

☛ Variations de la conductivité électrique avec la concentration en zirconium :

La conductivité électrique apparaît comme un phénomène de volume et les échantillons utilisés dans les études de conductivité ont des surfaces spécifiques très faibles. Néanmoins, les résultats de variations de la conductivité électrique des solutions solides avec la concentration en zirconium présentent une grande similitude avec ceux de la capacité de stockage de l'oxygène (que nous discutons au paragraphe suivant). Nous nous proposons de regarder comment ils pourraient être interprétés par le modèle thermodynamique pseudo-ternaire.

La conductivité ionique σ_i des solutions solides $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ peut être reliée à la concentration en lacunes d'oxygène de celles-ci :

$$\sigma_i = \mu_0 [V_o^{**}] \quad (3.73)$$

où μ_0 est la mobilité des oxygènes. De même, la conductivité électronique, σ_e , s'exprime par :

$$\sigma_e = \mu_{Ce'} [Ce'_{Ce}] + \mu_{A_e} [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (3.74)$$

où $\mu_{Ce'}$ et μ_{A_e} sont les mobilités des porteurs de charge.

Les variations avec la concentration en zirconium des conductivités ionique et électronique à 600°C, d'après [44], sont représentées sur la figure 3.18. La conductivité ionique augmente brusquement lorsque x varie de 0 à 0,2 puis présente un plateau. La conductivité électronique passe par un maximum pour x égal à 0,3 puis diminue jusqu'à 0,7 et réaugmente légèrement ensuite.

Nous avons ajusté les points de conductivité électronique à la fonction (3.74) et les points de conductivité ionique à la fonction (3.73) afin de voir si le modèle thermodynamique pseudo-ternaire permet d'interpréter les variations expérimentales. Les résultats sont reportés sur la figure 3.18.

Nous voyons que le modèle permet d'interpréter l'augmentation de conductivité jusqu'à une concentration en zirconium égale environ à 0,4 puis il y a divergence. Celle-ci peut être due à une structure cristalline différente dès que x est supérieur à 0,4 puisque d'après le diagramme de phase (figure 1.4), le domaine de solution solide de type cubique (ou t'') s'étend seulement jusqu'à x environ égal à 0,4.

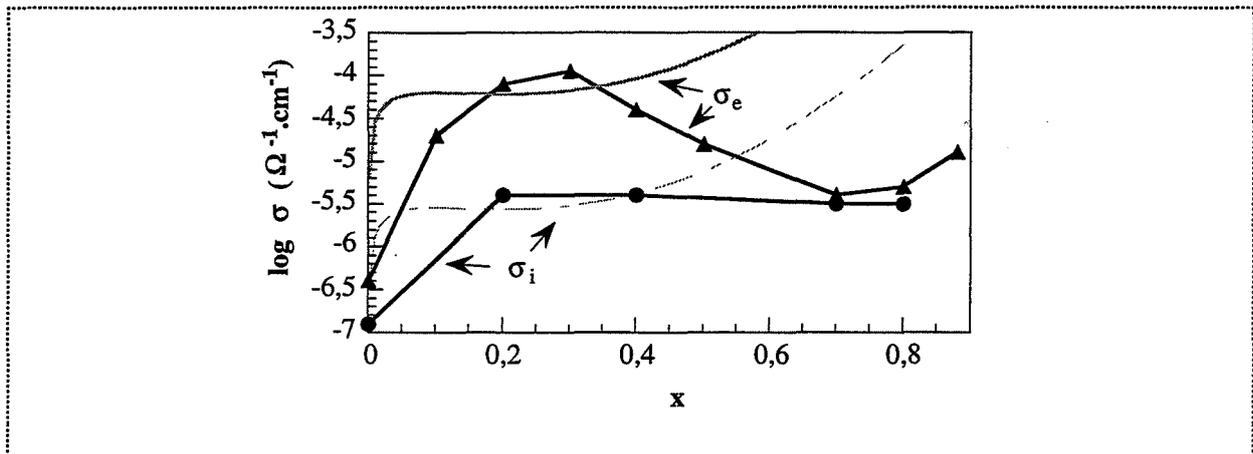


Figure 3.18 : variation des conductivités ionique ($\sigma_i = \bullet$) et électronique ($\sigma_e = \blacktriangle$) avec la concentration en zirconium (d'après [44]) et ajustement par le modèle thermodynamique ($\sigma_i = \text{---}$ et $\sigma_e = \text{---}$).

• Variation de la capacité de stockage de l'oxygène avec la concentration en zirconium :

Nous avons reporté sur la figure 3.19 des mesures « OSC » (c'est-à-dire permettant de déterminer la capacité de stockage d'oxygène) faites sur des produits similaires à ceux de cette étude [11]. Nous observons une brusque augmentation de la capacité de stockage de l'oxygène lorsque x varie de 0 à 0,2, puis un palier pour x compris entre 0,2 et 0,5 et enfin une chute pour x supérieur à 0,5.

Comme la mesure « OSC » reflète qualitativement l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde, nous avons représenté, pour une faible pression d'oxygène ($P_{O_2} \approx 10^{-5}$ atm), les variations de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la concentration en zirconium, extrapolée à 400°C, température des mesures « OSC » (figure 3.19).

