

Calorimetry

**ETUDE THERMOCINETIQUE DES PHENOMENES
DE DISSOLUTION PAR CALORIMETRIE CALVET A HAUTE
TEMPERATURE DISSOLUTION D'ALUMINES
DANS LA CRYOLITHE**

M. Yagoubi,⁺ J. P. Dubes,⁺⁺ Y Bertaud⁺⁺⁺ et R. Castanet⁺

⁺ CENTRE DE THERMODYNAMIQUE ET DE MICROCALORIMÉTRIE,
CNRS, 26 RUE DU 141E RIA, 13003 MARSEILLE, FRANCE

⁺⁺ LABORATOIRE DE THERMOCHIMIE UNIV. PROVENCE I,
3, PLACE V. HUGO, 13003 MARSEILLE

⁺⁺⁺ LABORATOIRE DE RECHERCHE DES FABRICATIONS,
ALUMINIUM-PECHINEY, 73300 ST JEAN DE MAURIENNE

(Reçu le 12 décembre, 1985)

Although the thermal curves given by a Calvet calorimeter can be considered representative of the thermogenesis of slow phenomena, this is not the case for the brief thermal effects of dissolution, for example, which need typically no more than twenty minutes. At high temperatures, a numerical method of deconvolution of the recorded signal was applied in order to obtain the proper thermogenesis of the phenomenon. The time constants of the calorimeter were determined from thermal effects due to the dropping into the bath of small quantities of silver and platinum. The method was applied to the dissolution of α -alumina and industrial aluminas in cryolithic baths at 1290 K. The different kinds of alumina could be classified according to their time of dissolution. The dependence of the alumina concentration of the bath on the dissolution rate was also investigated.

Malgré les avantages que présente le calorimètre Tian-Calvet pour la détermination des bilans énergétiques du fait de sa sensibilité élevée et de sa grande stabilité dans le temps et bien que les thermogrammes enregistrés constituent une bonne représentation de la thermogenèse des phénomènes étudiés quand ceux-ci varient lentement dans le temps, il ne peut cependant pas être utilisé tel quel pour suivre l'évolution des échanges de chaleur à variation rapide. Ce handicap est dû à l'inertie du calorimètre liée au caractère diffusif de la conduction. Cette inertie retarde les échanges de chaleur et déforme leurs cinétiques apparentes et le thermogramme enregistré ne représente pas la thermogenèse du phénomène étudié.

Il faut souligner d'ailleurs que l'inertie du calorimètre Tian-Calvet n'est pas intrinsèque mais peut être due à la présence au sein de la pile thermoélectrique d'un

dispositif expérimental et d'un milieu réactionnel dont la diffusibilité est faible [1, 2].

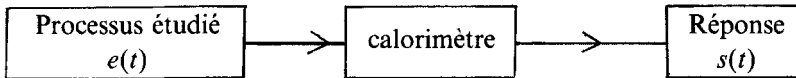
Pour résoudre ce problème d'inertie des calorimètres à flux de nombreux travaux ont été effectués [1, 3, 4] pour retrouver la thermogenèse du phénomène étudié à partir du thermogramme. Nous présentons ici un exemple à haute température de résolution du problème posé.

1. Méthode de déconvolution

Le signal de sortie enregistré $s(t)$ représentant le thermogramme est le résultat d'une distorsion dans le temps du signal d'entrée $e(t)$ représentant la thermogenèse. Si $h(t)$ est la réponse impulsionnelle du calorimètre, le signal $s(t)$ s'écrit sous la forme du produit de convolution [3] suivant :

$$s(t) = h(t) * e(t) \quad (1)$$

qui correspond au schéma ci-dessous :



Le problème consiste donc à déconvoluer le signal de sortie $s(t)$ pour retrouver le thermogramme réel représentant la thermogenèse du phénomène étudié. L'analyse harmonique [5], le filtrage inverse sous forme analogique et numérique [2, 6-7] ont été appliqués pour remonter au thermogramme réel. La technique de déconvolution par filtrage inverse est basée sur la notion de transformée de Laplace et conduit à la résolution mathématique du problème, à laquelle de nombreux travaux ont apporté des résultats pratiques. C'est la méthode de déconvolution par filtrage numérique inverse que nous avons utilisée.

D'après le théorème de déconvolution, la transformée de Laplace de $s(t)$ est le produit des transformées de $h(t)$ et $e(t)$; ainsi l'équation (1) devient :

$$S(P) = H(P) \cdot E(P) \quad (2)$$

Nous savons d'autre part que la réponse impulsionnelle du calorimètre est de la forme :

$$h(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-\frac{1}{\tau_i} t} \quad (3)$$

a_i et τ_i représentant respectivement les coefficients d'amplitude et les constantes de temps du dispositif expérimental.

