

Réactivité et processus de germination-croissance lors de transformations chimiques de poudres

Michèle Pijolat, Michel Soustelle

► **To cite this version:**

Michèle Pijolat, Michel Soustelle. Réactivité et processus de germination-croissance lors de transformations chimiques de poudres. 2ème Colloque Sciences et Technologies des Poudres, Mar 1998, Lyon, France. <emse-00787318>

HAL Id: emse-00787318

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00787318>

Submitted on 11 Feb 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.

REACTIVITE ET PROCESSUS DE GERMINATION-CROISSANCE LORS DE TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DE POUDRES

Michèle PIJOLAT et Michel SOUSTELLE

Ecole des Mines de Saint-Etienne
158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne
Cedex

1. Introduction

La transformation chimique d'un solide soit par décomposition thermique soit par réaction avec un ou plusieurs gaz met en jeu les processus de germination et de croissance de la nouvelle phase. La modélisation cinétique de ce type de transformation a pour but de déterminer de manière quantitative les courbes donnant l'avancement ou le degré d'avancement en fonction du temps et des valeurs des contraintes physico-chimiques. Dans le cas des solides divisés, il faut pouvoir prendre en compte les caractéristiques géométriques des grains élémentaires, c'est-à-dire leur forme et leurs dimensions, ainsi que la « réactivité intrinsèque », qui peut varier selon le procédé de synthèse, la nature des impuretés et leur concentration, s'il y a eu broyage ou non, ...c'est-à-dire dépendre de toute l'histoire antérieure du solide. La présentation a pour but d'illustrer à l'aide de quelques exemples comment ces deux différents aspects (géométrie et réactivité intrinsèque) interviennent dans la modélisation de transformations chimiques isothermes et isobares.

2. Principe de la modélisation

Les réactions de transformation d'un solide A en un solide B peuvent se classer en deux catégories :

- le solide A est le seul réactif : il peut se décomposer en dégageant un ou plusieurs gaz, ou subir une transformation polymorphique,
- le solide A réagit avec un ou plusieurs réactifs (gaz, liquide ou solide), en produisant le solide B accompagné ou non de dégagements gazeux.

Au moyen d'une méthode expérimentale appropriée (thermogravimétrie, calorimétrie, diffraction des rayons X, ...) il est possible de déterminer la variation du nombre de moles du solide A transformées, ou du solide B formées, en fonction du temps, c'est à dire la courbe cinétique donnant l'avancement, $\xi(t)$ (en mol), et (ou) sa dérivée qui est la courbe de la vitesse absolue en fonction du temps, $d\xi/dt$ (en mol s⁻¹).

Or, on admet généralement que la transformation d'un solide en un autre solide fait intervenir deux processus de nature différente qui sont la germination et la croissance.

La germination, c'est la fabrication de petites entités (appelées germes) de la phase finale B à partir de la phase initiale A. **La croissance** correspond à la progression d'un interface qui est soit interne entre la phase initiale et la nouvelle phase solide (développement interne), soit externe entre la nouvelle phase solide et la phase gazeuse (développement externe). Pour chacun de ces processus, il est possible d'imaginer un mécanisme en étapes élémentaires se produisant dans diverses zones réactionnelles. Puisque ces deux processus sont différents, il n'y a aucune raison pour que leurs mécanismes soient identiques.

Sur la base de l'**approximation de l'étape limitante**, il est possible de définir pour chaque processus une vitesse spécifique, en mol m⁻² s⁻¹, à laquelle correspondent une zone réactionnelle particulière, et une loi de variation avec les contraintes physico-chimiques du système (pressions partielles de gaz, température...). Pour la germination, on utilise plutôt la fréquence de germination, γ , en nbre m⁻² s⁻¹, afin de s'affranchir de la détermination de la taille critique du germe. Dans le cas de la croissance, que le régime cinétique soit diffusionnel ou d'interface, il est possible de définir la « réactivité » de croissance, ϕ , en mol m⁻² s⁻¹.