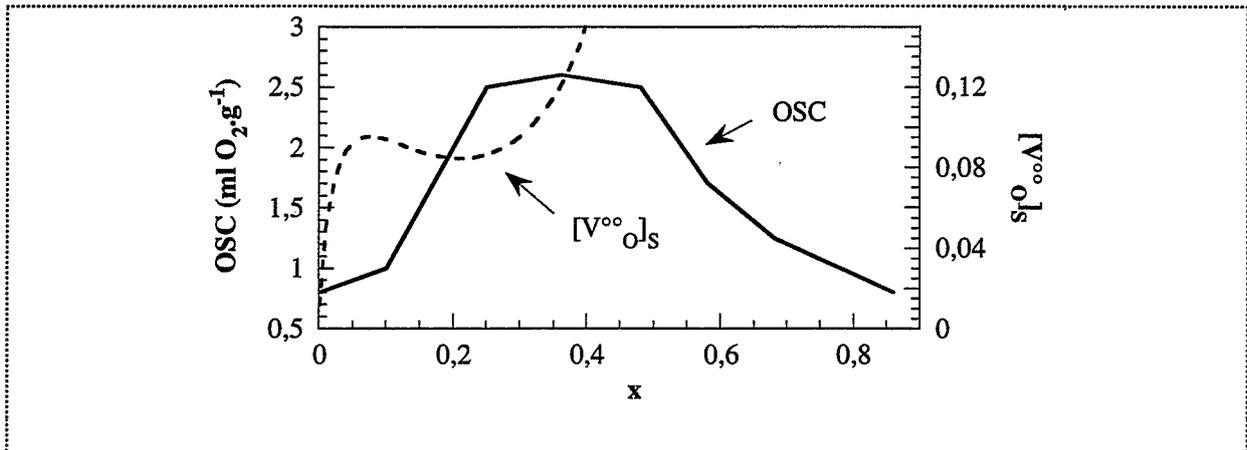
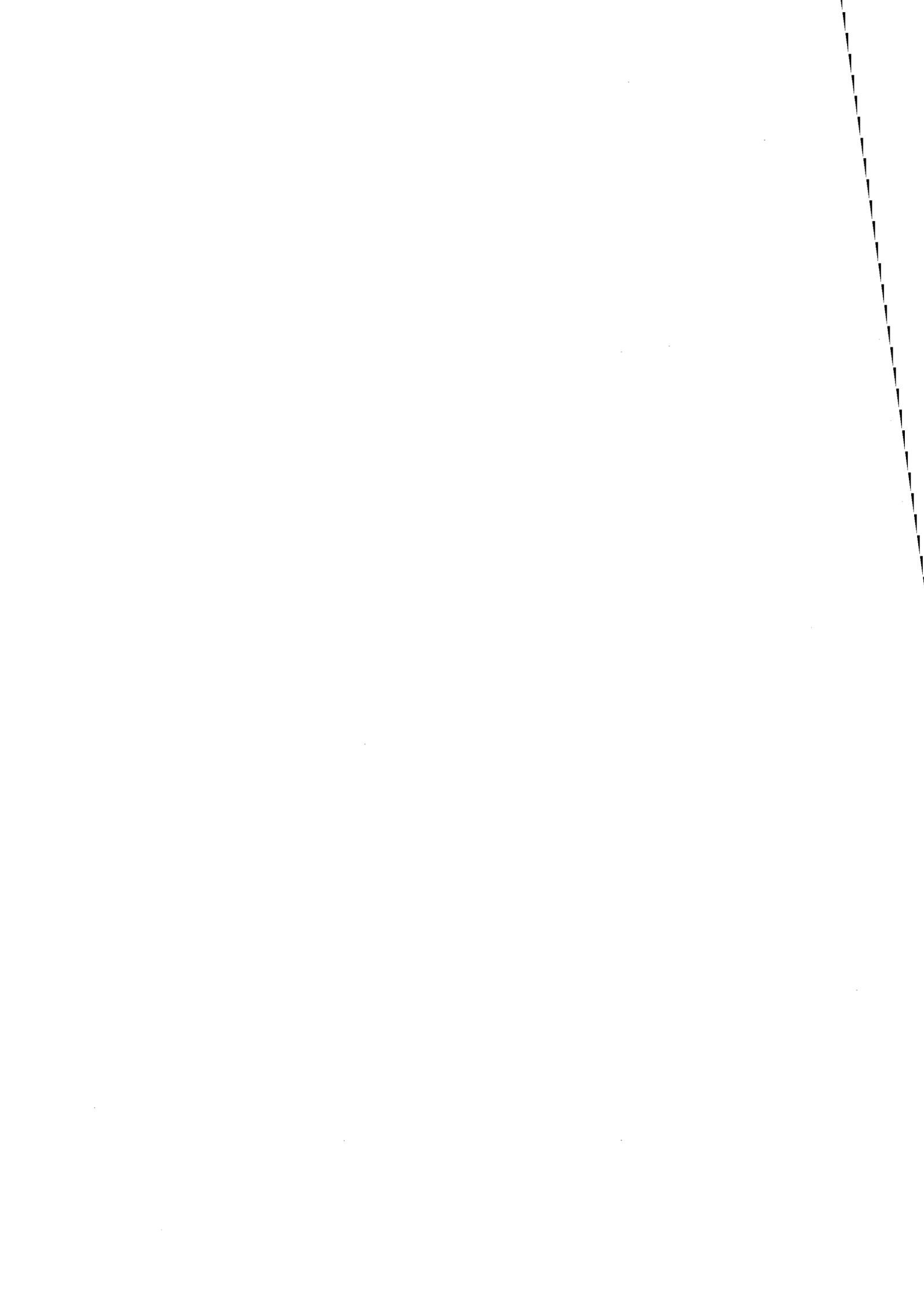


Figure 3.19 : mesures « OSC » [11] et variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la concentration en zirconium.