Le calorimètre est assimilé à un système linéaire (les amplitudes des effets sont

proportionnelles aux causes qui leur ont donné naissance). Cela entraîne l'invariance de la fonction de transfert instrumentale $H(P)$ pour des conditions expérimentales bien déterminées. Lorsque les conditions expérimentales changent, la relation fonctionnelle entre les amplitudes des effets et des causes est elle-même modifiée ainsi que la fonction de transfert.

La fonction de transfert $H(p)$ de la réponse $h(t)$ est dans l'espace de Laplace :

$$H(p) = \sum_{i=1}^n \frac{a_i \tau_i}{1 + P\tau_i} \quad (4)$$

On supposera que toutes les dérivées successives sont nulles à l'origine :

$$\sum_{i=1}^n a_i = 0, \quad \sum_{i=1}^n a_i \frac{1}{\tau_i} = 0, \dots, \sum_{i=1}^n a_i \frac{1}{\tau_i^k} \quad (k = 1, 2, \dots, \infty) = 0$$

L'équation (4) devient :

$$H(p) = \frac{\sum a_i \tau_i}{\prod (1 + P\tau_i)}$$

La transformée du signal $s(t)$ s'écrit par conséquent :

$$S(p) = \frac{\sum a_i \tau_i}{\prod (1 + P\tau_i)} \cdot E(p) \quad (5)$$

et de l'équation (5) on peut tirer $E(P)$, soit :

$$E(p) = \frac{\prod (1 + P\tau_i)}{\sum a_i \tau_i} \cdot S(p) \quad (6)$$

Comme la transformée inverse de $E(p)$ est $e(t)$, il suffit de remonter aux transformées inverses de (6) et l'on obtient (3) :

$$e(t) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n a_i \tau_i} \left| s(t) + \sum_{i=1}^n \tau_i \frac{ds(t)}{dt} + \sum_{i \neq j} \tau_i \tau_j \frac{d^2 s(t)}{dt^2} + \dots \right. \\ \left. \dots \sum_{i \neq j \neq k} \tau_i \tau_j \dots \tau_k \frac{ds^k(t)}{dt^k} + \tau_i \dots \tau_n \frac{d^n s(t)}{dt^n} \right| \quad (7)$$

L'équation (7) est en fait équivalente au système d'équations suivant :

$$s_1(t) = s(t) + \tau_1 \frac{ds(t)}{dt}$$

$$s_2(t) = s_1(t) + \tau_2 \frac{ds_1(t)}{dt}$$

⋮
⋮
⋮
⋮
⋮

$$s_n(t) = s_{n-1}(t) + \tau_n \frac{ds_{n-1}(t)}{dt}$$

d'après lequel on constate que $s_n(t)$ tend vers le signal d'entrée $e(t)$ quand n tend vers l'infini. Généralement, la réponse impulsionnelle du calorimètre est correctement décrite à température ambiante par trois exponentielles telles que :

$$h(t) = a_1 e^{-\frac{1}{\tau_1} \cdot t} + a_2 e^{-\frac{1}{\tau_2} \cdot t} + a_3 e^{-\frac{1}{\tau_3} \cdot t}$$

et l'obtention du thermogramme réel nécessite par conséquent la réalisation des 3 opérations successives décrites par le système d'équations ci-dessus.

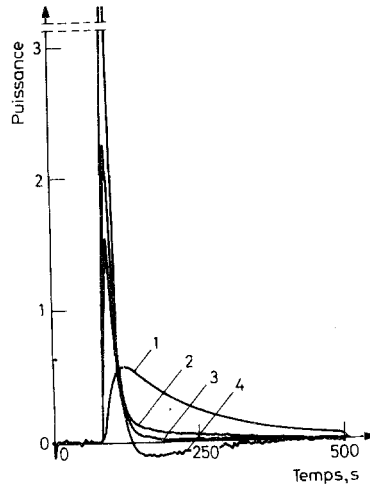


Fig. 1 Thermogrammes enregistrés lors de la détermination de la première constante de temps du calorimètre, τ_1 , par chute d'argent ($T = 1290$ K). Courbe 1: thermogramme non-corrigé. Courbe 2, 3 et 4: thermogrammes corrigés respectivement avec $\tau_1 = 80$ s, 120 s et 200 s

L'appareillage est schématisé par la figure 1. Les appareils utilisés sont les suivants :

— calorimètre Tian-Calvet type haute température ($T < 1400$ K) construit au laboratoire

- amplificateur Tinsley type 6046/NZA
- enregistreur Sefram, type Servotrace PE
- multimètre A.O.I.P. MN 5121, interface IEEE
- micro-ordinateur Commodore, CBM 8296,
- lecteur de disquettes Commodore, CBM 8250
- imprimante Commodore, modèle 1361
- table traçante Hewlett-Packard, 7475,
- les creusets sont en inconel 600 qui résiste bien au milieu réactionnel très corrosif.

