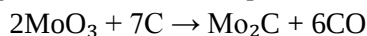


RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur l'étude de la réduction carbothermique du trioxyde de molybdène (MoO_3) par le carbone sous balayage d'argon, afin d'élucider le mécanisme de formation du carbure de molybdène (Mo_2C) et d'étudier l'effet du broyage mécanique sur la cinétique de réaction. Une approche combinant analyse thermodynamique et investigation expérimentale a été adoptée. La réaction globale étudiée est :



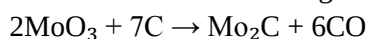
Les diagrammes d'Ellingham et de volatilité du système Mo–O–C ont permis d'identifier les voies de transformation possibles et d'interpréter les résultats expérimentaux. L'étude a porté sur un mélange stœchiométrique MoO_3 –C, à l'état non broyé et après 20 h de broyage mécanique. Les transformations ont été suivies par ATD, TG/DTG, DRX, MEB/EDS et CPG.

Les résultats montrent que le broyage mécanique modifie significativement l'état du mélange, notamment par réduction de la taille des particules, amélioration de son homogénéité et augmentation des contacts entre les constituants. Il abaisse ainsi la température d'amorçage de la réduction de 500 à 350 °C et accélère fortement la transformation. La réduction évolue progressivement vers la formation de MoO_2 puis de Mo, suivie de la carburation conduisant au Mo_2C . Les résultats expérimentaux indiquent que cette transformation s'effectue principalement selon une voie à l'état solide, impliquant le monoxyde de carbone. À 850 °C, le Mo_2C est détecté après 0,5 h dans le mélange broyé, tandis qu'il n'est pas observé dans le mélange non broyé après 6 h. Ces résultats mettent en évidence le rôle déterminant du broyage mécanique dans l'activation et l'accélération de la formation du Mo_2C .

Mots-clés : Réduction carbothermique, broyage mécanique, diagrammes d'Ellingham et de volatilité, cinétique de formation, Mo_2C .

ABSTRACT

This thesis investigates the carbothermal reduction of molybdenum trioxide (MoO_3) by carbon under an argon flow, with the aim of elucidating the mechanism of molybdenum carbide (Mo_2C) formation and assessing the effect of mechanical milling on the reaction kinetics. A combined thermodynamic and experimental approach was adopted. The overall reaction investigated is:



Ellingham and volatility diagrams for the Mo–O–C system were used to identify possible transformation pathways and interpret the experimental results. The study focused on a stoichiometric MoO_3 –C mixture, examined in the unmilled state and after 20 h of mechanical milling. The transformations were monitored using DTA, TG/DTG, XRD, SEM/EDS and gas chromatography.

The results show that mechanical milling significantly modifies the state of the mixture by reducing particle size, improving its homogeneity and increasing contact between the reactants. It consequently lowers the reduction onset temperature from 500 to 350 °C and markedly accelerates the transformation. The reduction proceeds progressively through the formation of MoO_2 and metallic Mo, followed by carburization leading to Mo_2C . The experimental results indicate that this transformation occurs predominantly through a solid-state pathway mediated by carbon monoxide. At 850 °C, Mo_2C is detected after 0.5 h in the milled mixture, whereas it is not observed in the unmilled mixture even after 6 h. These results demonstrate the significant role of mechanical milling in activating the reaction and accelerating Mo_2C formation.

Keywords: Carbothermal reduction, mechanical milling, Ellingham and volatility diagrams, formation kinetics, Mo_2C .