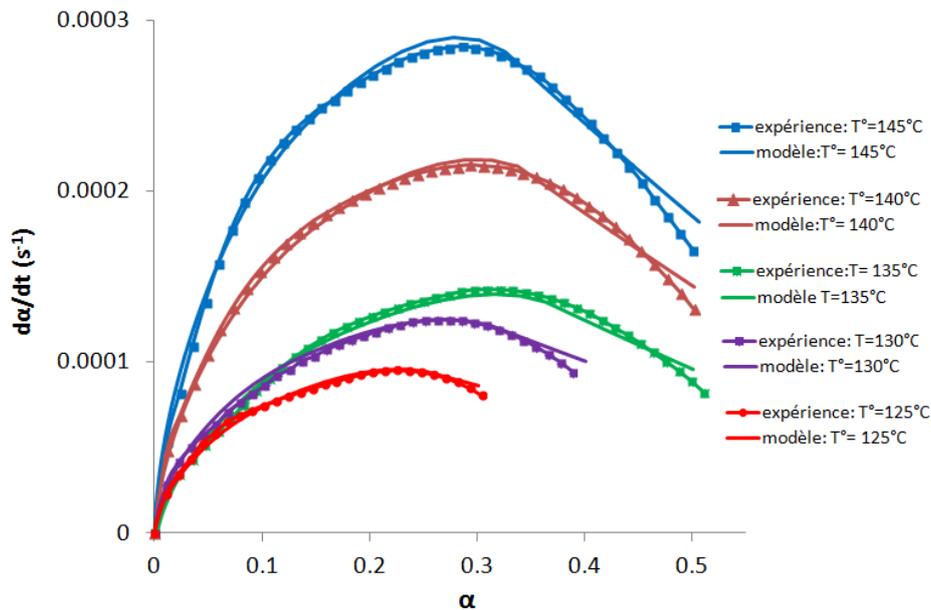


Figure 69: Comparaison modèle-expérience pour des essais d'oxydation menés à différentes températures sous $P(O_2) = 1$ kPa (courbes de vitesse).

V. 2. 2. Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène sur les processus de germination et de croissance

L'ajustement du modèle aux courbes cinétiques fournit pour chaque couple de conditions expérimentales de température et de pression partielle d'oxygène une valeur pour ϕ et γ . Ceci permet d'écrire une loi de dépendance de ces deux fonctions avec la température et la pression partielle d'oxygène. Afin d'obtenir des valeurs fiables de ϕ et γ , des ajustements ont été effectués sur les portions de courbes expérimentales obtenues avant le ralentissement de la réaction (la comparaison entre courbes expérimentales et courbes calculées sont données à l'Annexe D). Les valeurs obtenues pour les deux paramètres cinétiques sont répertoriées dans le Tableau 10. Une erreur sur les valeurs a été calculée à partir de trois essais de reproductibilité menés à $140^{\circ}C$ et $P(O_2)$ égal à 1 kPa, elle correspond à l'intervalle de tolérance donné par le plus grand écart entre la valeur moyenne et les trois valeurs expérimentales pour chacune des deux grandeurs cinétiques.

Tableau 10: Valeurs de ϕ et γ issues de l'ajustement du modèle aux données cinétiques expérimentales.

T (°C)	P _(O₂) (Pa)	ϕ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	γ (germes.m ⁻² .s ⁻¹)
125	1000	(2,33 ± 0,3).10 ⁻⁷	(1,76 ± 0,09).10 ⁹
130	1000	(8,30 ± 1,1).10 ⁻⁷	(2,67 ± 0,13).10 ⁹
135	1000	(8,57 ± 1,2).10 ⁻⁷	(2,88 ± 0,14).10 ⁹
140	1000	(1,35 ± 0,1).10 ⁻⁶	(4,77 ± 0,23).10 ⁹
145	1000	(1,90 ± 0,2).10 ⁻⁶	(6,16 ± 0,30).10 ⁹
140	2000	(3,66 ± 0,5).10 ⁻⁶	(6,31 ± 0,31).10 ⁹
140	3000	(6,2 ± 0,8).10 ⁻⁶	(6,80 ± 0,34).10 ⁹
140	4000	(8,80 ± 1,2).10 ⁻⁶	(8,50 ± 0,42).10 ⁹

Influence de la température

Le logarithme de la réactivité surfacique de croissance (ϕ) et de la fréquence surfacique de germination (γ) en fonction de l'inverse de la température sont représentés à la Figure 70. L'obtention d'une droite pour la fréquence surfacique de germination montre que cette dernière suit la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation apparente calculée à partir de la pente de la droite est égale à 88 kJ.mol⁻¹. Pour la réactivité surfacique de croissance, il est possible d'obtenir une droite^{*}, avec une énergie d'activation apparente égale à 136 kJ.mol⁻¹. Comme déjà précisé au premier chapitre, il y a une grande dispersion des valeurs d'énergies d'activation reportées dans la littérature (entre 39 kJ.mol⁻¹ et 223 kJ.mol⁻¹). Toutes ces valeurs ont été déterminées en considérant une loi d'oxydation parabolique (diffusion limitante) dont la constante d'oxydation (k_p) suit une loi d'Arrhenius alors que dans le cas de notre réaction

*

Les valeurs de ϕ et γ obtenues à 130°C peuvent être considérées comme aberrantes car les courbes cinétiques correspondant aux deux essais d'oxydation menés à 130°C et 135°C se superposent pour un taux de conversion inférieur à 0,4 (Figure 68), sachant que c'est dans cette gamme de taux de conversion que les deux valeurs de ϕ ont été déterminées (Annexe D), il était prévisible d'obtenir des valeurs de ϕ et γ très proches.

c'est l'adsorption qui est limitante. De plus, dans le cas de notre étude, si on vient de montrer que les deux grandeurs cinétiques γ et ϕ peuvent suivre séparément une loi d'Arrhenius, en se basant sur l'équation globale de la vitesse (équation (54)) on peut voir qu'il est impossible de définir une énergie d'activation apparente de la réaction.

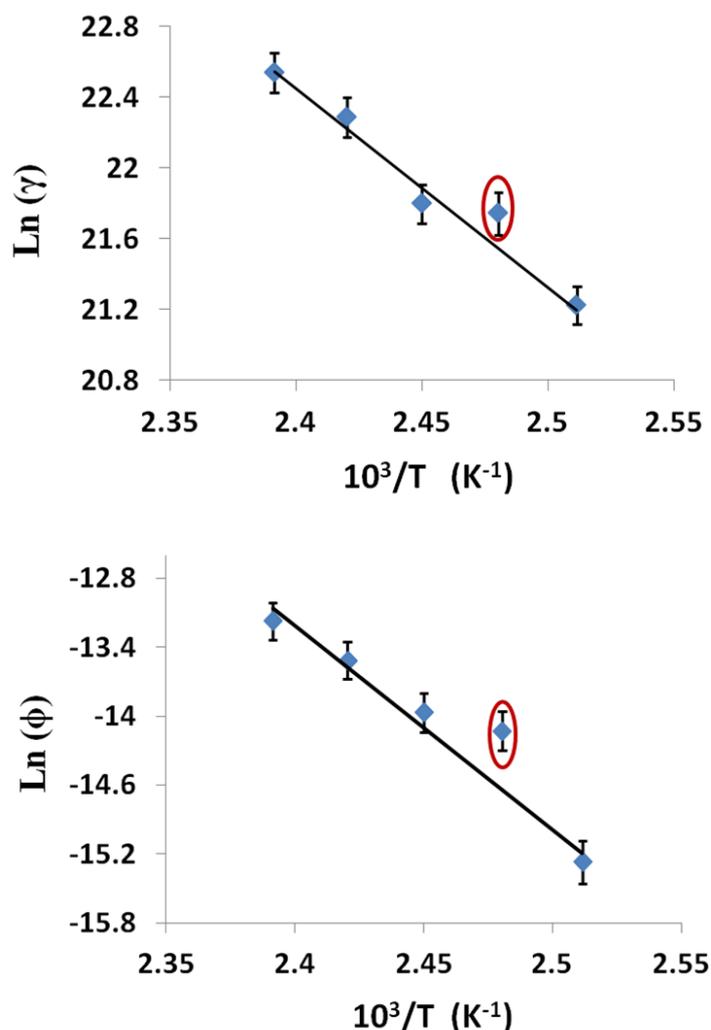


Figure 70: Variation de ϕ et γ avec la température en coordonnées d'Arrhenius.

Influence de la pression partielle d'oxygène

La Figure 71 montre que les deux grandeurs ϕ et γ varient linéairement avec la pression partielle d'oxygène. En ce qui concerne la réactivité surfacique de croissance, ce résultat est en parfait accord avec l'étude par la méthode des décrochements présentée au paragraphe A.II.3 indiquant l'adsorption d'oxygène à la surface de la cuprite comme étape limitante de la croissance.

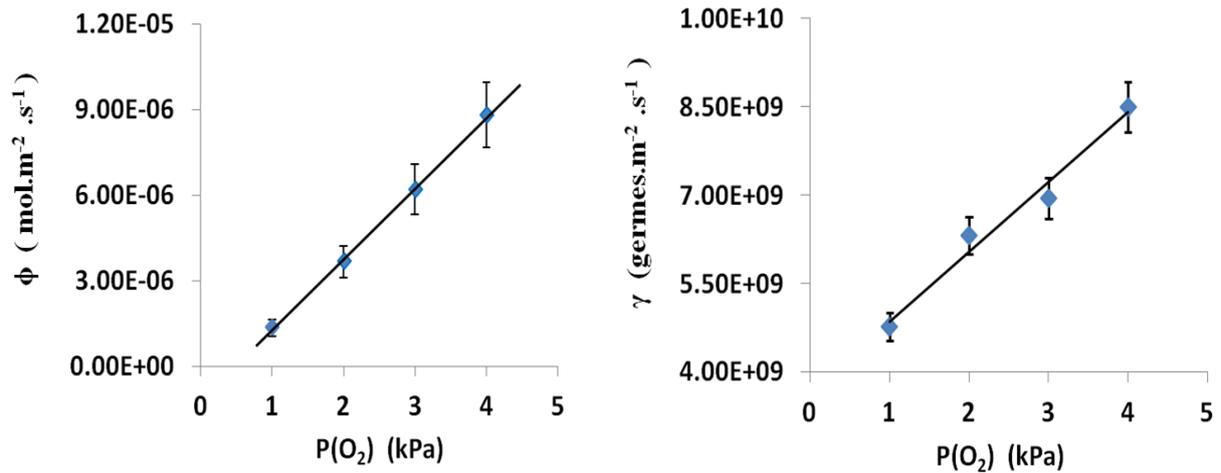


Figure 71: Variation de ϕ et γ avec la pression partielle d'oxygène à 140°C.

En tenant compte du comportement linéaire en fonction de la pression partielle d'oxygène et en considérant une variation en fonction de la température suivant une loi d'Arrhenius, il est possible d'écrire une loi traduisant simultanément l'influence de la température et de la pression partielle d'oxygène sur chacune des deux grandeurs cinétiques ϕ et γ pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 1 kPa et 4 kPa. Ces lois peuvent s'écrire suivant les équations (59) et (60) où $(1 - \frac{P_{O_2,eq}}{P_{O_2}})$ est un terme d'écart à l'équilibre ramenant les deux grandeurs à une valeur nulle en conditions d'équilibre thermodynamique. Les paramètres A_i et B_i sont obtenus par ajustement des lois aux valeurs de γ et ϕ issues des expériences en utilisant la méthode des moindres carrés, leurs valeurs sont listées dans le Tableau 11.

$$\gamma(T, P_{O_2}) = (A_0 + A_1 P_{O_2}) \exp\left(\frac{-A_2}{T}\right) \left(1 - \frac{P_{O_2,eq}}{P_{O_2}}\right) \quad (59)$$

$$\phi(T, P_{O_2}) = (B_0 + B_1 P_{O_2}) \exp\left(\frac{-B_2}{T}\right) \cdot \left(1 - \frac{P_{O_2,eq}}{P_{O_2}}\right) \quad (60)$$

Pour des pressions partielles inférieures à 1 kPa, les deux grandeurs sont décrites par les deux lois suivantes :

$$\phi(T, P_{O_2}) = (B_{0,1} P_{O_2} + B_{1,1} P_{O_2}^2) \exp(-B_{2,1} T^{-1}) \left(1 - \frac{P_{O_2,eq}}{P_{O_2}}\right) \quad (61)$$

$$\gamma(T, P_{O_2}) = \left(A_{1,1} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right) \exp(-A_{2,1} T^{-1}) \quad (62)$$

Tableau 11: Valeurs des coefficients A_i et B_i .

A_i	B_i
$A_0 = -3,458.10^{20}$	$B_0 = -4,829.10^{10}$
$A_1 = 1,254.10^{17}$	$B_1 = 9,744.10^7$
$A_2 = 1,047.10^4$	$B_2 = 1.578.10^4$
$A_{1,1} = 1,405.10^{19}$	$B_{0,2} = 4,707.10^9$
$A_{2,1} = 1,047.10^4$	$B_{1,2} = 1,786.10^6$
-	$B_{2,2} = 1,779.10^4$

La Figure 72 représente les variations de ϕ et γ en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène obtenues à l'aide des équations (59), (60), (61) et (62).

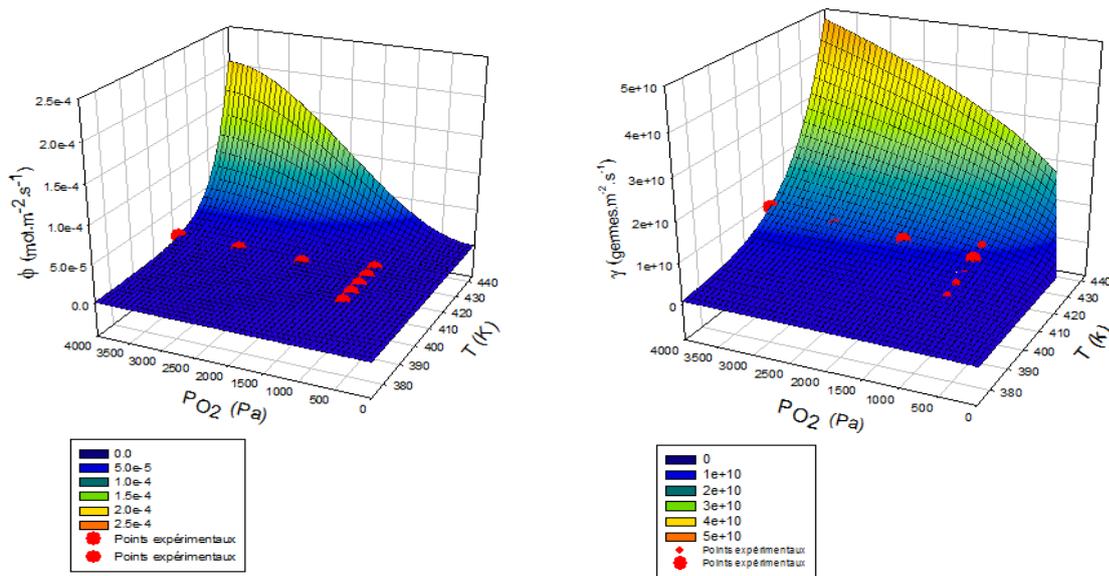


Figure 72: Variation de ϕ et γ en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température, $125 \leq T \leq 145^\circ\text{C}$, $P(O_2) \leq 4 \text{ kPa}$.

V. 3. Cas du modèle à un seul processus ($P(O_2) \geq 20 \text{ kPa}$)

En considérant la distribution granulométrique de grains décrite à la Figure 66, trois modèles cinétiques à un seul processus qui diffèrent uniquement par la nature de la zone réactionnelle de l'étape limitante de la croissance (interface externe, interface interne ou zone de diffusion) ont été testés pour décrire les données expérimentales. L'ajustement des modèles

aux courbes cinétiques a été fait en utilisant la grandeur cinétique ϕ comme paramètre d'ajustement. La Figure 73 montre une comparaison entre les courbes cinétiques expérimentales et celles calculées par le modèle adoptant une étape limitante d'interface externe. Le grand écart entre courbes expérimentales et courbes calculées nous amène à conclure que l'étape limitante de croissance n'est pas une étape élémentaire se déroulant à l'interface externe.

D'autre part, étant donné que les essais d'oxydation sont menés dans des conditions isotherme et isobare, la réactivité surfacique de croissance ϕ ne varie pas au cours de la réaction. Si de plus on considère une étape limitante d'interface interne la vitesse de la réaction sera constante puisque la fonction molaire d'espace S_m est constante dans ce cas (Tableau 10). Ainsi, il est possible d'éliminer l'hypothèse d'une étape d'interface interne comme étape limitante de croissance puisque la vitesse expérimentale d'oxydation est décroissante (et non pas constante) pour les essais d'oxydation menés sous des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa.

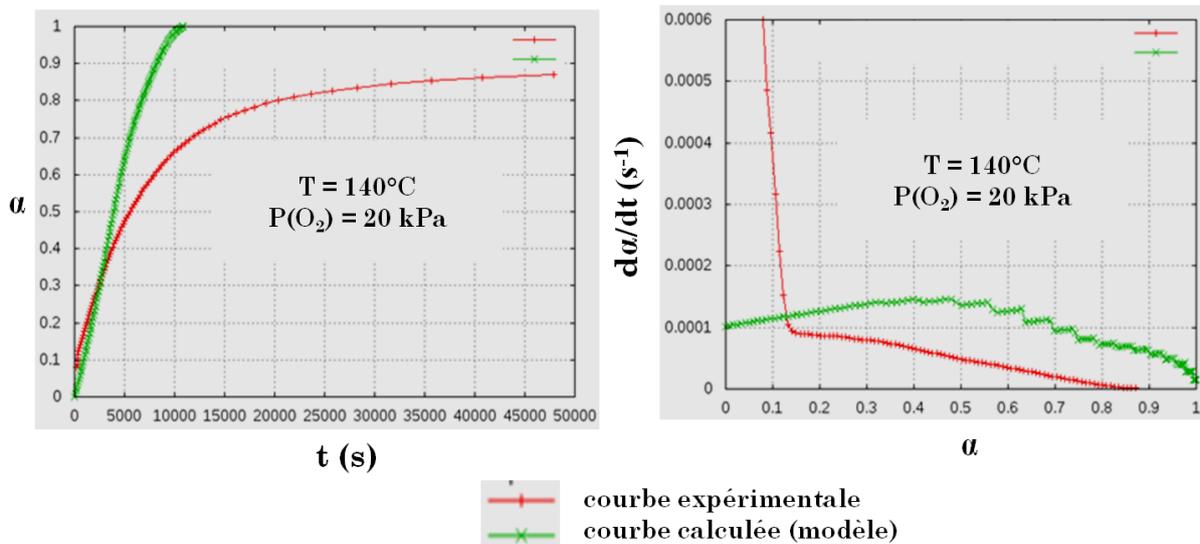


Figure 73: Comparaison entre courbe calculée avec une étape limitante d'interface externe et une courbe expérimentale pour un essai d'oxydation mené sous $P(\text{O}_2) = 20 \text{ kPa}$ et à 140°C .

La Figure 74 montre une comparaison entre les courbes expérimentales obtenues sous différentes pressions partielles supérieures ou égales à 20 kPa à 140°C et celles calculées par le modèle avec une étape limitante de diffusion. Les courbes $\alpha(t)$ calculées se superposent aux courbes expérimentales jusqu'à un taux de conversion au voisinage de 0,7. La comparaison entre les courbes de vitesse calculées et expérimentales révèle un désaccord en tout début de

la réaction ($\alpha < 0,1$), ceci s'explique par l'établissement des conditions isothermes et isobares qui a eu lieu au voisinage d'un taux de conversion égal à 0,1.

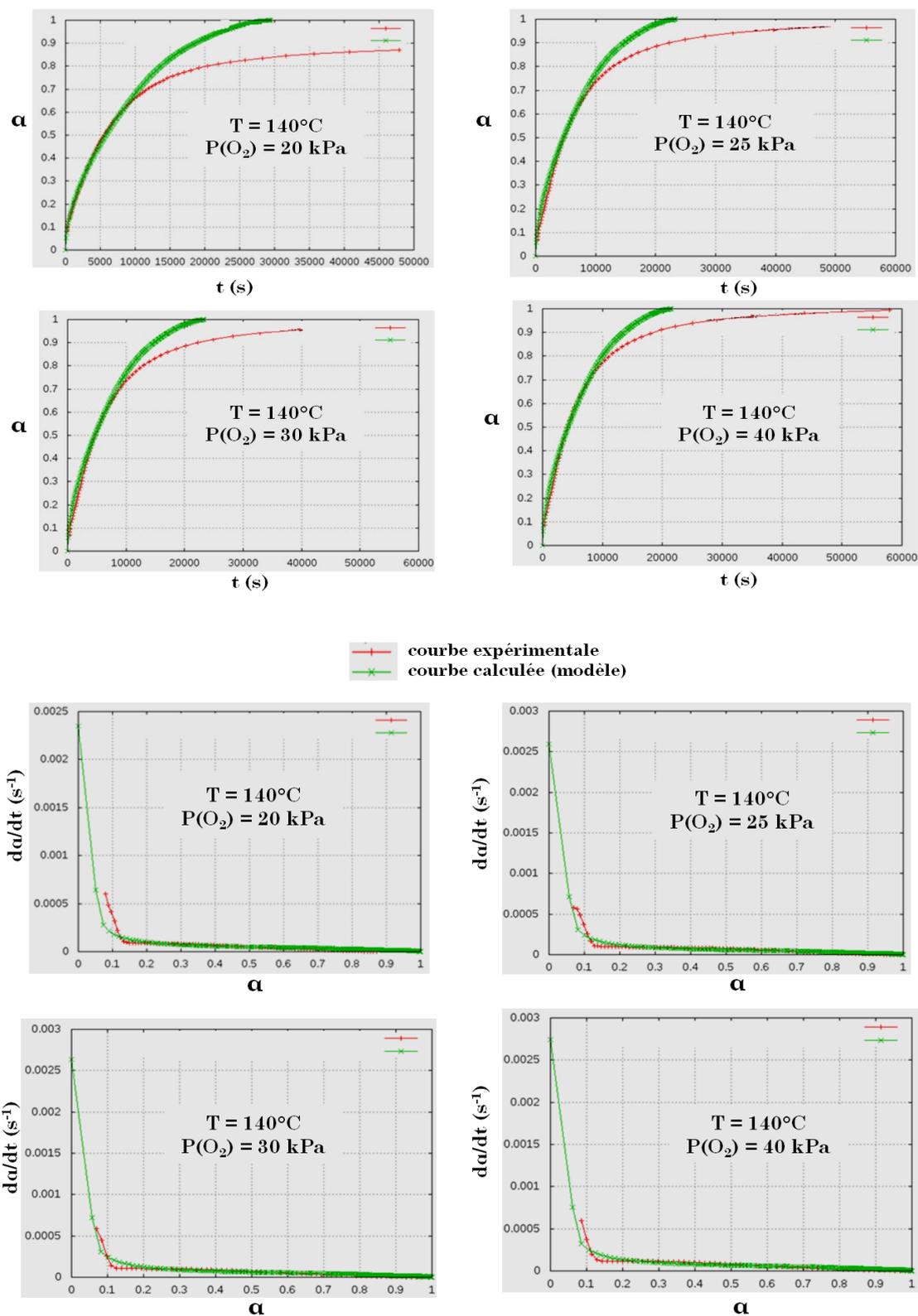


Figure 74: Comparaison entre courbes calculées avec diffusion limitante et courbes expérimentales pour des essais d'oxydation menés sous différentes pressions partielles ($P(O_2) \geq 20$ kPa) à 140°C.