Le but de la modélisation c'est de trouver :

- un modèle géométrique ou morphologique en relation avec les résultats expérimentaux ($\xi(t)$, $d\xi/dt$) afin de rendre compte des variations de la vitesse absolue en fonction du temps à contraintes physico-chimiques constantes, et de déterminer pour chaque expérience les valeurs de la fréquence de germination γ , et de la réactivité de croissance ϕ ,
- deux modèles physico-chimiques, qui sont les mécanismes de germination et de croissance, afin de rendre compte des variations de γ et ϕ avec les contraintes physico-chimiques, Y_i (pressions partielles, température, ...), et de déterminer l'étape limitante de chaque processus.

3. Principe de construction d'un modèle

Le principe de la modélisation sera d'obtenir d'abord une loi globale de transformation ($d\xi/dt$) qui doit intégrer les deux processus (germination et croissance) tant du point de vue de leurs vitesses spécifiques, que de celui de leurs zones réactionnelles respectives. Dans les transformations de solides, il est généralement admis que le processus de germination se déroule à la surface du solide, la zone réactionnelle concernée est donc la surface non transformée des grains dans le cas d'une poudre. Pour le processus de croissance, comme plusieurs zones sont mises en jeu (interface externe, couche du produit formé, interface interne), il faut émettre des hypothèses sur la localisation de l'étape limitante de croissance et sur le sens de

développement du germe. L'établissement de la loi globale de transformation passe donc par la connaissance des variations des zones réactionnelles de chaque processus avec le temps dans les différentes hypothèses suivantes :

- forme des grains (sphères, aiguilles, plaquettes),
- développement interne ou externe,
- étape limitante de croissance d'interface externe, ou interne, ou de diffusion.

De plus, quand l'un des deux processus (germination/croissance) est très rapide par rapport à l'autre, il est possible de construire la loi globale en ne considérant que le processus le plus lent, l'autre étant alors supposé instantané. Il s'agit alors d'un cas limite de germination ou de croissance instantanée, par opposition aux cas complexes de germination-croissance.

Nous disposons d'un logiciel « CIN2 » qui regroupe l'ensemble des modèles géométriques limites et complexes établis à ce jour (environ 80) dont certains sont originaux. De manière générale, il est possible de démontrer que la loi globale de transformation peut se mettre sous la forme suivante [1] :

$$\frac{d\xi}{dt} = n_A^0 \phi(Y_1, \dots, Y_i, \dots) E(t, \phi, \gamma) \quad (1)$$

où $\phi(Y_1, \dots, Y_i, \dots)$ est la réactivité de croissance, $E(t, \phi, \gamma)$ est la fonction d'espace en $m^2 \text{ mol}^{-1}$, et n_A^0 représente la quantité initiale de solide A.

En conditions isotherme et isobare ϕ ne dépend pas du temps, donc pour modéliser une transformation il sera donc nécessaire de déterminer la **fonction d'espace**, E, qui décrira l'évolution de la géométrie du système en fonction du temps (modélisation géométrique) ; E dépend aussi de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance dans les cas complexes.

En pratique, la confrontation des courbes expérimentales de vitesse à la vitesse théorique d'un modèle géométrique donné permet de valider le modèle et de déterminer les valeurs de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance pour les conditions de l'expérience. Il est donc possible d'obtenir les variations de γ et ϕ avec la température et la pression partielle des gaz du système étudié, et ainsi de proposer des mécanismes compatibles avec les variations obtenues.

4. Méthodologie

Pour mener à bien la modélisation d'une transformation, et obtenir des modèles compatibles avec les données expérimentales, il est tout d'abord nécessaire de s'assurer par l'expérience que:

- l'approximation de **pseudo-stationnarité** s'applique (sinon l'approximation de l'étape limitante n'est pas valable),
 - l'évolution du système en fonction du temps est liée à une seule fonction d'espace (**unicité de la zone réactionnelle**),
- et de rechercher si le modèle géométrique est un **cas limite** ou un **cas complexe**.