2. Détermination des constantes de temps du calorimètre

2.1. Choix de la méthode

La détermination correcte des constantes de temps d'un calorimètre se fait en général par l'intermédiaire d'un effet thermique connu ayant une cinétique la plus proche possible du phénomène étudié. La détermination des constantes de temps est réalisée à partir du thermogramme enregistré. Lorsque l'étalonnage du calorimètre se fait électriquement, l'effet thermique connu est alors un effet Joule produit dans la cellule de mesure. Cette méthode présente cependant un inconvénient majeur qui réside dans le positionnement de la résistance dans le creuset réactionnel. En effet, de nombreux travaux ont montré l'influence de la position de la source de chaleur au sein de la cellule calorimétrique et de la diffusivité du milieu réactionnel sur la fonction de transfert instrumentale. Pour déterminer les constantes de temps du calorimètre, nous avons donc utilisé la méthode de chute qui permet d'être dans les conditions les plus proches possibles du phénomène étudié.

La méthode consiste à effectuer des chutes successives de petites quantités (100 mg environ) d'un matériau dont la variation d'enthalpie $\Delta_{T_0}^{T_c} H$ entre la température ambiante T_0 et la température du calorimètre T_c est bien connue. $\Delta_{T_0}^{T_c} H$ correspond donc à l'échauffement du matériau et sa fusion si $T_c > T_{fus}$. Nous avons considéré que l'effet thermique produit est un phénomène balistique et que la réponse impulsionnelle de l'appareil est décrite par trois exponentielles (on verra par la suite que deux suffisent). Il s'agit donc de déterminer les constantes de temps τ_1 , τ_2 et τ_3 de l'appareil dans les conditions opératoires exactement semblables aux mesures ultérieures.

La détermination se fait empiriquement par ajustement. Un programme de correction et de traçage du thermogramme corrigé a été mis au point. La détermination des constantes de temps est effectuée en trois opérations. La première consiste à déterminer la plus grande constante τ_1 . Une sous-estimation de la

constante de temps τ_1 ralentit le retour à l'équilibre du signal détecté. Une surestimation se traduit par contre par le dépassement de la ligne de base. La valeur retenue correspond donc au retour le plus rapide à la ligne de base sans dépassement de celle-ci (sans phénomène exothermique). Une fois τ_1 déterminée on procède de la même manière pour différentes valeurs de τ_2 en maintenant τ_1 à sa valeur choisie. τ_3 est obtenue également par tâtonnement avec les valeurs choisies pour τ_1 et τ_2 .

2.2. Etalonnage par chutes d'argent

Le phénomène utilisé ici comprend donc l'échauffement de l'échantillon d'argent solide de la température ambiante à 1234 K, la fusion de l'échantillon et l'échauffement de liquide de 1234 à 1290 K, température du calorimètre.

Nous avons porté sur la figure 1 les différentes opérations d'ajustement pour déterminer la constante de temps la plus probable. Nous avons retenu la valeur de $\tau_1 = 120$ s.

La première constante étant déterminée, nous avons effectué des ajustements pour déterminer la seconde. La détermination de celle-ci est plus délicate et une faible variation fait apparaître une anomalie plus importante que dans le cas de la première. La valeur que nous avons déterminée est $\tau_2 = 11$ s (fig. 2).

Nous avons effectué les mêmes opérations que précédemment pour déterminer la troisième constante de temps (fig. 5). Sa valeur est très faible (~ 1 s).

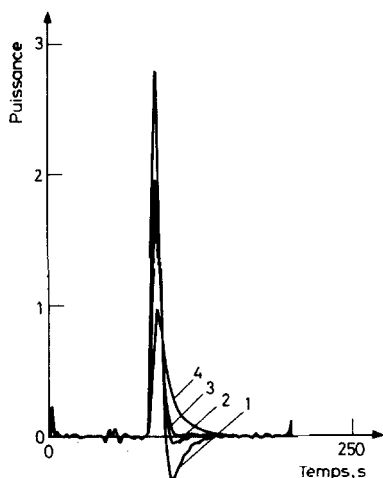


Fig. 2 Thermogrammes enregistrés lors de la détermination de la deuxième constante de temps du calorimètre, par chute d'argent ($T = 1290$ K). Courbe 1 : $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 20$ s ; Courbe 2 : $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 13$ s ; Courbe 3 : $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 11$ s ; Courbe 4 : $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 4$ s

2.3. Détermination par chute de platine

Afin de vérifier la validité de nos résultats, nous avons procédé à des chutes de platine dans les mêmes conditions que pour les chutes d'argent. Il s'agit en effet cette fois uniquement d'un échauffement de solide et le phénomène doit être encore plus proche d'un phénomène balistique.