Nous voyons que le modèle thermodynamique rend compte de l'augmentation de la valeur « OSC » puis du palier quand x varie de 0,05 à 0,3 avec toutefois un décalage entre les deux courbes. Les mesures « OSC » sont exprimées par gramme de produit tandis que la concentration en lacunes d'oxygène est reportée à la surface, ce qui peut expliquer l'écart entre les deux courbes.

La divergence observée pour des valeurs de x supérieures à 0,4 rappelle celle qui existait dans le cas de la conductivité électrique, pour le même domaine de concentration en zirconium. Lorsque la concentration en zirconium est de l'ordre de 0,5, la solution solide subit une démixtion par calcination à 950°C [73], ce qui correspond à peu près aux échantillons sur lesquels ont été mesurées les valeurs « OSC » [11]. La diminution d'« OSC » peut alors s'expliquer par la limite de solubilité du zirconium dans la phase cérite cubique ou « t' ».

Ainsi, nous avons montré que le modèle thermodynamique permet, dans les limites d'existence de la solution solide, d'interpréter qualitativement des résultats de conductivité et de capacité de stockage de l'oxygène. Nous allons voir au chapitre suivant, consacré à la cinétique de chute de surface spécifique, qu'il permet d'expliquer les différences de stabilité thermique texturale des solutions solides observées selon la concentration en zirconium.



CHAPITRE 4

Etude cinétique de la chute de surface spécifique des solutions solides de zirconium dans la cérine

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la surface spécifique des solutions solides de zirconium dans la cérine au cours d'une calcination. Nous travaillons sur les poudres précalcinées préalablement à 650°C, non microporeuses. La réduction de surface spécifique résulte donc du grossissement de grains des oxydes.

Le but de cette étude est de déterminer l'effet du zirconium sur la cinétique de chute de surface des solutions solides et d'interpréter cet effet à l'aide du modèle de défauts ponctuels établi au chapitre précédent.

Ce chapitre présente d'abord les conditions expérimentales de l'étude cinétique de la réduction de surface des solutions solides, puis les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence des contraintes physico-chimiques sur le processus de grossissement. Enfin, un modèle est proposé sur la base du mécanisme établi pour expliquer la perte de surface dans la cérine dopée faiblement par les ions zirconium (chapitre 1, paragraphe II.A.2.) en prenant en compte le modèle de solution solide partiellement strictement régulière pseudo-ternaire de Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$.

I. Choix des conditions expérimentales de l'étude cinétique

Il s'agit, dans cette partie, de fixer les conditions expérimentales de l'étude cinétique. Nous justifions d'abord le choix de la composition de l'atmosphère de calcination puis celui de la température. Enfin, nous choisissons comment mesurer la surface spécifique des poudres, grandeur caractéristique du grossissement des grains au cours d'un calcination.

I.A. Composition de l'atmosphère gazeuse

L'analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés au cours du chauffage jusqu'à 950°C des poudres de cérine et de solutions solides préalablement précalcinées à 650°C a révélé le départ principal de deux gaz : la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone (chapitre 2, paragraphe II.C.).

L'étude du grossissement des grains de la cérine [8-10] a montré une influence de la pression en oxygène sur la chute de surface spécifique de ce produit (effet ralentisseur).

Les études des équilibres solutions solides-oxygène gazeux (chapitre 3) ont montré l'importance du contrôle de la pression partielle en oxygène sur la concentration en défauts ponctuels des solutions.

Ceci nous conduit donc à contrôler dans l'atmosphère de calcination des poudres, les pressions partielles en vapeur d'eau (P_{H_2O}), en dioxyde de carbone (P_{CO_2}), pour fixer les concentrations en groupements hydroxyles et carbonates à la surface des échantillons pendant les calcinations isothermes, ainsi que la pression en dioxygène (P_{O_2}) afin de fixer la stoechiométrie en oxygène des poudres.

Dans la mesure où les solutions solides sont l'un des composants majeur des supports de catalyseurs pour la post-combustion automobile, le contrôle de la pression partielle de ces trois gaz dans l'atmosphère de calcination est intéressant car ils sont contenus dans les gaz d'échappement et peuvent donc influencer sur le vieillissement du support de catalyseur.

L'atmosphère de calcination étant déterminée, il s'agit à présent de choisir la température.

I.B. Température de calcination

Nous avons choisi de mener l'étude cinétique de chute de surface spécifique des solutions solides à 950°C. En effet, dans le cadre de la catalyse de post-combustion automobile, cette température est intéressante car elle correspond aux températures rencontrées lors du fonctionnement du système catalytique, auxquelles le support de catalyseur doit résister.

Nous avons travaillé sous circulation de gaz (annexe 1, paragraphe I.B.). Le gaz vecteur est l'hélium C, chargé des différents gaz dont les pressions partielles sont fixées. Le temps de calcination $t = 0$ a été choisi comme le temps à partir duquel, après neuf minutes de calcination, les conditions de calcination sont isotherme et isobare. La surface spécifique des poudres au temps initial de calcination est donc plus faible (d'environ $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) qu'au départ. Les durées de calcination envisagées sont longues (jusqu'à quatorze heures) afin de rendre compte des conditions d'utilisation en post-combustion automobile des solutions solides.