L'étude mécanistique de la réaction (paragraphe A.II.2) a montré qu'en cas d'une étape de diffusion limitante, la réactivité surfacique de croissance s'écrit comme le produit d'une constante par le terme $(P_{O_2})^{\frac{1}{8}}$. La Figure 75 montre que les valeurs de ϕ issues de l'ajustement du modèle cinétique aux courbes expérimentales dans le cas d'une diffusion comme étape limitante de la croissance sont en accord avec la dépendance en pression partielle d'oxygène prévue par l'étude mécanistique de la réaction.

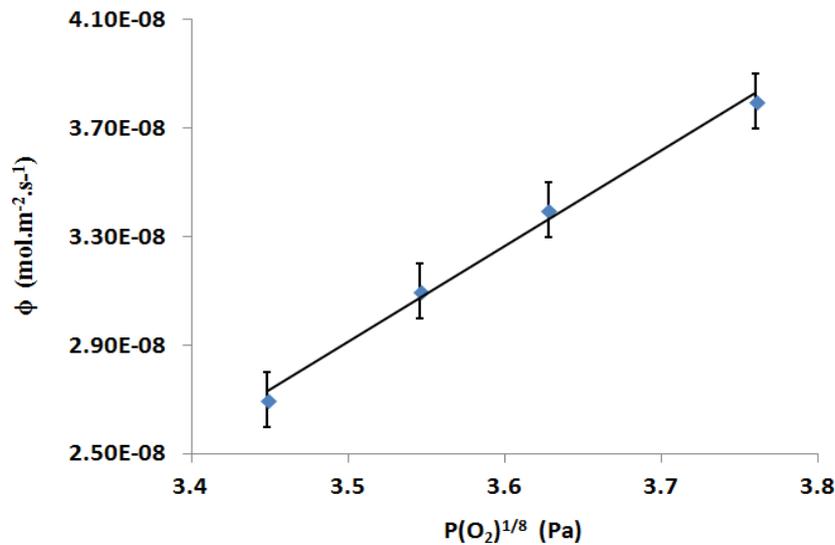


Figure 75: Variation des valeurs de la réactivité surfacique de croissance issues de l'ajustement du modèle avec diffusion limitante aux courbes expérimentales en fonction de $P(O_2)^{1/8}$ à 140°C.

La conclusion sur la nature de l'étape limitante pour différentes pressions partielles d'oxygène ($P(O_2) \geq 20$ kPa) à 140°C peut être généralisée pour tous les essais d'oxydation menés sous une pression partielle d'oxygène égale à 20 kPa dans la gamme de température 120°C-140°C comme le montre la Figure 76. Le modèle cinétique à un seul processus est donné par le produit de l'expression de réactivité surfacique de croissance et la fonction molaire d'espace correspondant à une étape limitante de diffusion qui sont listées dans les Tableau 7 et 9 respectivement:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m,Cu} D_{V,Cu} l_0 K_2^{1/4} K_1^{1/8}}{r_0^2} P_{O_2}^{1/8} \frac{(1+Z\alpha)^{1/3}}{\left[(1+Z\alpha)^{1/3} - 1 \right]} \quad (63)$$

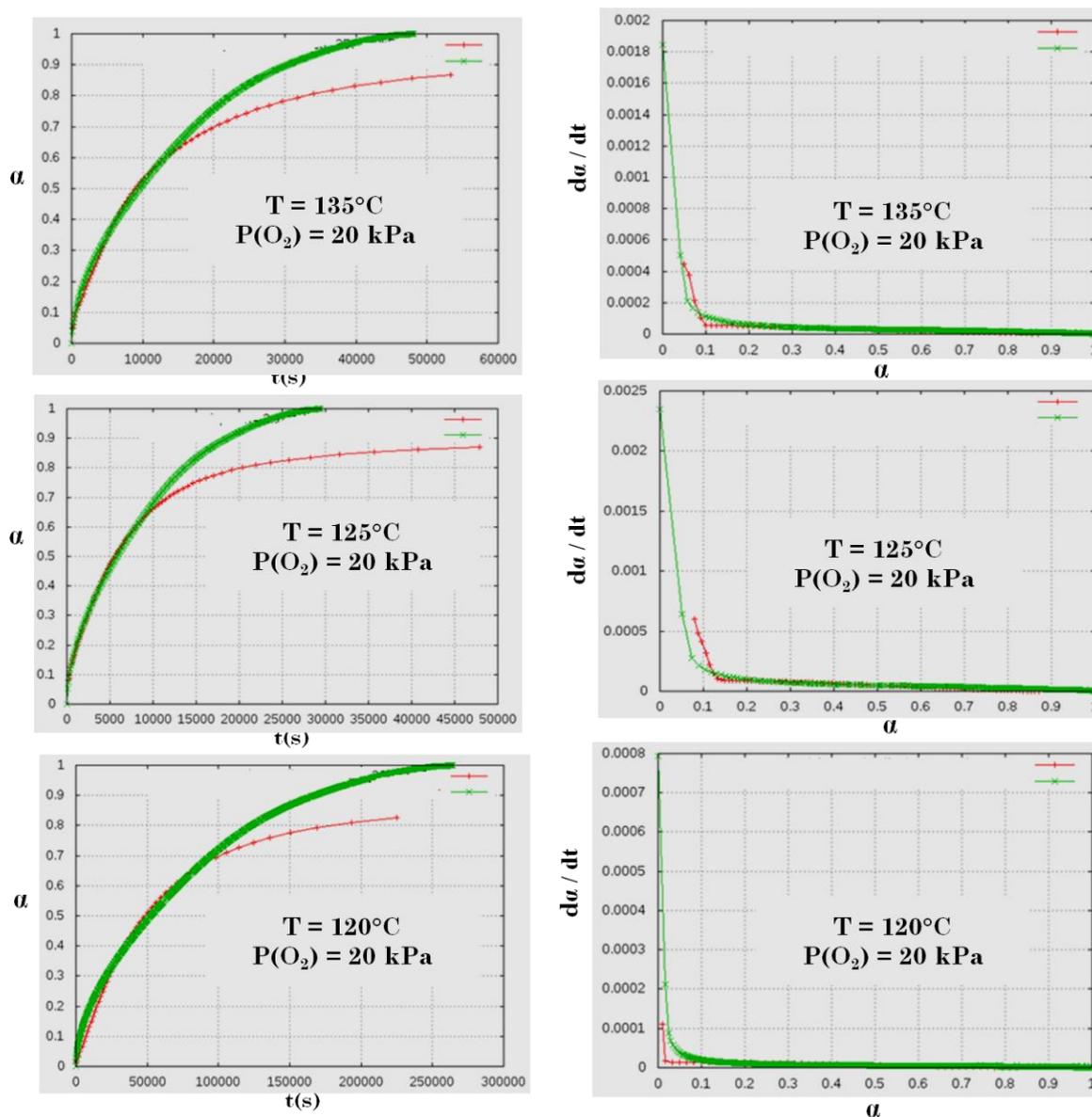


Figure 76: Comparaison : modèle avec diffusion limitante-expérience pour des essais d'oxydation menés à différentes températures sous une pression partielle d'oxygène égale à $P(O_2) = 20$ kPa.

L'étude de la dépendance de la réactivité surfacique de croissance en température montre que cette dernière suit une loi d'Arrhenius (Figure 77). En effet, l'expression de la vitesse donnée par l'équation (63) peut être écrite en fonction des enthalpies standards des étapes élémentaires (1) et (2) du mécanisme et de l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes du cuivre selon l'équation (64) où C est une constante. Le développement du calcul menant à l'équation (64) est détaillé en Annexe E. Ainsi, il est possible d'écrire la vitesse comme le produit de trois termes indépendants; un terme d'Arrhenius $f(T)$ traduisant l'effet de la température, un terme traduisant l'effet de la pression partielle d'oxygène $f(P(O_2))$ et un terme de taux de conversion $f(\alpha)$.

$$\frac{d\alpha}{dt} = C \left[\exp \left(\frac{-Ea_p - \frac{1}{4} \Delta H_2^0 - \frac{1}{8} \Delta H_1^0}{R.T} \right) \right] \left[P_{O_2}^{1/8} \right] \left[\frac{(1+Z\alpha)^{1/3}}{(1+Z\alpha)^{1/3} - 1} \right] \quad (64)$$

Comme la montre l'équation (64), la réaction admet une énergie d'activation apparente dont l'expression est donnée par l'équation (65) :

$$Ea_{app} = Ea_d + \frac{1}{4} \Delta H_2^0 + \frac{1}{8} \Delta H_1^0 \quad (65)$$

Sa valeur déduite à partir de la pente de la droite présentée à la Figure 77 est égale à 107 kJ.mol⁻¹.

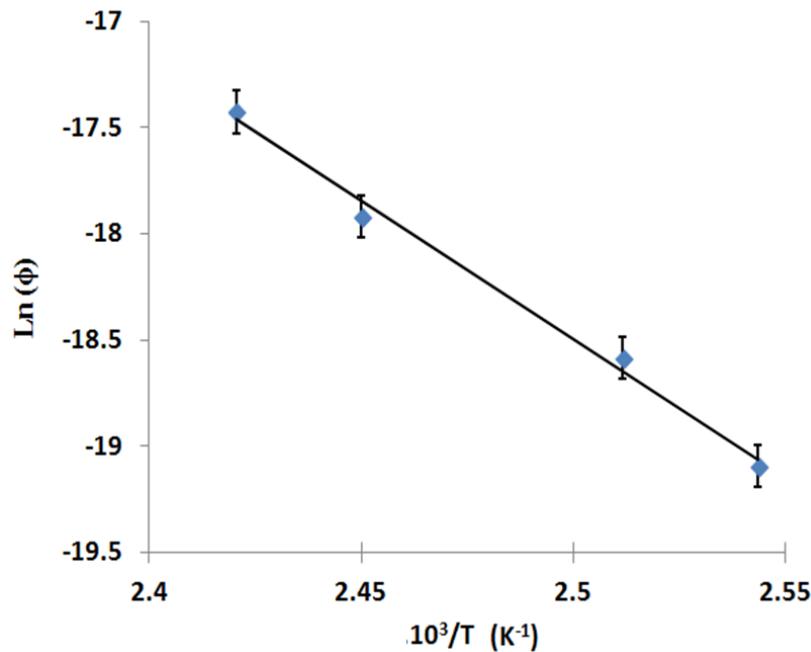


Figure 77: Variation de ϕ avec la température en coordonnées d'Arrhenius ($P(O_2) = 20$ kPa).

V. 4. Interprétation du ralentissement de la réaction et du changement de régime cinétique

Si la réaction était sous le contrôle d'un régime cinétique mixte, c'est-à-dire si on avait deux étapes élémentaires limitantes de croissance i et j , la vitesse de la réaction $[r_{i,j}]$ s'écrirait selon la loi des lenteurs (ou loi d'additivité des résistances) comme [4]:

$$\frac{1}{[r_{i,j}]} = \frac{1}{[r_i]} + \frac{1}{[r_j]} \quad (66)$$

avec $[r_i]$ et $[r_j]$ respectivement les vitesses qu'aurait eu la réaction si seulement l'étape i ou l'étape j était limitante. Si on suppose qu'on a un régime mixte d'adsorption-diffusion, on peut écrire :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{[r_{ads,diff}]} = \frac{1}{[r_{ads}]} + \frac{1}{[r_{diff,cuprite}]} \quad (67)$$

Il faut remarquer que l'équation (67) n'est pas rigoureusement exacte dans notre cas. En effet, la loi des lenteurs n'est valable que si les coefficients multiplicateurs de chaque étape élémentaire considérée sont égaux [4] ce qui n'est pas le cas ici ($\lambda_{ads} = 1/4$ et $\lambda_{diff} = 1$, cf Tableau 6). Nous ferons néanmoins cette approximation, cette interprétation ayant pour but une compréhension qualitative des phénomènes observés.

Pour l'essai d'oxydation mené avec 1 kPa d'oxygène, on a montré que l'adsorption est l'étape limitante et qu'à partir d'un taux de conversion au voisinage de 0,7 la réaction n'admet plus une étape limitante unique. Ce résultat peut être retrouvé en considérant un régime mixte d'adsorption-diffusion des lacunes de cuivre avec une résistance négligeable de la diffusion par rapport à celle de l'étape d'adsorption $\left(\frac{1}{[r_{diff}]} \ll \frac{1}{[r_{ads}]} \right)$ tant que l'épaisseur de la couche de cuprite est très faible. Au fur et à mesure que cette épaisseur augmente, la résistance due à la diffusion n'est plus négligeable et s'ajoute à celle de l'adsorption menant ainsi au ralentissement de la réaction. Cette explication nous permet de corrélérer le ralentissement de la réaction au changement du régime cinétique mis en évidence par le test ϕS_m .

D'autre part, l'étude mécanistique a montré que la vitesse de croissance de la cuprite est proportionnelle à $P(O_2)$ lorsque l'adsorption est l'étape limitante et est proportionnelle à $(P_{O_2})^{1/8}$ lorsque la diffusion est l'étape limitante. Ainsi une multiplication de la pression partielle d'oxygène par un facteur allant de 5 à 40 devrait conduire à une accélération plus importante de l'étape d'adsorption par rapport à l'étape de diffusion et donc à une minimisation de la résistance de l'étape d'adsorption au processus de croissance de la cuprite. La résistance présentée par la diffusion des lacunes de cuivre peut alors devenir prépondérante

$\left(\frac{1}{[r_{ads}]} \square \frac{1}{[r_{diff}]} \right)$, d'où le passage d'une vitesse de réaction limitée par l'adsorption d'oxygène pour $P(O_2) \leq 4$ kPa à une vitesse de réaction limitée par la diffusion pour $P(O_2) \geq 20$ kPa.

Cette hypothèse permet d'expliquer le résultat du test ϕS_m ainsi que le changement de la nature de l'étape limitante en passant de $P(O_2) \leq 4$ kPa à $P(O_2) \geq 20$ kPa. Cependant, elle n'est pas plausible pour expliquer le ralentissement de la réaction pour les essais menés sous $P(O_2) \geq 20$ kPa. D'où la nécessité d'introduire une troisième forme de résistance à la conversion du cuivre en cuprite. La caractérisation texturale de la poudre au cours de la transformation a montré une forte diminution de la porosité (cf chapitre II, section III.4). De ce fait, on peut penser à une limitation par diffusion d'oxygène dans les pores de l'agglomérat. La relation (67) devient :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{[r_{ads}]} + \frac{1}{[r_{diff,cuprite}]} + \frac{1}{[r_{diff,pore}]} \quad (68)$$

Remarque : de la même manière que précédemment, l'équation (68) n'est pas rigoureuse et n'a pas pour objectif une compréhension quantitative.

Il est à signaler que le transport du réactif gazeux dans les pores de l'agglomérat peut être, à lui seul, une piste à exploiter pour expliquer le ralentissement de la réaction (et non pas le changement de la nature de l'étape limitante en passant des faibles pressions partielles d'oxygène aux hautes pressions partielles d'oxygène).

VI. Conclusion

Ce travail de modélisation mené à l'échelle d'une population de grains denses isotherme et isobare a permis de vérifier d'une façon rigoureuse les différentes hypothèses admises pour la construction du modèle cinétique. Ainsi, la pseudo-stationnarité du régime cinétique a été validée et la croissance anisotrope à développement externe de la cuprite a été mise en évidence. De plus, il a été prouvé qu'à faible pression partielle d'oxygène la réaction admet une étape limitante de croissance jusqu'à un taux de conversion qui correspond au début d'un fort ralentissement de la réaction, témoignant d'un changement du régime cinétique.

D'autre part, un effet particulier de la pression partielle d'oxygène a été mis en évidence : une transition d'un modèle à deux processus pour des pressions partielles

d'oxygène inférieures ou égales à 4 kPa à un modèle à un seul processus avec germination instantanée et croissance lente pour des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa.

Faibles pressions partielles d'oxygène ($P(O_2) \leq 4$ kPa)

Une étude mécanistique suivie par l'étude de la dépendance de la vitesse en $P(O_2)$ pour les faibles pressions partielles d'oxygène a montré que l'adsorption de l'oxygène à la surface de la cuprite est l'étape limitante de la croissance. On a donc pu écrire l'expression mathématique du modèle cinétique de germination-croissance (deux processus) et le confronter aux données expérimentales. Le modèle reproduit les courbes expérimentales $\alpha(t)$ jusqu'au ralentissement de la réaction à partir duquel le taux de conversion prévu par le modèle devient supérieur à celui de l'expérience. Les valeurs de ϕ et γ issues de l'ajustement du modèle aux données expérimentales varient linéairement en fonction de la pression partielle d'oxygène ce qui est en accord avec une étape limitante d'adsorption pour ϕ .

Fortes pressions partielles d'oxygène ($P(O_2) \geq 20$ kPa)

En ce qui concerne les essais d'oxydation menées à des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa, trois modèles à germination instantanée-croissance lente (un seul processus) avec trois hypothèses différentes sur la nature de l'étape limitante de croissance ont été proposés. La confrontation de ces modèles aux courbes cinétiques expérimentales a montré que le modèle avec diffusion limitante est le seul qui permet de retrouver les données cinétiques expérimentales jusqu'à un taux de conversion au voisinage de 0,7. Les valeurs de ϕ issues de l'ajustement du modèle (avec diffusion limitante) aux courbes expérimentales varient linéairement en fonction de $(P_{O_2})^{1/8}$ ce qui est en accord avec la dépendance en pression partielle d'oxygène prévue par l'étude mécanistique dans le cas d'une étape limitante de diffusion. Ceci présente une validation supplémentaire du modèle pour $\alpha < 0,7$.

Dans la suite, on va essayer de vérifier si la résistance au transport d'oxygène au sein de l'agglomérat suite à la diminution de la porosité au sein de l'agglomérat est à l'origine du ralentissement de la transformation et du changement du régime cinétique au cours de la réaction aux faibles pressions partielles d'oxygène; cette vérification sera faite pour les expériences menées avec des $P(O_2) \leq 4$ kPa. Pour ce faire, nous allons coupler le modèle cinétique à deux processus avec les phénomènes de transferts de chaleur et de matière au sein

de l'agglomérat en prenant en compte la variation de la porosité au cours de la réaction. Les deux lois $\phi(T, P(O_2))$ et $\gamma(T, P(O_2))$ qui traduisent la dépendance de ϕ et γ en température et en $P(O_2)$ sont (entre autres) des données d'entrée des simulations numériques.

B. Modélisation cinétique à l'échelle de l'agglomérat

I. Principe de la modélisation à l'échelle de l'agglomérat

La modélisation à l'échelle de l'agglomérat est réalisée en utilisant CIN4. Elle repose sur la détermination de la distribution des températures et des pressions partielles d'oxygène dans l'agglomérat. Ceci permet de calculer ϕ et γ pour chaque région de l'agglomérat en utilisant les deux lois $\phi(T, P(O_2))$ et $\gamma(T, P(O_2))$ et par suite le calcul de la vitesse de la réaction pour chaque grain formant l'agglomérat devient possible (selon l'équation (54)).

La connaissance de la distribution des températures et des pressions partielles d'oxygène nécessite la résolution de l'équation du bilan thermique ainsi que celle de la conservation de l'espèce gazeuse réactive. On prend en compte un agglomérat sphérique et isotrope, la température et la pression partielle d'oxygène sont calculées le long d'un rayon. On considère un flux de chaleur et de matière nul au centre de l'agglomérat et on fixe la température ainsi que la pression partielle d'oxygène en frontière externe de l'agglomérat.

Le bilan thermique est donné dans les coordonnées sphériques par l'équation (69) où ρ , C_p et λ désignent respectivement la masse volumique de l'agglomérat (en kg.m^{-3}), la capacité calorifique massique de l'agglomérat (en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et la conductivité thermique de l'agglomérat (en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-\lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = q_T \quad (69)$$

q_T désigne la densité de sources thermiques dues à la réaction (en W.m^{-3}), Cette grandeur est liée à la vitesse de réaction par :

$$q_T = \Delta h_r(T) \rho_{Cu} (1 - \varepsilon) \frac{d\alpha}{dt} \quad (70)$$

avec Δh_r l'enthalpie massique de la réaction (en J.kg^{-1}), ρ_{Cu} la masse volumique du cuivre (en kg.m^{-3}) et ε la porosité de l'agglomérat.

La conservation de l'espèce réactive gazeuse est donnée par l'équation (71) où D_{eff} et R désignent respectivement le coefficient de diffusion effectif d'oxygène au sein de l'agglomérat (en $m^2.s^{-1}$) et la constante des gaz parfaits (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

$$\varepsilon \frac{1}{T} \frac{\partial P_{O_2}}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-\varepsilon \frac{D_{eff}}{T} r^2 \frac{\partial P_{O_2}}{\partial r} \right) = Rq_p \quad (71)$$

q_p est la densité de sources de pression partielle d'oxygène dues à la réaction (en $mol.m^{-3}.s^{-1}$), elle est liée à la vitesse de réaction par :

$$q_p = \nu_{O_2} \frac{(1-\varepsilon)}{V_{m,Cu}} \frac{d\alpha}{dt} \quad (72)$$

Les relations (70) et (72) montrent le deuxième aspect du couplage entre les phénomènes de transferts et la cinétique de la réaction qui réside dans le fait que le calcul de la densité de sources thermiques et la densité de pression partielle d'oxygène nécessite la connaissance de la vitesse de réaction.

Pour résumer, à chaque instant et dans chaque région de l'agglomérat, la connaissance de T et $P(O_2)$ permet le calcul de la vitesse de réaction d'un grain grâce au modèle cinétique et aux lois $\phi(T, P(O_2))$ et $\gamma(T, P(O_2))$. Connaissant la vitesse de réaction, les densités de sources thermiques et de sources de pression partielle d'oxygène dues à la transformation chimique sont calculées et injectées dans l'équation du bilan thermique et l'équation de conservation de l'espèce gazeuse réactive. La résolution de ces deux équations permet le calcul des nouvelles températures et pressions partielles en chaque point et ainsi on passe au pas du temps suivant.

La Figure 78 schématise le principe de couplage entre la loi cinétique à l'échelle d'une population de grains dense et les phénomènes de transferts à l'échelle de l'agglomérat.

Les équations (69) et (71) font intervenir des propriétés physiques susceptibles d'évoluer au cours de la réaction (en fonction de la température, de la pression partielle d'oxygène, de la porosité, de $\alpha...$) d'où la nécessité d'établir leur lois de variation ainsi que celle de la porosité.

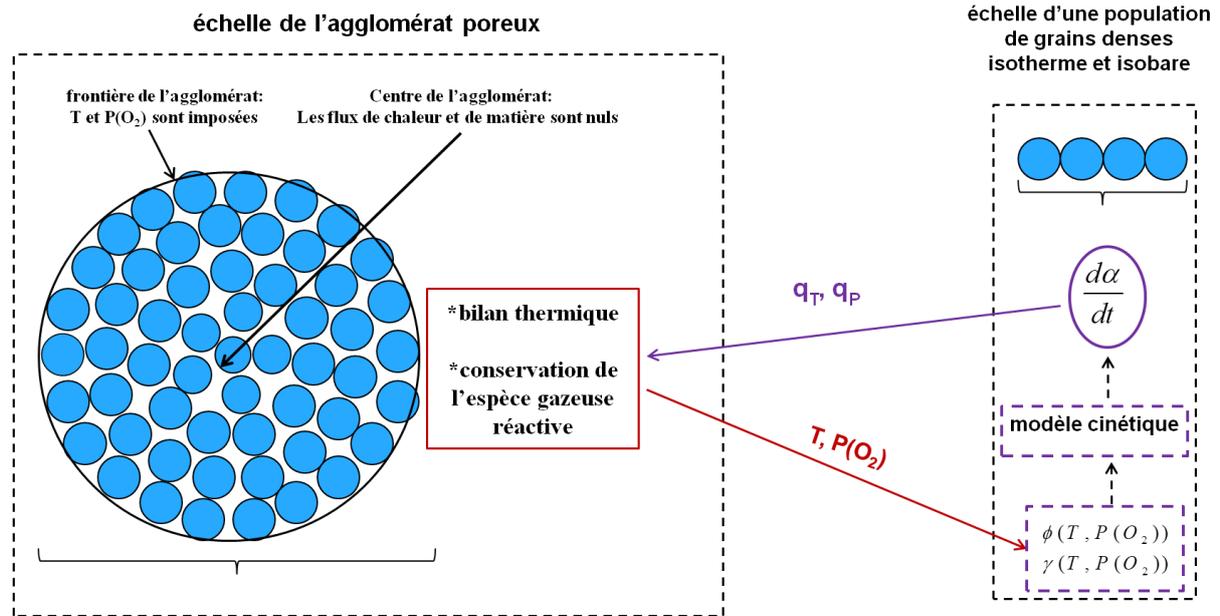


Figure 78: Principe de couplage entre la loi cinétique à l'échelle d'une population de grains dense et les phénomènes de transferts à l'échelle de l'agglomérat.

