

**Réactivité de systèmes solide-solide :
mécanismes et rôle de la configuration du
mélange granulaire**

**Journée sur la réactivité des solides divisés
SFGP
(27 juin 2002)**



G. Thomas

*Centre SPIN – LPMG -URA CNRS 2021 –
Fédération MatSpu 2045*

*Ecole nationale Supérieure des
Mines de Saint-Etienne.*

Introduction

■ Intérêt industriel des réactions solide-solide

- ◆ grande industrie, traitant de grandes quantités de matière comme celle des ciments
- ◆ en chimie fine pour élaborer des matériaux pour l'électronique ou la catalyse
- ◆ en pyrotechnie

■ Objectifs

- ◆ décrire les mécanismes de réaction entre deux solides
- ◆ donner les lois d'évolution de tels systèmes hétérogènes

SOMMAIRE - Réactions solide-solide

Présentation

- ◆ classement, exemples

A Mécanisme / symétrie plane (couches de matière)

A-I Localisation des étapes

- ◆ cas $AO + BO = ABO_2$
- ◆ exemples, marqueurs

A II- Lois cinétiques (P,T)

- ◆ extension : carbonate/oxyde
cas $BaCO_3 + TiO_2 = BaTiO_3 + CO_2$
- ◆ mode de résolution
- ◆ influence P_i, T

B Lois cinétiques des réactions entre solides divisés : rôle de la configuration du mélange

B-I Les modèles géométriques 3D

- ◆ tésselation
- ◆ étude à 3 échelles

B-II résolution cinétique : la diffusion centripète ou centrifuge

- ◆ loi Valensi-Carter
- ◆ influence $P, T, r_1, r_2, D...$

Présentation

1-1 Classification

- ◆ types de réactions envisagés
 - ◆ simple addition
 - $AO + BO = ABO_2$
 - ◆ addition avec oxydo-réduction
 - $AO + BO_3 = ABO_2 + 1/2 O_2$
 - ◆ addition avec « décomposition »
 - $AO + BCO_3 = ABO_2 + CO_2$
 - ◆ réactions d'échanges
 - $AC + B = AB + C$
ou $AB + CD = AD + BC$

Présentation

1-2 exemples

- ◆ *Réaction simple* : $AO + BO = ABO_2$
 $Fe_2O_3 + 3 Y_2O_3 = 2 Fe_5Y_3O_{12}$ aimant
 $Fe_2O_3 + WO_3 = Fe_2WO_6$ catalyseur
 $NiO + MoO_3 = NiMoO_4$ catalyseur
- ◆ *Réaction simple + oxydo-red* : $AO + BO_3 = ABO_2 + 1/2 O_2$
 $Co_3O_4 + 3 MoO_3 = 3 CoMoO_4 + 1/2 O_2$: catalyseur désulfuration
 $W + 2PbCrO_4 = 2PbO + Cr_2O_3 + WO_3$ réaction explosive
idem pour $B + KNO_3$ ou $Zr + KClO_4$: 1000 à 8000 J g⁻¹ en 0.001 s
- ◆ *Réaction simple + décomposition* $AO + BCO_3 = ABO_2 + CO_2$
 $BaCO_3 + TiO_2 = BaTiO_3 + CO_2$: condensateurs céramiques
 $3 CaCO_3 + SiO_2 = Ca_3SiO_5 + 3 CO_2$: ciments
- ◆ *avec échange* : $Cu + AgCl = CuCl + Ag$

Présentation

1-3 les réactions solide-solide : des réactions originales

Réactions « classiques » : liq, gaz, sol/liq, sol/gaz, liq/gaz

- ◆ il y a le plus souvent une espèce très « mobile » (liq ou gaz) autour d'un grain
- ◆ N grains : une poudre unique (collection de N grains réactants indépendants)

Réactions sol1-sol2 :

- ◆ $N_1 + N_2$ grains \Rightarrow infinité de poudres
- ◆ facteurs de configuration (géométrie)
 - ◆ facteurs propres à chaque réactant (taille, état, forme)
 - ◆ propres au mélange : composition, compacité, mode de mélange, homogénéité...)
 - ◆ position respective des solides à prendre en compte ?
- ◆ facteurs physico-chimiques T, P_i , nature et concentration d'impuretés ou dopants

1- Les réactions solide-solide

1-4 Méthodes d'étude expérimentale du solide :

- ◆ caractérisation des défauts ponctuels (PTE, σ , TL)= mécanisme
- ◆ méthodes d'étude morphologique des poudres : granulométrie...
- ◆ préparation et contrôle des mélanges granulaires : homogénéité, nb de contacts = lois cinétiques

Suivi de la réaction : degré d'avancement $\lambda(t)$

- ◆ avec transfert de matière : ATG.
- ◆ sans transfert : Dilatométrie, DRXHT, ATM (Faraday),
- ◆ [méthodes thermiques]

A- Mécanismes des réactions solide-solide symétrie plane

BO

ABO₂

AO

Cadre de travail : symétrie plane, pas d'évolution des aires réactionnelles des interfaces en fonction de l'avancement, deux défauts prédominants, un cationique, un anionique.

I -comprendre les phénomènes de transport de matière nécessaires pour que la réaction se déroule.

II-interpréter et quantifier l'influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses d'évolution de ces systèmes.

type de réaction modèle envisagée

◆ simple addition $AO + BO = ABO_2$

A-I. Etude des mécanismes de réaction $AO + BO = ABO_2$. Localisation des étapes élémentaires aux interfaces.

Hypothèses

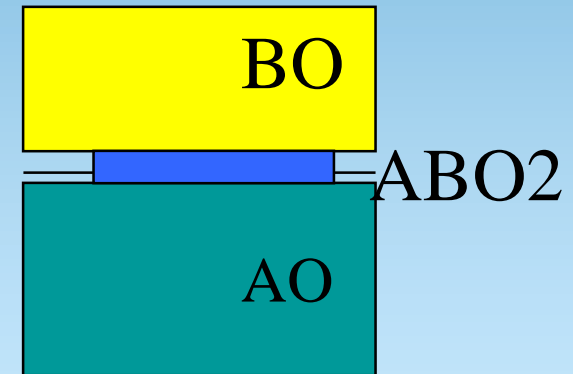
- ◆ Les solides ont une faible pression de vapeur saturante => peu ou pas de transport des espèces cationiques par le gaz
- ◆ ABO_2 forme une couche continue comportant des défauts de structure assurant le transport de matière.

Création de ABO_2 à partir de AO et BO

début de réaction, AO directement en contact avec BO

Une espèce mobile (ex. A^{2+})_i peut

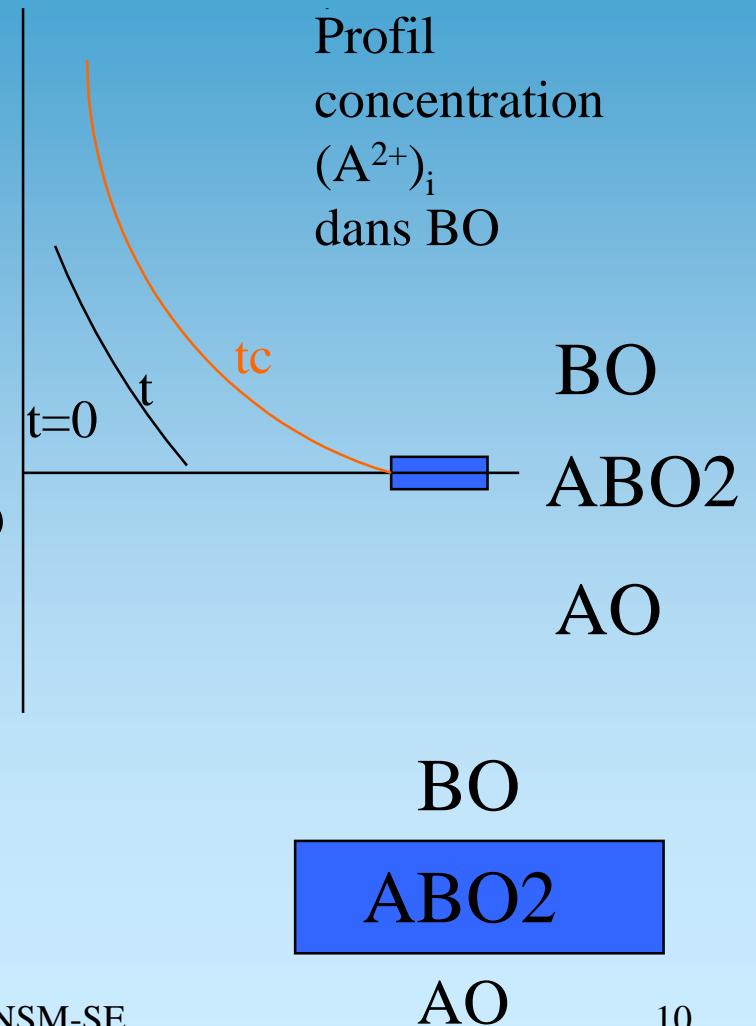
- ◆ réagir directement avec BO
- ◆ donner la première des unités de construction
- ◆ constituer le germe de la nouvelle phase
- ◆ condition : solubilité de A dans BO nulle à T considérée



Mécanisme simple de réaction $AO + BO = ABO_2$

Une espèce mobile (ex. A^{2+})_i peut aussi

- ◆ se dissout dans BO
à des concentrations croissantes
dans le temps ($t=0, t$)
- ◆ jusqu'à atteindre une concentration critique (limite de solubilité) à t_c .
- ◆ l'édifice cristallin de BO saturé en A, se transforme alors à l'interface AO/BO saturé en A
- ◆ ABO_2 précipite à cet endroit.
- ◆ On se trouve alors en croissance avec 3 couches de matière



Mécanisme de la réaction $AO + BO = ABO_2$

Période de croissance de ABO_2 à partir de AO et BO

transport des espèces assuré par les défauts présents dans la couche de produit formé ABO_2 .

tout dépend du type de défaut dans ABO_2 .