I.C. Mesure de surface spécifique

La surface spécifique des poudres peut s'évaluer de deux façons différentes :

- ☛ Directement, par la méthode BET, S_{BET} (annexe 1, paragraphe V.). Celle-ci est pratique et donne d'excellents résultats.
- ☛ Indirectement, à partir de l'étude de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X des échantillons calcinés (annexe 1, paragraphe VII.C.2.).

Cette méthode, utilisée dans des travaux antérieurs [10, 31, 50] revient à prendre comme grandeur caractéristique du grossissement de grains la taille moyenne des grains car c'est celle-ci qui est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction, comme nous

l'avons déjà vu au chapitre 2, paragraphe II.B. En supposant que les grains sont cubiques [57], la surface spécifique de l'échantillon est alors :

$$S_{RX} = \frac{6}{\rho d} 10^3 \quad (4.1)$$

avec : ρ : masse volumique de la poudre étudiée, en g.cm^{-3} ,
 d : taille des grains, en nm,
 S_{RX} : surface spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Des échantillons de solution 0,36 ont été calcinés à 850°C (annexe 1, paragraphe II.), pour une durée de calcination comprise entre 0 et 140 minutes, les pressions partielles en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène étant fixées à 1333, 1333 et 17332 Pa respectivement dans l'atmosphère de calcination. La surface spécifique des échantillons a été évaluée selon les deux méthodes. Dans le cas de la mesure par diffraction des rayons X, la taille des grains est calculée à partir de l'étude du seul pic de diffraction (111) qui donne les valeurs de S_{RX} les plus proches de S_{BET} . Nous prenons comme valeur pour la masse volumique $6,7 \text{ g.cm}^{-3}$ (tableau 2.3).

L'évolution de la surface spécifique déterminée par les deux méthodes, S_{BET} et S_{RX} , en fonction du temps de calcination est présentée sur la figure 4.1 dans le cas de la solution 0,36.

Nous remarquons que les valeurs de S_{RX} sont systématiquement plus faibles que les valeurs de S_{BET} . Des études similaires sur les autres poudres, aux températures de calcination 850 et 950°C , ont abouti aux mêmes résultats. Néanmoins, la comparaison nous permet de vérifier que la chute de surface est bien attribuable à un grossissement des cristallites, la différence entre les deux courbes n'étant pas due à la présence de microporosité (poudres précalcinées). Elle peut provenir d'une erreur systématique lors du calcul de la taille des grains, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction étant surestimée (annexe 1, paragraphe VII.C.). Pour cette raison, la diffraction des rayons X ne sera pas retenue pour mesurer les surfaces spécifiques des oxydes, la méthode BET étant particulièrement bien adaptée du fait de sa précision : 2 %.

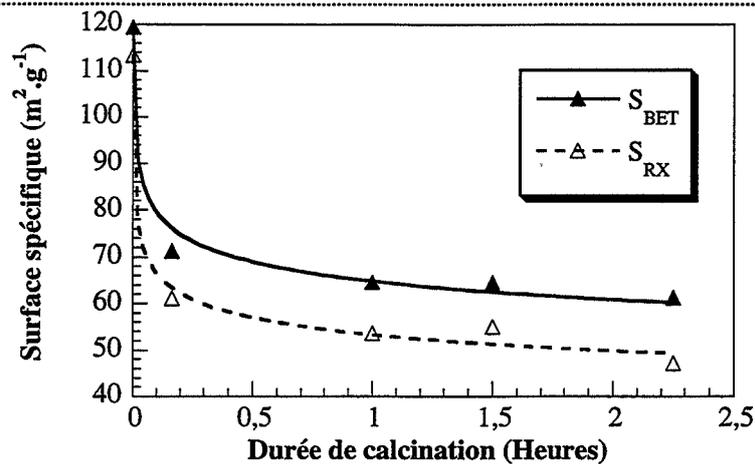


Figure 4.1 : comparaison entre les deux méthodes de mesure de la surface spécifique pour la solution 0,36.

I.D. Conclusion

Pour toute l'étude cinétique expérimentale du grossissement de grains de la cérine et des solutions solides de zirconium dans la cérine, les échantillons sont calcinés à 950°C, sous une atmosphère contrôlée en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène, selon le protocole expérimental présenté en annexe 1, paragraphe I.B.

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET des échantillons calcinés est retenue pour suivre quantitativement le grossissement de grains au cours d'une calcination en isotherme.

Il est maintenant nécessaire d'examiner l'influence des contraintes physico-chimiques sur la chute de surface spécifique des poudres calcinées dans les conditions expérimentales déterminées ci-dessus.

II. Etude expérimentale de l'influence des contraintes physico-chimiques sur la vitesse de chute de surface des solutions solides

Nous examinons d'abord l'étude de l'influence de la composition de l'atmosphère de calcination, avec une attention particulière pour l'oxygène, connu pour influencer sur le grossissement de grains de la cérine pure et dopée faiblement par les ions zirconium [7-10].

II.A. Morphologie des poudres à 950°C

D'après le protocole expérimental à 950°C, le temps initial de calcination correspond en fait déjà à neuf minutes de calcination des poudres en conditions non isotherme et non isobare.

Des clichés de microscopie électronique à balayage de la cérine et de solutions solides (0,09, 0,25 et 0,36) au temps initial de calcination à 950°C sous 266 Pa de vapeur d'eau, 1333 Pa de dioxyde de carbone et 17332 Pa d'oxygène ont été réalisés par la société Rhône-Poulenc [75]. Ils montrent que la morphologie de la cérine est bien différente de celles des solutions solides, quelle que soit la concentration en zirconium. En effet, la cérine présente des cristaux en forme de plaquettes et nous pouvons noter une orientation préférentielle des cristaux dans les agrégats tandis que les solutions sont constituées de cristaux facettés délimités par des faces planes (111) aux bords ronds.