II. Lois d'évolution de la porosité et du rayon de pores

II. 1. Evolution de la porosité au cours de la réaction

Pour une valeur de α donnée, la porosité d'un agglomérat ε est donnée par :

$$\varepsilon_{\alpha} = 1 - \frac{V_{sol}}{V_{agg}} \quad (73)$$

V_{agg} et V_{sol} sont respectivement le volume d'un agglomérat (considéré constant au cours de la réaction) et le volume total des grains au cours de la transformation. Etant donné que la croissance de la cuprite se fait par développement externe, V_{sol} est égale à la somme du volume total initial des grains (V_0) et le volume de la phase cuprite produite (V_{Cu_2O}) :

$$V_{sol} = V_0 + V_{Cu_2O} \quad (74)$$

D'autre part on peut définir le taux de conversion (α) comme :

$$\alpha = \frac{2n_{Cu_2O}}{n_0} \quad (75)$$

avec n_0 la quantité de matière initiale de cuivre et n_{Cu_2O} la quantité de matière de Cu_2O produite. En exprimant la quantité de matière comme le rapport du volume de la phase solide par son volume molaire, l'équation (75) devient :

$$\alpha = \frac{V_{Cu_2O}}{V_0} \frac{2V_{m,Cu}}{V_{m,Cu_2O}} = \frac{V_{Cu_2O}}{V_0} \frac{1}{Z} \quad (76)$$

ce qui donne :

$$V_{Cu_2O} = \alpha V_0 Z \quad (77)$$

La combinaison des équations (74) et (77) donne :

$$V_{sol} = V_0 (1 + \alpha Z) \quad (78)$$

la porosité est alors exprimé comme :

$$\varepsilon_\alpha = 1 - \frac{V_0 (1 + \alpha Z)}{V_{agg}} \quad (79)$$

D'autre part le volume initial total des grains de cuivre est donné par :

$$V_0 = V_{agg} (1 - \varepsilon_0) \quad (80)$$

D'où la relation donnant la porosité en fonction de α , ε_0 et Z :

$$\varepsilon_\alpha = 1 - (1 - \varepsilon_0)(1 + \alpha Z) \quad (81)$$

La Figure 79 illustre la variation de la porosité au cours de la transformation pour différentes valeurs de porosité initiale, on voit bien que l'équation (81) prévoit la disparition de la porosité et que ceci dépend sensiblement de la porosité initiale de l'agglomérat.

Afin de mettre en avant l'effet du développement externe de la cuprite, on a comparé l'évolution de la porosité selon l'équation (81) avec celle prévue dans le cas d'un développement interne de la cuprite qui est donnée par l'équation (82) [66].

$$\varepsilon_\alpha = 1 - (1 - \varepsilon_0)(1 + (Z - 1)\alpha) \quad (82)$$

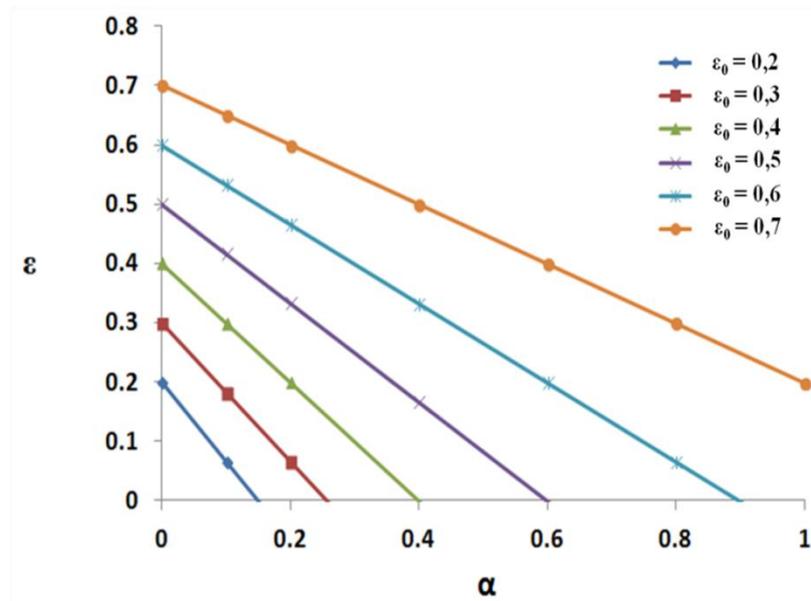


Figure 79: Variation de la porosité en fonction de ε_0 et de α .

La comparaison illustrée par la Figure 80 met en évidence la surestimation de la porosité qu'on aurait eue si on avait considéré une transformation par développement interne du produit solide de la réaction. On voit bien que pour une porosité initiale de 0,5 (à titre d'exemple), le modèle $\varepsilon(\alpha)$ écrit pour un développement externe prévoit la disparition de la porosité à un taux de conversion égal à 0,6 alors que le modèle $\varepsilon(\alpha)$ correspondant à un développement interne ne prévoit pas une disparition de la porosité.

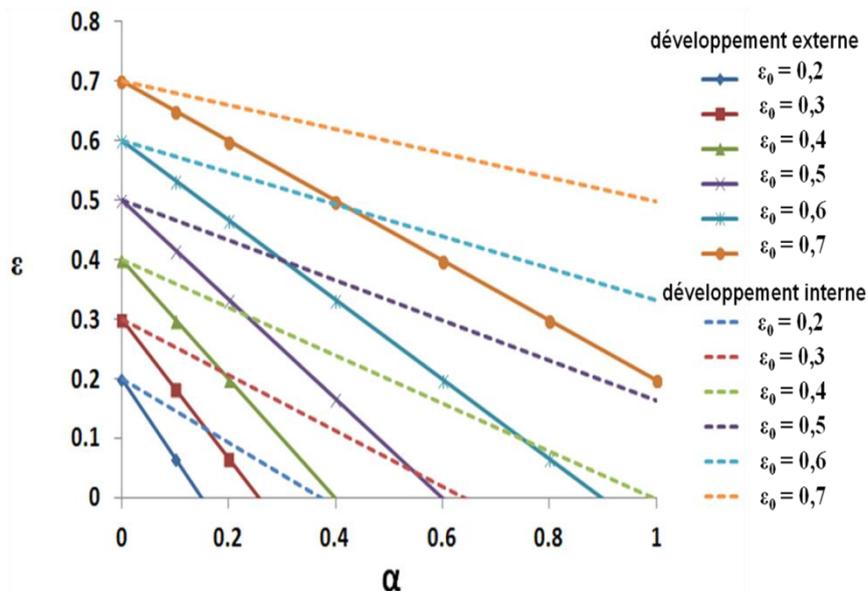


Figure 80: Variation de la porosité en fonction de ε_0 et de α en cas d'un développement interne ou externe de la cuprite.

II. 2. Evolution du rayon de pores au cours de la réaction

Afin de décrire l'évolution du rayon de pores au cours de la transformation, on adopte les approximations suivantes :

-l'existence d'un rayon moyen de pores noté \bar{r}_p au sein de l'agglomérat

-le diamètre des pores diminue au cours de la réaction, peut tendre vers 0 mais sans jamais s'annuler (de façon à conserver le nombre de pores total n_p).

Les volumes poreux intra-agglomérats à l'état initial (avant le début de la réaction) et au cours de la réaction sont donnés par les équations (83) et (84):

$$V_{\text{intra},0} = n_p \overline{V_{p,0}} \quad (83)$$

$$V_{\text{intra},t} = n_p \overline{V_{p,t}} \quad (84)$$

où $\overline{V_{p,0}}$ et $\overline{V_{p,t}}$ sont respectivement les volumes moyens d'un pore à l'état initial et au cours de la réaction. Le nombre de pores étant constant le long de la transformation, on peut tirer de (83) et (84) la relation suivante :

$$\overline{V_{p,t}} = \overline{V_{p,0}} \frac{V_{\text{intra},t}}{V_{\text{intra},0}} = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0} \overline{V_{p,0}} \quad (85)$$

En remplaçant ε_t par son expression donnée par l'équation (81) on obtient:

$$\overline{V_{p,t}} = \overline{V_{p,0}} \frac{1 - (1 - \varepsilon_0)(1 + \alpha Z)}{\varepsilon_0} \quad (86)$$

En considérant un pore cylindrique de rayon moyen \bar{r}_p et de longueur moyenne constante \bar{L}_p , son volume moyen sera donné par :

$$\overline{V_{p,t}} = \bar{L}_{p,0} \pi \bar{r}_{p,t}^2 \quad (87)$$

Ce qui conduit, par combinaison des équations (86) et (87), à l'expression du rayon moyen de pores selon :

$$\frac{r_{p,t}}{r_{p,0}} = \frac{r_{p,0}}{r_{p,0}} \left[\frac{1 - (1 - \varepsilon_0)(1 + \alpha Z)}{\varepsilon_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (88)$$

Estimation de ε_0

En considérant, encore une fois, que tous les agglomérats de la poudre sont identiques, la porosité initiale d'un agglomérat est donnée par :

$$\varepsilon_0 = \frac{V_{\text{intra},0,T}}{V_{\text{intra},0,T} + V_{Cu,T}} \quad (89)$$

ou encore :

$$\varepsilon_0 = \frac{V_{\text{intra},0}}{V_{\text{intra},0} + \frac{m_{Cu}}{\rho_{Cu}}} \quad (90)$$

avec $V_{\text{intra},0,T}$ le volume intra-agglomérat total de la poudre initiale, $V_{Cu,T}$ le volume total occupé par tous les grains de cuivre, ρ_{Cu} la densité du cuivre et m_{Cu} la masse totale du cuivre. En prenant en compte des agglomérats sphériques de 10 μm de diamètre dont les rayons de pores sont inférieurs ou égaux à 0,5 μm (chapitre II, partie C.III.4), la mesure de la porosité de la poudre (après dégazage et réduction) par intrusion de mercure donne un volume intra-agglomérat total de 0,0658 cm^3 . La masse de cuivre utilisée lors de la mesure est 0.2257 g, la masse volumique du cuivre est égale à 8,94 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La porosité initiale calculée par l'équation (90) est égale à 0,72.

La Figure 81 illustre la variation du rayon moyen des pores en fonction du taux de conversion pour différentes valeurs du rayon initial moyen des pores et pour une porosité initiale égale à 0,72. On voit bien que pour un rayon moyen initial supérieur ou égal à 0,1 nm le rayon moyen du pore au cours de la réaction sera toujours supérieur au rayon de la molécule d'oxygène qui vaut 0,06 nm.

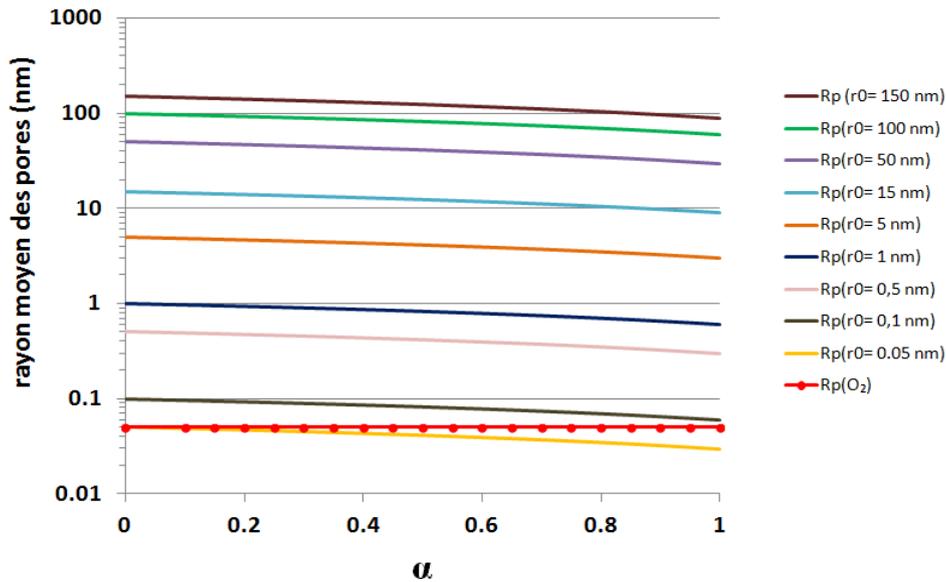


Figure 81: Evolution du rayon moyen des pores en fonction du taux de conversion pour différents rayons moyens initiaux et une porosité initiale égale à 0,72.

III. Calcul des propriétés physiques de l'agglomérat

Dans cette partie on s'intéresse aux calculs du coefficient de diffusion de l'oxygène au sein de l'agglomérat et de la conductivité thermique de l'agglomérat. Le calcul relatif à la masse volumique et à la capacité calorifique de l'agglomérat est détaillé dans l'Annexe H.

III. 1. Le coefficient de diffusion d'O₂ au sein de l'agglomérat

La diffusion d'un gaz au sein de l'agglomérat poreux fait intervenir deux modes de diffusion qui peuvent contribuer conjointement au transport de l'espèce gazeuse : la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen [107]. Le mode de diffusion de Knudsen devient prépondérant quand la densité des gaz est faible ou lorsque les pores sont de petite taille (rayon inférieur à 50nm), les molécules de gaz entrent alors en collision avec les parois des pores de manière plus fréquente qu'entre elles, ce qui permet de considérer que l'oxygène diffuse sans entrer en interaction avec l'hélium.

Afin de prendre en compte les deux modes de diffusion, ainsi que la tortuosité du réseau de pores cylindriques, on calcule un coefficient de diffusion D_{eff} comme [64,108]:

$$D_{eff} = \frac{1}{\tau^*} \frac{D_{He/O_2} D_{Kn}}{D_{Kn} + D_{He/O_2}} \quad (91)$$

où D_{kn} , D_{He/O_2} et τ^* sont respectivement le coefficient de diffusion de Knudsen, le coefficient de diffusion moléculaire et le coefficient de tortuosité qui est souvent considéré égal à 3 pour une disposition aléatoire d'un réseau de pores cylindriques. Dans le cas de notre système réactionnel, le calcul détaillé dans l'Annexe F donne :

$$D_{He/O_2} = 1,5871 \cdot 10^{-8} T^{\frac{2}{3}} \quad (92)$$

$$D_{kn} = 17,15 r_{p,0} \left[\frac{1 - (1 - \varepsilon_0)(1 + \alpha Z)}{\varepsilon_0} T \right]^{\frac{1}{2}} \quad (93)$$

L'évolution des deux coefficients de diffusion en fonction du taux de conversion et du rayon initial moyen des pores ainsi que celle du coefficient de diffusion effectif sont données à la Figure 82 pour une porosité initiale égale à 0,72 et en supposant la température constante (140°C).

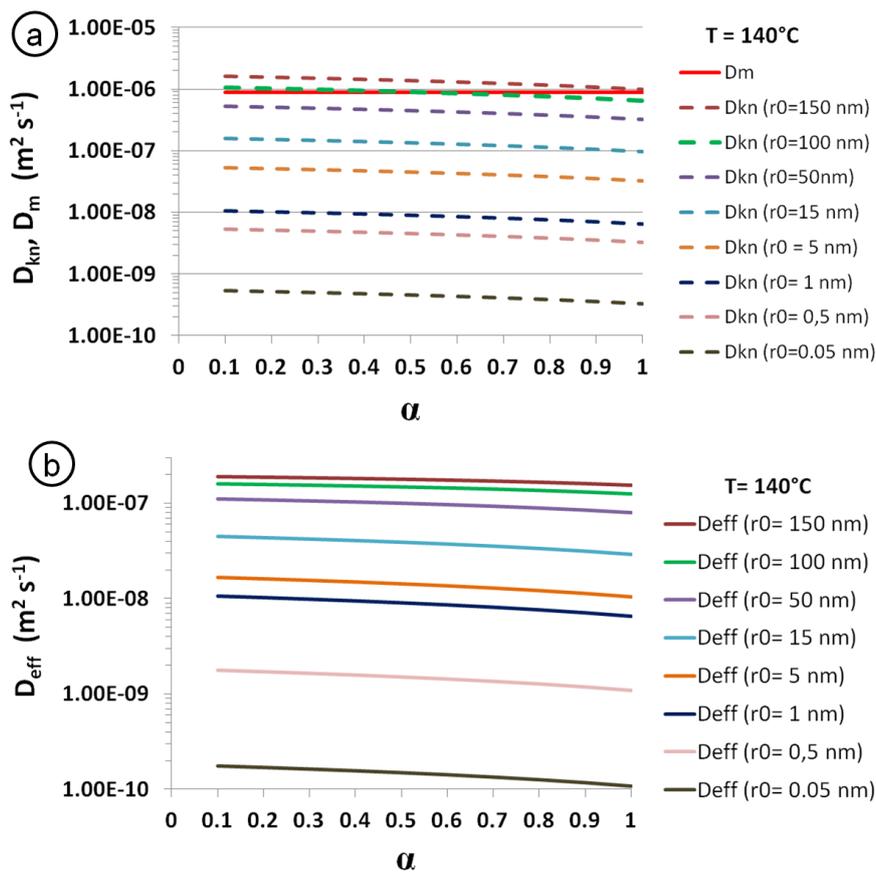


Figure 82: a) Evolution des coefficients de diffusion moléculaire et de Knudsen en fonction du taux de conversion et du rayon initial moyen des pores pour une porosité initiale égale à 0,72 et à $T = 140^\circ\text{C}$; b) évolution du coefficient de diffusion effectif

III. 2. La conductivité thermique de l'agglomérat

L'expression de la conductivité thermique d'un agglomérat (λ_{agg}) prend en compte la contribution du mélange gazeux et du milieu solide à la conduction de chaleur. Dans la littérature on rencontre plusieurs modèles empiriques qui diffèrent par les approximations faites pour appréhender le phénomène de conduction thermique, notamment celles relatives à la conception du milieu granulaire.

Le choix d'un modèle dépend aussi du rapport de la conductivité du milieu solide par celle du mélange gazeux (R_λ). Pour notre cas, ce rapport n'est pas simple à évaluer étant donné qu'il évolue au cours du temps comme conséquence de la transformation chimique qui se produit au sein du milieu poreux.

Parmi les modèles les plus usuels qui ne posent pas de conditions sur R_λ on trouve le modèle de Maxwell (borne inférieure) valable pour de très fortes porosités ($\varepsilon > 0,9$), le modèle de Maxwell (borne supérieure) valable pour des inclusions fluides dans une matrice solide continue ou encore le modèle de Hadley (moyenne pondérée) applicable pour une structure périodique avec une porosité qui varie entre 0 et 0,58 [109]. Les deux modèles de Maxwell présentent deux cas extrêmes (très faible porosité et très forte porosité) qui ne correspondent pas à la porosité des agglomérats dans notre cas ($\varepsilon_0 = 0,72$). D'autre part, l'usage du modèle de Hadley est non justifié au départ de la transformation puisque la porosité de l'agglomérat sera encore supérieure à 0,58.

Les modèles dits « parallèle » et « série » appartiennent à une autre famille de modèles empiriques qui considèrent les pores cylindriques et leurs parois solides comme des strates parallèles (pour le modèle parallèle) ou perpendiculaires (pour le modèle série) au flux de chaleur sans poser de conditions sur la porosité [109]. L'hypothèse d'un flux de chaleur parallèle au réseau de pores et leurs parois nous semble plus plausible, d'où le choix du modèle « parallèle ». La conductivité thermique de l'agglomérat sera donc donnée par la relation (94).

$$\lambda_{agg} = \varepsilon \lambda_{mélange_gazeux} + (1 - \varepsilon) \lambda_{milieu_solide} \quad (94)$$

La conductivité thermique du solide est assurée par la cuprite et le cuivre qui le composent selon l'équation (92) :

$$\lambda_{milieu_solide} = \alpha \lambda_{Cu_2O} + (1 - \alpha) \lambda_{Cu} \quad (95)$$

La conductivité thermique du mélange gazeux (mélange de gaz apolaires) est quant à elle donnée par la formule de Wilke [107] :

$$\lambda_{mélange_gazeux} = \sum_{i=1}^{N_{cg}} \left(\frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^{N_{cg}} x_j \Phi_{ij}} \right) \quad (96)$$

avec x_i et x_j respectivement les fractions molaires des gaz i et j , N_{cg} le nombre de constituants gazeux, λ_i la conductivité thermique du constituant gazeux pur et Φ_{ij} un coefficient donné par :

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{1}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right)^2 \quad (97)$$

où M_i et M_j représentent les masses molaires respectives des gaz i et j en $g.mol^{-1}$, et η_i et η_j désignent les viscosités respectives de i et j en $Pa.s$. Le calcul détaillé de la conductivité du milieu solide ainsi que celle du mélange gazeux est décrit à l'Annexe G, il conduit à :

$$\lambda_{mélange_gazeux} = \frac{9,336.10^{-3} \frac{P_{He}}{P_T} T^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{He}}{P_T} + 1,333 \frac{P_{O_2}}{P_T}} + \frac{1,255.10^{-3} \frac{P_{O_2}}{P_T} T^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{O_2}}{P_T} + 0,471 \frac{P_{He}}{P_T}} \quad (98)$$

et

$$\lambda_{milieu_solide} = 3,514\alpha + (1 - \alpha)(413,1 - 0,051T) \quad (99)$$

IV. Comparaison modèle cinétique à l'échelle de l'agglomérat-expérience

Les courbes cinétiques obtenues sous différentes conditions de pression partielle d'oxygène ($P(O_2) \leq 4$ kPa) et de température ont été confrontées aux courbes calculées en

couplant le modèle à deux processus avec les différentes lois physiques détaillées dans le paragraphe précédant. Les résultats sont présentés aux Figures Figure 83 et Figure 84.