Huit cas limites possibles dans les ternaires.

Etude du composé $A_{1+x}BO_{2-y}$

- ◆ diffusion des espèces mobiles A et O vers BO
- ◆ réaction avec BO pour donner des unités de construction ABO_2
- ◆ B reste toujours immobile par hypothèse (ABO_2 stoech en B)

Cas de contre-diffusion cationique (de A^{++} et B^{++})

- ◆ superposition de deux mécanismes parallèles choisis parmi deux séries (par ex. $A_{1+x}BO_{2-y}$ et $AB_{1-z}O_{2-y}$)

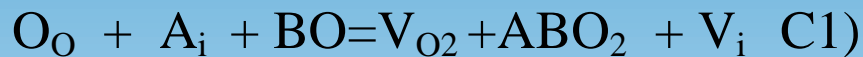
Mécanisme simple pour $A_{1+x}BO_{2-y}$ (type n)

- Création du défaut diffusant en b



- diffusion de A_i , de b vers c

- création ABO_2 , destruction BO en c:



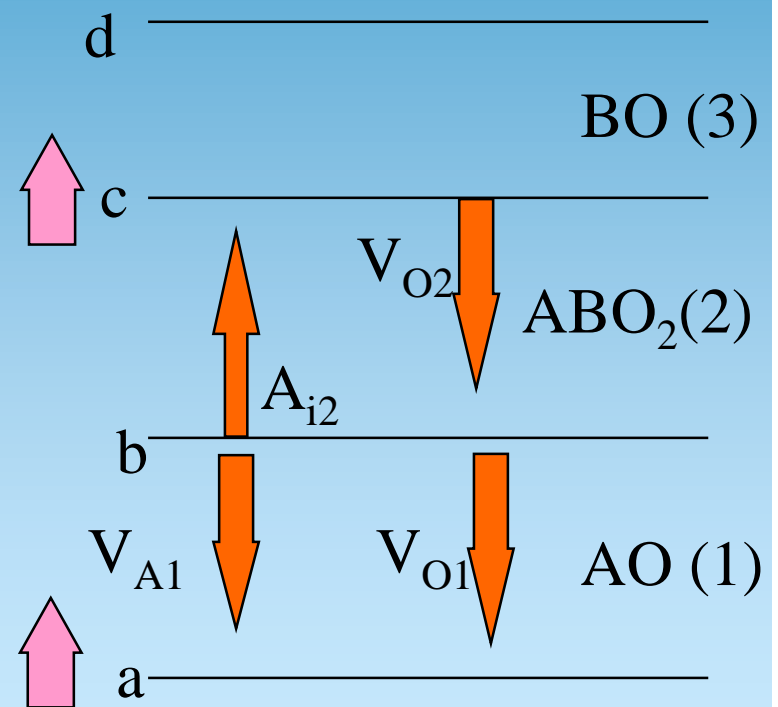
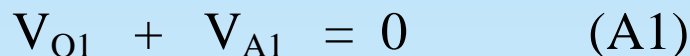
- diffusion de V_{O2} de c vers b

- échange O entre AO et ABO_2 en b



- diffusion de V_{O1} et V_{A1} de b vers a

- réaction de cœur, destruction uc AO



Remarques

$A_1+B_1+B_2+C_1=$ équation bilan ($AO + BO = ABO_2$)

Elaboration de la nouvelle unité de construction là où arrivent les espèces diffusantes (cf. oxydation de métaux)

ex : à l'interface c arrive l'espèce A

- ♦ partant d'une zone riche en A (AO)
- ♦ allant vers une zone pauvre en A (BO)

A-II. Etat d'équilibre, vitesse des processus élémentaires, expression de la vitesse (approximation des régimes purs).

A-II. 1 vitesse des processus élémentaires, constantes d'équilibre K_i

■ Ecriture des vitesses aux interfaces

- ◆ ex. Création du défaut diffusant en b

$$V_{i2} + A_{A1} = A_{i2} + V_{A1} \quad (B1)$$

$$V_{B1} = k_{B1} - k'_{B1} V_{A1} A_{i2}$$

A_{i2} = concentration en A_i dans le milieu 2

■ Ecriture des flux de diffusion

- ◆ ex. flux de diffusion de A_i , en b, de b vers c (milieu 2)

$$J_{Aib} = -D_{Ai} \left(\frac{\partial A_{i2}}{\partial x} \right)_{x=b}$$

A-II. Etat d'équilibre, vitesse des processus élémentaires, expression de la vitesse (approximation des régimes purs).

A-II. 1 vitesse des processus élémentaires

- 4 équations de vitesses

- ◆ $v_{B1} = k_{B1} A_i - k'_{B1} V_A$
- ◆ $v_{C1} = k_{C1} A_i - k'_{C1} V_O$
- ◆ $v_{B2} = k_{B2} V_O - k'_{B2} V_A$
- ◆ $v_{A1} = k_{A1} V_O - k'_{A1} V_A$

- 8 équations de flux (4 espèces diffusantes A_{i2} , V_{O2} , V_{A1} , V_{O1} entre 2 interfaces)

$$J_{Aib} = -D_{Ai} \left(\frac{\partial C_{Ai2}}{\partial x} \right)_{x=b} \quad J_{Aic} = -D_{Ai} \left(\frac{\partial C_{Ai2}}{\partial x} \right)_{x=c}$$

A-II. Etat d'équilibre, vitesse des processus élémentaires, expression de la vitesse (approximation des régimes purs).

A-II. 2 Etat d'équilibre, constantes d'équilibre K_i

■ vitesse et flux de diffusion = 0

- ◆ ex. Création du défaut diffusant en b

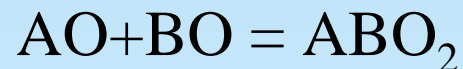
$$V_i + A_A = A_i + V_A \quad (B1)$$

$$V_{B1} = k_{B1} - k'_{B1} V_A A_i = 0$$

$$\text{d'où } K_{B1} = k_{B1} / k'_{B1} = V_A A_i$$

- ◆ flux de A_i nul $\Rightarrow A_{i b} = A_{i c}$

■ Equilibre global $K_{A1} K_{B1} K_{B2} K_{C1} = K(T)$



A-II. Etat d'équilibre, vitesse des processus élémentaires, expression de la vitesse (approximation des régimes purs).

A-II. 3 résolution - régime purs -vitesse limitante

- approximation des régimes purs : constantes de vitesse et coefficients de diffusion très grands, sauf pour l'étape limitante : étapes à l'équilibre sauf une.

- approxim Wagner **diffusion** : $dC/dx = \text{cste}$

- ex. A_i , de b vers c (milieu 2)

flux de diffusion
$$J_{Aic} = -D_{Ai} \left(\frac{\partial C_{Ai2}}{\partial x} \right)_{x=c}$$

$$J_{Ai2} = - (D_{Ai}/X_2) \{ A_{ic2} - A_{ib2} \}$$

- $J_{VO2} = - (D_{VO2}/X_2) \{ V_{Ob2} - V_{Oc2} \}$

$$J_{VO1} = - (D_{VO1}/X_1) \{ V_{Oa1} - V_{Ob1} \}$$

$$J_{VA1} = - (D_{VA1}/X_1) \{ V_{Aa1} - V_{Ab1} \}$$

A-II. Etat d'équilibre, vitesse des processus élémentaires, expression de la vitesse (approximation des régimes purs).

A-II. 3 Expression de la vitesse (régimes purs)

- **ex.** étape limitante de diffusion de A_i

(B1), (B2), (C1) et (A1), à l'équilibre,

$$\text{ex. } K_{B1} = k_{B1} / k'_{B1} = V_{Ab2} A_{ib2}$$

- ◆ coef de diffusion de V_{A1} , V_{O1} et V_{O2} quasi infinis

$$\Rightarrow V_{Ab1} = V_{Aa1} \quad V_{Ob1} = V_{Oa1} \quad \text{et} \quad V_{Ob2} = V_{Oc2} (=V_{O2})$$

$$J_{A_i} = - (D_{A_i}/X) \{A_{ic} - A_{ib}\} = V_{O2} D_{ai} [(1 - K)/K_{C1}] / X$$

- Equilibre global $K(T) = K_{A1} K_{B1} K_{B2} K_{C1}$

A-II. Etat d'équilibre, vitesse des processus élémentaires, expression de la vitesse (approximation des régimes purs).