Pour cela nous disposons d'un ensemble de tests basés sur la méthode des décrochements avec des expériences effectuées dans des conditions bien précises que nous allons décrire pour les trois tests suivants : test de stationnarité, test d'unicité de zone réactionnelle, test du cas limite.

Remarque : Dans la suite, la pseudo-stationnarité [2] (correspondant aux systèmes hétérogènes dans lesquels les dimensions des zones réactionnelles varient au cours de la transformation) est aussi appelée « stationnarité ».

Test de stationnarité

La modélisation que nous proposons est basée sur l'hypothèse d'une cinétique de « cas pur » de croissance, c'est-à-dire que la vitesse de ce processus se calcule avec l'approximation de l'étape limitante. En conséquence, la réactivité de croissance est indépendante du temps et le système est stationnaire.

Le test de stationnarité [3] consiste à acquérir les courbes de vitesse absolue en fonction du temps en utilisant deux techniques différentes, comme par exemple la calorimétrie et la thermogravimétrie. Si le système est stationnaire, la vitesse absolue ne dépend pas de la grandeur expérimentale choisie pour suivre la transformation. Par calorimétrie, nous mesurons le flux de chaleur dégagé ou absorbé par la transformation et par thermogravimétrie, nous mesurons la variation de masse au cours de la transformation. Nous pouvons donc comparer la courbe de vitesse obtenue directement par calorimétrie (dQ/dt) et la dérivée par rapport au temps de la courbe de thermogravimétrie ($d\Delta m/dt$). Si les courbes sont affines entre elles (d'affinité orthogonale de base t et d'axe $d\Delta m/dt$), le système est stationnaire.

Ce test a été utilisé pour vérifier la stationnarité dans la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, dans la décomposition thermique du carbonate de calcium [4] et dans l'oxydation d'un alliage AlMg à l'état liquide [5].

Test d'unicité de zone réactionnelle

Les expériences nous permettent de connaître les variations de masse (Δm) en fonction du temps. Elles seront réalisées dans des conditions isotherme et isobare afin d'avoir une réactivité spécifique de croissance ϕ indépendante du temps. Si la variation de masse est le siège d'une seule réaction alors la dérivée s'écrira sous la forme :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = a \phi E \quad (2)$$

où a est un coefficient de proportionnalité dépendant du nombre de moles initiales du solide et de l'équation bilan de la réaction.

Si par contre l'hypothèse précédente n'est pas respectée, par exemple si deux réactions contribuent à la variation de masse, elles sont caractérisées par leur réactivité spécifique de croissance, ϕ_1 et ϕ_2 , et par leur fonction d'espace, E_1 et E_2 . Ces deux fonctions dépendent de la zone réactionnelle où se produit l'étape limitante de croissance de chaque réaction. La dérivée de la variation de masse s'écrit alors :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = a_1 \phi_1 E_1 + a_2 \phi_2 E_2 \quad (3)$$

où a_1 et a_2 sont définis comme précédemment. Evidemment il peut y avoir dans la somme autant de termes que de réactions différentes entraînant une variation de masse ; nous nous limitons à deux termes à titre d'exemple.

Nous distinguerons ces deux cas (une ou deux réactions) à partir du test dit « test du ϕE » ou test d'unicité de zone réactionnelle qui repose sur la méthode des décrochements :

- au cours d'une première expérience, on mesure la variation de masse en fonction du temps dans des conditions de pression de gaz et de température fixées (Y_i) jusqu'à un temps t_a . A ce moment, on provoque un « décrochement » en changeant brusquement la valeur d'une contrainte (soit la température, soit la pression en un des gaz du système réactionnel) qui passe de Y à Y' .

- au cours d'une deuxième expérience commencée dans les mêmes conditions de température et de pression que précédemment, on effectue un décrochement de Y à un temps t_b différent de t_a . Les deux décrochements sont illustrés à la Figure 1.