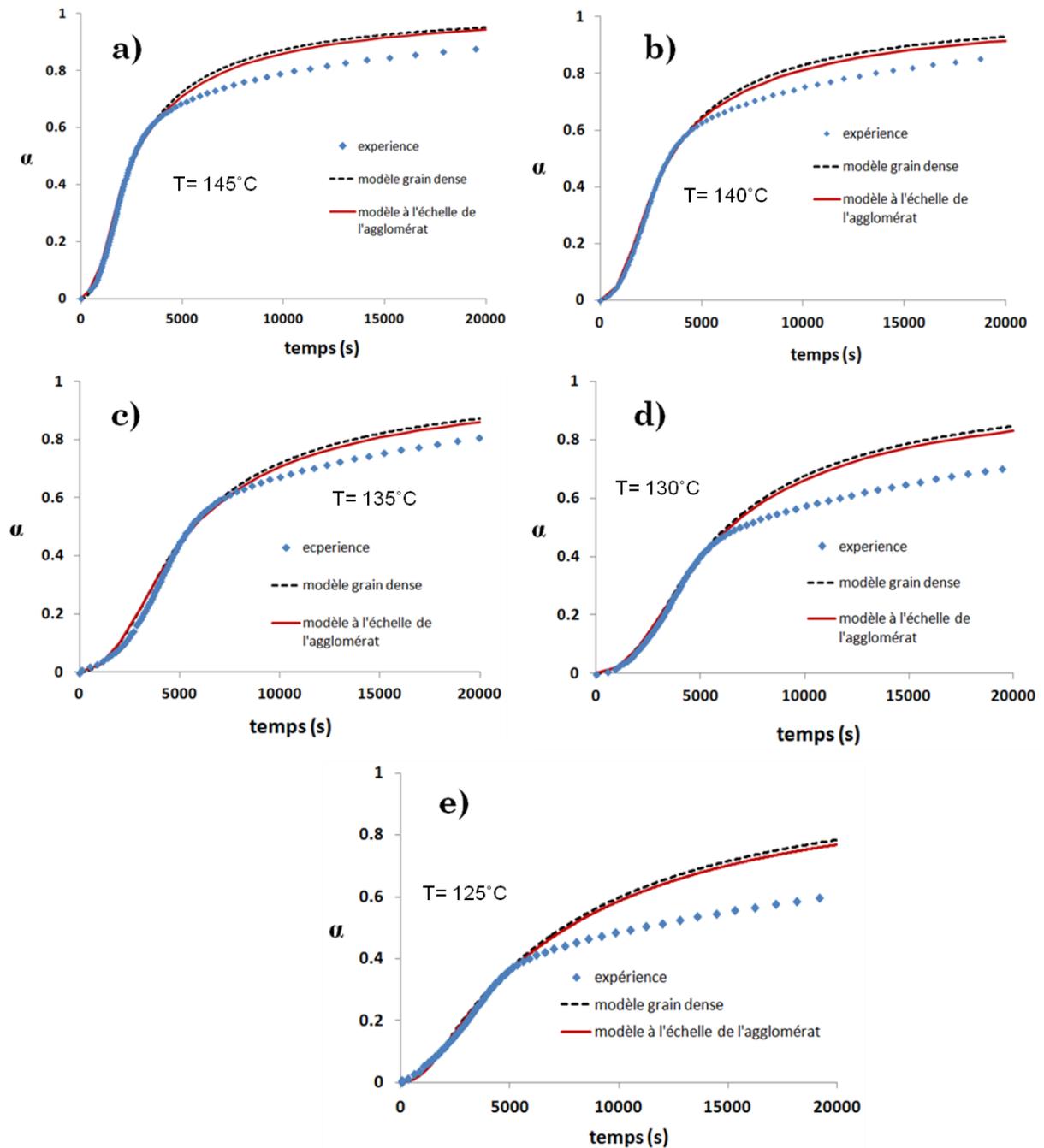


Figure 83: Comparaison expérience-modèle à l'échelle de l'agglomérat avec $\epsilon_0 = 0,72$, $R_{\text{agglomérat}} = 5 \mu\text{m}$, $r_{p,0} = 1 \text{ nm}$;

a) $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$ et $T = 145^\circ\text{C}$; b) $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$ et $T = 140^\circ\text{C}$; c) $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$ et $T = 135^\circ\text{C}$; d) $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$ et $T = 130^\circ\text{C}$;
e) $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$ et $T = 125^\circ\text{C}$

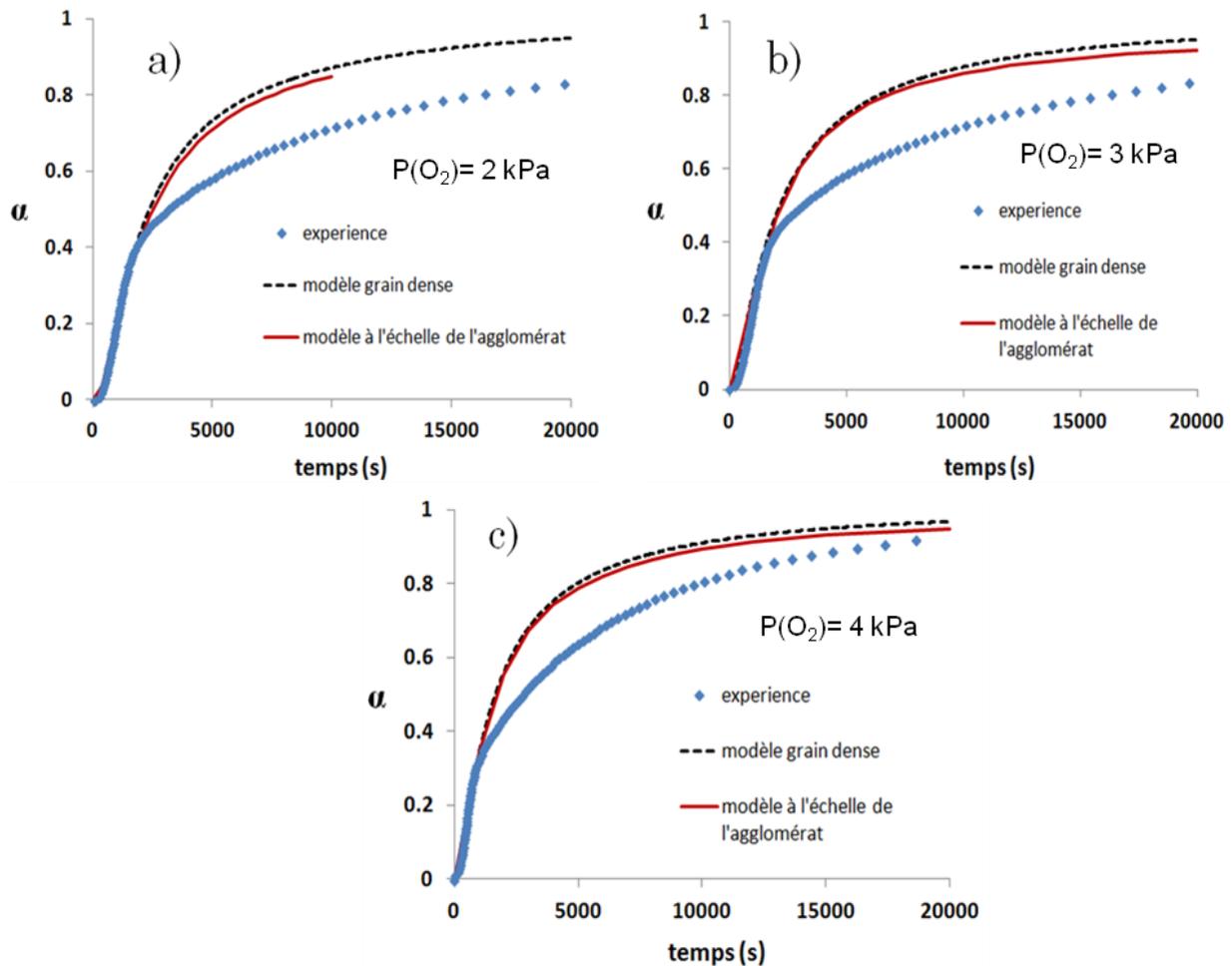


Figure 84: Comparaison expérience-modèle à l'échelle de l'agglomérat avec $\epsilon_0 = 0,72$, $R_{\text{agglomérat}} = 5 \mu\text{m}$, $r_{p,0} = 1 \text{ nm}$; a) $T = 140^\circ\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 2 \text{ kPa}$; b) $T = 140^\circ\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 3 \text{ kPa}$; c) $T = 140^\circ\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 4 \text{ kPa}$.

Les résultats obtenus montrent dans l'ensemble un faible écart entre les courbes calculées par le modèle cinétique à l'échelle d'une population de grains denses et celles calculées en extrapolant ce modèle à l'échelle de l'agglomérat. Afin de vérifier si ceci est dû à un choix non adéquat de la porosité initiale et/ou du rayon moyen initial des pores, l'effet de ces deux paramètres a été testé en les faisant varier séparément pour l'essai d'oxydation menée à 140°C et 1 kPa d'oxygène.

La Figure 85-a montre qu'il n'y a pas de variation significative dans les courbes calculées en faisant varier la taille du rayon moyen des pores initiale entre 150 nm et $0,1 \text{ nm}$. Par contre, pour un rayon initial de $0,07 \text{ nm}$ on a un blocage de la réaction (Figure 85-b). Ce blocage est dû au passage de la taille du rayon moyen des pores en dessous du rayon de la molécule d'oxygène ($0,06 \text{ nm}$).

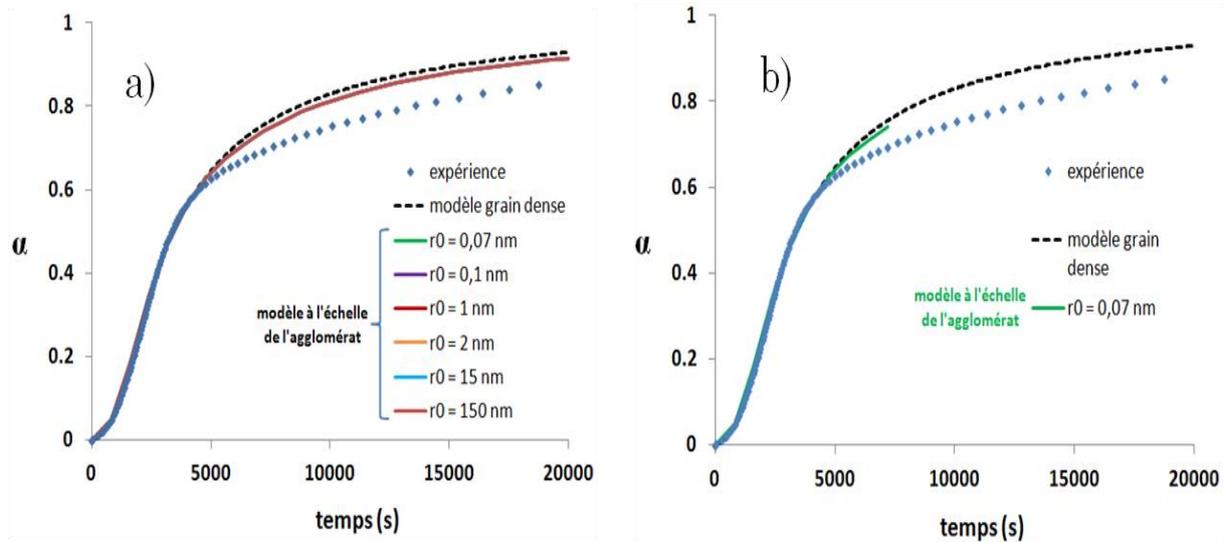


Figure 85: Effet de la taille du rayon moyen des pores initiale; $T = 140^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$, $\varepsilon_0 = 0,72$.

L'effet de la porosité initiale a été également examiné en fixant cette fois-ci le rayon moyen des pores ($r_{p,0} = 1 \text{ nm}$) et en faisant varier ε_0 de 0,72 à 0,4. Les résultats sont reportés à la Figure 86.

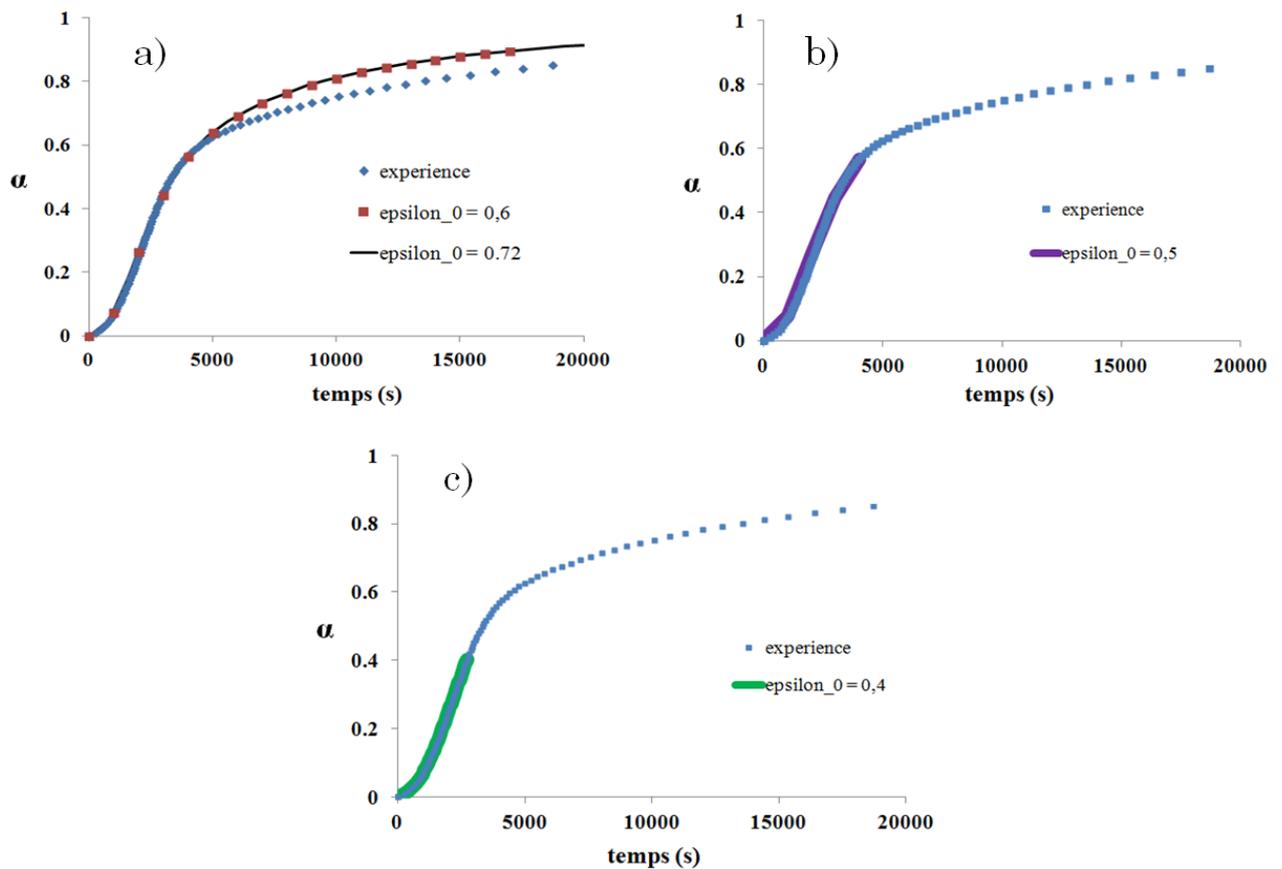


Figure 86: Effet de la porosité initiale ; $T = 140^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$, $r_{p,0} = 1 \text{ nm}$; a) $\varepsilon_0 = 0,72$ et $\varepsilon_0 = 0,6$; b) $\varepsilon_0 = 0,5$; c) $\varepsilon_0 = 0,4$.

Une diminution de la porosité vers des valeurs égales à ou en dessous de 0,5 conduit à un blocage de la réaction à un taux de conversion qui dépend de la porosité initiale (Figure 86-b et Figure 86-c).

V. Discussion des résultats et perspectives

Le calcul réalisé avec CIN4 a montré que la diminution du rayon moyen des pores et de la porosité au cours de la réaction peuvent conduire à un arrêt de la réaction mais ne permettent pas de rendre compte du ralentissement observé sur les courbes cinétiques expérimentales.

En effet, la fermeture de la porosité peut conduire à un arrêt de la réaction si et seulement si les deux hypothèses suivantes sont vérifiées:

- la quantité de matière de cuivre qui continue à réagir à la surface de l'agglomérat est négligeable par rapport à celle qui se trouve en son sein,
- les grains au sein de l'agglomérat ne réagissent qu'en cas de contact direct avec l'oxygène.

Si la première hypothèse semble plausible, la deuxième est par contre discutable. En effet, l'agglomérat pourrait évoluer suivant la description faite à la Figure 87 ; l'expansion des grains au cours de la transformation mène à la fermeture de la porosité (et/ou à sa disparition) et à la formation d'une couronne de cuprite à la surface de l'agglomérat. Puis, la réaction se poursuit par diffusion des lacunes du cuivre (accompagnées de trous d'électrons) qui se forment à la surface de la couronne de cuprite vers l'interface interne cuprite/cuivre des grains au sein de l'agglomérat. Ainsi, on passe d'un processus de croissance limité par l'adsorption d'oxygène à une croissance limitée par la diffusion des lacunes de cuivre dans le volume de la cuprite. La distance parcourue par les lacunes du cuivre augmente au cours de la transformation et dépend de la position radiale du grain ce qui devrait conduire à un ralentissement très fort de la réaction. Néanmoins, le modèle que nous avons proposé ici ne permet pas de prendre en compte cette possibilité.

Pour ce qui est de l'effet de la taille des pores, le blocage de la réaction est plutôt une conséquence du choix de l'hypothèse d'un rayon moyen des pores et non pas une distribution de taille des pores. En réalité l'hypothèse d'un rayon moyen des pores est uniquement acceptable pour les macropores, elle devient abusive pour les mésopores et les micropores (cf

section B.III.4 du deuxième chapitre). Au cours de la transformation, la taille des macropores diminue mais ceux-ci ne se bouchent pas et ne passent pas en dessous de la taille de la molécule d'oxygène, de ce fait ils peuvent être considérés comme des canaux qui alimentent les mésopores et les micropores. Le transport du gaz réactif sera donc conditionné par l'évolution de la taille des mésopores et des micropores. En considérant une distribution de taille des mésopores et des micropores, lorsque la taille d'un pore passe en dessous de celle de la molécule d'oxygène (r_{O_2}) ou s'annule, le transport du gaz réactif sera assuré par l'ensemble des pores dont la taille est toujours supérieure à (r_{O_2}) . Ainsi, l'accès du gaz au cœur de l'agglomérat sera de plus en plus limité au fur et à mesure que la réaction se fera, ce qui pourrait expliquer la baisse de la vitesse de la réaction.

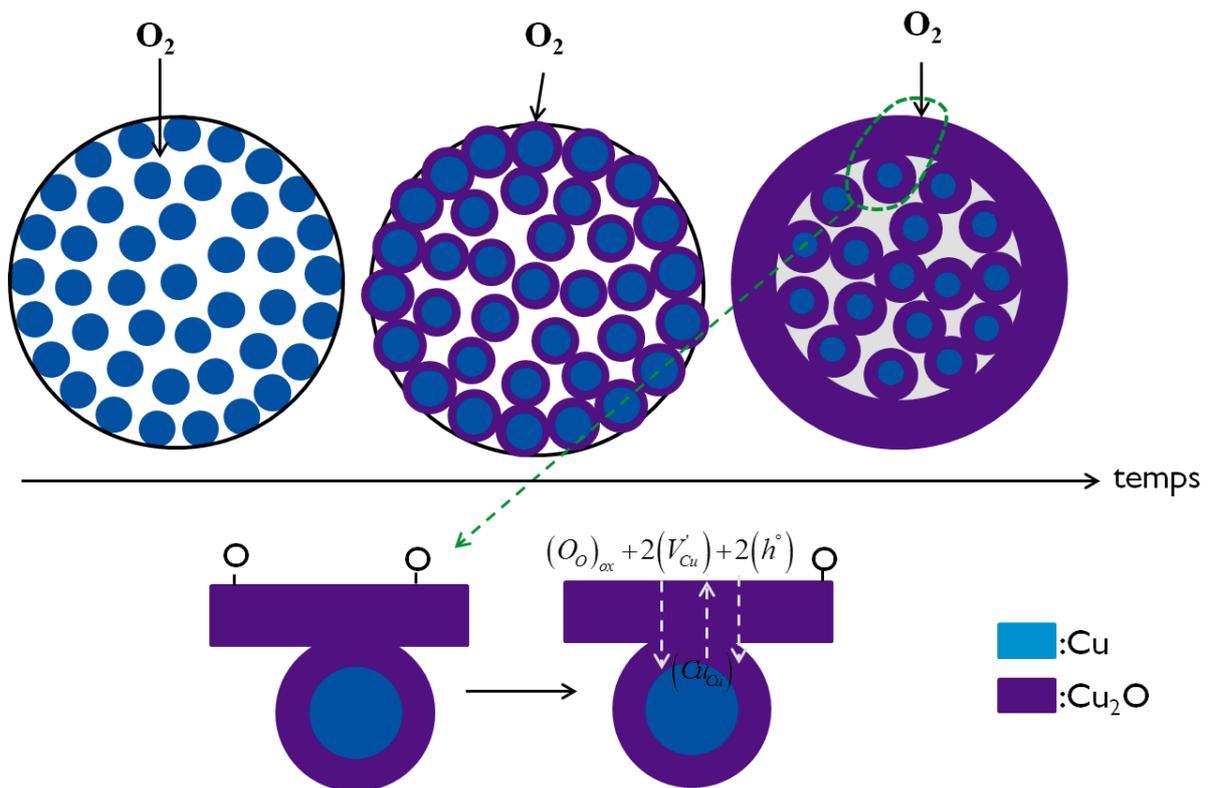


Figure 87: Evolution schématique de l'agglomérat au cours de la transformation.

Remarque : afin de simplifier la lecture de la figure on n'a pas représenté la cavité qui se forme au sein des grains.

D'autre part, il est aussi à signaler qu'en examinant l'hypothèse d'un ralentissement de la réaction suite à une modification texturale de l'agglomérat poreux (diminution de la

porosité, diminution de la taille des pores,...) on n'a pas pris en considération le phénomène de coalescence des grains qui a été mis en évidence par la mesure de la surface spécifique de la poudre et les observations par microscopie. En effet, cette diminution de la surface des grains de cuivre n'ayant pas réagi correspond à une diminution de la surface libre de germination (S_L) par un mécanisme de coalescence en parallèle avec sa diminution due à la réaction d'oxydation.

Afin d'affiner cette étude cinétique menée à l'échelle de l'agglomérat il serait donc intéressant d'introduire deux modifications sur notre approche de modélisation :

- considérer une distribution de taille des pores au lieu de l'hypothèse d'un rayon moyen des pores. Cette distribution de taille des pores ainsi que son évolution au cours du temps pourraient être obtenues par la méthode de bilan de population appliquée aux pores [61,64].
- inclure une loi de variation des rayons des grains de cuivre qui n'ont pas encore germé ($r_0(t)$) dans la fonction d'espace S_m . A basse température et pour des grains dont la taille est inférieure à 10 μm , la coalescence se déroule en deux temps ; un temps relativement long pendant lequel les grains se soudent par diffusion superficielle de la matière vers le pont qui se forme entre deux grains tangents, puis un temps très court pour la coalescence totale de deux grains en un seul [115]. La variation de la surface totale des grains (S) due à ce mécanisme est donnée par la relation (100) où k est une constante qui dépend de la température [115]:

$$\frac{dS}{dt} = -kS^8 \quad (100)$$

En intégrant entre 0 et t et en considérant la relation (24) qui donne la relation entre le rayon moyen des grains et la somme de leurs surfaces, on obtient :

$$r_{0,t}^7 = r_{0,0}^7 + k't \quad (101)$$

La constante k' pourrait être déterminée expérimentalement en réalisant des essais de traitement thermique de la poudre de cuivre sous atmosphère réductrice pendant différentes durées et en procédant à une mesure de la surface spécifique de la poudre après chaque essai. Ceci permettrait d'obtenir la variation expérimentale de $r_{0,t}$ en fonction du temps, une confrontation de cette variation avec la loi (101) permettrait l'estimation de k' .

Si la prise en compte de ces deux changements dans l'approche de modélisation à l'échelle de l'agglomérat ne permettrait pas de retrouver le ralentissement de la réaction, on pourrait s'orienter vers l'hypothèse d'une limitation par la diffusion des lacunes de cuivre dans le volume de cuprite tel que décrit dans la Figure 87 ou bien l'exploitation de manière approfondie de l'hypothèse d'un ralentissement se produisant à l'échelle du grain dense et non pas à l'échelle de l'agglomérat.

Conclusion générale

L'oxydation sèche d'une poudre de nanoparticules de cuivre a été étudiée en adoptant une approche modélisatrice basée sur des expériences isothermes et isobares et des modèles cinétiques.