A-II. 3 résolution - régime purs -vitesse limitante : diffusion de A_i

- Loi cinétq dX/dt prop. à $J_{A_i} = V_O D_{A_i} [(1- K)/K_{C1}] /X$
- soit $dX/dt = k/X$ loi parabolique

- Influence des paramètres intensifs (P, T)
 - $D_{ai}(T)$, $K_{C1}(T)$, $K(T)$: proba d 'Arrhénius faible...
 - P_{O_2} : très faible influence (gaz non émis ou consommé par la réaction)

A-II. Etat d'équilibre, vitesse des processus élémentaires, expression de la vitesse (approximation des régimes purs).

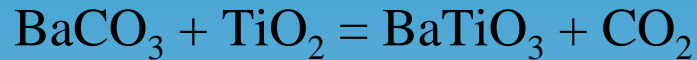
A-II. 4 résolution - régimes mixtes

- deux étapes sont limitantes (ex. à l'interface b + diffusion A_i)
- la concentration en A_i à l'interface b varie au cours du temps (augmentation)
- précipitation possible de A_2BO_3 au bout d'un temps critique...
- si la réserve de produit AO et BO est grande, on peut retrouver le diagramme de phase complet du pseudo-binaire AO/BO:

AO/ A_2BO_3 / A_5BO_6 /.../ ABO_2 / AB_2O_3 /.../BO

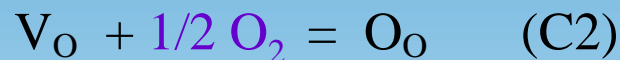
A-III. Mécanisme de réaction avec dégagement gazeux et court-circuit d'oxygène : élaboration de BaTiO₃.

Décarbonatation + court-circuit oxygène



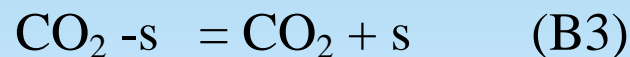
- construction édifice nouveau en c

et destruction TiO₂ :



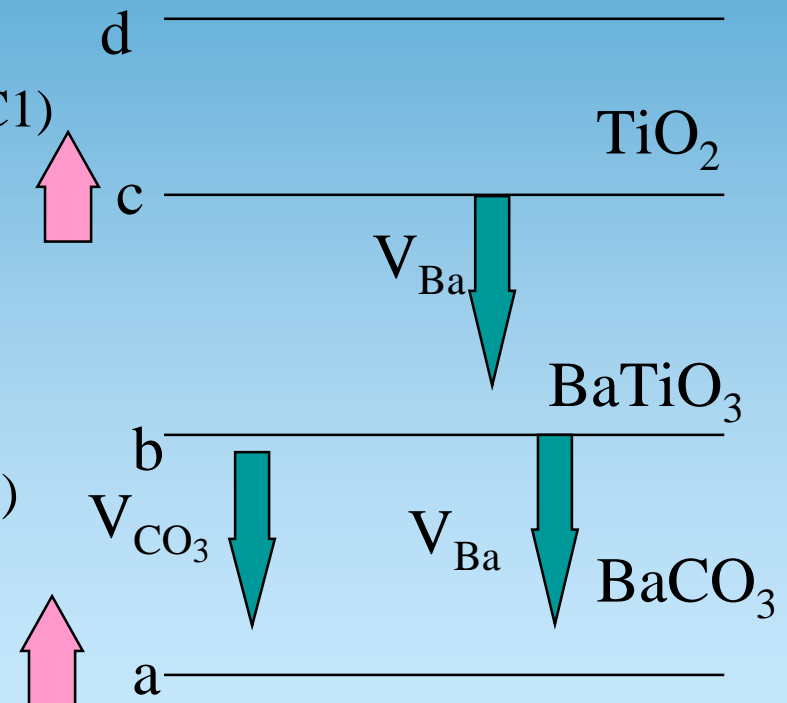
- diff V_{Ba} de c vers b

- échange de baryum et oxygène en b




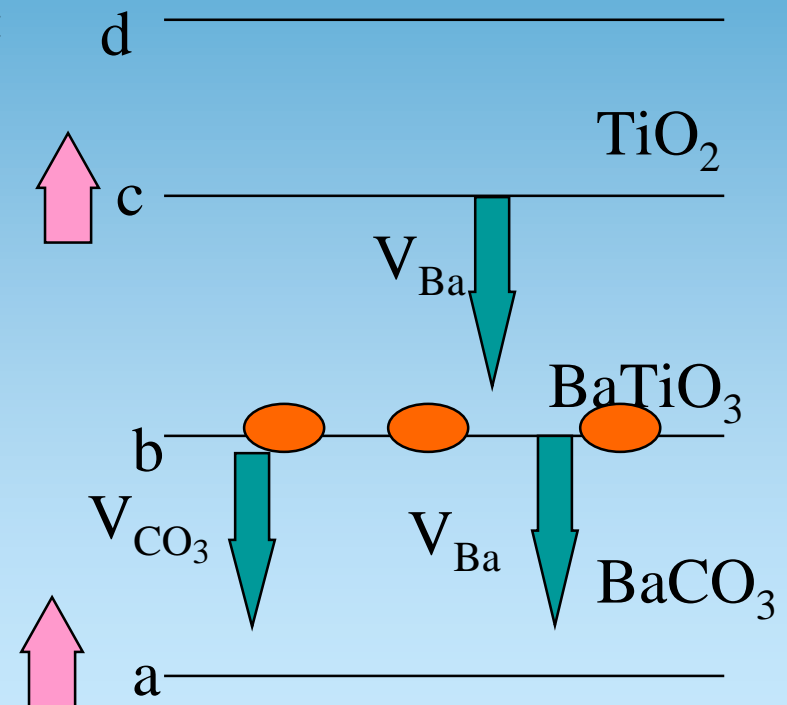
- diff V_{CO₃} et V_{Ba} de b vers a

- V_{CO₃} + V_{Ba} = 0 (A1)



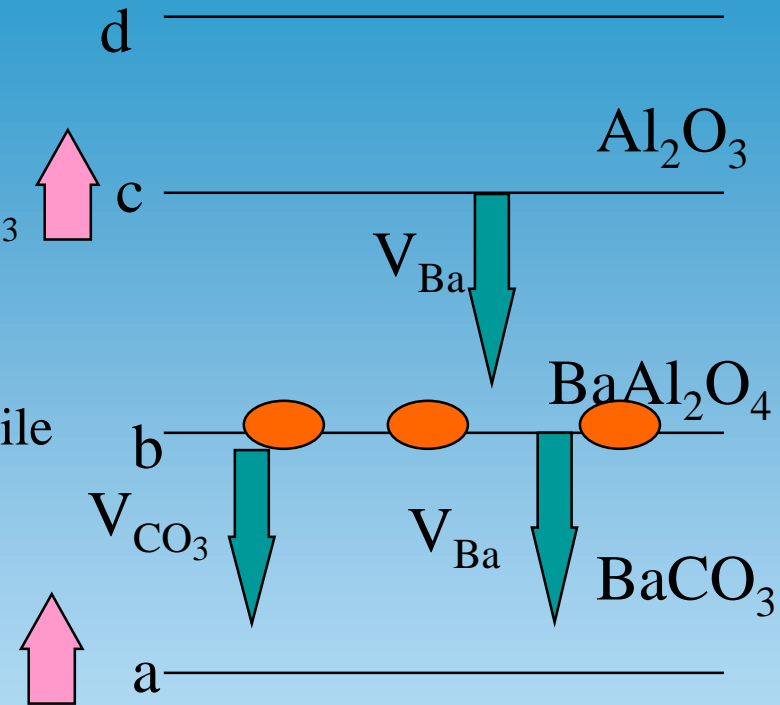
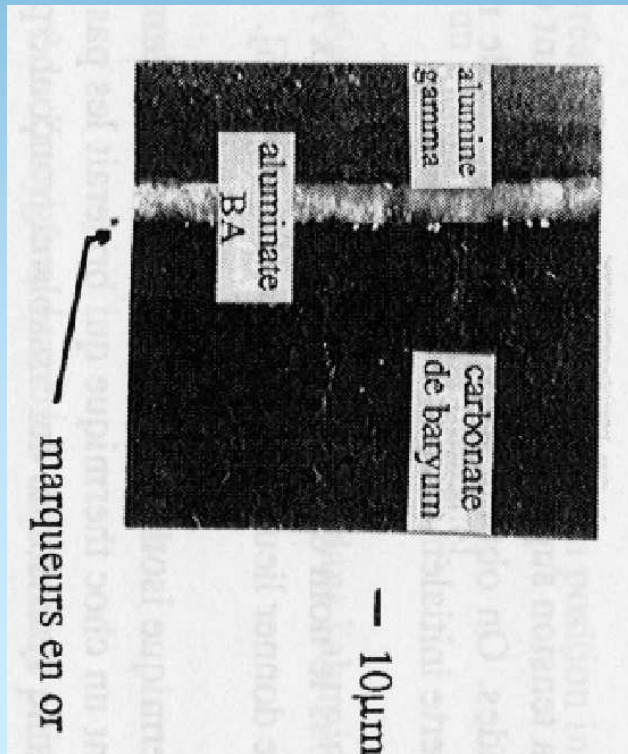
expérience pour déterminer le mécanisme

- Ce qu'on peut vérifier
 - ◆ type de porteurs n ou p :
ex. $\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$: type p
 - influence de P_{O_2} sur la conductivité :
$$\sigma = P_{\text{O}_2}^{1/5}$$
 - ◆ interfaces fixes ou mobiles ?
marqueurs  en or ou Pt
au départ entre TiO_2 et BaCO_3
après réaction : entre BaCO_3 et BaTiO_3 : interface fixe
 - ◆ symétrie sphérique : vectoriser l'espace ?
 - ◆ effet de $T, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{O}_2}$ sur la vitesse...