- on détermine ensuite les deux vitesses de variation de masse au moment du décrochement : la vitesse « à gauche », c'est-à-dire dans les instants qui précèdent le décrochement, et la vitesse « à droite », immédiatement après le décrochement, quand la valeur de la contrainte a atteint la valeur Y' choisie. Ces deux vitesses sont notées respectivement r_g , et r_d , ce qui conduit à déterminer expérimentalement la valeur du rapport r_g/r_d pour chaque instant de décrochement t_a et t_b .

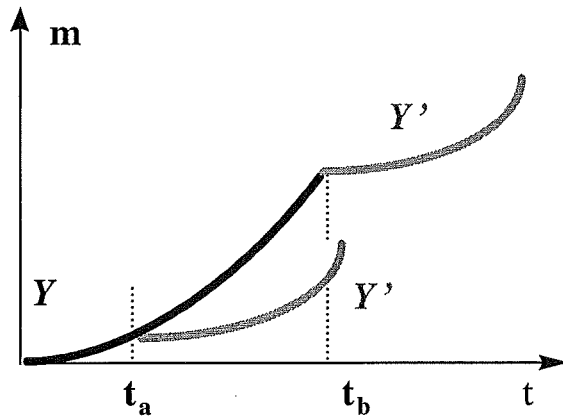


Figure 1. Illustration du test d'unicité de zone réactionnelle par la méthode des décrochements.

Si et seulement si l'expression de la vitesse ne contient qu'un seul terme tel que celui de l'équation (2), le rapport de la vitesse à gauche à la vitesse à droite s'écrit :

$$\frac{r_g}{r_d} = \frac{a \phi(Y) E(t_a)}{a \phi(Y') E(t_a)} = \frac{\phi(Y)}{\phi(Y')} \quad (4)$$

Nous constatons alors que le rapport des vitesses se réduit au rapport des réactivités de croissance $\phi(Y)/\phi(Y')$, ce qui doit donner si le système est stationnaire un rapport indépendant du temps de décrochement. Le rapport r_g/r_d mesuré en t_b doit donc être égal à celui mesuré en t_a .

Si par contre la vitesse expérimentale prend une autre forme et par exemple peut se mettre sous la forme d'une somme de deux termes (cf. équation (3)), le rapport des vitesses qui en résulte s'écrit :

$$\text{en } t_a \quad \frac{r_g}{r_d} = \frac{a_1 \phi_1(Y) E_1(t_a) + a_2 \phi_2(Y) E_2(t_a)}{a_1 \phi_1(Y') E_1(t_a) + a_2 \phi_2(Y') E_2(t_a)} \quad (5)$$

$$\text{en } t_b \quad \frac{r_g}{r_d} = \frac{a_1 \phi_1(Y) E_1(t_b) + a_2 \phi_2(Y) E_2(t_b)}{a_1 \phi_1(Y') E_1(t_b) + a_2 \phi_2(Y') E_2(t_b)} \quad (6)$$

Dans le cas le plus général, les deux rapports donnés par les équations (5) et (6) sont différents, le test indique alors qu'il sera difficile de poursuivre la modélisation à partir de la seule mesure de la vitesse absolue car il n'est pas possible de déterminer les deux termes de la somme à partir d'une seule équation.

Pour que le rapport des vitesses, r_g/r_d , obtenu pour les deux décrochements effectués aux temps t_a et t_b , soit le même, il faut que les deux fonctions d'espaces E_1 et E_2 soient identiques (la stationnarité ayant déjà été vérifiée, ϕ_1 et ϕ_2 sont des grandeurs indépendantes du temps).

De manière générale, quand ce test d'unicité de zone réactionnelle est positif, c'est-à-dire quand le rapport des vitesses expérimentales est le même quel que soit l'instant du décrochement, nous pouvons conclure que la transformation est due soit à une seule réaction, soit à plusieurs réactions qui ont nécessairement leur étape limitante dans la même zone réactionnelle.