Une étude bibliographique préalable a permis de souligner la diversité des approches adoptées pour appréhender la cinétique des réactions dans les milieux granulaires ainsi que les limites de ces approches telles que la considération d'une germination instantanée ou se produisant en volume du solide, l'adoption du modèle de cœur rétrécissant comme unique modèle du développement de la nouvelle phase solide et la considération souvent non justifiée d'un ordre par rapport au gaz réactif égal à « 1 ». D'autre part, la revue de l'état de l'art relatif à l'oxydation du cuivre a montré la complexité de cette réaction à cause de la possibilité de former deux oxydes différents dont la présence et la teneur dépendent sensiblement de la pression partielle d'oxygène et la température ; un désaccord sur la nature des phases formées et l'étape limitante de leur croissance qui marque les différents travaux consacrés à l'étude de la réaction à basse température a été également souligné.

Notre étude expérimentale de la réaction par thermogravimétrie isotherme et isobare à l'échelle d'un tas fin de poudre a mis en évidence trois faits :

- la température joue un rôle accélérateur sur la réaction quelle que soit la pression partielle d'oxygène,
- à une température constante, une augmentation de la pression partielle d'oxygène ne conduit pas forcément à une augmentation de la vitesse de la réaction quel que soit le taux de conversion,
- pour des pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à 4 kPa la vitesse de la réaction passe par une valeur maximale, alors que pour des pressions partielles d'oxygène supérieures ou égales à 20 kPa, la vitesse est strictement décroissante.

Pour approfondir l'étude expérimentale, des caractérisations de l'évolution texturale et morphologique de la poudre au cours de la réaction ont été réalisées via des observations par microscopie (MEB et MET), des techniques basées sur l'adsorption de l'azote (BET, BJH et méthode t) et la technique d'intrusion de mercure. Il a été montré que les grains forment des

Conclusion générale

agglomérats poreux dont la porosité et la surface spécifique diminuent considérablement au cours de la transformation. L'observation des grains oxydés par MET témoigne d'une croissance anisotrope de la cuprite avec un développement externe de cette phase, générant ainsi des particules d'oxydes creuses.

Afin de construire un modèle cinétique à l'échelle des grains denses permettant de reproduire les courbes cinétiques expérimentales, des tests d'aide à la modélisation ont été réalisés pour vérifier les hypothèses du modèle. Ainsi, un régime cinétique pseudo-stationnaire a été mis en évidence par le test de pseudo-stationnarité. D'autre part le test ϕS_m a montré qu'à 140°C et sous 1 kPa d'oxygène, la réaction admet un régime cinétique limitant jusqu'à un taux de conversion au voisinage de 0,7. Une étude mécanistique basée sur des décrochements en pression partielle d'oxygène a montré que l'adsorption est l'étape limitante de croissance dans ces conditions et entre 1 et 8 kPa d'oxygène.

Le test $f(\alpha)$ a montré que la réaction fait intervenir simultanément les deux processus de germination et de croissance pour $P(O_2) \leq 4$ kPa alors que la germination se fait d'une manière instantanée à $P(O_2) \geq 20$ kPa. Ainsi, il a été montré que pour $P(O_2) \leq 4$ kPa la cinétique est décrite par un modèle de germination et croissance (deux processus) alors qu'elle est décrite par un modèle de germination instantanée et croissance lente (un seul processus) pour $P(O_2) \geq 20$ kPa.

Trois modèles cinétiques à un seul processus ont été confrontés aux données cinétiques expérimentales (obtenues à $P(O_2) \geq 20$ kPa) afin d'identifier la nature de l'étape limitante. Seul le cas d'une diffusion des lacunes de cuivre limitante a permis de reproduire les courbes cinétiques jusqu'à un taux de conversion au voisinage de 0,7 à partir duquel il se produit un ralentissement cinétique.

L'application du modèle à deux processus avec une étape limitante d'adsorption aux courbes cinétiques expérimentales (obtenues à $P(O_2) \leq 4$ kPa) a montré que les courbes calculées se superposent aux courbes expérimentales jusqu'à un taux de conversion qui varie en fonction de la température et qui correspond au début d'un ralentissement de la réaction. Ceci a permis d'obtenir les lois d'évolution de la réactivité surfacique de croissance et la fréquence surfacique de germination en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Conclusion générale

Le changement de la nature du processus limitant la croissance sous l'effet du passage de $P(O_2) \leq 4$ kPa à $P(O_2) \geq 20$ kPa a été expliqué en faisant appel à la loi des lenteurs et en considérant que la transformation est en réalité contrôlée par un régime mixte d'adsorption-diffusion en volume. Il a été proposé qu'à faible pression partielle d'oxygène la résistance de l'adsorption à la conversion du cuivre en cuprite est prédominante tant que l'épaisseur de la cuprite n'a pas atteint une valeur à partir de laquelle la résistance de la diffusion devient importante et vient s'ajouter à celle de l'adsorption, d'où le ralentissement de la réaction. En passant à $P(O_2) \geq 20$ kPa, le processus d'adsorption est accéléré et c'est la résistance présentée par la diffusion des lacunes du cuivre qui devient prépondérante, d'où le contrôle de la croissance par une diffusion en volume de cuprite.

Pour vérifier si la résistance à la diffusion d'oxygène dans les pores de l'agglomérat contribue au ralentissement de la réaction, le modèle à deux processus a été couplé aux phénomènes de transferts de masse et de chaleur au sein de l'agglomérat. Ce couplage a été réalisé avec le logiciel CIN4. Les résultats de calcul ont montré que l'approche adoptée peut prévoir un arrêt de la réaction sous l'effet de la diminution de la porosité et la taille du rayon moyen des pores mais ne conduit jamais au ralentissement de la réaction tel qu'observé sur les courbes cinétiques expérimentales.

Afin d'approfondir l'étude de l'effet de la modification texturale des agglomérats sur la vitesse de la réaction, il serait intéressant d'apporter deux modifications à notre approche cinétique et physique :

- la considération de la distribution réelle de tailles des pores au lieu d'un rayon moyen des pores,
- l'intégration d'une fonction décrivant le grossissement des particules de cuivre n'ayant pas encore réagi, sous l'effet d'un phénomène de coalescence.

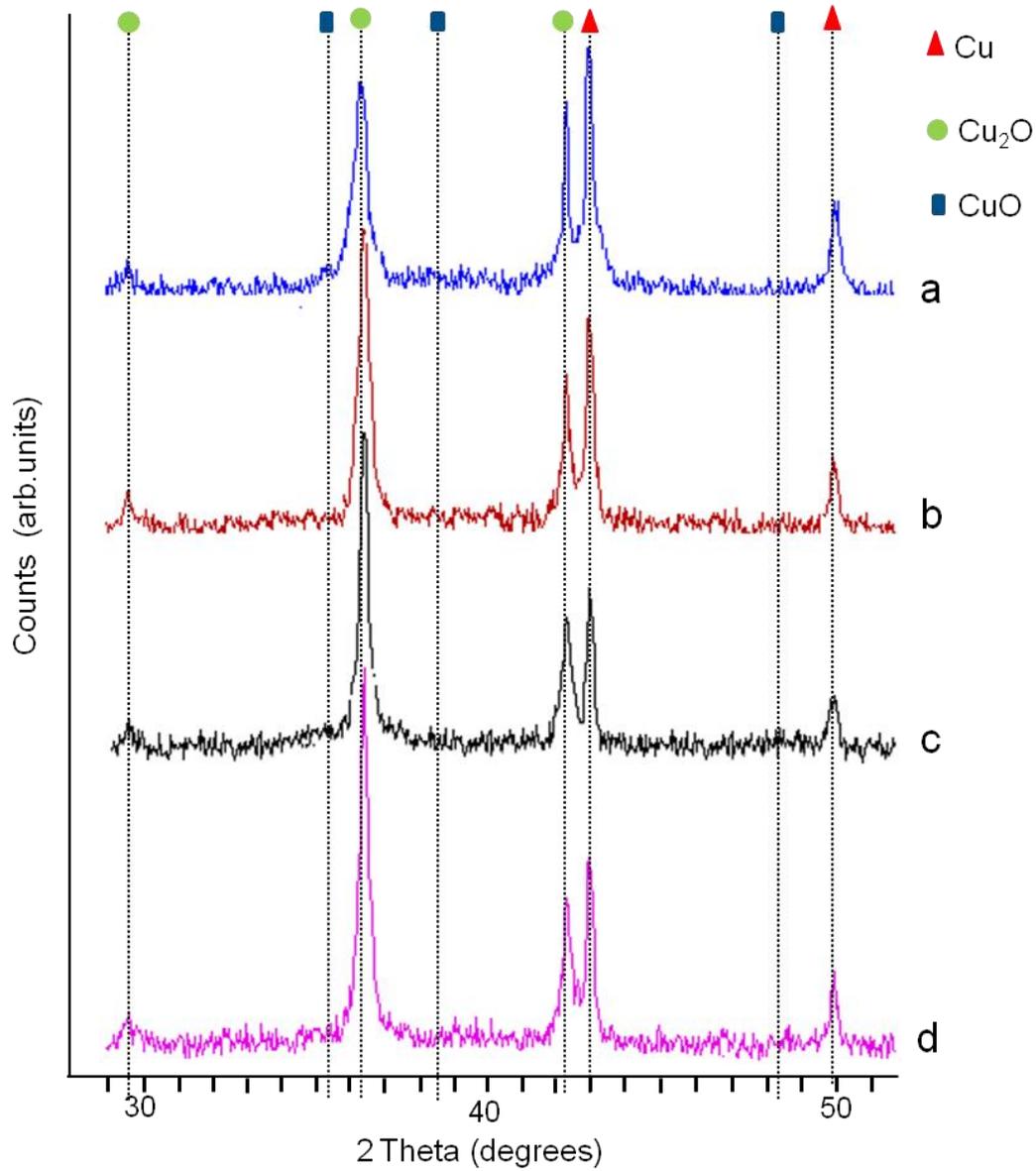
Annexe A**Identification des phases solides présentes après 16 h d'oxydation**

Figure 88: Diffractogrammes de la poudre oxydée à a) T= 125°C et P(O₂)= 1 kPa; b) T = 125°C et P(O₂) = 4 kPa; c) T = 145°C et P(O₂) = 1 kPa et d) T = 145°C et P(O₂) = 4 kPa.

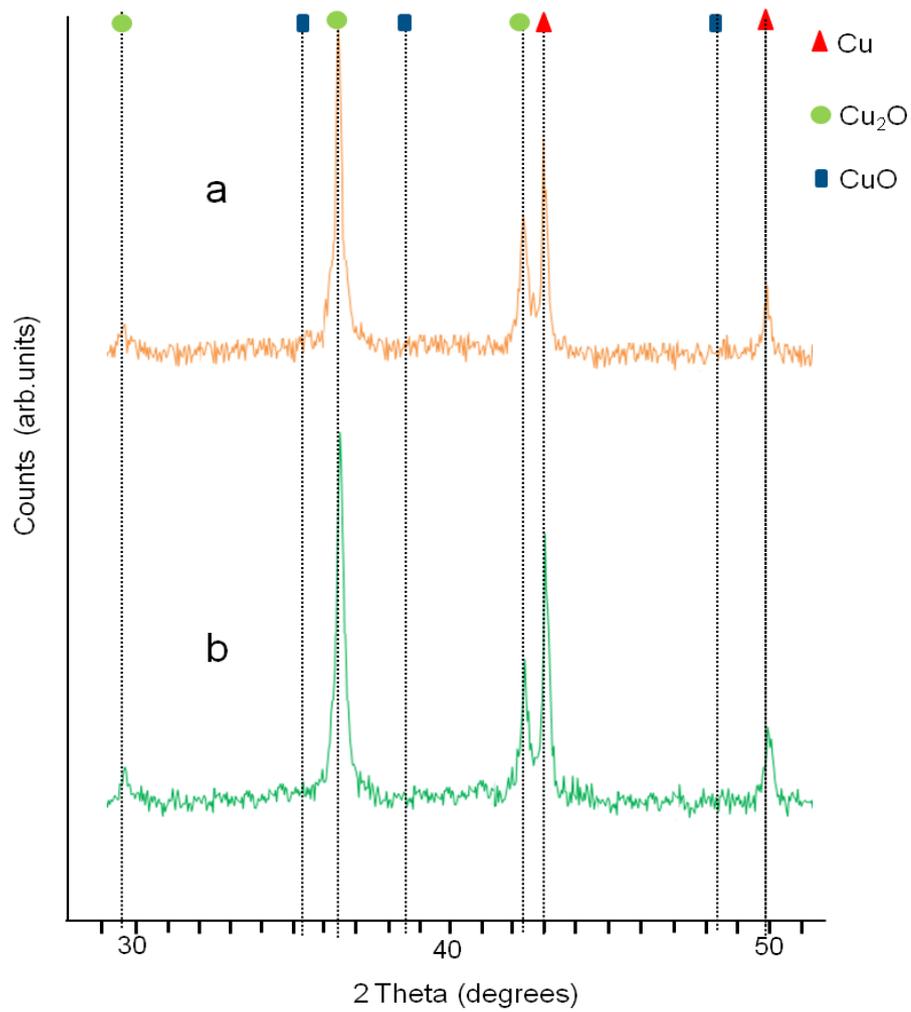


Figure 89: Diffractogrammes de la poudre oxydée à a) 120°C et P(O₂) = 20 kPa; b) T = 140°C et P(O₂) = 40 kPa.

Annexe B

Ecriture de l'expression de ϕ pour l'étape d'adsorption comme étape limitante.

$$\phi_1 = k_1 \theta_s^2 P_{O_2} - k_{-1} \theta_{s-o}^2 \quad (\text{B.1})$$

$$\Rightarrow \phi_1 = k_1 \theta_s^2 P_{O_2} \left(1 - \frac{k_{-1} \theta_{s-o}^2}{k_1 \theta_s^2 P_{O_2}} \right) \quad (\text{B.2})$$

En remarquant que : $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$, l'équation (B.2) devient :

$$\phi_1 = k_1 \theta_s^2 P_{O_2} \left(1 - \frac{\theta_{s-o}^2}{K_1 \theta_s^2 P_{O_2}} \right) \quad (\text{B.3})$$

A partir de l'expression de la constante d'équilibre K_2 de l'étape 2 on peut écrire la relation suivante :

$$\frac{\theta_{s-o}}{\theta_s} = \frac{[(h^\circ)_{ox,ext}]^2 [(V'_{Cu})_{ox,ext}]^2}{K_2} \quad (\text{B.4})$$

A partir de l'expression des constantes d'équilibre des étapes 4 et 5 (K_4, K_5) on peut tirer la relation suivante :

$$[(V'_{Cu})_{ox,ext}]^2 [(h^\circ)_{ox,ext}]^2 = \frac{1}{K_4^2 K_5^2} \quad (\text{B.5})$$

De (B.4) et (B.5) on tire :

$$\frac{\theta_{s-o}^2}{\theta_s^2} = \frac{1}{K_4^4 K_5^4 K_2^2} \quad (\text{B.6})$$

En insérant (B.6) dans (B.3), on obtient :

$$\phi_1 = k_1 \theta_s^2 P_{O_2} \left(1 - \frac{1}{K_1 K_4^4 K_5^4 K_2^2 P_{O_2}} \right) \quad (\text{B.7})$$

Il reste donc à exprimer θ_s en fonction des constantes de vitesse et d'équilibre.

En considérant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{\theta_{s-o}^2}{\theta_s^2} = \frac{1}{K_4^2 K_5^2 K_2^2} & \text{(B.8)} \\ \theta_s + \theta_{s-o} = 1 & \text{(conservation des sites d'adsorption)} \end{cases} \quad \text{(B.9)}$$

On peut déduire l'expression de θ_s^2 :

$$\theta_s^2 = \left(\frac{K_4^2 K_5^2 K_2^2}{1 + K_4^2 K_5^2 K_2^2} \right)^2 \quad \text{(B.10)}$$

En injectant (B.10) dans (B.7) on obtient :

$$\phi_1 = k_1 \left(\frac{K_4^2 K_5^2 K_2^2}{1 + K_4^2 K_5^2 K_2^2} \right)^2 P_{O_2} \left(1 - \frac{1}{K_1 K_2^2 K_4^2 K_5^2 P_{O_2}} \right) \quad \text{(B.11)}$$

*Introduction d'un terme d'écart à l'équilibre dans l'expression de ϕ_1

La constante d'équilibre correspondant à la réaction globale est donnée par les deux équations suivantes :

$$K_G = \frac{1}{P_{O_2,Eq}^{1/4}} \quad \text{(B.12)}$$

$$K_G = \prod_i K_i^{\lambda_i} = K_1^{1/4} K_2^{1/2} K_4 K_5 \quad \text{(B.13)}$$

Ainsi on peut écrire :

$$P_{O_2,Eq}^{1/4} = \frac{1}{K_1^{1/4} K_2^{1/2} K_4 K_5} \quad \text{(B.14)}$$

L'équation (B.11) devient :

$$\phi_1 = k_1 \left(\frac{K_4^2 K_5^2 K_2^2}{1 + K_4^2 K_5^2 K_2^2} \right)^2 P_{O_2} \underbrace{\left(1 - \left(\frac{P_{O_2,Eq}^{1/4}}{P_{O_2}^{1/4}} \right)^4 \right)} \quad \text{(B.15)}$$

En fixant la température, on fixe la constante d'équilibre ce qui rend possible le calcul de la pression partielle de l'oxygène à l'équilibre et par suite le calcul du terme d'écart à l'équilibre. Le calcul réalisé à partir des données thermodynamiques de Thermodata [73]

donne une valeur de pression partielle d'oxygène à l'équilibre qui varie entre 1.10^{-33} Pa pour $T= 115^{\circ}\text{C}$ et 2.10^{-30} pour $T=145^{\circ}\text{C}$. Ainsi, le terme d'écart à l'équilibre de l'équation (B.15) peut être considéré égal à 1, d'où l'expression (B.16):

$$\phi_{réaction} = \frac{\phi_1}{\lambda_1} = 4.k_1 \left(\frac{K_4^2 K_5^2 K_2}{1 + K_4^2 K_5^2 K_2} \right)^2 P_{O_2} \quad (\text{B.16})$$

Annexe C

Ecriture du modèle cinétique à deux processus

Cette Annexe décrit l'écriture du modèle de germination-croissance anisotrope, avec développement externe de la nouvelle phase solide et une étape limitant la vitesse de la croissance localisée à l'interface externe, pour des grains sphériques.

Raisonnement à l'échelle d'un seul grain dense

En considérant un grain sphérique du cuivre de rayon initial r_0 qui va s'oxyder suivant le scénario décrit à la Figure 62, on peut écrire le taux de conversion comme :

$$\alpha = \left(\frac{V_{ox}}{\nu_{OX} V_{m,OX} n_{0,Cu}} \right) \quad (C.1)$$

où V_{OX} , $V_{m,OX}$, $n_{0,Cu}$ et ν_{OX} sont respectivement le volume de la cuprite qui est produite, le volume molaire de la cuprite, la quantité de matière initiale dans un grain de cuivre et le coefficient stœchiométrique de la cuprite dans la réaction d'oxydation globale (égal à $\frac{1}{2}$).

Le volume de la couche de cuprite peut s'exprimer en fonction du rayon initial du grain r_0 et le rayon externe r_e (qui augmente au cours de la transformation) par :

$$V_{OX} = \frac{4}{3} \pi (r_e^3 - r_0^3) \quad (C.2)$$

Ainsi le taux de conversion s'écrit :

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi \frac{(r_e^3 - r_0^3)}{\nu_{OX} V_{m,OX} n_{0,Cu}} \quad (C.3)$$

En dérivant l'équation (C.3) la vitesse de réaction s'exprime par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{4\pi r_e^2}{n_{0,Cu} \nu_{OX} V_{m,OX}} \frac{dr_e}{dt} \quad (C.4)$$

D'autre part, on a démontré que pour $\alpha \leq 0,7$ cette même vitesse peut s'écrire comme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi s_m(t) \quad (C.5)$$

avec $s_m(t)$ la fonction molaire d'espace relative à un grain. En prenant en compte le fait que l'étape limitant la vitesse de croissance se déroule à l'interface externe, cette fonction molaire d'espace $s_m(t)$ s'écrit comme le rapport de la surface externe par la quantité de matière suivant:

$$s_m(t) = \frac{s_{ext}(t)}{n_{0,Cu}} \quad (C.6)$$

avec :

$$s_{ext}(t) = 4\pi r_e^2 \quad (C.7)$$

d'où :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{4\pi r_e^2}{n_{0,Cu}} \quad (C.8)$$

A partir des équations (C.4) et (C.8), en intégrant entre τ (la date d'apparition du germe) et t , on déduit l'expression du rayon externe :

$$r_e = r_0 \left(1 + \frac{\phi v_{OX} V_{m,OX}}{r_0} (t - \tau) \right) \quad (C.9)$$

La combinaison de cette expression avec (C.6) et (C.5) donne, en faisant apparaitre le coefficient d'expansion volumique z , l'expression de $s_m(t)$:

$$s_m(t, \tau) = \frac{4\pi}{n_{0,Cu}} r_0^2 \left(1 + \frac{\phi z V_{m,Cu}}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \quad (C.10)$$

Raisonnement à l'échelle d'une population de grains isotherme, isobare et mono-disperse

A un instant t supérieure au temps nécessaire pour complètement transformer un grain, la poudre sera constituée de quatre classes des grains.

- * des grains n'ayant pas encore germé
- * des grains complètement transformés
- * des grains avec une couche ultrafine de cuprite qui résulte de la croissance anisotrope d'un germe qui vient d'apparaître.
- * des grains en cours de transformation avec différentes épaisseurs de la couche de cuprite dépendant du temps d'apparition du germe à la surface du grain.

Considérons un germe né à l'instant τ , étant donné que l'étape limitante se déroule à l'interface externe, sa vitesse de croissance à un instant t ultérieur à τ est donnée par le produit $\phi \cdot S_{ext}(t, \tau)$.

Entre les instants τ et $\tau+d\tau$ il est apparu $\gamma(\tau) \cdot S_L(\tau) \cdot d\tau$ germes où $\gamma(\tau)$ et $S_L(\tau)$ désignent respectivement la fréquence surfacique de germination (c'est-à-dire le nombre de germe qui vont apparaître par unité de temps et de surface) et la surface libre pour la germination. La vitesse de la réaction due à la croissance de tous ces germes sera donc à l'instant t donnée par le produit du nombre de germes apparus par la vitesse de croissance d'un seul germe. Sachant que des germes vont apparaître entre 0 et t , il faut intégrer cette expression pour exprimer la vitesse de la réaction à tout moment (en s^{-1}) [5]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0} \int_0^t \gamma(\tau) S_L(\tau) \phi s_{ext}(t, \tau) d\tau \quad (C.11)$$

avec n_0 la quantité de matière initiale totale (de tous les grains).

La fréquence surfacique de germination est, tout comme la réactivité surfacique de croissance, une fonction qui ne dépend que de la pression partielle d'oxygène et de la température. La population de grain étant dans des conditions isothermes et isobares, on peut alors considérer ces deux fonctions comme indépendantes du temps, d'où :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\gamma\phi}{n_0} \int_0^t S_L(\tau) s_{ext}(\tau, t) d\tau \quad (C.12)$$

Remarque : par identification par rapport à la forme générale qui définit la vitesse comme le produit d'une fonction d'espace $S_m(t)$ par la réactivité surfacique de croissance ϕ on peut conclure que la fonction d'espace est donné par :

$$S_m(t) = \frac{\gamma}{n_0} \int_0^t S_L(\tau) s_{ext}(\tau, t) d\tau \quad (C.13)$$

Cette expression prend en compte aussi bien la zone réactionnelle de croissance que celle de germination. On peut également noter la différence entre la fonction d'espace écrite pour un seul grain (équation C.10) et celle donnée pour une population de grains (équation C.13).