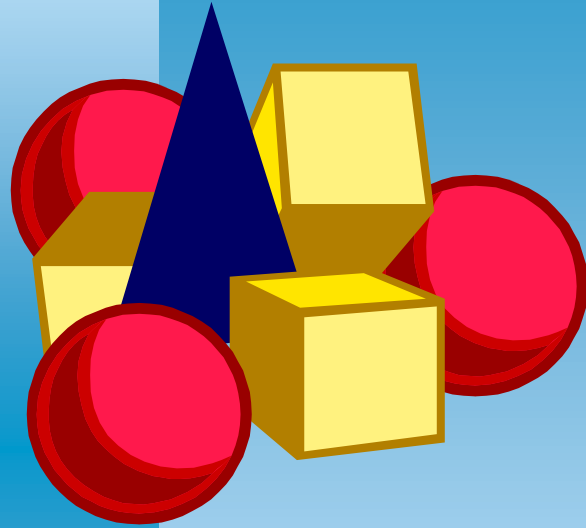


expériences / détermination du mécanisme

- Exemple : $\text{BaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
 - ◆ conductivité type p : $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$
 - ◆ interfaces fixes ou mobiles?
- marqueurs au départ : $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{BaCO}_3$
- après réaction : $\text{BaCO}_3 / \text{BaAl}_2\text{O}_4$
(interface fixe)
- $\Rightarrow V_{\text{Ba}}$ espèce diffusante, Al immobile

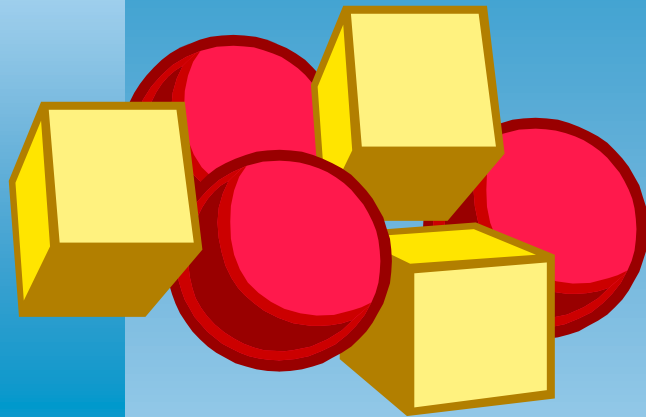


B- Lois cinétiques des réactions entre solides divisés : rôle de la configuration du mélange



- poudre AO+BO en 3D: ce qui change ?
 - I - modèles géométriques de grains
 - partition de l'espace (disposition relative des grains)
 - Pb germination -croissance à différentes échelles
 - II - lois cinétiques
 - non paraboliques
 - paramètres des solides divisés

B-I Les modèles géométriques 3D



B-I-1 Etude du système réel

- ◆ Etude à diverses échelles :
 - ◆ échelle du contact entre deux grains
 - ◆ échelle d'une cellule : grain central + proches voisins en contact direct
 - ◆ échelle de la poudre (P_i , T cst)
 - ◆ (+ échelle du lit dans l'industrie, P_i T variables)

- ◆ Peut-on et comment définir une cellule ?
c.a d. comment opérer une tessellation de l'espace occupé par la poudre ?

B-I Les modèles géométriques 3D

B-I-1 Etude du système réel => Partition

2 grands modèles géométriques pour la réaction $A+B = C$

modèle pseudo-homogène :

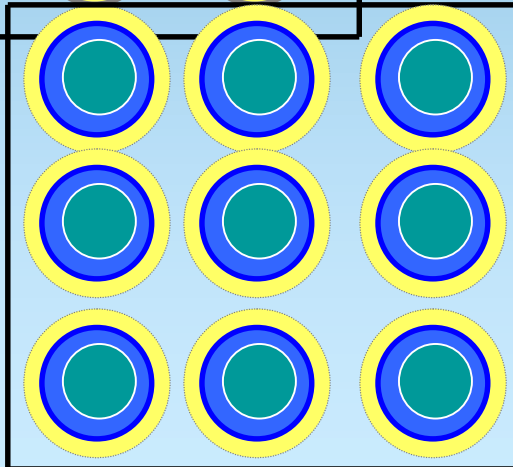
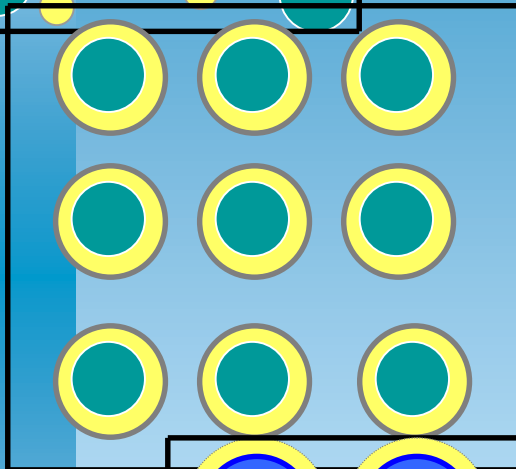
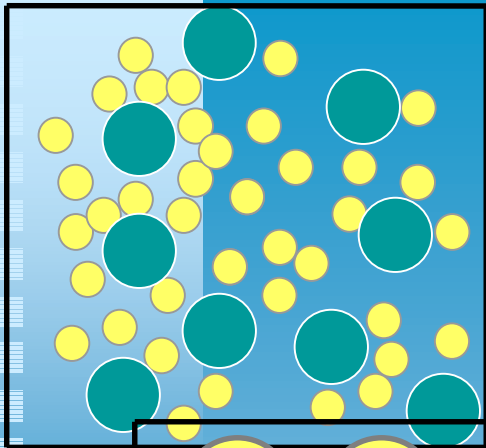
hypothèse : Poudre = N cellules moyennes identiques

à $t=0$:

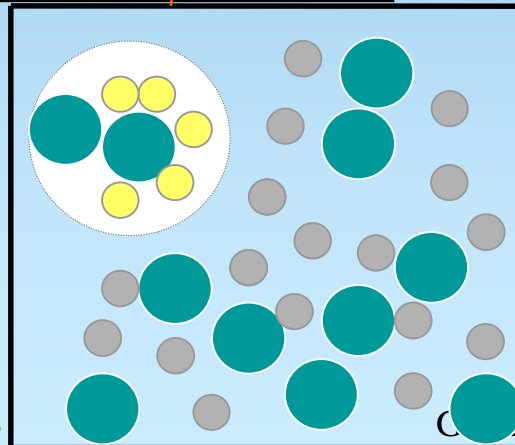
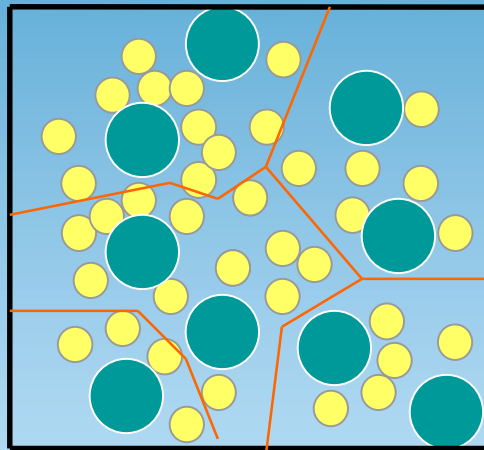
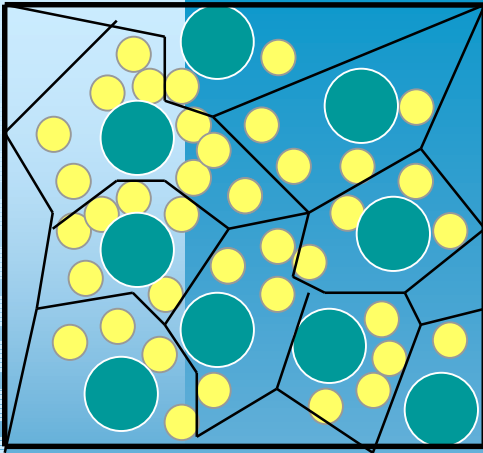
← cellule initiale : géom sphérique des N grains centraux A + continuum (couronne sphérique) de matière B autour du A central

à t :

cellule réactive : grain central sphérique + 2 couronnes (B et C)



B-I Les modèles géométriques 3D



- modèles granulaires - matière discrétisée
 - partitions multiples (A.I. ...)
 - cellules nombreuses et différentes...