Nous avons effectué ce test pour diverses transformations, comme par exemple la réaction entre l'oxygène et l'hydroxycarbonate de cérium [6], la décomposition du carbonate de calcium [4].

La mise en évidence de plusieurs réactions simultanées résulte de diverses observations, comme par exemple la comparaison entre la variation totale de masse déterminée expérimentalement et des bilans théoriques.

En conclusion, dans le cas où il existe deux réactions simultanées et si le test d'unicité de zone réactionnelle est vérifié, le rapport de la vitesse à gauche sur la vitesse à droite ne dépend pas du temps de décrochement mais des réactivités de croissance des deux réactions, donc des mécanismes physico-chimiques correspondants, et s'écrit sous la forme :

$$\frac{r_g}{r_d} = \frac{a_1\phi_1(Y) + a_2\phi_2(Y)}{a_1\phi_1(Y') + a_2\phi_2(Y')} \quad (7)$$

Ce cas a été rencontré dans la carboréduction de l'octoxyde de triuranium [4].

Test du cas limite (choix du modèle géométrique)

Afin de choisir un modèle géométrique parmi l'ensemble des modèles connus, on peut comparer dans un premier temps l'allure des courbes expérimentales (perte de masse Δm en fonction du temps) aux courbes théoriques. En effet, deux familles de courbes sont généralement observées, les modèles géométriques pouvant être classés en deux catégories qui sont :

- **les modèles limites** pour lesquels l'un des deux processus de germination ou de croissance est infiniment plus rapide que l'autre. Ce type de modèle présente le plus souvent des courbes d'avancement $\xi(t)$ sans point d'inflexion avec une vitesse initiale généralement non nulle. Dans ce cas, comme il n'y a pas de compétition entre la germination et la croissance, la vitesse absolue de transformation est déterminée par l'avancement de la réaction, quel que soit le chemin préalable suivi (pression de gaz, température). On dit que l'avancement est caractéristique de la vitesse ou l'avancement est variable d'état de la vitesse.

- **les modèles complexes** pour lesquels les deux processus sont en compétition. Ces modèles conduisent à des courbes $\xi(t)$ qui possèdent le plus souvent un point d'inflexion. Pour ces modèles, on démontre que l'avancement n'est pas variable d'état de la vitesse, celle-ci dépend du passé.

Lorsque la courbe présente un point d'inflexion, il s'agit très probablement d'un modèle complexe (sauf dans le cas de solides poreux, ou d'un grain monocristallin). Si la courbe ne présente pas de point d'inflexion, il est nécessaire de rechercher si l'avancement est ou n'est pas variable d'état. Pour ce faire, nous utilisons le test du cas limite qui utilise, comme le test d'unicité de zone réactionnelle, la méthode des décrochements, mais cette fois-ci d'une autre manière :

- dans une première expérience, on mesure la variation de masse en fonction du temps dans des conditions de pression et de température données avec la valeur Y d'une des contraintes.

- dans la seconde expérience, on commence la réaction dans des conditions physico-chimiques différentes de la première expérience (Y') et au temps t_0 on provoque un décrochement en revenant aux conditions de la première expérience (Y).

On compare ensuite les vitesses à un temps supérieur à t_0 et au même avancement de la réaction ainsi que le montre la Figure 2.

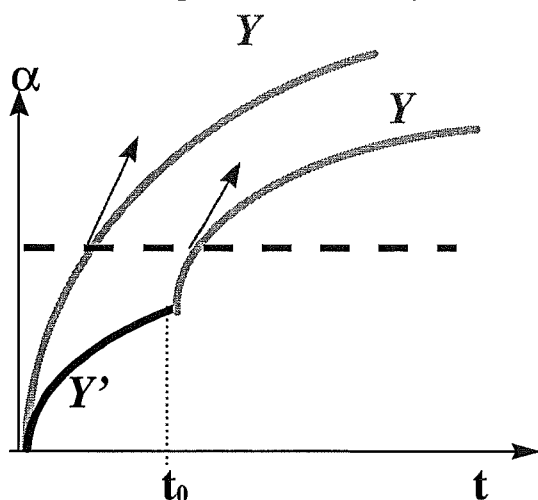


Figure 2. Illustration du test du cas limite à l'aide de la méthode des décrochements.