Nous avons constaté que la correction la meilleure est réalisée avec $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 11$ s, $\tau_3 = 4$ s (fig. 3, 4, 5). Les valeurs de τ_1 et τ_2 sont égales à celles qui ont été obtenues par chute d'argent. Par contre, τ_3 diffère suivant la nature du produit. De

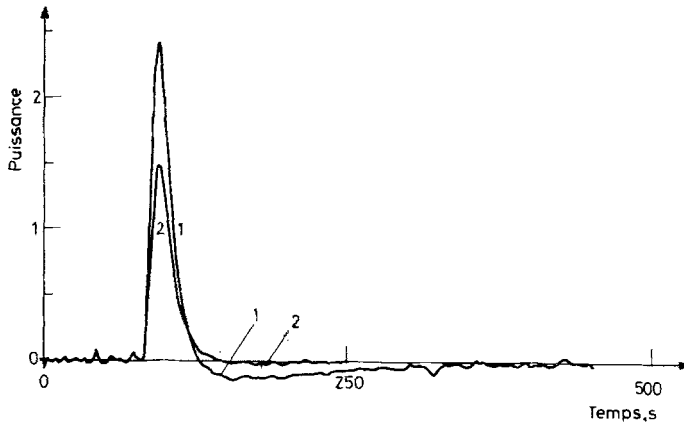


Fig. 3 Thermogrammes enregistrés lors de la détermination de la première constantes de temps du calorimètre, τ_1 , par chute de platine ($T = 1290$ K). Courbe 1 : $\tau_1 = 180$ s, Courbe 2 : $\tau_1 = 120$ s

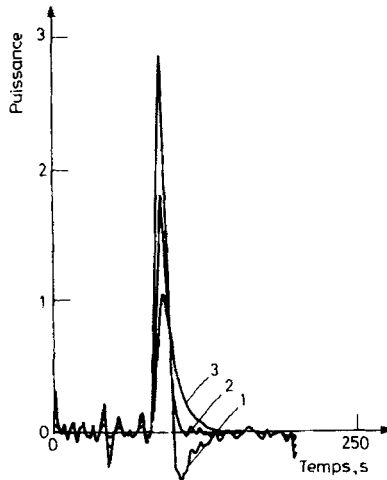


Fig. 4 Thermogrammes enregistrés lors de la détermination de la deuxième constantes de temps du calorimètre, τ_2 , par chute de platine ($T = 1290$ K). Courbe 1 : $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 20$ s ; Courbe 2 : $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 11$ s ; Courbe 3 : $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 4$ s

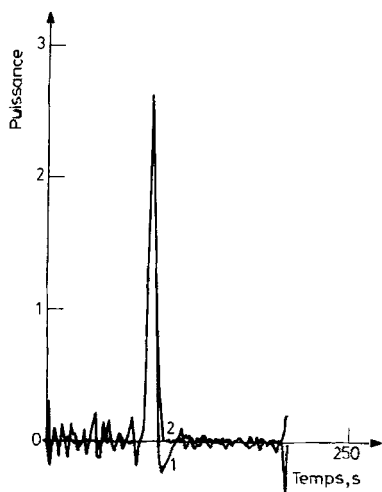


Fig. 5 Thermogrammes enregistrés par chute d'argent (courbe 1) et de platine (courbe 2) avec $\tau_1 = 120$ s, $\tau_2 = 11$ s et $\tau_3 = 4$ s ($T = 1290$ K)

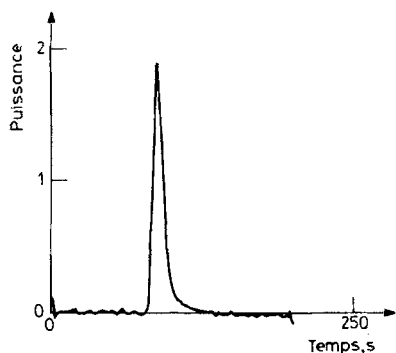


Fig. 6 Thermogramme enregistré par chute d'alumine α dans un bain de cryolithe saturé en alumine avec $\tau_1 = 120$ s et $\tau_2 = 11$ s ($T = 1290$ K)

ce fait, et étant donné que τ_3 ne modifie pas appréciablement le thermogramme corrigé avec les deux premières, nous n'avons pas tenu compte de cette dernière et nous avons considéré que seules interviennent les deux constantes τ_1 et τ_2 .