- comment définir la (les) cellule(s)
« moyenne(s) » fonction de R_1 R_2 et composition du mélange ?
- poudre = ensemble de cellules [moyennes identiques, ou non]

paramètres des solides divisés explicites
 N_{AB} , RA , RB ,

B-I Les modèles géométriques 3D

B I-2 Approches multi-échelles
modèles granulaires - matière discrétisée.
lieu, nombre, évolution des contacts?

■ 1-Approche échelle du contact
grain A/grain B

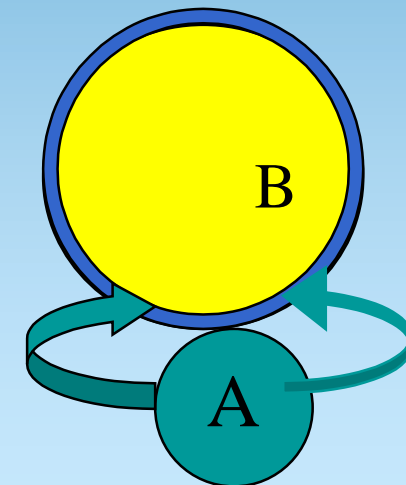
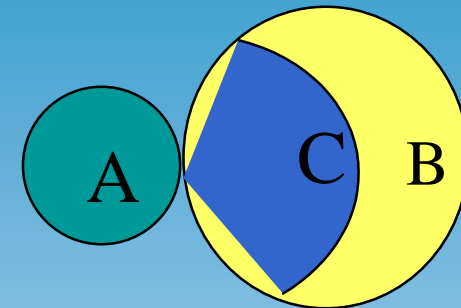
Comparaison des coef de diffusion
espèce diff. de A dans C :

D_S surfacique (2D)

D_V volumique (3D)

◆ D_S/D_V nul ; lois germination-
croissance

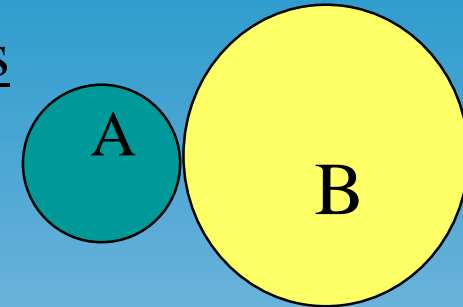
◆ D_S/D_V infini ; lois : cas purs de
croissance : grain A enrobé de C



B-I Les modèles géométriques 3D

- Echelle du grain : Contact entre 2 grains

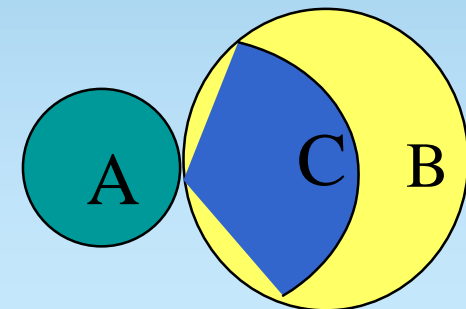
D_S/D_V nul ; lois germination-croissance



- D_S / D_V nul
 - GERMINATION AU CONTACT
 - CROISSANCE a partir du contact => Onde sph.
- CROISSANCE
 - résolution en régime d'interface
 - vitesse augmente puis diminue
 - car $S(t)$ aussi
 - résolution en régime diffusionnel

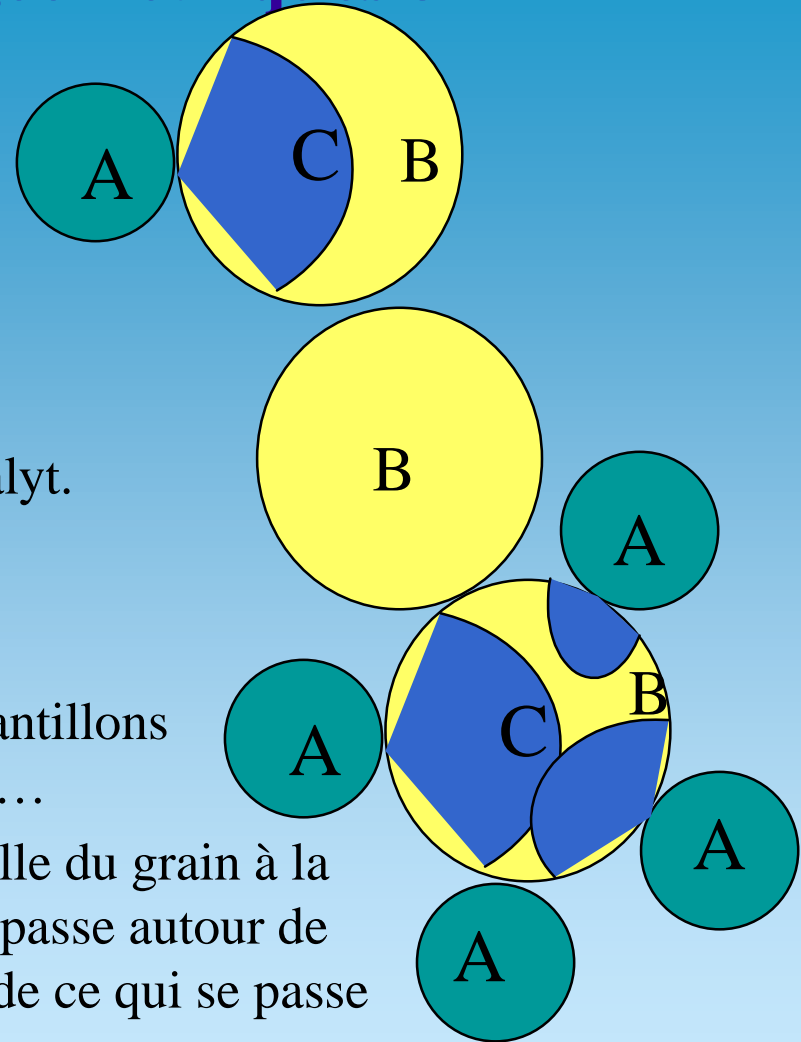
- Echelle de la cellule /germination

- résolution numérique ou analyt.



B-I Les modèles géométriques 3D

- Echelle du grain : D_S/D_V nul
- Echelle de la cellule
 - germination/croissance
 - résolution numérique ou analyt.
- Echelle de la poudre ?
 - Faire des moyennes sur des échantillons représentatif de cellules : à faire...
 - autre solution : passer de l'échelle du grain à la poudre directement, si ce qui se passe autour de chaque contact est indépendant de ce qui se passe autour des autres contacts :