L'étude cinétique telle que nous allons la mener exige que les poudres utilisées aient la même morphologie afin de pouvoir les comparer (chapitre 1, paragraphe II.A.2.). Dans notre cas, les résultats expérimentaux concernant la cérine ne peuvent donc être comparés que qualitativement à ceux des solutions solides.

Remarque : Cette différence de morphologie entre la cérine et les solutions solides, qui se retrouve à 600°C, explique pourquoi les points expérimentaux des équilibres cérine-oxygène n'ont pas été utilisés pour la recherche d'un modèle thermodynamique pour le sous-réseau cationique (chapitre 3, paragraphe III.D.).

II.B. Influence de l'atmosphère gazeuse

II.B.1. Vapeur d'eau

L'influence de la vapeur d'eau sur la chute de surface des poudres a été étudiée pour trois d'entre elles : les solutions 0,09, 0,25 et 0,36.

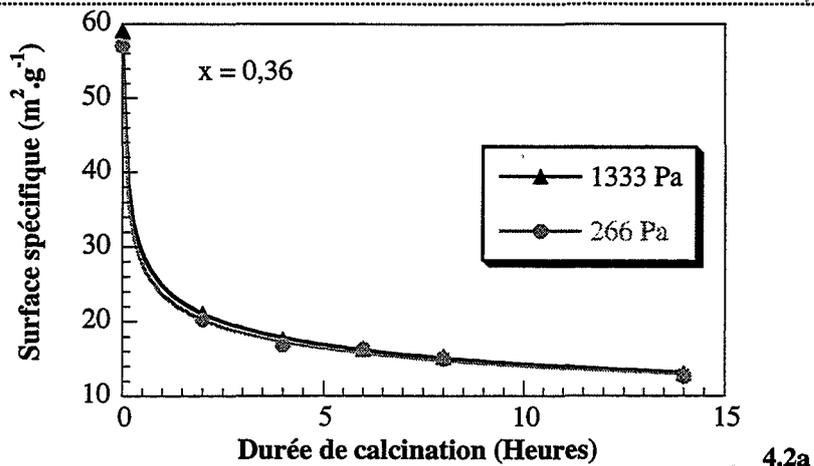
La figure 4.2 représente l'évolution de la surface spécifique de ces trois solutions en fonction du temps de calcination pour différentes pressions en vapeur d'eau, les pressions partielles en dioxyde de carbone et oxygène étant fixées à 1333 et 17332 Pa respectivement.

Nous pouvons remarquer que, les solutions ayant une surface spécifique élevée au temps initial, c'est-à-dire entre 40 et 60 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, elles perdent rapidement de la surface (environ 40 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ en deux heures) au cours de la calcination puis celle-ci évolue lentement. Après quatorze heures, la surface spécifique des solutions reste appréciable, environ 10 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ceci est valable quelle que soit la composition de l'atmosphère de calcination ou la poudre étudiée.

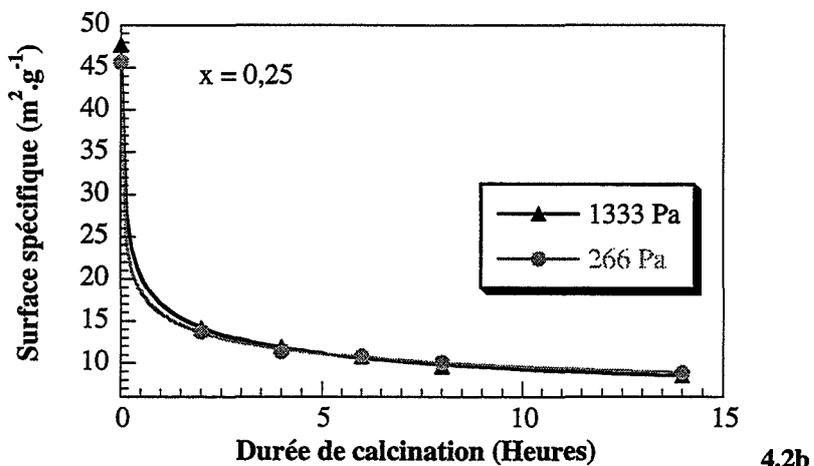
Les courbes continues de la figure 4.2 (et des suivantes) sont obtenues par ajustement des points expérimentaux de surface spécifique à une fonction $S(t)$ que nous préciserons au paragraphe II.C.1.

D'après les résultats de la figure 4.2, nous pouvons conclure que la vapeur d'eau n'a pas d'influence visible sur la vitesse de chute de surface des poudres étudiées à 950°C.