2.4. Détermination par chute d'alumine

Comme nous l'avons signalé, la réponse impulsionnelle du calorimètre dépend aussi de la diffusivité thermique du milieu réactionnel. C'est pourquoi nous avons essayé de déterminer les constantes de temps du calorimètre par chute d'alumine α (corindon) dans le bain cryolithique saturé.

L'examen des thermogrammes correspondant à des chutes d'alumine α de même masse nous a permis de constater qu'il n'y a aucun effet de dissolution puisque ces thermogrammes se superposent. Par ajustement des constantes de temps τ_1 et τ_2 , nous avons constaté que les valeurs les plus probables sont : $\tau_1 = 120$ s et $\tau_2 = 11$ s (fig. 6).

3. Cinétique de dissolution de différentes alumines dans des bains cryolithiques à 1290 K

Nous avons utilisé les trois variétés d'alumine suivantes : α , 172 et 238. Les alumines 172 et 238 sont des alumines industrielles fournies par la Société Aluminium-Pechiney (LRF, St Jean de Maurienne). Quelques unes de leurs caractéristiques principales sont réunies dans le tableau 1.

Elles se présentent sous forme de poudre qu'il est nécessaire de pastiller du fait de la méthode de chute utilisée pour les mesures. Les pastilles ont chacune une masse constante égale à 62 mg. Le montage expérimental est représenté par la figure 7.

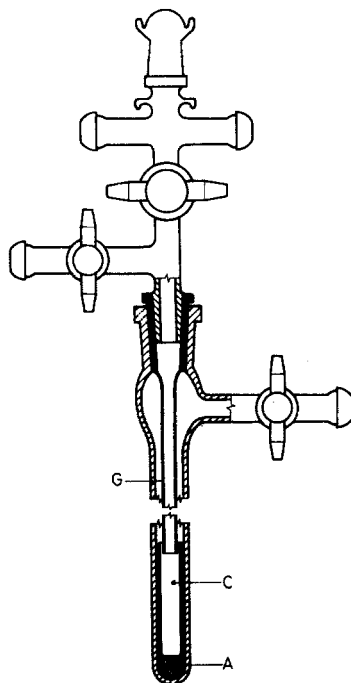


Fig. 7 Appareillage utilisé pour la mesure des enthalpies de dissolution (méthode de chute).
A : solvant ; C : Creuset ; G : Tube guide

Tableau 1

	Alumine 172	Alumine 238
Taux Alpha, %	27,4	16
Perte 300-1000 °C	0.36	0.7
Impureté chimique	en p.p.m.	
Na ₂ O	4317	5500
CaO	232	620
Si	91	82
Fe	90	37
Zn	8	—
Ti	—	5
V	—	47
P	—	8
Granulométrie en µm	%	
> 160	0,2	0,1
146-160	0,1	0,2
124-146	1,7	1,4
100-124	12,0	9,7
80-100	24,3	21,0
60-80	33,1	44,8
45-60	21,1	16,8
35-45	5,6	4,6
15-35	1,9	1,2
0-15	—	—

3.1. Dissolution de l'alumine α

Nous avons choisi d'abord d'étudier la dissolution d'une alumine α pure, produite pour Fluka A. G. dont les grains ont environ 1 mm de plus grande dimension.

Nous avons représenté sur la figure 8 les thermogrammes non corrigés et corrigés à la suite de la première addition d'alumine dans le bain. L'inertie du calorimètre se traduit par une déformation dans le temps et un retard assez net de l'effet thermique détecté. Le thermogramme corrigé met en évidence la séparation de deux effets dont l'un, rapide et d'amplitude importante, est dû à l'échauffement et l'autre, plus étalé, correspond à la dissolution.