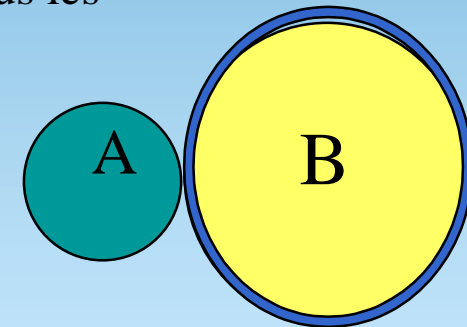


B-I Les modèles géométriques 3D

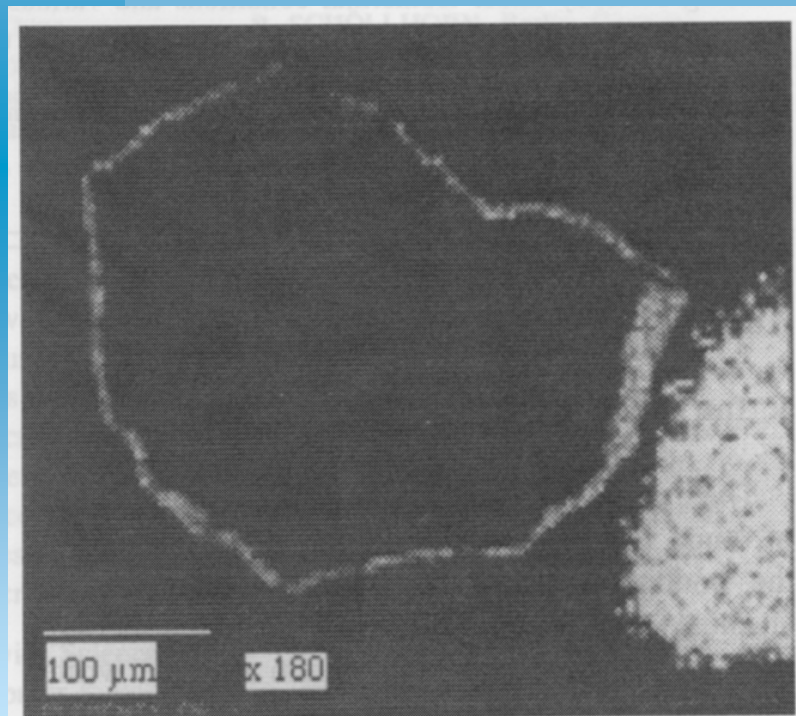
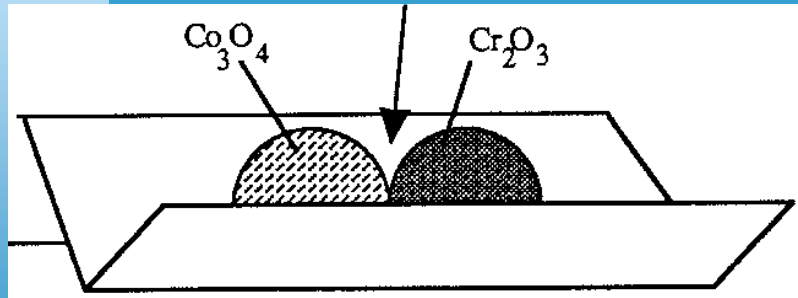
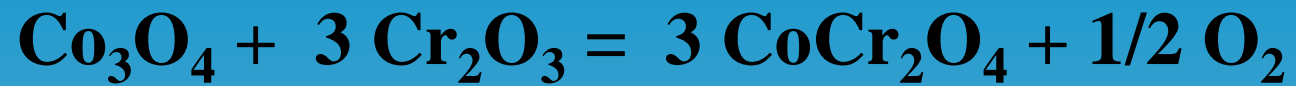
- Echelle du grain à la poudre en direct: $\underline{D_s/D_v \text{ nul}}$
 - Hyp.: ce qui se passe autour de chaque contact est indépendant de ce qui se passe autour des autres contacts
 - Si B en excès %A, alors $\lambda = \frac{V_{At}}{V_{A0}} \quad \lambda = \frac{s_{AB} N_{AB} f_0(t)}{4/3\pi N_A R_A^3}$
- $$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{A s_{AB} N_{AB} (R_A, R_B, \tau, \text{mode} - \text{mélange...})}{N_A} g_0(t, R_A, R_B, T, Pi...)$$
- Exemple : $\text{NiO} + \text{WO}_3 = \text{NiWO}_4$ en ATM (taille 50 à 800 μm)
 - modèle MG aléatoire $\Rightarrow N_{AB} = f(n_A, z_A, z_B, R_A, R_B)$,
 - résultat : influence des paramètres vitesse v - n_B , ou v - τ_B ou v - k_B en assez bon accord avec l'expérience.
 - Écarts expliqués par des amas de WO_3

B-I Modèles géométriques

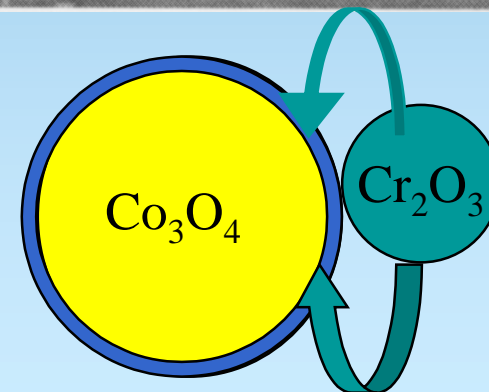
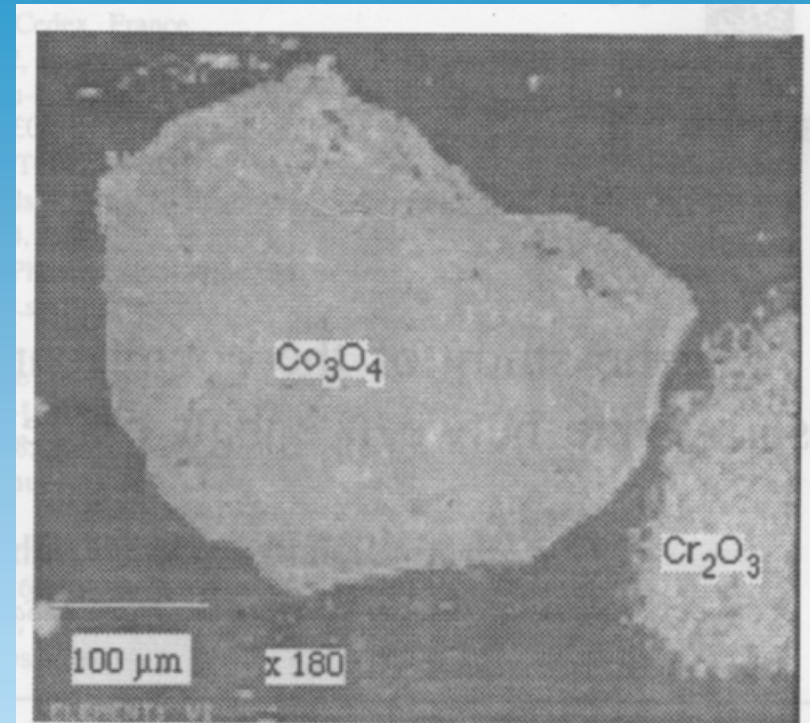
- Echelle du grain : contact entre 2 grains
- D_S/D_V infini ; lois de croissance
 - le milieu étant supposé connexe, tous les grains B seront entourés de C très vite, dès qu'un germe est apparu à un contact.
 - tout se passe comme si la géométrie du système était donné à partir de celle des grains ne contenant aucune espèce diffusante (B)
 - modèle géométrique = couronnes sphériques pour tous les grains si B sphérique
 - croissance par diffusion en général.
- Echelle de la poudre :
 - N_B grains B identiques
 - loi échelle du grain = loi échelle poudre
- Résultats identiques \Rightarrow modèles milieux pseudo-homogènes ou modèles milieux discrets.



Exemple de Ds grand devant Dv de croissance



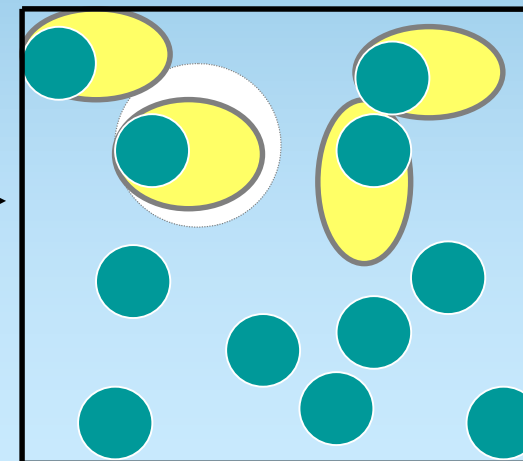
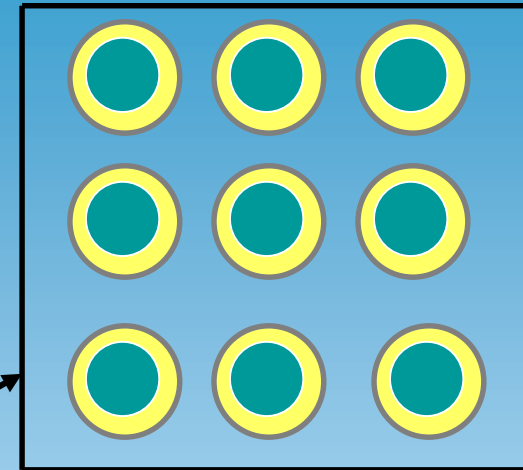
Microanalyse du chrome (espèce diffusante)



B-II Un exemple classique de résolution cinétique : la diffusion centripète ou centrifuge

■ Lois cinétique de diffusion

- ◆ réaction $AO + BO = ABO_2$
- modélisation de croissance par diffusion vol. dans C.
- cas le plus simple de diff.
- hypothèses
 - sym. sphérique
 - continuum de matière B
 - isotrope
 - (non isotrope)
 - A central isotaille
 - composition stoechiométrique
 - germ ou diff. superf. rapide



B-II Un exemple classique de résolution cinétique diffusion centripète

- cas purs de croissance par diffusion vol. dans C.