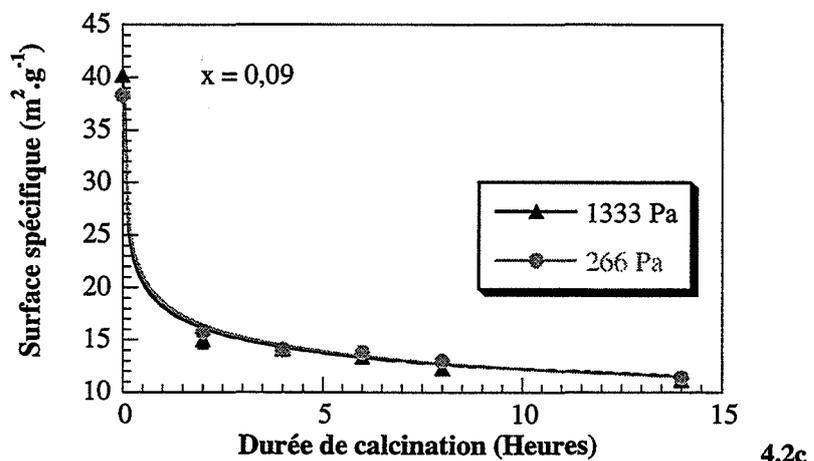
Remarque : Au moins deux expériences identiques ont été réalisées pour chaque poudre, quelles que soient la composition de l'atmosphère de calcination et la durée. La reproductibilité des expériences (calcination suivie de la mesure de la surface par la méthode BET) est très bonne puisque l'erreur sur les points est inférieure à 5 % ; de ce fait, les barres d'erreur n'ont pas été indiquées sur les figures 4.2a, b et c et les suivantes car elles seraient de la même largeur que les symboles représentant les points expérimentaux.



4.2a



4.2b



4.2c

Figure 4.2 : évolution de la surface spécifique des solutions 0,36 (a), 0,25 (b) et 0,09 (c) en fonction de la durée de calcination et de la pression en vapeur d'eau (1333 Pa ou 266 Pa).

II.B.2. Dioxyde de carbone

L'influence du dioxyde de carbone sur la chute de surface spécifique des poudres a été étudiée pour quatre d'entre elles : la cérine et les solutions 0,09, 0,25 et 0,36, uniquement pour deux durées de calcination : quatre et quatorze heures.

Pour cela, nous avons fixé la pression partielle en dioxyde de carbone à 1333 puis à 13332 Pa, les pressions partielles des autres gaz étant maintenues constantes, égales à 266 Pa pour la vapeur d'eau et 1733 Pa pour l'oxygène.

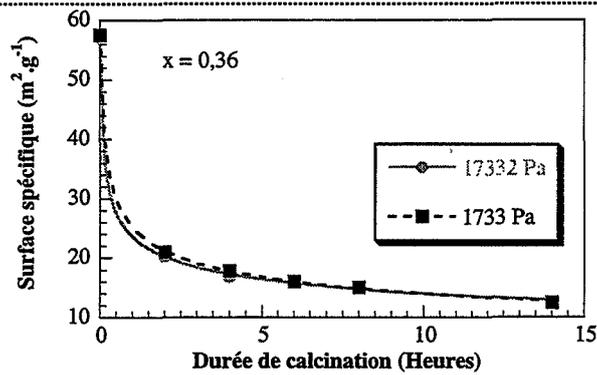
Quelle que soit la pression partielle en dioxyde de carbone, les valeurs des surfaces spécifiques pour les quatre produits sont les mêmes et ce, pour les deux temps de calcination.

Nous concluons donc que le dioxyde de carbone n'a pas d'influence notable sur la chute de surface spécifique des poudres étudiées.

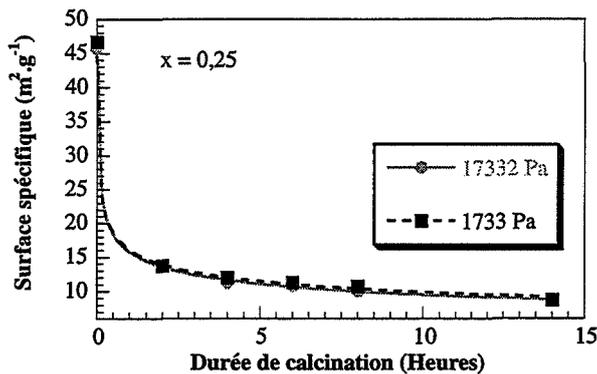
II.B.3. Dioxygène

L'influence de l'oxygène sur la chute de surface des poudres a été étudiée sur chacune d'entre elles.

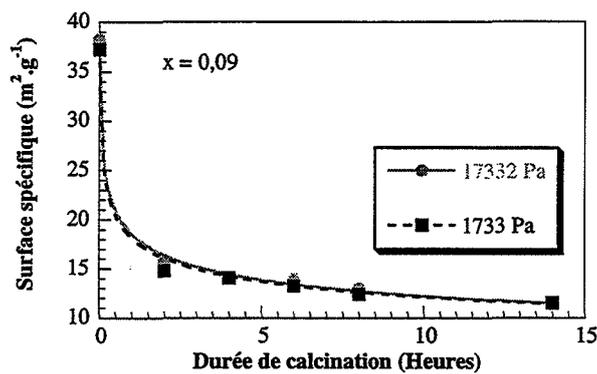
La figure 4.3 représente l'évolution de la surface spécifique de trois d'entre elles (solutions 0,36 (a), 0,25 (b) et 0,09 (c)) en fonction du temps de calcination et de la pression en oxygène, les pressions partielles en dioxyde de carbone et vapeur d'eau étant fixées à 1333 et 266 Pa respectivement. La figure 4.4 représente l'évolution de la surface spécifique de la cérine, dans les mêmes conditions.



4.3a



4.3b



4.3c

Figure 4.3 : évolution de la surface spécifique des solutions 0,36 (a), 0,25 (b) et 0,09 (c) en fonction de la durée de calcination et de la pression en oxygène (17332 Pa ou 1733 Pa).