Nous avons essayé de représenter la cinétique de dissolution par la variation de la constante apparente de vitesse en fonction de la teneur en alumine pour chaque addition. Malheureusement, la cinétique très lente pour $r > 0.05$ et la très faible variation de la puissance thermique dans le temps, rendent les thermogrammes

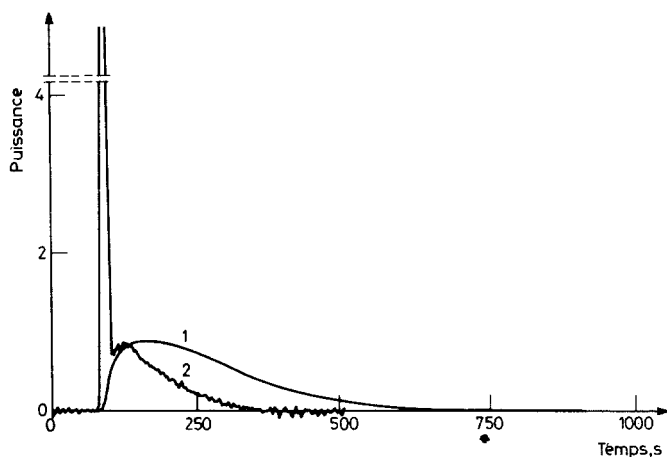


Fig. 8 Thermogrammes enregistrés lors de la dissolution de 62 mg d'alumine α en grains (0,5-1 mm de diamètre) dans la cryolithe pure à 1290 K. Courbe 1 : thermogramme non corrigé ; Courbe 2 : thermogramme corrigé

corrigés inexploitable pour le calcul de la constante. Cela nous a conduit à suivre la cinétique de dissolution par une représentation temps/concentration.

Pour suivre la durée de dissolution de l'alumine dans le bain, nous nous sommes référés au temps correspondant au $\frac{1}{40}$ de la hauteur initiale du thermogramme, $t_{1/40}$

de manière à se situer le plus près possible du temps total de dissolution. Cela revient à faire l'hypothèse que les fins de dissolution ($t > t_{1/40}$) sont identiques pour toutes les variétés d'alumine ou encore que $t_{1/40}$ est un paramètre qui permet de classer les alumines en fonction de leurs vitesses de dissolution. Nous n'avons pas pris comme repère, le retour à l'équilibre car la variation très faible de la puissance peut conduire à des imprécisions sur la détermination de la fin de la dissolution (retour au zéro du thermogramme).

La figure 9 qui représente le temps de dissolution $t_{1/40}$ en fonction de la teneur en alumine, montre que la cinétique de dissolution est de plus en plus lente à mesure que le bain s'enrichit en alumine, et cela jusqu'à $r = 0,064$. Pour des teneurs supérieures, nous constatons que les valeurs de $t_{1/40}$ décroissent fortement ce qui laisse penser que la vitesse de dissolution devient de plus en plus rapide. Cette anomalie peut venir du fait que lorsqu'on s'approche de la saturation, la dissolution devient difficile, l'alumine ne se dissout que partiellement et une partie de l'alumine introduite se dépose au fond du creuset. Nous avons d'ailleurs observé une anomalie analogue au cours de l'étude thermodynamique : les valeurs d'enthalpie partielle de dissolution qui devraient subir un saut brutal à zéro une fois la saturation atteinte, accusent des valeurs anormalement faibles bien avant la saturation. Cette analogie justifie notre hypothèse.

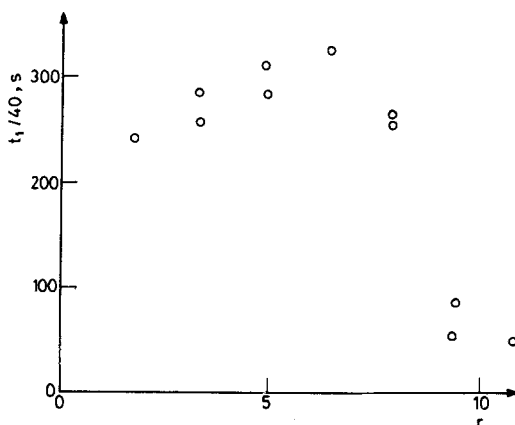


Fig. 9 Temps de dissolution ($t_{1/40}$) de l'alumine α dans la cryolithe à $T = 1290$ K en fonction de sa concentration $r = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Cryo}})$. $t_{1/40}$ est défini dans le texte

On notera par ailleurs que nous n'avons pas observé au cours de la dissolution l'étape exothermique notée par Phanxuan [9] et qui était probablement un artefact dû à la méthode manuelle de déconvolution (puisque dans ce cas il n'y avait pas minéralisation).

3.2. Dissolution de l'alumine 238

Les dissolutions ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles de l'alumine α . Les pastilles introduites par chute ont notamment une masse de 62 mg.