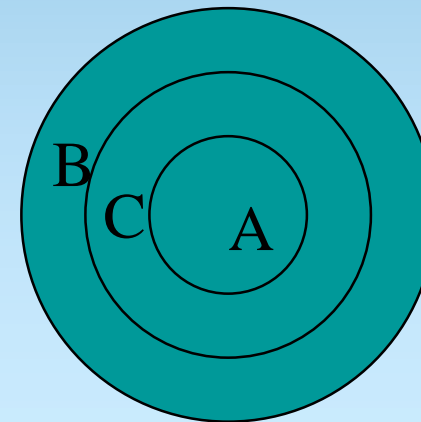
continuum de matière

- cas le plus simple de diff.
- hypothèses
 - sym. sphérique
 - continuum de matière B
 - A central isotaille
 - composition stoechiométrique
 - germ ou diff. superf. rapide

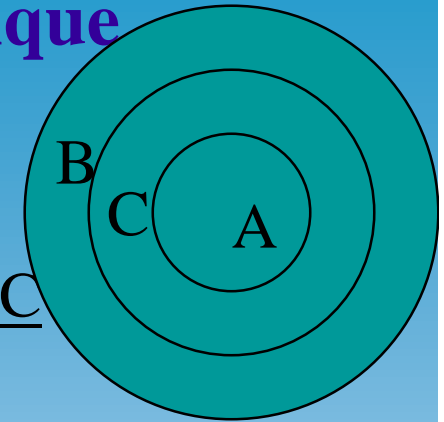
■ Lois : 3 cas

(2cas indépendants)

- diffusion B centripète (Valensi-Carter)
- diffusion A centrifuge
- contre-diff. cation

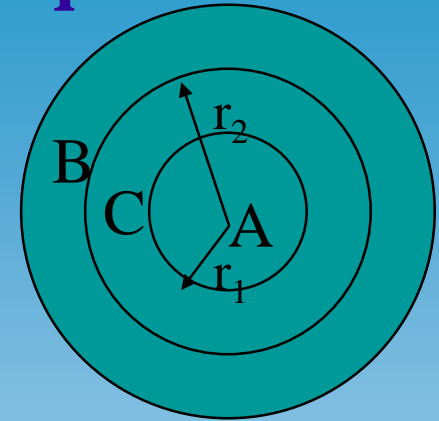


B-II Un exemple classique de résolution cinétique : la diffusion centripète ou centrifuge



- cas pur de croissance par diffusion vol. dans C
- diffusion B centripète (Valensi-Carter)
 - C se crée en avançant dans A central
 - 4 équations à écrire:
 - quantité de A restante à t
 - expression de la vitesse de diffusion
 - conservation des espèces : quantité de AO = quantité de ABO₂ formé
 - expression du degré d'avancement

B-II Un exemple classique de résolution cinétique : la diffusion centripète ou centrifuge



■ Notations :

r_0 (= r_{a0}): rayon initial du grain AO sphérique central

r_1 = rayon du grain AO à l'instant t

r_2 : rayon de la couronne sphérique [AO+ C]

r_3 : rayon de la sphère vide créée par la réaction de coeur à l'intérieur du grain AO
(ici avec V.C. , $r_3 = 0$ toujours)

car_1, car_2 : concentration de esp diff. A à l'interface AO/C (à l'interface BO/C)

cbr_1, cbr_2 : concentration de esp diff. B à l'interface AO/C (à l'interface BO/C)

N_b : nombre de grains B qui entourent le grain A

τ : rapport des quantités initiales de A et de B

τ_B : rapport des quantités initiales de B et de A

B-II Un exemple classique de résolution cinétique : la diffusion centripète ou centrifuge

■ Notations (suite) :

τ ou τ_A : rapport des quantités initiales de AO et de BO

τ_B : rapport des quantités initiales de BO et de AO

λ_B (λ_A): degré d'avancement défini par rapport à B(A)

D_a (D_b) : coefficient de diffusion de A (B) ou des lacunes de A (B)

k_{ab} : grandeur >0 , $k_{ab} = v_a D_b (c_{br2} - c_{br1}) / m^2 s^{-1}$

k_{ba} : grandeur >0 , $k_{ba} = v_b D_a (c_{ar1} - c_{ar2}) / m^2 s^{-1}$

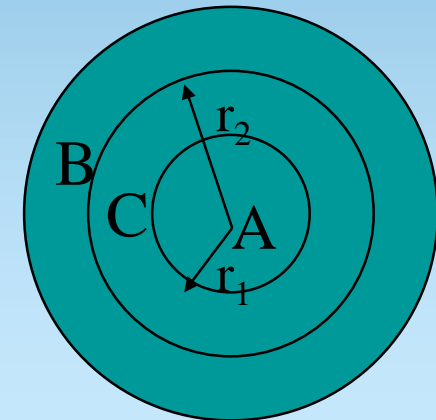
$k_B = v_b D_b (c_{br2} - c_{br1}) = k_{ab} v_b / v_a = k_{ab} (z_a / z_b) >0$

v_a (v_b) : volume molaire de A (B)

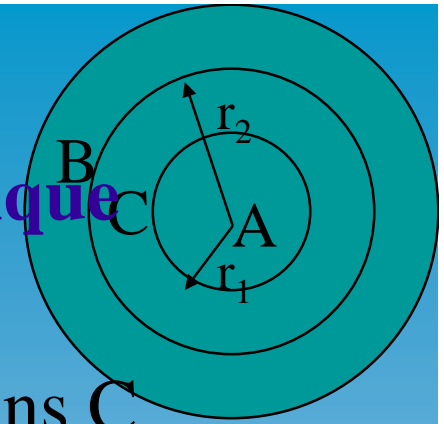
$z_a = v_c / v_a$: coefficient d'expansion de A ($z_b = v_c / v_b$)

k : constante d'avancement d'interface.

k_a : rapport de taille des grains, $k_a = R_A / R_B$



B-II Un exemple classique de résolution cinétique : la diffusion centripète ou centrifuge



■ cas pur - croissance par diffusion B vers A dans C

- ◆ volume Q_A de AO présent à t \Rightarrow quantité A(t) $\frac{Q_A}{v_a} = \frac{4\pi(r_1^3)}{3v_a}$ (1)
- ◆ conservation des espèces : quantité de AO disparue = quantité de ABO₂ formé $\frac{4\pi}{3v_b} (r_2^3 - r_1^3) = \frac{4\pi}{3v_a} (r_0^3 - r_1^3)$ (2)

- ◆ expression de la vitesse de diffusion
 - ◆ 2eme loi Fick - état stationnaire

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_b}{dr} \right) = 0 \quad \text{et} \quad r^2 \frac{dc_b}{dr} = \alpha > 0$$

$$d(\text{quantité de B}) - c_{br1} = -\alpha / r_2 + \alpha / r_1$$

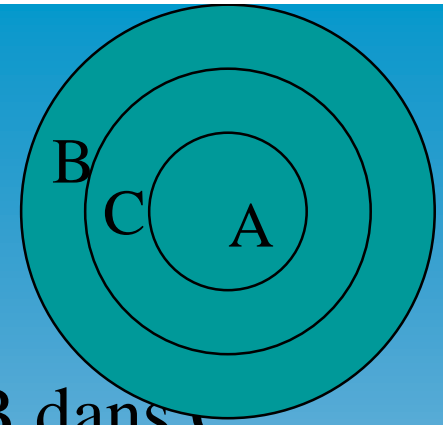
$$c_b = -\alpha / r + c_{ste}$$

(3)

- ◆ expression du degré d'avancement = AO disparu / AO consommable (total de AO) $\frac{1}{v_b} \left(\frac{dQ_B}{dt} \right) = \left(\frac{dc_b}{dr} \right)_{r=r_1} D_B 4\pi r_1^2$ $\frac{1}{v_b} \left(\frac{dQ_B}{dt} \right) = D_B 4\pi (c_{br2} - c_{br1}) \frac{r_1 r_2}{r_2^3 - r_1^3}$ (4)

$$\lambda = \frac{4\pi (r_0^3 - r_1^3) / 3}{4\pi (r_0^3) / 3} \quad \frac{r_1^3}{r_0^3} = 1 - \lambda$$

B-II Un exemple classique de résolution : la diffusion centripète ou centrifuge



■ Résolution : régime pur de diffusion B dans C

◆ différentie (1) $\frac{1}{va} \frac{dQ_A}{dt} = \frac{4\pi r_1^2}{va} \frac{dr_1}{dt}$ et (3) $\frac{1}{vb} \left(\frac{dQ_B}{dt} \right) = D_B 4\pi (cbr_2 - cbr_1) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}$

◆ $r_1^2 \left(\frac{dr_1}{dt} \right) = va D_B (cbr_2 - cbr_1) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}$ $r_1^2 \left(\frac{dr_1}{dt} \right) = kab \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}$ (5)

◆ (4) et (2) => relation $r_2(\lambda)$ et $r_1(\lambda)$: $\frac{r_1^3}{r_0^3} = 1 - \lambda$ $(r_2^3 - r_1^3) = za (r_0^3 - r_1^3)$

◆ soit $r_1 = r_0 (1 - \lambda)^{1/3}$ $r_2 = r_0 [(1 - \lambda)(1 - za) + za]^{1/3}$

◆ on porte dans (5) sachant que : $r_1^2 \left(\frac{dr_1}{dt} \right) = \frac{-r_0^3}{3} \frac{d\lambda}{dt}$

◆ on tire après intégration la loi « B » (parabolique si t petit):

$$\left[1 + (za - 1)\lambda \right]^{2/3} + (za - 1)(1 - \lambda)^{2/3} = za + 2(1 - za) \frac{k_{ab} t}{r_0^2}$$