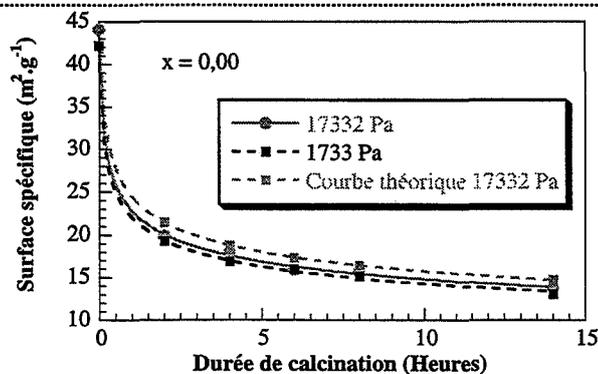


Figure 4.4 : évolution de la surface spécifique de la cérine en fonction de la durée de calcination et de la pression en oxygène.

D'après l'étude cinétique sur la chute de surface spécifique de la cérine à 670°C [7-10], nous savons que l'oxygène a un effet ralentisseur sur la perte de surface qui se traduit par une vitesse qui varie en $P_{O_2}^{-1/6}$. A partir des surfaces spécifiques obtenues expérimentalement sous 1733 Pa d'oxygène, nous avons calculé les surfaces spécifiques théoriques que nous devrions avoir sous 17332 Pa d'oxygène si un effet en $P_{O_2}^{-1/6}$ était observé sur la vitesse de chute de surface à 950°C (annexe 8). Ces points théoriques sont reportés sur la figure 4.4. Nous observons un petit écart entre les courbes expérimentale et théorique sous 17332 Pa d'oxygène qui ne permet pas de conclure. Ainsi, une influence sur la vitesse de chute de surface de la cérine en $P_{O_2}^{-1/6}$ à 950°C, comme à 670°C, si elle existe, est difficile à détecter sur les courbes cinétiques car elle est à la limite de précision de nos conditions expérimentales.

D'après les figures 4.3, les mêmes résultats étant observés sur les solutions 0,14, 0,19 et 0,32, nous ne pouvons pas conclure, l'oxygène n'a apparemment pas d'influence sur la vitesse de chute de surface spécifique des poudres.

En résumé, la composition de l'atmosphère gazeuse n'a pas d'influence visible sur la vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides à 950°C dans nos conditions expérimentales.

II.C. Influence de la concentration en zirconium

La figure 4.5 représente les variations de la surface spécifique des solutions solides pour différentes concentrations en zirconium, x , en fonction du temps de calcination, les pressions partielles en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène étant fixées respectivement à 266, 1733 et 17332 Pa.

Nous remarquons que la concentration en zirconium a un effet complexe sur la vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides, qu'il est d'autant plus difficile d'apprécier d'après les variations de la surface des solutions en fonction de la concentration en zirconium du fait que la surface à l'instant initial, $t = 0$, que nous notons $S_{0_{exp}}$, est différente pour chaque solution (tableau 4.1).

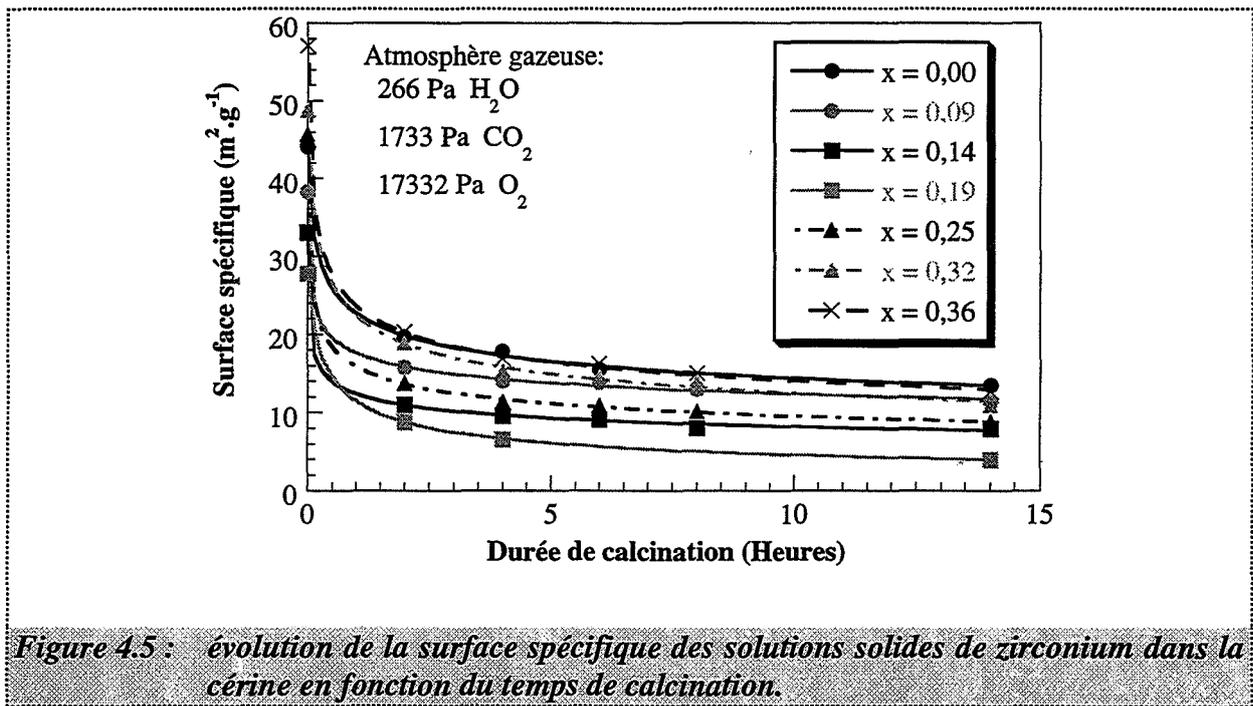


Figure 4.5 : évolution de la surface spécifique des solutions solides de zirconium dans la cérine en fonction du temps de calcination.