Le temps de dissolution en fonction de la teneur r en alumine est pratiquement constant jusqu'à $r = 0,05$ (fig. 10). Dans le domaine de concentration variant de 0,05 à 0,10, nous constatons une diminution appréciable du temps de dissolution. Nous devons nous attendre à des temps constants dans tout le domaine de concentration en alumine ou au contraire croissant au fur et à mesure que r augmente. Or, la saturation locale du bain empêche la dissolution totale de l'alumine, ce qui est vérifié par l'examen des deux thermogrammes corrigés correspondant respectivement à $r = 0,0169$ et $r = 0,0934$ (fig. 10). On voit en effet que pour $r = 0,0934$, la bosse correspondant à la dissolution a disparu (courbe 2) et que seul subsiste le pic dû à l'échauffement.

3.3. Dissolution de l'alumine 172

Nous constatons (fig. 10) que cette variété se comporte de la même manière que l'alumine 238. En effet, on peut considérer que le temps de dissolution est pratiquement constant jusqu'à $r = 0,05$. Entre 0,05 et 0,10 nous assistons à une nette diminution de $t_{1/40}$.

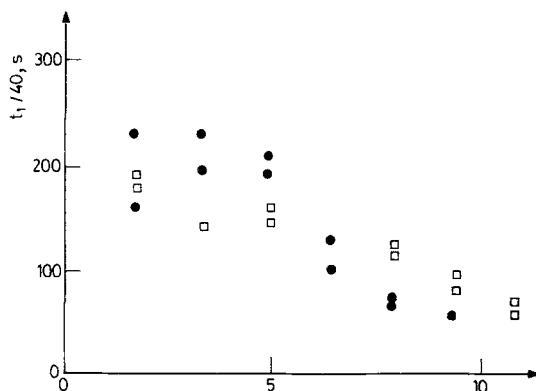


Fig. 10 Temps de dissolution ($t_{1/40}$) des aluminés industrielles 172 et 238 (Aluminium Pechiney) dans la cryolithe à $T = 1290$ K en fonction de leur concentration $r = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Cryo}})$ $t_{1/40}$ est défini dans le texte. ● Alumine 172 ; □ Alumine 238

Nous avons porté sur la figure 11 les valeurs du temps de dissolution $t_{1/40}$ en fonction de r pour l'alumine 238 et 172. Nous constatons que la dissolution de l'alumine 172 est plus lente que celle de l'alumine 238 pour r compris entre 0 et 0,05 (domaine de travail en concentration des cuves d'électrolyse). Dans le domaine de concentration allant de 0,05 à 0,10, la diminution du temps de dissolution est par contre plus marquée pour l'alumine 172 (minéralisation probablement moins rapide).

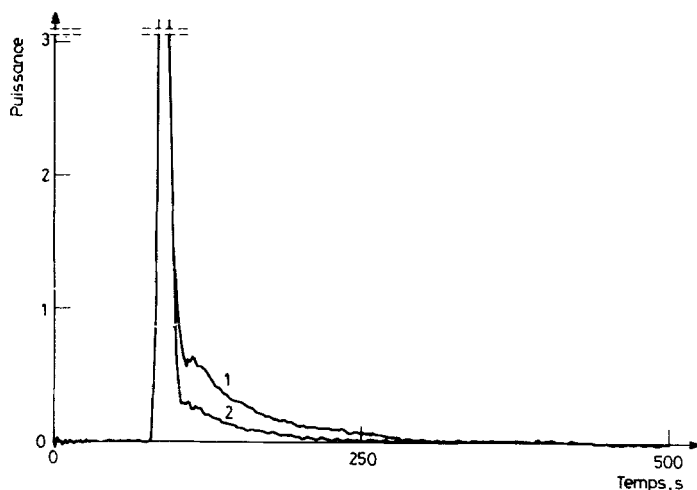


Fig. 11 Thermogramme obtenu lors de la dissolution de 62 mg d'alumine 238 à $T = 1290$ K pour $r = 0,0169$. Courbe 1 : (dissolution totale) et $r = 0,0934$; Courbe 2 : (dissolution incomplète proche de la saturation) $r = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Cryo}})$

Conclusions

Les résultats que nous venons d'exposer concernent la dissolution d'alumines industrielles dans la cryolithe. La cryolithe n'est pas un solvant simple ($\text{AlF}_3 + 3 \text{NaF}$) et la dissolution de l'alumine dans ce solvant est un phénomène extrêmement complexe. En effet, la cryolithe fondue est dissociée en ions (Na^+ , F^- , AlF_4^-) et l'alumine s'y dissout suivant un mécanisme compliqué et mal connu qui met en jeu des espèces diverses et mal identifiées (AlO^+ , AlO_2^- , $\text{Al}_2\text{O}_2^{2+}$, AlOF_5^{4-} ; $\text{AlO}_3\text{F}_3^{2-}$, $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$, $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_2$, ...) bien qu'aujourd'hui la spectroscopie donne comme plus probable les espèces $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$.