L'expression de la surface externe à un temps t d'un grain ayant germé à τ s'obtient à partir des équations (C.7) et (C.9) :

$$s_{ext}(t, \tau) = 4\pi r_0^2 \left(1 + \frac{\phi z V_{m,Cu}}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \quad (C.14)$$

Il reste donc à écrire l'expression de la variation de la surface libre pour la germination au cours du temps $S_L(\tau)$. Dans le cas d'une croissance anisotrope, cette surface sera donnée par le produit de l'aire initiale d'un grain s_0 par le nombre de grains N qui n'ont pas encore germé à l'instant τ :

$$S_L(\tau) = N s_0 \quad (C.15)$$

La diminution du nombre de grains non encore attaqués entre les instants τ et $\tau + d\tau$ et donnée par :

$$dN = -\gamma N s_0 d\tau \quad (C.16)$$

Par intégration entre les instants 0 et τ pour lesquels les nombres de grains non attaqués sont respectivement N_0 et N on obtient :

$$N = N_0 \exp(-\gamma s_0 \tau) \quad (C.17)$$

D'où :

$$S_L(\tau) = N_0 s_0 \exp(-\gamma s_0 \tau) \quad (C.18)$$

A partir des expressions (C.12), (C.14) et (C.18), la vitesse de réaction s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{4\pi r_0^2 N_0 s_0 \gamma \phi}{n_0} \int_0^t \left(1 + \frac{\phi z V_{m,Cu}}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \exp(-\gamma s_0 \tau) d\tau \quad (C.19)$$

En prenant en compte les trois relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_0 = N_0 n_{0,Cu} \quad (C.20) \\ n_{0,Cu} = \frac{4/3 \pi r_0^3}{V_{m,Cu}} \quad (C.21) \\ s_0 = 4\pi r_0^2 \quad (C.22) \end{array} \right.$$

Il vient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 12\pi r_0 \gamma \phi V_{m,Cu} \int_0^t \left(1 + \frac{\phi z V_{m,Cu}}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \quad (C.23)$$

Jusque là on a considéré qu'à tout moment de la transformation tous les grains de la poudre contribuent à l'expression de la vitesse de la réaction (même ceux qui n'ont pas encore germé participent par leur surface libre pour la germination). Or ceci n'est pas vrai pour un grain complètement transformé puisqu'il n'est plus disponible pour participer à la transformation. Si on considère qu'un grain qui germe à l'instant initial sera complètement transformé au bout d'un temps t_f , en se plaçant à un t supérieur à t_f , tous les grains qui ont germé avant l'instant $t - t_f$ seront complètement transformés. Il est donc nécessaire de décomposer la relation donnant l'expression de la vitesse en deux relations:

* Si $t < t_f$: la vitesse est donnée par l'équation (C.23)

* Si $t > t_f$: dans l'équation (C.23), la borne inférieure de l'intégrale est $t - t_f$ et non plus 0

Les deux expressions précédentes peuvent être regroupées dans la relation (C.24) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 12\pi r_0 \gamma \phi V_{m,Cu} \int_{\xi}^t \left(1 + \frac{\phi z V_{m,Cu}}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \quad (C.24)$$

où:

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta = 0 \quad \text{si } t \leq t_f \\ \zeta = t - t_f \quad \text{si } t > t_f \end{array} \right.$$

L'intégration de l'expression (C.24) par rapport au temps donne le taux de conversion en fonction du temps :

si $t \leq t_f$:

$$\alpha = 12\pi r_0 \gamma \phi V_{m,Cu} \int_0^t \left\{ \int_0^t \left(1 + \frac{\phi z V_{m,Cu}}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \right\} dt \quad (C.25)$$

et si $t > t_f$

$$\alpha = \alpha_{(t=t_f)} + 12\pi r_0 \gamma \phi V_{m,Cu} \int_{t_f}^t \left\{ \int_{t-t_f}^t \left(1 + \frac{\phi z V_{m,Cu}}{r_0} (t - \tau) \right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \right\} dt \quad (C.26)$$

Annexe D

Comparaison entre courbes cinétiques expérimentales et courbes cinétiques calculées (avec le modèle à deux processus) avant le ralentissement de la réaction.

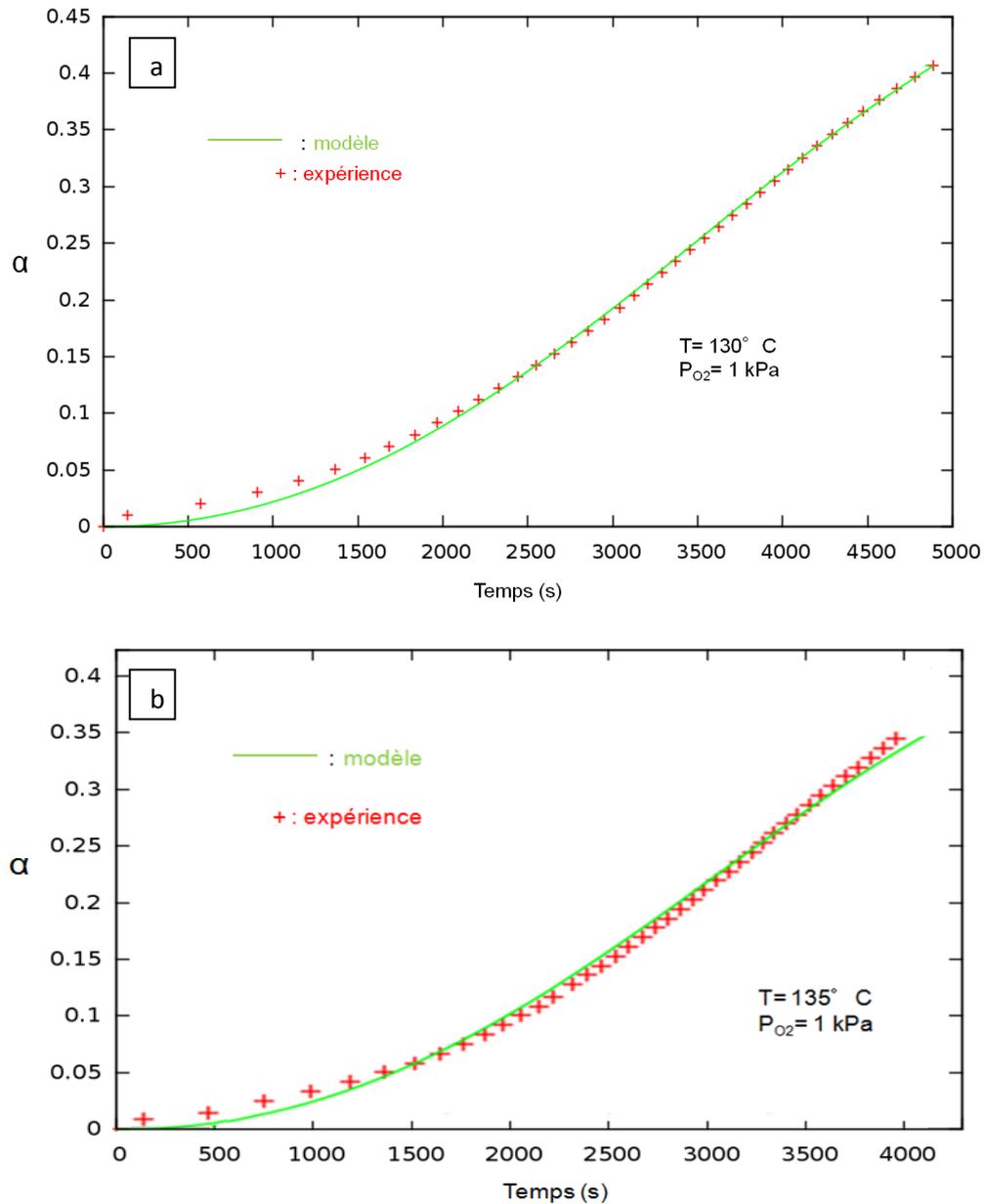


Figure 90: Comparaison modèle à deux processus - données expérimentales ; a) $T = 130^\circ \text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$; b) $T = 135^\circ \text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$.

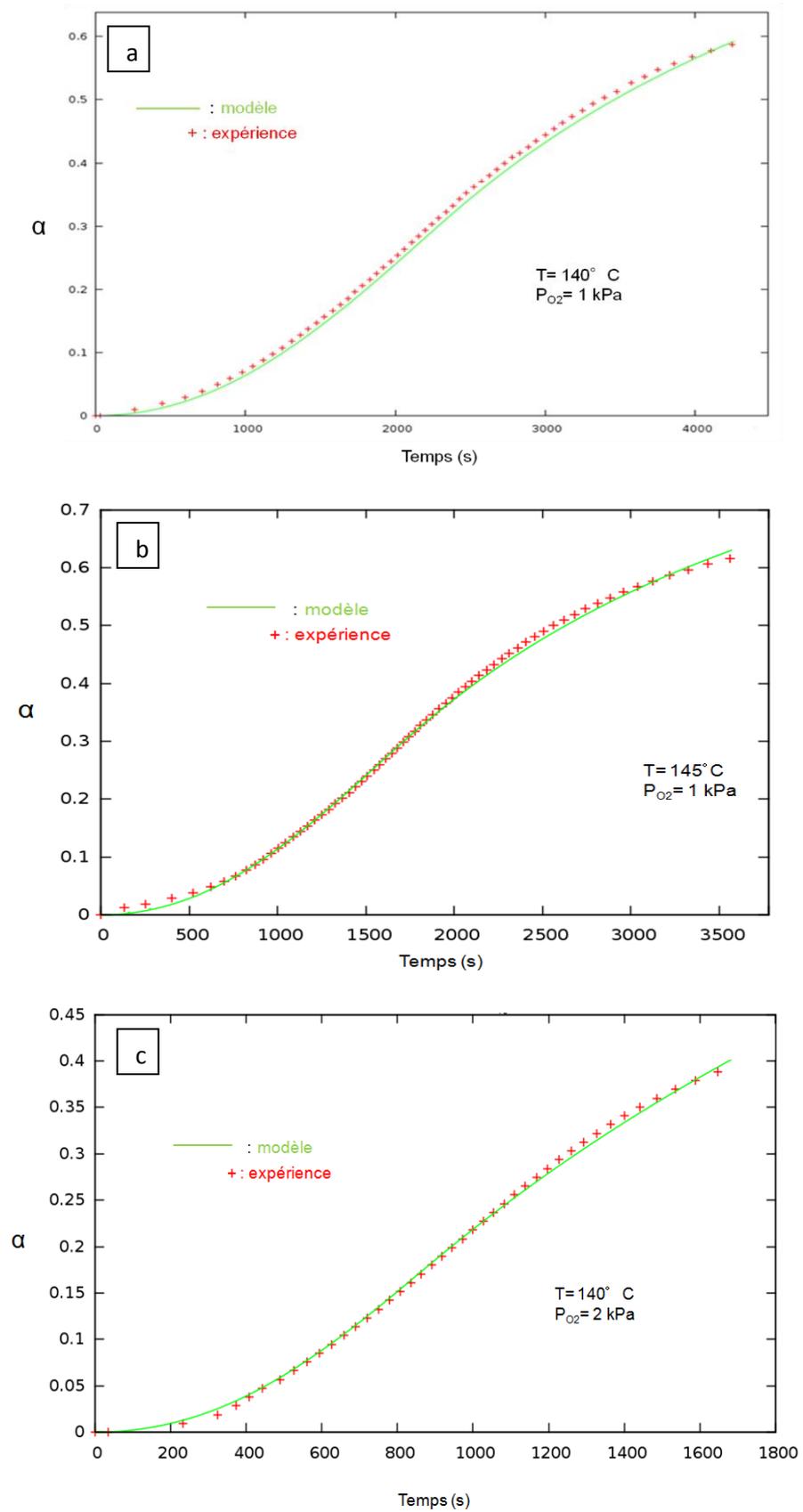


Figure 91: Comparaison modèle à deux processus - données expérimentales ; a) $T = 140^\circ \text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$; b) $T = 145^\circ \text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$; c) $T = 140^\circ \text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 2 \text{ kPa}$.

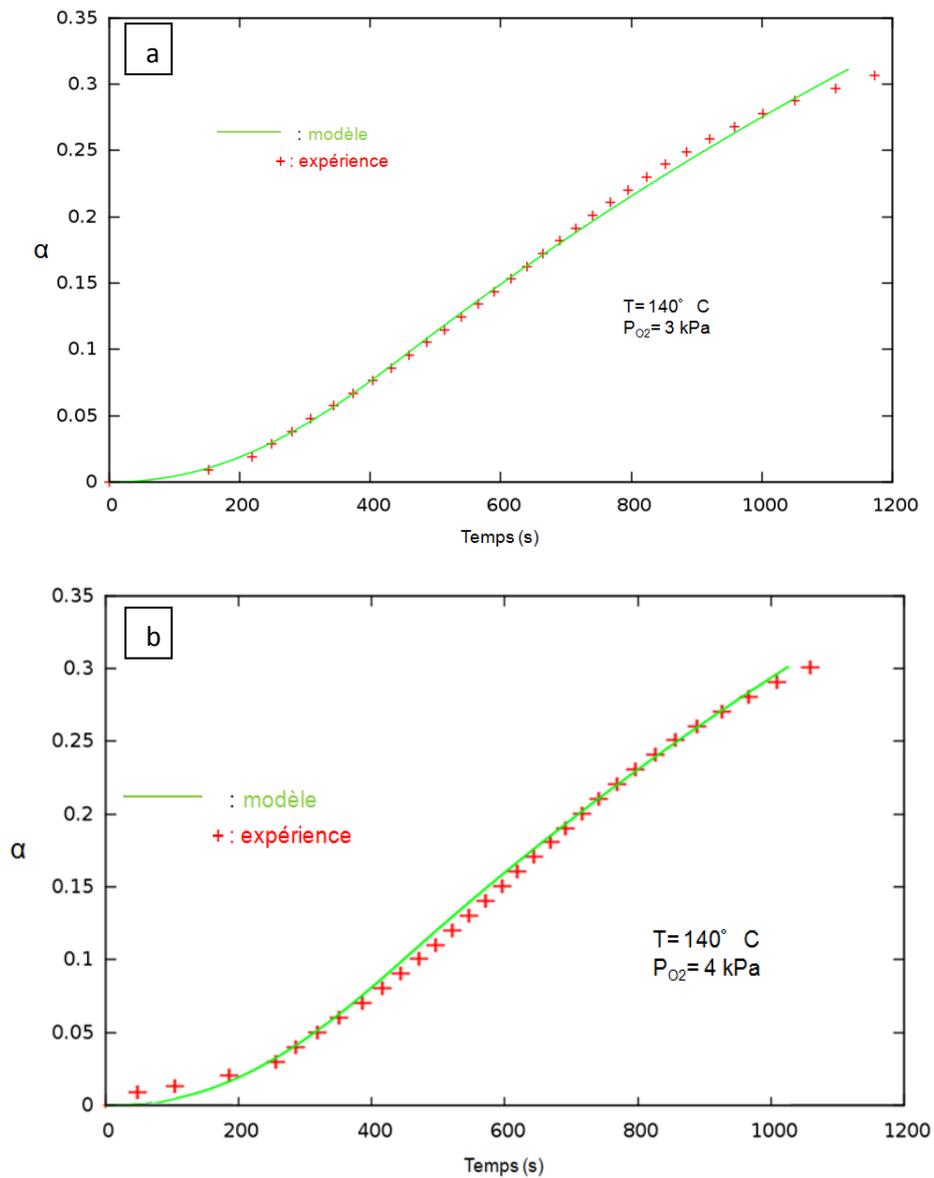


Figure 92: Comparaison modèle à deux processus - données expérimentales ; a) $T = 140^\circ \text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 3 \text{ kPa}$; b) $T = 140^\circ \text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 4 \text{ kPa}$.

Annexe E

Expression du modèle cinétique (à un seul processus)

Dans le paragraphe (A.V.2) du chapitre III on a montré que le modèle cinétique à un seul processus est donné par l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m,Cu} D_{V_{Cu}} K_1^{1/8} K_2^{1/4}}{r_0^2} P_{O_2}^{1/8} \frac{(1+Z\alpha)^{1/3}}{\left[(1+Z\alpha)^{1/3} - 1\right]} \quad (E.1)$$

La constante d'équilibre K_i correspondant à l'étape élémentaire i peut s'écrire comme :

$$K_i = \exp\left(\frac{-\Delta G_i^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H_i^0 + T\Delta S_i^0}{RT}\right) \quad (E.2)$$

ou encore :

$$K_i = K_i^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i^0}{RT}\right) \quad (E.3)$$

avec K_i^0 un terme constant (en négligeant la variation de l'entropie de l'étape élémentaire i avec la température) qui est donné par :

$$K_i^0 = \exp\left(\frac{\Delta S_i^0}{R}\right) \quad (E.4)$$

D'autre part il est possible d'exprimer la constante de diffusion des lacunes de cuivre par l'équation (E.5) où D_0 est un terme pré-exponentiel et Ea_d est l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes de cuivre:

$$D_{V_{Cu}} = D_0 \exp\left(\frac{-Ea_d}{RT}\right) \quad (E.5)$$

Ainsi, en exprimant les constantes d'équilibre K_1 et K_2 suivant l'équation (E.3) et le coefficient de diffusion des lacunes de cuivre suivant l'équation (E.5), l'expression de la vitesse (E.1) devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = C \exp\left(\frac{-Ea_D - \frac{1}{4}\Delta H_2^0 - \frac{1}{8}\Delta H_1^0}{RT}\right) P_{O_2}^{1/8} \left(\frac{(1+Z\alpha)^{1/3}}{(1+Z\alpha)^{1/3} - 1}\right) \quad (\text{E.6})$$

avec C une constante donnée par:

$$C = \frac{3V_{m,Cu}D_0}{r_0^2} (K_2^0)^{1/4} (K_1^0)^{1/8} \quad (\text{E.7})$$

Annexe F

Calcul du coefficient de diffusion moléculaire

En considérant les gaz comme parfaits et en prenant en compte le fait qu'ils sont apolaires, l'expression du coefficient de diffusion moléculaire du mélange He/O_2 est donnée en se basant sur la théorie de diffusion de Chapman-Enskog [108] (en $m^2.s^{-1}$) par :

$$D_{He/O_2} = 0,001858.10^{-4} \frac{\left(T^3 \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{He}} \right) \right)^{\frac{1}{2}}}{P \sigma_{He/O_2}^2 \Omega_{D,He/O_2}} \quad (F.1)$$

avec P la pression totale en atm (égale à 1), M_{He} et M_{O_2} les masses molaires de l'hélium et d'oxygène respectivement (en $g.mol^{-1}$), T la température en Kelvin, $\Omega_{D,He/O_2}$ l'intégrale de collision (sans dimensions) et σ_{He/O_2} (en Å) le coefficient de collision du mélange He/O_2 .

L'intégrale de collision est une fonction tabulée de la température réduite $kT/\epsilon_{He/O_2}$ dont les valeurs ont été reportées par Satterfield et al. [108], k étant la constante de Boltzmann ($k = 1,2807.10^{-23} m^2.kg.s^{-2}$). Les coefficients de collision utilisés ici (σ_{He/O_2} et ϵ_{He/O_2}) interviennent dans l'expression d'un potentiel d'interaction de Lennard-Jones. Ces paramètres sont issus d'expériences de mesure de diffusion généralement difficiles à réaliser. Dans notre étude on va se contenter des estimations suivantes [108]:

$$\sigma_{He/O_2} = \frac{1}{2} (\sigma_{He} + \sigma_{O_2}) \quad (F.2)$$

avec $\sigma_{He} = 2,576 \text{ Å}$ et $\sigma_{O_2} = 3,433 \text{ Å}$ ce qui conduit à $\sigma_{He/O_2} = 3,004 \text{ Å}$

De même on considère que :

$$\frac{\epsilon_{He/O_2}}{k} = \left(\left(\frac{\epsilon_{He}}{k} \right) \left(\frac{\epsilon_{O_2}}{k} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (F.3)$$

d'où l'expression de la température réduite T^* :

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{He/O_2}} = T \left(\left(\frac{\epsilon_{He}}{k} \right) \left(\frac{\epsilon_{O_2}}{k} \right) \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (F.4)$$

Ainsi pour ϵ_{He}/k égal à 10,2 K, ϵ_{O_2}/k égal à 113 K et une température ambiante de 413K (140°C), la température réduite T^* est égale à 12,164 (elle évolue très peu dans le domaine de température étudiée pour $T=398$ K, T^* est égale à 11,72), ce qui donne d'après les tables de Bird et al. une intégrale de collision Ω_{He/O_2} égale à 0,688. En remplaçant les différentes constantes de l'équation (F.1) par leurs valeurs on obtient l'expression du coefficient de diffusion moléculaire suivante (en $m^2.s^{-1}$) :

$$D_{He/O_2} = 1,5871.10^{-8} T^{\frac{2}{3}} \quad (F.5)$$

Calcul du coefficient de diffusion de Knudsen

Pour des pores cylindriques dont le rayon est supérieur à 10^{-9} m, le coefficient de diffusion de Knudsen est donné en $m^2.s^{-1}$ par [20] :

$$D_{kn} = \frac{2}{3} r_p \left(\frac{8RT}{\pi M_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (F.6)$$

En combinant cette équation avec celles donnant l'expression de l'évolution d'un rayon moyen de pores cylindriques au cours de la réaction (chapitre III, équation (85)) on obtient :

$$D_{kn} = 17,15 r_{p,0} \left[\frac{1 - (1 - \epsilon_0)(1 + \alpha Z)}{\epsilon_0} T \right]^{\frac{1}{2}} \quad (F.7)$$

Annexe G

Conductivité thermique du milieu solide

La conductivité thermique du solide est donnée par :

$$\lambda_{milieu_solide} = \alpha \lambda_{Cu_2O} + (1 - \alpha) \lambda_{Cu} \quad (G.1)$$

Les valeurs de la conductivité thermique de la cuprite (λ_{Cu_2O}) et le cuivre (λ_{Cu}) ont été publiées. Contrairement à la conductivité thermique du cuivre qui varie en fonction de la température [110], celle de la cuprite est constante [111]. Les différentes valeurs sont présentées au Tableau G.1.

T (K)	λ _{Cu} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	λ _{Cu₂O} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
300	398	3,514
350	394	
400	392	
500	388	
600	383	
700	377	
800	371	

Tableau G.1 : Valeurs de la conductivité thermique du cuivre [110] et de la cuprite [111] à différentes températures mesurées à la pression atmosphérique.

La variation de la conductivité thermique du cuivre en fonction de la température peut être décrite, comme le montre la FigureFigure 93, par la loi linéaire suivante :

$$\lambda_{Cu} = 413,1 - 0,051T \quad (G.2)$$

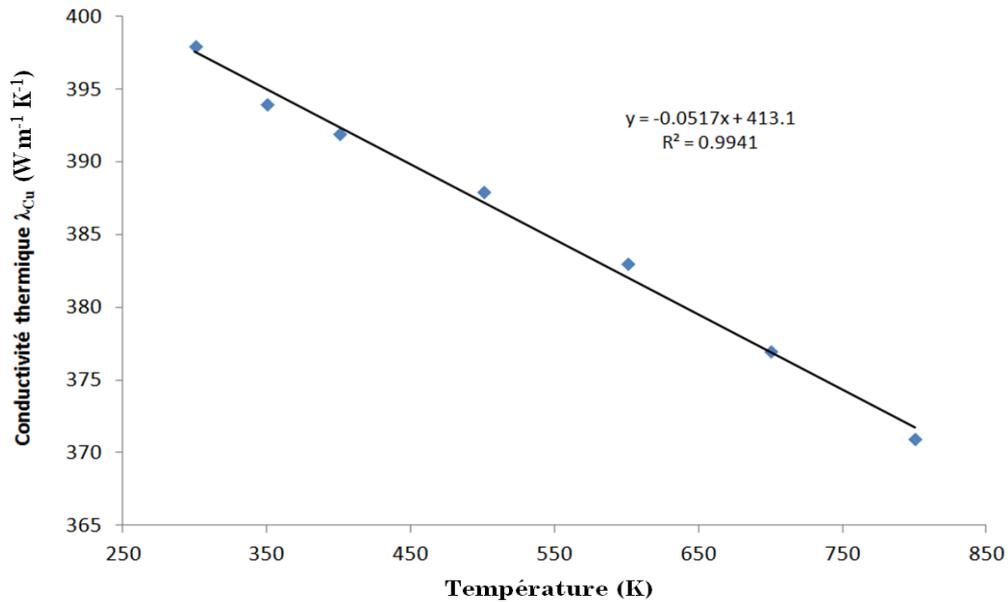


Figure 93: Variation de la conductivité thermique de la cuprite en fonction de la température.