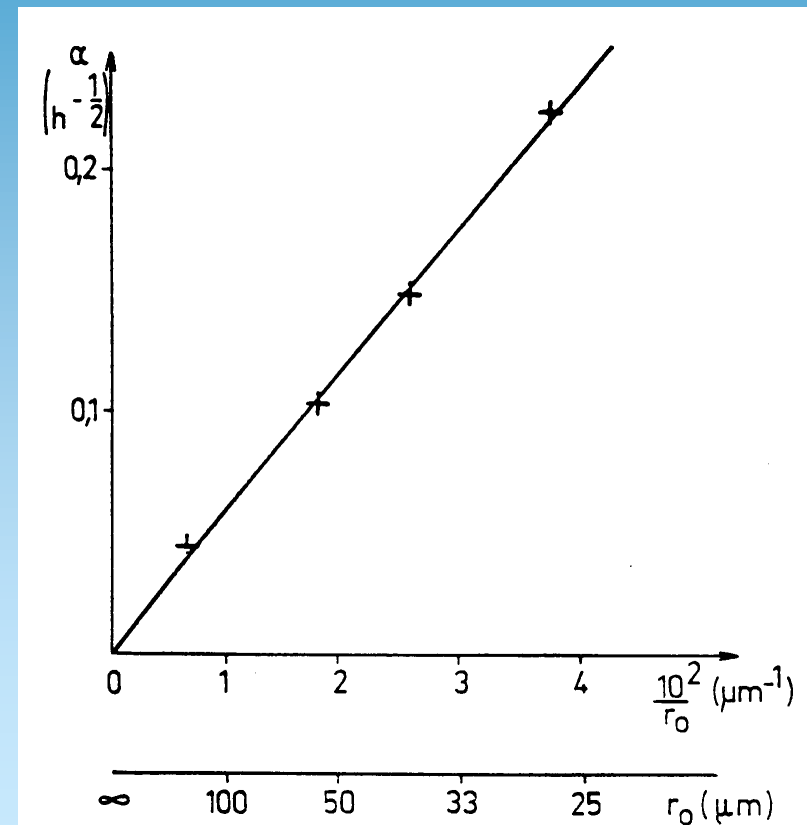
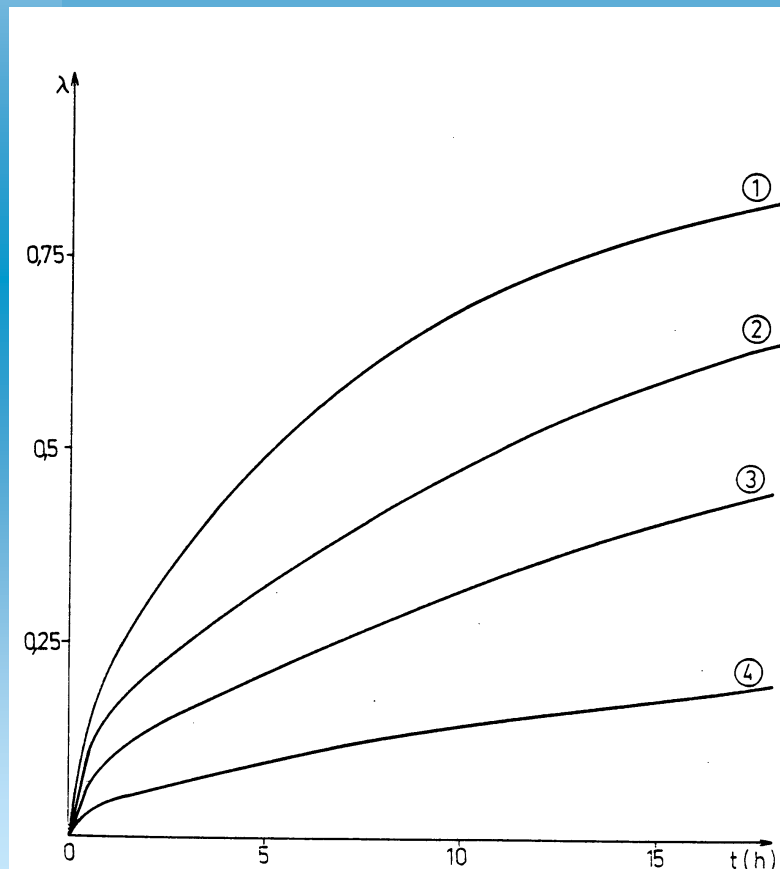
4-4 résultats expérimentaux

Effet de la division du solide sur la vitesse.

Systeme $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{MoO}_3$ $T = 487^\circ\text{C}$ $\text{PO}_2 = 100 \text{ mmHg}$

$\text{Mo/Co}=1$, $\alpha =$ pente de courbes λ (sqrt(t))

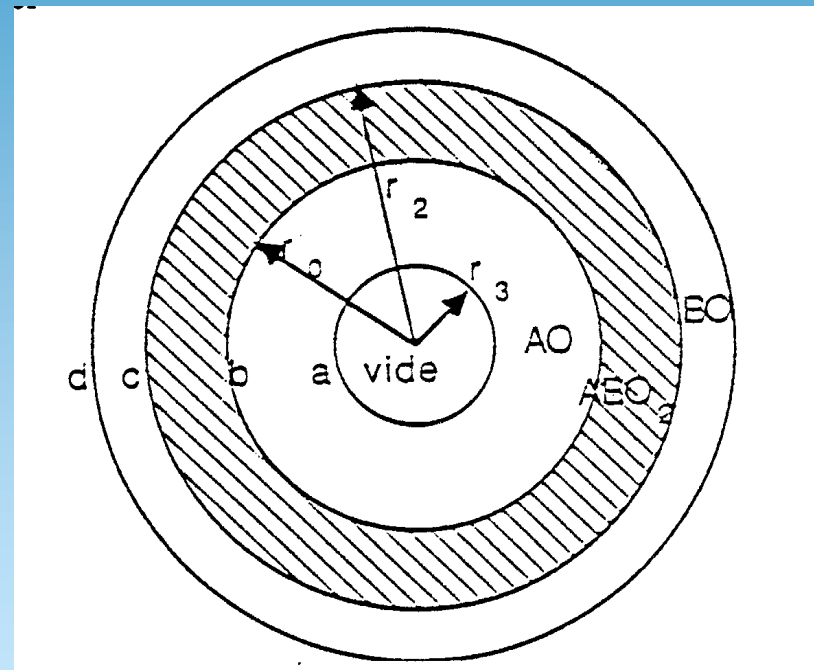
$r_0(\text{Co}_3\text{O}_4) = 1 \mu\text{m}$, $r_0(\text{MoO}_3)$ variable, $>20\mu\text{m}$



B-II Un exemple classique de résolution cinétique : la diffusion centripète ou centrifuge

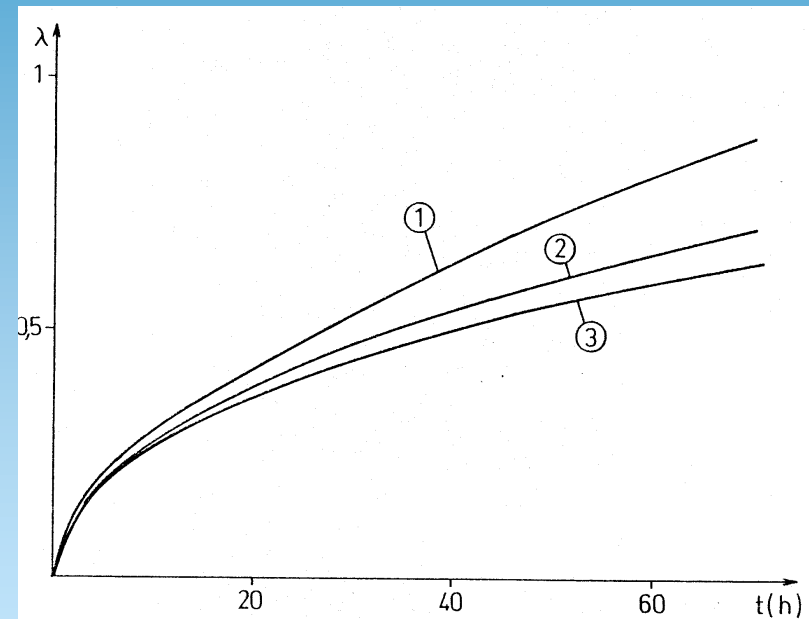
- Résolution : régime pur de diffusion A dans C
- diffusion centrifuge
- croissance externe
- LOI « A »

$$\frac{1}{3} za\lambda - \frac{1}{2} (1 + za\lambda)^{2/3} + \frac{1}{2} = zb k_{ba} \frac{t}{r_0^2}$$



B-II Un exemple classique de résolution cinétique : la diffusion centripète ou centrifuge

- **Comparaison des lois cinétiques -symétrie sphérique**
- Diffusions de B ou A dans C
 - ◆ 1 : loi A centrifuge (T I)
 - ◆ 3 : loi B centripète (VC)
 - ◆ 2 : loi AB, mécanismes en parallèle ; contre-diffusion de A et B dans C
- lois limites : t petit
 - ◆ loi A : $\lambda = \alpha_A \text{sqrt}(t)$
 - ◆ avec alpha proportion à $1/r_0$



Conclusion

■ Cinétique des systèmes solide-solide

◆ deux approches complémentaires :

◆ approche microscopique du mécanisme

- définition des espèces diffusantes
- définition des interfaces mobiles (marqueurs)
- lien de k_{ab} avec $D_b \{T, C_i (P_i)\}$

◆ approche géométrique : état de division des solides défini par les paramètres de configuration de l'empilement granulaire

- taille des grains / forme (sphères, cylindres...)
- composition globale (ou locale si D_s / D_v est quasi-nul)
- disposition relative des grains si D_s / D_v est quasi-nul