Si pour un même avancement les deux vitesses sont égales alors que les contraintes physico-chimiques établies pendant la période qui précède le décrochement étaient différentes, c'est qu'il s'agit d'un cas limite. Au cours de la transformation, un seul processus, soit la germination, soit la croissance, sera à considérer, l'autre étant infiniment rapide. Le test du cas limite a été vérifié dans la carboréduction de l'octoxyde de triuranium [7].

Dans le cas contraire, si les deux vitesses ne sont pas égales, l'avancement ne fixe pas la valeur de la vitesse et il faudra considérer un cas complexe de germination-croissance. Ceci a été observé dans le cas de la décomposition thermique du carbonate de calcium [1].

Remarque : Dans les tests on peut utiliser aussi bien les courbes intégrales (α en fonction de t) que les courbes dérivées ($d\alpha/dt$ en fonction de α).

Modélisation physico-chimique

La modélisation physico-chimique d'une réaction, en proposant des mécanismes de germination et de croissance, permet de trouver des lois théoriques possibles pour la fréquence de germination et pour la réactivité de croissance, en fonction de la

température et des pressions partielles de gaz (et éventuellement d'autres contraintes comme une teneur en impureté par exemple). Ces lois théoriques sont ensuite confrontées aux variations expérimentales de γ et ϕ dont les valeurs sont issues de la modélisation géométrique.

Pour obtenir ces lois théoriques, il est nécessaire d'écrire toutes les étapes réactionnelles élémentaires du mécanisme de chaque processus (germination, croissance), étapes qui font intervenir les éléments de structure et les défauts ponctuels des solides. Les mécanismes sont validés quand les résultats expérimentaux sont en accord avec une des lois possibles pour chaque processus. Nous pouvons ainsi interpréter les variations de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques [4,8].

5. Conclusion

La modélisation offre plusieurs intérêts :

- elle permet de comprendre comment se déroulent les processus de germination et de croissance et de déterminer les mécanismes correspondants,
- il est possible de prédire l'allure des courbes cinétiques isothermes et isobares pour de nouvelles contraintes expérimentales (température, pressions partielles), ou une taille de grains différente. De plus, les différences de cinétique observées avec des solides d'origines différentes peuvent être interprétées en termes de fréquences de germination et/ou de réactivités de croissance différentes, ces deux grandeurs caractérisant la réactivité « intrinsèque » d'une poudre.
- enfin, l'expression de la vitesse théorique obtenue dans un cas limite peut être utilisée dans la modélisation des réacteurs comme terme source des bilans de matière et de chaleur. Dans un cas complexe, l'expression de la vitesse instantanée n'est pas aussi simple car il faudrait tenir compte de l'histoire des variations de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance avec les contraintes physico-chimiques locales et recalculer à chaque instant la fonction d'espace appropriée.

Références bibliographiques

- [1] M. Soustelle, M. Pijolat, *Solid State Ionics* 95 (1997) 33.
- [2] M. Soustelle, « Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques », Ed. Masson, Paris, 1990, p.254.
- [3] R. Lalauze, A. Souchon, et M. Soustelle, *Oxidation of metals*, 10 (1976) 105.
- [4] V. Bouineau, Thèse, Saint-Etienne, Janvier 1998.
- [5] K. Surla, résultat non publié.
- [6] J.P. Viricelle, M. Pijolat, M. Soustelle et C. Zing, *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*, 91 (1995) 4431.
- [7] F. Poncet, F. Valdivieso et M. Pijolat, à publier au CIMTEC, Florence, Juin 1998.
- [8] C. Brun, Thèse, Saint-Etienne, Décembre 1997.