Echantillon	$S_{0_{exp}}$ (m ² .g ⁻¹)	
	1333 Pa CO ₂ , 266 Pa H ₂ O, 17332 Pa O ₂	1333 Pa CO ₂ , 266 Pa H ₂ O, 1733 Pa O ₂
x = 0,00	44	42
x = 0,09	39	39
x = 0,14	33	36
x = 0,19	28	27
x = 0,25	46	47
x = 0,32	49	51
x = 0,36	57	58

Tableau 4.1 : valeur de la surface spécifique au temps initial « t = 0 » selon l'atmosphère de calcination pour les solutions solides.

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration en zirconium, x, nous allons déterminer la vitesse expérimentale de chute de surface des solutions, à partir des variations de la surface en fonction de la durée de calcination (courbes S (t)). Puis en utilisant la méthodologie de l'étude cinétique décrite au chapitre 1, paragraphe II.A.2., nous obtiendrons les variations de la vitesse de chute de surface en fonction de x pour une pression en oxygène fixée et une surface spécifique donnée.

II.C.1. Courbes cinétiques

Des calcinations de très longues durées sous air ont montré que la surface spécifique des poudres diminuait continûment avec le temps de calcination.

Ainsi, les points expérimentaux de surface spécifique en fonction du temps de calcination obtenus pour une concentration en zirconium donnée et les pressions partielles en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène fixées sont ajustés à la fonction mathématique suivante :

$$S(t) = S_0 (1 + At)^n \quad (4.2)$$

avec : S_0 : surface spécifique à l'instant initial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),
 A, n : des paramètres choisis afin que la corrélation soit la meilleure possible pour chaque courbe.

S_0 , bien qu'accessible expérimentalement, est déclarée en tant que paramètre lors des ajustements, afin de vérifier si ceux-ci permettent de retrouver la valeur expérimentale, $S_{0_{\text{exp}}}$. A dépend de la concentration en zirconium et de l'atmosphère de calcination, n , en théorie, est une constante pour une solution solide donnée, il ne dépend pas de l'atmosphère de calcination. Dans la pratique n varie légèrement avec l'atmosphère gazeuse. Dans un premier temps, nous avons donc ajusté les points expérimentaux par la fonction (4.2), S_0 , A et n étant déclarés comme paramètres. Puis, nous avons repris ces ajustements, la valeur de n pour une solution solide donnée étant fixée, prise égale à la moyenne des différentes valeurs de n trouvées selon l'atmosphère gazeuse pour cette même solution.

Les valeurs des paramètres S_0 , A et n ainsi que du coefficient de corrélation R , trouvées dans ces conditions, sont regroupées dans le tableau 4.2, pour tous les produits, l'atmosphère gazeuse étant composée de 266 Pa de vapeur d'eau, 1733 Pa de dioxyde de carbone et successivement 17332 Pa et 1733 Pa d'oxygène.

Ainsi, nous disposons des courbes cinétiques $S(t)$ pour toutes les poudres sous deux pressions différentes en oxygène, à partir desquelles il est aisé d'obtenir, par dérivation en fonction du temps de la fonction (4.2), la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique en fonction de la concentration en zirconium.

II.C.2. Vitesse expérimentale de chute de surface spécifique des solutions solides en fonction de la concentration en zirconium

Comme nous l'avons déjà vu, les produits n'ont pas tous la même surface spécifique à l'instant initial de calcination, $t = 0$ (tableau 4.1). Afin de pouvoir obtenir, pour une surface spécifique donnée (c'est-à-dire à avancement constant), la géométrie des produits étant alors fixée, les variations de la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique en fonction de la concentration en zirconium, il est nécessaire de s'affranchir de ce phénomène. Pour cela, nous procédons à un changement d'origine sur l'axe des temps des courbes surface spécifique (S) en fonction de la durée de calcination (t) (figure 4.6) afin de simuler des échantillons qui auraient eu la même surface spécifique à l'instant initial, chaque échantillon ayant subi une chute de surface spécifique suivant la fonction (4.2), avec les mêmes valeurs de A et de n que celles déterminées d'après l'expérience réelle.

D'après le tableau 4.2, c'est la solution 0,36, pour une atmosphère gazeuse contenant 266 Pa de vapeur d'eau, 1333 Pa de dioxyde de carbone et 1733 Pa d'oxygène qui a la surface spécifique initiale la plus élevée, $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. C'est par rapport à cette surface que vont se placer les autres échantillons. Connaissant pour chaque produit les valeurs des paramètres S_0 , A et n des courbes cinétiques $S(t)$, il est aisé de calculer le temps fictif t_i^j nécessaire à chaque produit pour obtenir une surface de $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (j représente le numéro de l'expérience et i une composition donnée en zirconium). Ces temps sont regroupés dans le tableau 4.3.

Remarquons que c'est la cérine, pour une pression partielle en oxygène dans l'atmosphère de calcination de 1733 Pa, qui a besoin, de façon fictive, du plus long temps afin d'atteindre la surface de $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nous choisissons donc comme nouvelle origine des temps, le temps $t_{0,00}^2$ de la cérine pour atteindre cette surface.