Ainsi la conductivité thermique du solide est donnée par :

$$\lambda_{milieu_solide} = 3,514\alpha + (1-\alpha)(413,1 - 0,0517T) \quad (G.3)$$

Conductivité thermique du mélange gazeux

La conductivité thermique d'un mélange de gaz apolaires est donnée à basse pression par la formule de Wilke [107]:

$$\lambda_{mélange_gazeux} = \sum_{i=1}^{N_{cg}} \left(\frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^{N_{cg}} x_j \Phi_{ij}} \right) \quad (G.4)$$

avec x_i et x_j respectivement les fractions molaires des gaz i et j , N_{cg} le nombre de constituants gazeux, λ_i la conductivité thermique du constituant gazeux i pur et Φ_{ij} un coefficient donnée par :

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{1}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right)^2 \quad (G.5)$$

avec M_i et M_j les masses molaires respectives des gaz i et j en $g \text{ mol}^{-1}$ et η_i et η_j les viscosités respectives de i et j en $Pa \cdot s$.

Conductivités thermiques des gaz purs (He et O₂)

En se basant sur la théorie cinétique de Chapman-Enskog, la conductivité thermique de chacun des deux gaz sera donnée en $(\text{cal} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ par :

$$\lambda_i = 1,989 \cdot 10^{-4} \frac{\left(\frac{T}{M_i}\right)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_i^2 \Omega_i} \quad (\text{G.6})$$

Ce qui donne en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: $(1 \text{ cal} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 4,18 \cdot 10^2 \cdot \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

$$\lambda_i = 8,314 \cdot 10^{-2} \frac{\left(\frac{T}{M_i}\right)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_i^2 \Omega_i}$$

(G.7)

avec : $\sigma_{\text{He}} = 2,576 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{O}_2} = 3,433 \text{ \AA}$; $M_{\text{He}} = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Omega_{\text{He}} = 0,671$ et $\Omega_{\text{O}_2} = 0,993$.

d'où :

$$\lambda_{\text{He}} = 9,336 \cdot 10^{-3} T^{1/2} \text{ et } \lambda_{\text{O}_2} = 1,255 \cdot 10^{-3} T^{1/2} \quad (\text{G.8})$$

Viscosités des gaz purs

En se basant sur la théorie cinétique de Chapman-Enskog, la viscosité dynamique d'un gaz apolaire est donnée en $\text{Pa} \cdot \text{s}$ par :

$$\eta_i = 2,6693 \cdot 10^{-6} \frac{(M_i T)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_i^2 \Omega_i} \quad (\text{G.9})$$

d'où :

$$\eta_{\text{He}} = 1,199 \cdot 10^{-6} T^{\frac{1}{2}} \text{ et } \eta_{\text{O}_2} = 3,391 \cdot 10^{-6} T^{\frac{1}{2}} \quad (\text{G.10})$$

Calcul du coefficient Φ_{ij}

La combinaison des équations (G.5) et (G.10) donne :

$$\Phi_{O_2/He} = 0,471 \text{ et } \Phi_{He/O_2} = 1,333 \quad (G.11)$$

Conductivité thermique du mélange gazeux

A partir des équations (G.4), (G.8) et (G.11) on obtient la relation (G.12) où P_T désigne la pression totale au sein de l'agglomérat:

$$\lambda_{mélange_gazeux} = \frac{9,336 \cdot 10^{-3} \frac{P_{He}}{P_T} T^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{He}}{P_T} + 1,333 \frac{P_{O_2}}{P_T}} + \frac{1,255 \cdot 10^{-3} \frac{P_{O_2}}{P_T} T^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{O_2}}{P_T} + 0,471 \frac{P_{He}}{P_T}} \quad (G.12)$$

Annexe H

La masse volumique de l'agglomérat

La masse volumique de l'agglomérat peut être écrite comme :

$$\rho_{agg} = (1 - \varepsilon)\rho_s + \varepsilon\rho_G \quad (\text{H.1})$$

avec ρ_s et ρ_G les masses volumiques respectives du solide et du mélange gazeux et ε la porosité de l'agglomérat. La masse volumique du solide est celle d'un grain de cuivre au cours de la réaction, elle est donnée par l'équation (H.2) où V_0 , n_0 et ν_{Cu_2O} sont respectivement le volume initial du grain, la quantité de matière initiale dans le grain de cuivre et le coefficient stœchiométrique de la cuprite dans la réaction d'oxydation bilan (égal à 1/2) :

$$\rho_s = \frac{m_{grain}}{V_{grain}} = \frac{n_0 (\nu_{Cu_2O} M_{Cu_2O} \alpha + (1 - \alpha) M_{Cu})}{V_0 (1 + \alpha Z)} \quad (\text{H.2})$$

Or :

$$n_0 = \frac{m_{cu,0}}{M_{Cu}} = \frac{\rho_{Cu} V_0}{M_{Cu}} \quad (\text{H.3})$$

d'où :

$$\rho_s = \frac{\rho_{Cu} (\nu_{Cu_2O} M_{Cu_2O} \alpha + (1 - \alpha) M_{Cu})}{M_{Cu} (1 + \alpha Z)} \quad (\text{H.4})$$

En considérant les masses volumiques des solides constantes dans la gamme de température étudiée [120 – 145°C] on obtient (en kg.m^{-3}):

$$\rho_s = \frac{8940(8\alpha + 63,54)}{63,54(1 + \alpha Z)} \quad (\text{H.5})$$

En prenant en compte l'hypothèse d'un mélange de gaz parfaits, la masse volumique du mélange gazeux est donnée par l'équation (H.6) où N_{cg} désigne le nombre de constituants gazeux:

$$\rho_G = \sum_{i=1}^{N_{cg}} \frac{P_i M_i}{RT} \quad (\text{H.6})$$

d'où

$$\rho_{agg} = (1-\varepsilon) \frac{8940(8\alpha + 63,54)}{63,54(1+\alpha Z)} + \varepsilon \frac{0,032P_{O_2} + 0,004P_{He}}{8,314T} \quad (\text{H.7})$$

Capacité calorifique de l'agglomérat

Capacité calorifique du solide :

La capacité calorifique du solide est donnée par :

$$C_{p,s} = \alpha C_{p,Cu_2O} + (1-\alpha) C_{p,Cu} \quad (\text{H.8})$$

La variation de la capacité calorifique molaire du cuivre et de la cuprite en fonction de la température est décrite par les courbes des Figures Figure 94 Figure 95 qui ont été tracées en se basant sur les mesures publiées par Hu et Johnston [112] et Millar [113].

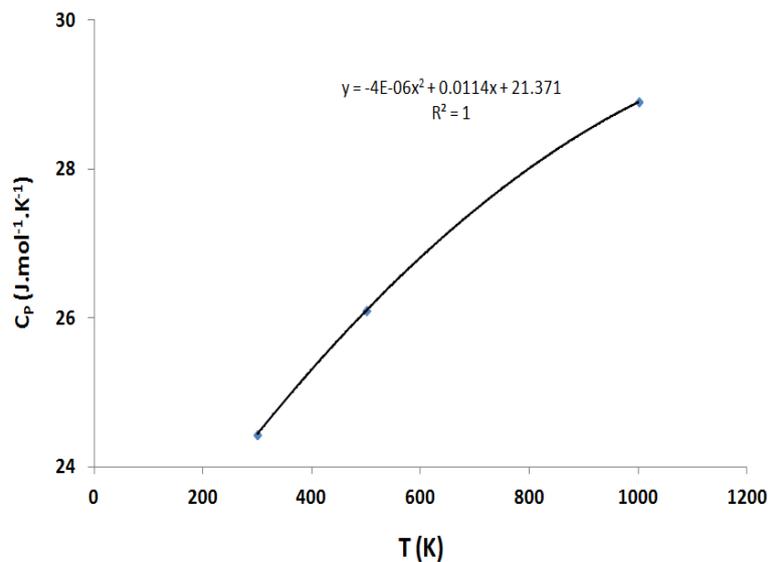


Figure 94: Variation de la capacité calorifique molaire du cuivre en fonction de la température.

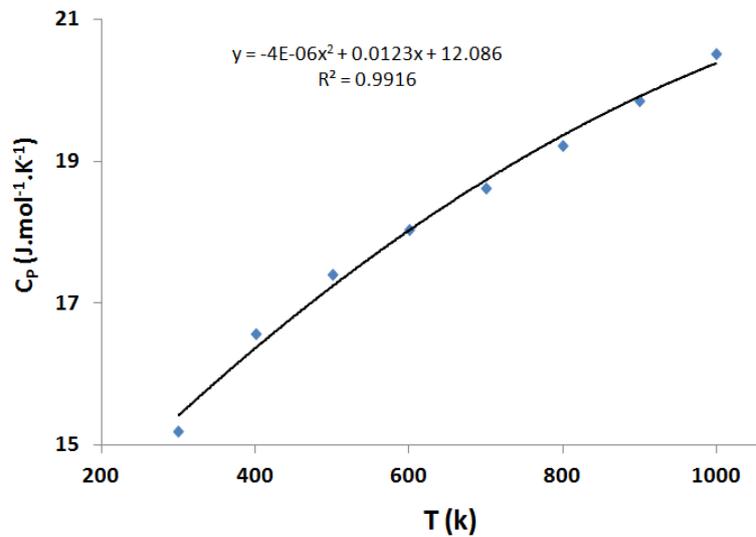


Figure 95: Variation de la capacité calorifique molaire de la cuprite en fonction de la température.

Ainsi on peut écrire :

$$C_{p,Cu_2O} = 12,086 + 0,0123T - 4.10^{-6}T^2 \quad (H.9)$$

et

$$C_{p,Cu} = 21,371 + 0,0114T - 4.10^{-6}T^2 \quad (H.10)$$

Les capacités calorifiques étant introduites dans le code de calcul de CIN4 en ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), les valeurs issues de l'équation (H.9) sont divisées par la masse molaire du cuivre et celles issues de l'équation (H.10) sont divisées par la masse molaire de la cuprite afin de les convertir de $J.mol^{-1}.K^{-1}$ en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Capacité calorifique du mélange gazeux :

Le mélange gazeux étant majoritairement formée d'hélium (99%) et la capacité calorifique d'hélium étant très peu dépendante de la température, on considère que la capacité calorifique du mélange gazeux est égale à celle d'hélium à 298 K, soit $5197 J.kg^{-1}.K^{-1}$ [114].

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1: Représentation schématique d'un milieu granulaire.	7
Figure 2: Structure d'un grain poreux.....	8
Figure 3: Représentation schématique du caractère isotrope/anisotrope de la croissance d'une germe qui apparait à la surface d'un grain.	12
Figure 4: Evolution morphologique d'un grain sphérique au cours d'une transformation suivant l'isotropie de la croissance et le sens de développement de la phase solide produite.	13
Figure 5: Représentation schématique des zones réactionnelles pour un échantillon sous forme de plaquette (a) ou de sphère (b).	15
Figure 6: Etat des grains d'une poudre pour une croissance anisotrope à développement interne dans le cas d'une germination instantanée (a) ou une croissance instantanée (b).	20
Figure 7: Etat des grains d'une poudre dans le cas d'une transformation à deux processus avec développement interne et croissance anisotrope a) ou croissance isotrope b).....	22
Figure 8: Représentation schématique d'une transformation selon le modèle du cœur rétrécissant. 26	
Figure 9: Etat de l'agglomérat pour a) porous pellet model ; b) homogeneous reaction model.	26
Figure 10: Description du système solide-pores suivant le modèle de pores à l'état initial a) et au cours de la transformation b).....	27
Figure 11: Diagramme (P(O ₂) _{éq} , T) du cuivre et de ses oxydes.	38
Figure 12: Structure cristallographique de la cuprite.....	39
Figure 13: Structure cristallographique de la ténorite.	40
Figure 14: Cliché MET d'un grain cylindrique de cuivre oxydé sous air pendant 90 minutes à 150°C [68].	47
Figure 15: Evolution du creux formé au cours de l'oxydation d'un fil nanométrique du cuivre [68]. ..	48
Figure 16: Cliché MET de grains de cuivre sphériques oxydés sous air à 150°C pendant 60 minutes [86].	48
Figure 17: Clichés MEB de la poudre initiale à deux différents grossissements.	54
Figure 18: Clichés MET des grains la poudre initiale.	55

Liste des figures

Figure 19: Diffractogramme de la poudre de cuivre.	56
Figure 20: Diffractogrammes de la poudre au cours d'oxydation à $T = 145^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1\text{kPa}$	58
Figure 21: Dispositif expérimental pour l'analyse thermogravimétrique de la réaction.	59
Figure 22: Protocole opératoire pour l'étude de la phase d'oxydation.	60
Figure 23: Profils de température et de perte de masse lors du traitement de réduction-dégazage..	61
Figure 24: Diffractogramme de la poudre après traitement de dégazage-réduction.....	61
Figure 25: Courbes cinétiques de l'oxydation du cuivre à 140°C sous 20kPa d' O_2 pour deux masses initiales de cuivre différentes.	63
Figure 26: Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre à 140°C sous 1kPa d' O_2 ; test de reproductibilité.	63
Figure 27: Courbes cinétiques relatives à l'oxydation du cuivre à 140°C sous différentes pressions partielles d'oxygène.	64
Figure 28: Courbes de vitesse d'oxydation du cuivre à 140°C sous différentes pressions partielles d'oxygène.	65
Figure 29: Courbes cinétiques de l'oxydation du cuivre à 140°C sous différentes pressions partielles d'oxygène aux premières minutes de la réaction (débit total = $1\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$).	66
Figure 30: Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre à 140°C sous $P(\text{O}_2) = 1\text{kPa}$, 2kPa , 3kPa et 4kPa aux premières minutes de la réaction (débit total = $2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$).	66
Figure 31: Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre sous $P(\text{O}_2) = 20\text{kPa}$ à différentes températures a) pendant 500 minutes d'oxydation, b) pendant les cinq premières minutes d'oxydation.	68
Figure 32: Courbes de vitesse d'oxydation du cuivre sous $P(\text{O}_2) = 20\text{kPa}$ à différentes températures.	68
Figure 33: Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre sous $P(\text{O}_2) = 1\text{kPa}$ à différentes températures.	69
Figure 34: a) Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre sous $P(\text{O}_2) = 1\text{kPa}$ à différentes températures aux dix premières minutes de la réaction.	70
Figure 35: Schéma du dispositif expérimental.	72
Figure 36: Clichés MEB de la poudre après le traitement de réduction-dégazage à deux grossissements différents.....	74
Figure 37: Répartition granulométrique du cuivre analysé par diffraction dynamique de la lumière.	75
Figure 38: Cliché MET des grains oxydés à 140°C sous $P(\text{O}_2) = 1\text{kPa}$, $\alpha = 0,62$	75

Liste des figures

Figure 39: Clichés MEB à deux grossissements différents d'un agglomérat de cuivre oxydée à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$, $\alpha = 0,62$; a) X4000, b) X25000.	77
Figure 40: Evolution de la surface spécifique au cours de la conversion à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$. .	77
Figure 41: Courbes de volumes mésoporeux cumulés en fonction du diamètre des pores à différents taux de conversion pour un échantillon oxydé à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$	79
Figure 42: Volume mésoporeux en fonction du taux de conversion pour une oxydation à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$	79
Figure 43: Distribution des volumes mésoporeux pour différents taux de conversion d'un échantillon oxydé à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$	80
Figure 44: Méthode « t » : volume adsorbé en fonction de l'épaisseur « t » de la couche adsorbée : a) solide non poreux; b) solide mésoporeux; c) solide microporeux [2].....	81
Figure 45: Courbes "transformées t" obtenues avec l'équation de Harkins et Jura de l'isotherme d'adsorption de N_2 sur une poudre de cuivre oxydée jusqu'à différents taux de conversion à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$	82
Figure 46: Volume microporeux en fonction du taux de conversion pour une poudre de cuivre oxydée à différents taux de conversion à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$	83
Figure 47: Volumes macroporeux cumulés à différents taux de conversion pour une poudre oxydée à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$ (par porosimétrie d'intrusion de mercure).	84
Figure 48: Variation des volumes cumulés (microporeux, mésoporeux, macroporeux et poreux global) au cours d'oxydation de la poudre du cuivre à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$	84
Figure 49: Comparaison des volumes macroporeux aux volumes poreux totaux à l'échelle de la poudre et d'agglomérats en fonction du taux de conversion d'un échantillon oxydé à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$	85
Figure 50: Distribution des volumes poreux à l'échelle d'agglomérats pour différents taux de conversion d'un échantillon oxydé à 140°C sous $P(O_2) = 1 \text{ kPa}$	86
Figure 51: Algorithme de modélisation cinétique à l'échelle d'une population de grains denses isothermes et isobares.	90
Figure 52: Flux de chaleur en fonction de la vitesse de variation de masse pour l'oxydation du cuivre à 140°C sous (a) 20 kPa d'oxygène et (b) 1 kPa d'oxygène.	92
Figure 53: Représentation schématiques de décrochement en température : a) essai de référence en conditions isotherme et isobare. b) décrochement en température à pression partielle d'oxygène constante.....	94

Liste des figures

Figure 54: Profils de vitesse et de température au cours d'un décrochement pour un essai d'oxydation sous $P(O_2) = 1$ kPa.....	95
Figure 55: Résultats du test Φ_{Sm} pour des décrochements en température de 130°C à 140°C réalisés à $P(O_2) = 1$ kPa.	96
Figure 56: Schéma illustrant un test $f(\alpha)$	97
Figure 57: Résultats des test $f(\alpha)$: a) $P(O_2) = 20$ kPa , b) $P(O_2) = 1$ kPa.....	99
Figure 58: Représentation schématique d'un grain de cuivre partiellement oxydé.....	100
Figure 59: Profils de la prise de masse et de la vitesse de prise de masse pour un décrochement en pression partielle d'oxygène de 1 kPa à 3 kPa pour $T = 140^\circ C$	105
Figure 60: Variation du rapport des vitesses en fonction de $P(O_2)$ lors des décrochements en pression partielle d'oxygène.	106
Figure 61: Hypothèses du modèle cinétique a) modèle à deux processus b) modèle à un seul processus.....	107
Figure 62: Scénario d'oxydation d'un grain dense de cuivre suivant les hypothèses du modèle.....	108
Figure 63: L'état des grains d'une poudre qui se transforme suivant un modèle à deux processus. .	110
Figure 64: Effet de la distribution granulométrique sur l'allure des courbes calculées à partir du modèle cinétique à deux processus.	114
Figure 65: Distributions granulométriques de grains correspondant aux courbes de vitesse calculées de la Figure 65.	115
Figure 66: Distribution granulométrique de la population de grains retenue pour la comparaison modèle-expérience.....	115
Figure 67: Comparaison modèle-expérience pour des essais d'oxydation menés à différentes températures sous $P(O_2) = 1$ kPa.....	116
Figure 68: Comparaison modèle-expérience pour des essais d'oxydation menés à différentes $P(O_2)$ pour $T = 140^\circ C$	117
Figure 69: Comparaison modèle-expérience pour des essais d'oxydation menés à différentes températures sous $P(O_2) = 1$ kPa (courbes de vitesse).....	118
Figure 70: Variation de ϕ et γ avec la température en coordonnées d'Arrhenius.	120
Figure 71: Variation de ϕ et γ avec la pression partielle d'oxygène à 140°C.....	121
Figure 72: Variation de ϕ et γ en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température, $125 \leq T \leq 145^\circ C$, $P(O_2) \leq 4$ kPa.....	122

Liste des figures

Figure 73: Comparaison entre courbe calculée avec une étape limitante d'interface externe et une courbe expérimentale pour un essai d'oxydation mené sous $P(O_2) = 20$ kPa et à $140^\circ C$	123
Figure 74: Comparaison entre courbes calculées avec diffusion limitante et courbes expérimentales pour des essais d'oxydation menés sous différentes pressions partielles ($P(O_2) \geq 20$ kPa) à $140^\circ C$. .	124
Figure 75: Variation des valeurs de la réactivité surfacique de croissance issues de l'ajustement du modèle avec diffusion limitante aux courbes expérimentales en fonction de $P(O_2)^{1/8}$ à $140^\circ C$	125
Figure 76: Comparaison : modèle avec diffusion limitante-expérience pour des essais d'oxydation menés à différentes températures sous une pressions partielles d'oxygène égale à $P(O_2) = 20$ kPa.	126
Figure 77: Variation de ϕ avec la température en coordonnées d'Arrhenius.....	127
Figure 78: Principe de couplage entre la loi cinétique à l'échelle d'une population de grains dense et les phénomènes de transferts à l'échelle de l'agglomérat.	133
Figure 79: Variation de la porosité en fonction de ϵ_0 et de α	135
Figure 80: Variation de la porosité en fonction de ϵ_0 et de α en cas d'un développement interne ou externe de la cuprite.	135
Figure 81: Evolution du rayon moyen des pores en fonction du taux de conversion pour différents rayons initiaux moyens et une porosité initiale égale à 0,72.....	138
Figure 82: a) Evolution des coefficients de diffusion moléculaire et de Knudsen en fonction du taux de conversion et du rayon initial moyen des pores pour une porosité initiale égale à 0,72 et à $T = 140^\circ C$; b) évolution du coefficient de diffusion effectif.....	139
Figure 83: Comparaison expérience-modèle à l'échelle de l'agglomérat avec $\epsilon_0 = 0,72$, $R_{\text{agglomérat}} = 5$ μm , $r_{p,0} = 1$ nm;.....	142
Figure 84: Comparaison expérience-modèle à l'échelle de l'agglomérat avec $\epsilon_0 = 0,72$, $R_{\text{agglomérat}} = 5$ μm , $r_{p,0} = 1$ nm; a) $T = 140^\circ C$ et $P(O_2) = 2$ kPa ; b) $T = 140^\circ C$ et $P(O_2) = 3$ kPa ; c) $T = 140^\circ C$ et $P(O_2) = 4$ kPa.	143
Figure 85: Effet de la taille du rayon moyen des pores initiale; $T = 140^\circ C$, $P(O_2) = 1$ kPa, $\epsilon_0 = 0,72$	144
Figure 86: Effet de la porosité initiale ; $T = 140^\circ C$, $P(O_2) = 1$ kPa, $r_{p,0} = 1$ nm ; a) $\epsilon_0 = 0,72$ et $\epsilon_0 = 0,6$; b) $\epsilon_0 = 0,5$; c) $\epsilon_0 = 0,4$	144
Figure 87: Evolution de l'agglomérat au cours de la transformation.....	146
Figure 88: Diffractogrammes de la poudre oxydée à a) $T = 125^\circ C$ et $P(O_2) = 1$ kPa; b) $T = 125^\circ C$ et $P(O_2) = 4$ kPa; c) $T = 145^\circ C$ et $P(O_2) = 1$ kPa et d) $T = 145^\circ C$ et $P(O_2) = 4$ kPa.	153
Figure 89: Diffractogrammes de la poudre oxydée à a) $120^\circ C$ et $P(O_2) = 20$ kPa; b) $T = 140^\circ C$ et $P(O_2) = 40$ kPa.	154