Il semble de plus que le mécanisme de la dissolution dépende de la concentration en alumine du bain. Il était donc exclu d'arriver dès cette première étape du travail à un résultat concernant ce problème. La méthode de déconvolution des signaux calorimétriques que nous avons adaptés à haute température nous a permis cependant d'arriver aux buts recherchés :

- séparer différents phénomènes superposés lors d'un enregistrement calorimétrique classique (échauffement et dissolution d'un solide).
- mettre en évidence une évolution du temps de dissolution d'un solide dans un bain en fonction de l'enrichissement de ce bain en soluté,
- classer des solutés apparemment de même nature (alumines industrielles) mais sensiblement différents par certaines de leurs propriétés physico-chimiques, en fonction de leur vitesses de dissolution.
- travailler dans un milieu complexe et très agressif.

L'obtention de ces résultats nous permet maintenant d'envisager des études plus fondamentales sur des systèmes plus simples, par exemple la dissolution d'un métal solide dans ce même métal liquide puis dans un métal différent. Un tel travail nous permettra sans doute de remplacer le critère choisi, $t_{1/40}$, par un paramètre mieux adapté au problème à résoudre.

Références

1. Y. Thouvenin, C. Hinnen et A. Rousseau, Coll Intern. CNRS n° 156, Marseille, 1965, pp. 65.
2. J. P. Dubes, M. Barres et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 101.
3. E. Calvet et F. Camia, *J. Chem. Phys.*, 55 (1958) 818.
4. F. Camia, Coll. Intern. CNRS n° 156, Marseille, 1965, pp. 89.
5. J. Navarro, V. Torra, E. Cesari, J.-L. Macqueron, R. Prost, J.-P. Dubes et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1982) 49. *Ibid.*, 1, (1982) 54. E. Cesari, A. Planes, V. Torra, J.-L. Macqueron, J.-P. Dubes, R. Kechavarz et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1983) 89.
6. J. P. Dubes et Anvar, Brevet français n° 76/1963. .
7. J. P. Dubes, M. Barres et H. Tachoire, C. R. Acad. Sci., Paris, 283 (1976) 163.
8. D. Phan-Xuan, R. Castanet, M. Lafitte et J. Goret, *Light Metals 1975*, The Met. Soc. AIME, New York, 1975.
9. D. Phan-Xuan, R. Castanet et M. Lafitte, *Rev. Intern. Hautes Temp. Réfract.*, 11 (1974) 125.
10. D. Phan-Xuan, Thèse Sc. Phys., Marseille, 1974.

Zusammenfassung — Die mittels eines Calvet-Kalorimeters erhaltenen thermischen Kurven sind zwar repräsentativ für langsame Phänomene der Thermogenese, nicht jedoch für kurzzeitige thermische Effekte wie z. B. ein Inlösunggehen, das im allgemeinen nicht mehr als 20 Minuten dauert. In solchen Fällen wurde für hohe Temperaturen eine numerische Methode zur Zerlegung des registrierten Signals angewandt, um die reine Thermogenese der Phänomene zu erhalten. Zeitkonstanten des Kalorimeters wurden aus den thermischen Effekten bestimmt, die beim Einwerfen kleiner Silber- und Platinmengen in das Bad auftraten. Die Methode wurde zur Untersuchung der Auflösung von α -Aluminiumoxid und industriellen Aluminiumoxidproben in Kryolithbädern bei 1290 K herangezogen. Die verschiedenen Aluminiumoxidarten konnten nach der zur Auflösung notwendigen Zeit klassifiziert werden. Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Aluminiumoxidkonzentration des Bades wurde ebenfalls untersucht.

Резюме — Принято считать, что термические кривые получаемые с помощью калориметра Кальвета, представляют медленное явление термогенезиса. Вместе с тем, это не является справедливым для быстрых термических эффектов, например, растворения, требующее не более двадцати минут. Для получения истинного термогенезиса процесса растворения при высокой температуре, авторы использовали числовой метод развертки регистрируемого сигнала. Постоянные времени калориметра были определены из термических эффектов, обусловленных случайным захватом ванной небольших количеств серебра и платины. Этот метод был использован для изучения растворимости α -оксида алюминия и промышленных глинозёмов в криолитных ваннах при температуре 1290 К. Различные типы глинозёмов можно классифицировать на основе времени их растворения. Исследована скорость растворения глинозёма в зависимости от концентрации его в ванне.