Liste des figures

Figure 90: Comparaison modèle à deux processus - données expérimentales ; a) $T = 130^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$; b) $T = 135^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$	165
Figure 91: Comparaison modèle à deux processus - données expérimentales ; a) $T = 140^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$; b) $T = 145^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$; c) $T = 140^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 2 \text{ kPa}$	166
Figure 92: Comparaison modèle à deux processus - données expérimentales ; a) $T = 140^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 3 \text{ kPa}$; b) $T = 140^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 4 \text{ kPa}$	167
Figure 93: Variation de la conductivité thermique de la cuprite en fonction de la température.....	174
Figure 94: Variation de la capacité calorifique molaire du cuivre en fonction de la température.	178
Figure 95: Variation de la capacité calorifique molaire de la cuprite en fonction de la température.	179

Liste des tableaux

Tableau 1: Liste des modèles obtenus par combinaison des différentes hypothèses de transformation [25].	24
Tableau 2: Les réactions de production de la cuprite et la ténorite ($P(O_2)$ en atm).	37
Tableau 3: Nature de la phase oxyde formée suivant les conditions de température, de pression partielle d'oxygène et la durée du traitement oxydant. * : cuprite majoritaire, ° : ténorite majoritaire.	42
Tableau 4: Quelques valeurs d'énergies d'activation recensées dans la littérature.	45
Tableau 5: Taux des impuretés présentes dans la poudre de cuivre.	53
Tableau 6: Constantes d'équilibres, coefficients multiplicateurs et constantes de vitesse des différentes étapes élémentaires avec Θ_n le taux de recouvrement des sites d'adsorption en espèce n.	102
Tableau 7: Expressions de la réactivité surfacique de croissance $\phi_i (K_i, k_i, P(O_2)^{n_i})$ pour chaque étape élémentaire supposée limitante.	103
Tableau 8: Rapports des vitesses après et avant décrochements en $P(O_2)$ à 140°C.	105
Tableau 9: Expressions de S_m pour une croissance anisotrope à développement externe sur une sphère dans le cas d'une germination instantanée suivie par une croissance lente [5].	113
Tableau 10: Valeurs de ϕ et γ issues de l'ajustement du modèle aux données cinétiques expérimentales.	119
Tableau 11: Valeurs des coefficients A_i et B_i	122

Liste des références bibliographiques

- [1] P. M. Adler, *Porous media: geometry and transports*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [2] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL, et L. LUCIANI, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », *techniques de l'ingénieur*. P1050.
- [3] K. Saleh et P. Guigon, « Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés physiques des solides divisés », *techniques de l'ingénieur*. J2251.
- [4] M. Soustelle, *Cinétique Hétérogène - Vol .1*. Hermes Science Publications, 2006.
- [5] M. Soustelle, *Cinétique hétérogène Vol .2. mécanismes et lois cinétiques*. Hermes Science Publications, 2006.
- [6] M. Soustelle, *Handbook of heterogenous Kinetics*. London: Wiley, 2010.
- [7] M. Soustelle, *Cinétique hétérogène Vol 3. mécanismes et réactivité*. Hermes Science Publications, 2006.
- [8] A. K. Galwey et M. E. Brown, *Thermal Decomposition of Ionic Solids, Volume 86: Chemical Properties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases*, 1^{er} ed. Elsevier Science, 1999.
- [9] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique*. EDP Sciences, 2000.
- [10] M. Soustelle, *An introduction to chemical kinetics*. Wiley-ISTE, 2011.
- [11] M. Soustelle, *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*. Dunod, 1990.
- [12] R.Lalauze, A.Souchon, M.Soustelle, *Oxydation of metals*, vol. 10, p. 105, 1976.
- [13] M. Tupin, « 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" », Thèse, Saint-Etienne, 2002.
- [14] V.Bouineau, « Expérimentation et modélisation des réactions de décomposition isotherme-isobare des solides: application au sulfate de lithium monohydrate et au carbonate de calcium », Thèse, Saint-Etienne, 1998.
- [15] B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Technip. Paris, 1969.
- [16] P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier Villars. Paris, 1973.
- [17] P.W.M Jacobs, F.C.Tomkins, *Chemistry of the solid state*, Butterworth. London, 1955.
- [18] M.E. Brown, D.Dollimore, A.K.Galwey, « *Reactions in the solid state* », *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier. Amsterdam, 1980.

Références bibliographiques

- [19] F.C.Tomkins, *Treatise on solid state chemistry*, Hannay., vol. 4. New York, 1976.
- [20] J.Szekely, J.W.Evans, H.Y.Sohn, *Gas-solid reactions*, Academic press. New York, 1976.
- [21] M. Soustelle et M. Pijolat, « Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions », *Solid State Ionics*, vol. 95, p. 33-40, 1997.
- [22] L. Favergeon « Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides-cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté », Saint-Etienne, 2006.
- [23] M. Pijolat et M. Soustelle, « Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 478, p. 34-40, 2008.
- [24] M. Pijolat, F. Valdivieso, et M. Soustelle, « Experimental test to validate the rate equation " $da/dt = kf(\alpha)$ " used in the kinetic analysis of solid state reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 439, p. 86-93, 2005.
- [25] M. Pijolat, L. Favergeon, et M. Soustelle, « From the drawbacks of the Arrhenius- $f(\alpha)$ rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid-gas reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 525, p. 93-102, 2011.
- [26] J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N.N. Achar, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 49, p. 379, 1966.
- [27] W.Z.Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 163, p. 1, 1927.
- [28] G. Bertrand, M. Lallemand, et G. Watelle, « Propos sur l'interprétation de l'énergie d'activation expérimentale », *Journal of Thermal Analysis*, vol. 13, p. 525-542, 1978.
- [29] J. Rouquerol, « Critical examination of several problems typically found in the kinetic study of thermal decomposition under vacuum », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 5, p. 203-216, 1973.
- [30] K.L Mampel, *Z. Phys. Chem*, vol. A 187, p. 43 et 235, 190apr. J.-C.
- [31] M. Avrami, *J.Chem.Phys*, vol. 7, p. 1103, 1939.
- [32] W.A .Johnson, R.F.Mehl, *Trans.AIME*, vol. 135, p. 416, 1939.
- [33] B.V.Erofeev, C.R.Dokl, *Akad. Sci. URSS*, vol. 52, p. 511, 1946.
- [34] A. K. Galwey et M. E. Brown, « Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? », *Thermochimica Acta*, vol. 386, p. 91-98, 2002.
- [35] A. K. Galwey, « Eradicating erroneous Arrhenius arithmetic », *Thermochimica Acta*, vol. 399, p. 1-29, 2003.
- [36] A. K. Galwey, « Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations. A literature appraisal », *Thermochimica Acta*, vol. 413, p. 139-183, 2004.

- [37] M. E. Brown et A. K. Galwey, « The significance of “compensation effects” appearing in data published in “computational aspects of kinetic analysis”: ICTAC project, 2000 », *Thermochimica Acta*, vol. 387, p. 173-183, 2002.
- [38] A. K. Galwey, « What is meant by the term ‘variable activation energy’ when applied in the kinetic analyses of solid state decompositions (crystolysis reactions) », *Thermochimica Acta*, vol. 397, p. 249-268, 2003.
- [39] S. Yagi et D. Kunii, « Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds », *Symposium (international) on combustion*, vol. 5, p. 231-244, 1955.
- [40] M. Ishida et C. Y. Wen, « Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions », *AIChE Journal*, vol. 14, p. 311–317, 1968.
- [41] R. Tien et E. Turkdogan, « Gaseous reduction of iron oxides: Part IV. mathematical analysis of partial internal reduction-diffusion control », *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 3, p. 2039-2048, 1972.
- [42] H. Y. Sohn et J. Szekely, « A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary—III: A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas », *Chemical Engineering Science*, vol. 27, p. 763-778, 1972.
- [43] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2^e éd. New York: Wiley, 1972.
- [44] E. E. Petersen, « Reaction of porous solids », *AIChE Journal*, vol. 3, p. 443–448, 1957.
- [45] J. Szekely et J. W. Evans, « A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary », *Chemical Engineering Science*, vol. 25, p. 1091-1107, 1970.
- [46] M. Sahimi, G. R. Gavalas, et T. T. Tsotsis, « Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media », *Chemical Engineering Science*, vol. 45, p. 1443-1502, 1990.
- [47] J. Szekely et M. Propster, « A structural model for gas solid reactions with a moving boundary—VI: The effect of grain size distribution on the conversion of porous solids », *Chemical Engineering Science*, vol. 30, p. 1049-1055, 1975.
- [48] S. Kimura, S. Tone, T. Otake, « Reaction order in the grain model with grain size distribution », *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 14, p. 491-493, 1981.
- [49] A. B. M. Heesink, W. Prins, et W. P. M. van Swaaij, « A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions », *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, vol. 53, p. 25-37, 1993.
- [50] J. Szekely et J. W. Evans, « A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II: The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets », *Chemical Engineering Science*, vol. 26, p. 1901-1913, 1971.
- [51] C. Georgakis, C. W. Chang, et J. Szekely, « A changing grain size model for gas—solid reactions », *Chemical Engineering Science*, vol. 34, p. 1072-1075, 1979.

- [52] P. V. Ranade, D. P. Harrison, « The grain model applied to porous solids with varying structural properties », *Chemical Engineering Science*, vol. 34, p. 427-432, 1979.
- [53] O. Garza-Garza et M. P. Duduković, « Solution of models for gas-solid noncatalytic reactions by orthogonal collocation on finite elements with moving boundary », *Computers & Chemical Engineering*, vol. 6, p. 131-139, 1982.
- [54] A. Niksiar et A. Rahimi, « A study on deviation of noncatalytic gas–solid reaction models due to heat effects and changing of solid structure », *Powder Technology*, vol. 193, p. 101-109, 2009.
- [55] H. Sohn, « The law of additive reaction times in fluid-solid reactions », *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 9, p. 89-96, 1978.
- [56] H. Y. Sohn, D. Kim, « The Law of Additive Reaction Times Applied to th Hydrogen Reduction of Porous Nickel-Oxide Pellets », *Metallurgical Transactions*, vol. 15B, p. 403-406, 1984.
- [57] F. Patisson, B. Dussoubs, D. Ablitzer, « Using Sohn law of Additive Reaction Times for modeling a multiparticle reactor. The case of the moving bed furnace converting uranium trioxide into tetrafluoride », *Sohn International Symposium*, vol. 1, p. 141-153, 2006.
- [58] F. Patisson, « Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide ».HDR, Nancy 2005.
- [59] M. Avrami, « Kinetics of phase change . II. Transformation-Time Relations for random distribution of nuclei », *Journal of Chemical Physics*, vol. 8, p. 212-224, 1940.
- [60] S. K. Bhatia , D. D. Perlmutter, « A random pore model for fluid-solid reaction: I. Isothermal, kinetic control », *AIChE Journal*, vol. 26, p. 379-386, 1980.
- [61] S. K. Bhatia , D. D. Perlmutter, « A rondon pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transport effects », *AIChE Journal*, vol. 27, p. 247-254, 1981.
- [62] S. K. Bhatia , D. D. Perlmutter, « Effect of the product layer on the kinetics of CO₂-lime reaction », *AIChE Journal*, vol. 29, p. 79-86, 1983.
- [63] S. K Bhatia, B. J. Vartak, « Reaction of microporous solids: the Discrete Random Pore Model », *Carbon*, vol. 34, p. 1383-1391, 1996.
- [64] S. V. Sotirchos , S. Zarkanitis, « A distributed pore size and length model for porous media reacting with diminishing porosity », *Chemical Engineering Science*, vol. 48, p. 1487-1502, 1993.
- [65] F. Patisson, M. Galant François, et D. Ablitzer, « A non-isothermal, non-equimolar transient kinetic model for gas-solid reactions », *Chemical Engineering Science*, vol. 53, p. 697-708, 1998.
- [66] Lydie Rouchon " Etude cinétique expérimentale et modélisation de la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium", Thèse Saint-Etienne 2012.
- [67] N. Duc Hoa, N. Van Quy, M. Anh Tuan, et N. Van Hieu, « Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 42, p. 146-149, 2009.

Références bibliographiques

- [68] R. Nakamura, G. Matsubayashi, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, et H. Nakajima, « Formation of oxide nanotubes via oxidation of Fe, Cu and Ni nanowires and their structural stability: Difference in formation and shrinkage behavior of interior pores », *Acta Materialia*, vol. 57, p. 5046-5052, 2009.
- [69] N. D. Hoa, N. Van Quy, H. Jung, D. Kim, H. Kim, et S.-K. Hong, « Synthesis of porous CuO nanowires and its application to hydrogen detection », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 146, p.266-272,2010.
- [70] X. Wei, H. Zhu, T. Kong, et L. Wang, « Synthesis and thermal conductivity of Cu₂O nanofluids », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, p. 4371-4374, 2009.
- [71] M. Kole et T. K. Dey, « Effect of aggregation on the viscosity of copper oxide–gear oil nanofluids », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 50, p. 1741-1747, 2011.
- [72] H. Dunwald, K. Hauffe, C. Wagner, *Z. Phys.Chem*, vol. B14, p. 467, 1932.
- [73] THERMODATA-INPG-CNRS. Thermochemical data bank COACH, Thermochemical data bank, 38402 St. MARTIN d'HERES.
- [74] C. Wagner, H. Hammen, *Z. Phys. Chem*, vol. B40, p. 197, 1938.
- [75] P. Ochin, C. Petot, et G. Petot-Ervas, « Thermodynamic study of point defects in Cu₂-δO. electrical conductivity measurements at low oxygen partial pressures », *Solid State Ionics*, vol. 12, p. 135-143, 1984.
- [76] M. Yoshimura, A. Revcolevschi, J. Castaing, « Thermogravimetric Study of the Nonstoichiometry of Cuprite Cu₂O », *J. Mat. Sci*, vol. 11, p. 384-386, 1976.
- [77] R. Haugsrud, P. Kofstad, « On the oxygen pressure dependence of hight temperature oxidation of copper », *Mat. Sci.*, vol. 251-254, p. 65-72, 1997.
- [78] N. L. Peterson et C. L. Wiley, « Diffusion and point defects in Cu₂O », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 45, p. 281-294, 1984.
- [79] J. Park et K. Natesan, « Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides », *Oxidation of Metals*, vol. 39, p. 411-435, 1993.
- [80] Y. D. Tretyakov, V. F. Komarov, N. A. Prosvirina, et I. B. Kutsenok, « Nonstoichiometry and defect structures in copper oxides and ferrites », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 5, p. 157-167, 1972.
- [81] M. L. Ettoreche, C. Carel, G. Peslerbe, *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, vol. 65, p. 71-86, 1994.
- [82] E. C. Milliken et J. F. Cordaro, « Influence of oxygen atmosphere on the crystal growth of copper(II) oxide », *Journal of Materials Research*, vol. 5, p. 53-56, 1990.

Références bibliographiques

- [83] A. Wold , K. Dwight, *Mater. Res. Soc. Symp*, vol. 156, p. 3-12, 1989.
- [84] G. N. Kryukova, V. I. Zaikovskii, V. A. Sadykov, S. F. Tikhov, V. V. Popovskii, et N. N. Bulgakov, « Study of the nature of extended defects of copper oxide », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 74, p. 191-199, 1988.
- [85] V. V. Prisedsky et V. M. Vinogradov, « Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, p. 4258-4268, 2004.
- [86] R. Nakamura, D. Tokozakura, J.-G. Lee, H. Mori, et H. Nakajima, « Shrinking of hollow Cu₂O and NiO nanoparticles at high temperatures », *Acta Materialia*, vol. 56, p. 5276-5284, 2008.
- [87] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, et E. Fortunato, « Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper », *Applied Surface Science*, vol. 254, p. 3949-3954, 2008.
- [88] K. V. Rajani, S. Daniels, E. McGlynn, R. P. Gandhiraman, R. Groarke, et P. J. McNally, « Low temperature growth technique for nanocrystalline cuprous oxide thin films using microwave plasma oxidation of copper », *Materials Letters*, vol. 71, p. 160-163, 2012.
- [89] Benjamin Lustman, Junior Member, and Robert F. Mehl, « Low-Temperature Oxidation of single Crystals of copper ». New York Meeting, 1941.
- [90] M. Ramirez, L. Henneken, et S. Virtanen, « Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and Organic Solderability Preservatives (OSP) with lead-free solder », *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 6481-6488, 2011.
- [91] Cheng Zhong, YiMING Jiang , DaoMING Sun, Jia Gong, Bo Deng Si Cao, and jing Li, « Oxidation kinetics of Nanosclae Copper Thin Films at Low Temperature Characterized bu Sheet Resistance and optical Transmittance. », *Chinese Journal of Physics*, vol. 47, p. 253-260, 2009.
- [92] N. A. M. Shanid et M. A. Khadar, « Evolution of nanostructure, phase transition and band gap tailoring in oxidized Cu thin films », *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 6245-6252, 2008.
- [93] E.P.Surovoi and N.V.Borisova, « Thermal Transformations in Nanosized Copper Layers », *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, p. 255-260, 2010.
- [94] J. Liang, N. Kishi, T. Soga, et T. Jimbo, « Cross-sectional characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils », *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 62-66, 2010.
- [95] A. Yabuki et S. Tanaka, « Oxidation behavior of copper nanoparticles at low temperature », *Materials Research Bulletin*, vol. 46, p. 2323-2327, 2011.

Références bibliographiques

- [96] Y. Zhu, K. Mimura, et M. Isshiki, « Influence of oxide grain morphology on formation of the CuO scale during oxidation of copper at 600–1000 °C », *Corrosion Science*, vol. 47, p. 537-544, 2005.
- [97] O. Kubaschewski et B. E. Hopkins, *Oxidation of metals and alloys*, London: Butterworths, 1967.
- [98] S. Roy, S. Bose, et S. Sircar, « Pressure dependencies of copper oxidation for low- and high-temperature parabolic laws », *Oxidation of Metals*, vol. 35, p. 1-18, 1991.
- [99] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys*, vol. 12, p. 163, 1949.
- [100] A. T. Fromhold Jr., « Parabolic oxidation of metals in homogeneous electric fields », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, p. 95-120, 1972.
- [101] H.J. Engell, K. Hauffe, B. Ilshner, *Z. Electrochem*, vol. 58, p. 487, 1954.
- [102] P.T. Landsberg, « on the logarithmic rate law in chemisorption and oxidation », *Journal of chemical Physics*, vol. 23, p. 1079-1087, 1955.
- [103] P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & sons, INC, 1966.
- [104] R.F. Tylecote, *J. Inst. Metals*. vol. 78, P. 259-300, 1950.
- [105] Y. ZHU, K. MIMURA, J.W. LIM, M. ISSHIKI and Q. JIANG, « Brief Review of Oxidation Kinetics of Copper at 350°C to 1050°C », *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 37, p. 1231-1236, 2006.
- [106] S. Mrowec, A. Stoklosa., *Oxid. Met.* 3. 291, 1971
- [107] R. B. Bird, W. E. Stewart, et E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. New York: Wiley, 1960.
- [108] C. N. Satterfield et T. K. Sherwood, *The role of diffusion in catalysis*. Addison-Wesley publishing company, 1963.
- [109] S. Borjes et M. Prat, « Transferts de chaleur dans les milieux poreux », *techniques de l'ingénieur*. B8 250.
- [110] C. Y. Ho, R. W. Powell, and P. E. Liley, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 279. 1972.
- [111] A. N. Andrievskii, E. N. Dimarova, and M. M. Pidorya, *Soviet Physics-solid state*, vol 4. p.116-119, 1962.
- [112] J. Hu, H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc*, vol 73, p.4550, 1951.
- [113] R. W. Millar, *J. Am. Chem. Soc*, vol 51, p.215, 1929.

Références bibliographiques

[114] *Thermodynamics*, 2e éd., McGraw-Hill Book Co., New York 1961.

[115] D. Bernache-Assollant, *Chimie physique du frittage*, Hermes, Paris, 1993.

NNT : 2013 EMSE 0697

Name : Mounir MANSOUR

Title : EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING OF THE DRY
OXIDATION OF A COPPER NANOPOWDER

Speciality : Process engineering

Keywords : Oxidation, Cuprous oxide, Nucleation, Growth, Thermogravimetric analysis,
Porosity, Nanoparticles, kinetic model.

Abstract : The mechanism and kinetics of copper nanoparticles oxidation at low temperature [120 – 145°C] were investigated using thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-Ray diffraction (XRD), electron microscopy (SEM, TEM), and nitrogen adsorption techniques (BET, BJH,..). Isothermal and isobaric studies of the oxidation reaction were carried out under various oxygen partial pressures [1 kPa – 40 kPa]. The cuprous oxide (Cu_2O) was found to be the unique product of the reaction; it grows in an anisotropic manner by outward diffusion of the ionised copper vacancies. A considerable decrease of the specific surface area and the porosity of the powder during the transformation was highlighted.

It was found that working under $P(\text{O}_2) \leq 4$ kPa leads to reaction where nucleation of the oxide phase is in competition with its growth. The study of the dependency of the growth rate on the oxygen partial pressure has shown the adsorption of oxygen at the surface of the oxide to be the rate-determining step. However, when the reaction is conducted under $P(\text{O}_2) \geq 20$ kPa, the nucleation occurs instantaneously in the early beginning of the reaction which will be governed by the growth process. Under these latter conditions of oxygen partial pressure the diffusion of copper ionized vacancies becomes the rate determining step.

Hence, two kinetic models have been established to interpret the experimental curves in the two different oxygen partial pressure ranges. The expression of the extent of conversion was successfully confronted to the kinetic data up to an extent of conversion corresponding to the slowdown of the reaction. The kinetic model for $P(\text{O}_2) \leq 4$ kPa was coupled with mass and heat transfer within the porous agglomerate of nanoparticles in order to verify if the diffusion of oxygen molecules in pores is in the origin of the reaction slowdown, this latter hypothesis was found not satisfactory.

**École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne**

NNT : 2013 EMSE 0697

Prénom NOM : Mounir MANSOUR

Titre de la thèse : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION SECHE D'UNE POUDRE DE NANOPARTICULES DE CUIVRE

Spécialité: Génie des procédés

Mots clefs : Oxydation, Cuprite, Germination-croissance, Thermogravimétrie, Porosité, Modèle cinétique.

Résumé : Une étude cinétique de l'oxydation d'une poudre de nanoparticules de cuivre a été menée à basse température [120 - 145°C] sous des pressions partielles d'oxygène allant de 1 à 40 kPa. La réaction a été suivie par thermogravimétrie isotherme afin d'obtenir les données cinétiques. Des caractérisations chimiques, texturales et morphologiques de la poudre ont été réalisées à différents moments de la transformation. La cuprite (Cu_2O) a été identifiée comme unique produit de la réaction, elle croît d'une manière anisotrope et par développement externe autour de la particule initiale de cuivre qui devient creuse. Une diminution considérable de la surface spécifique et de la porosité de la poudre au cours de la transformation a été mise en évidence.

Des tests cinétiques ont montré d'une part la pseudo-stationnarité de la transformation, et d'autre part l'existence d'une étape limitante de croissance jusqu'à un taux de conversion de 0,7 à 140°C. Il a également été montré que pour $P(\text{O}_2) \leq 4$ kPa, les processus de germination et de croissance de l'oxyde interviennent simultanément pendant la réaction et que l'adsorption de l'oxygène est l'étape limitante. Pour $P(\text{O}_2) \geq 20$ kPa, la germination se fait instantanément au début de la transformation dont la vitesse est contrôlée par le processus de croissance, la diffusion des lacunes de cuivre ionisées étant alors l'étape limitante.

Deux modèles en conditions isotherme et isobare ont été construits et testés avec succès pour décrire la cinétique dans les deux gammes de $P(\text{O}_2)$ jusqu'à un taux de conversion donné. Afin de rendre compte du ralentissement observé au-delà de ce taux de conversion et pour $P(\text{O}_2) \leq 4$ kPa, le modèle a été couplé aux phénomènes de transfert de chaleur et de matière au sein des agglomérats. Ce couplage permet d'évaluer l'hypothèse d'un ralentissement de la réaction par la diffusion des molécules d'oxygène dans les pores de l'agglomérat.