

Transformation d'un ensemble de grains: géométrie et réactivité

- Introduction
- Test "étape limitante"
- Test "cas limite"
- Germination-croissance anisotrope
- Germination-croissance isotrope
- Validation d'un modèle de transformation
- Conclusions

Avec la participation de:

M. Soustelle

F. Valdivieso

J. P. Viricelle

K. Surla

V. Bouineau

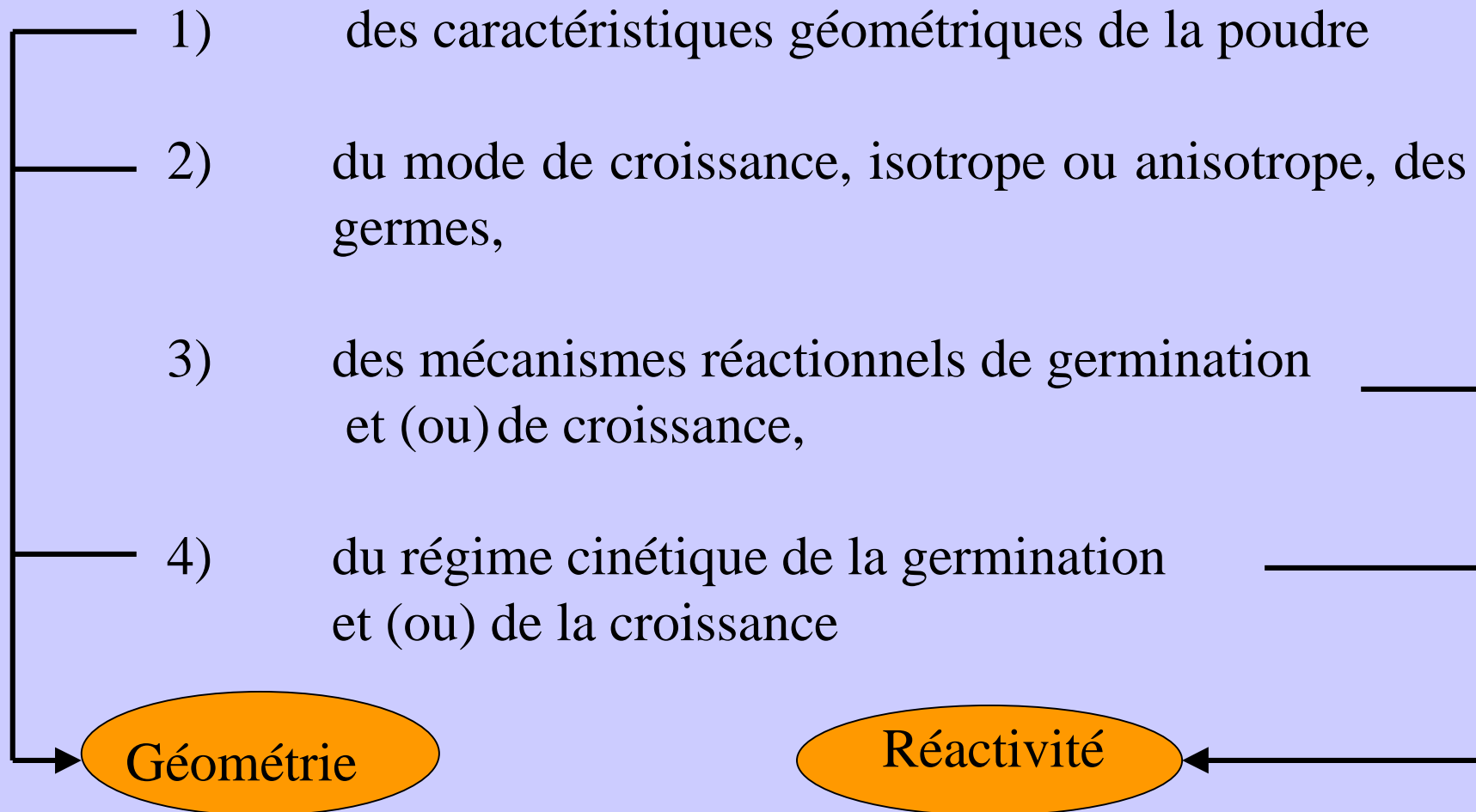
K. Nahdi

S. Perrin

P. Suhubiette

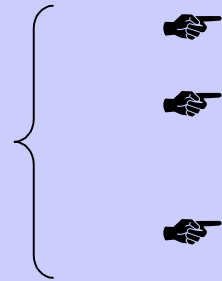
...

De quoi dépend la vitesse de transformation ?



1) Caractéristiques géométriques des grains

État initial



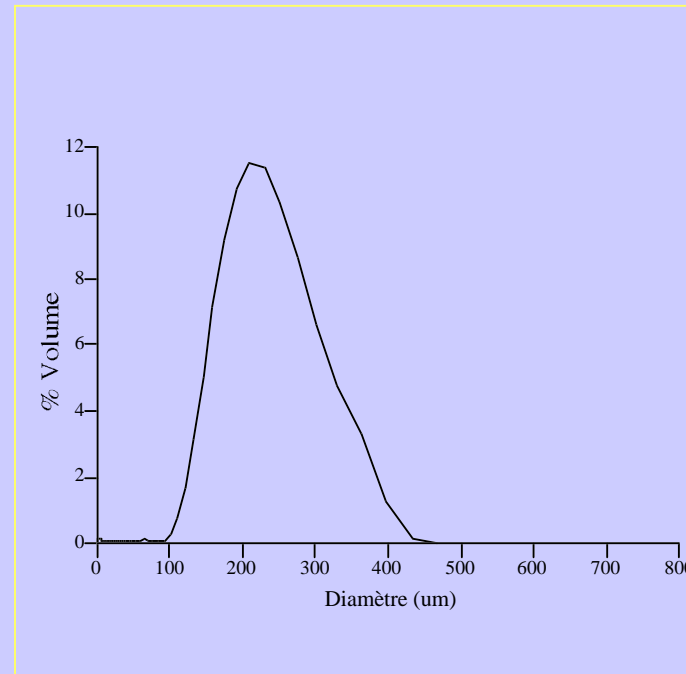
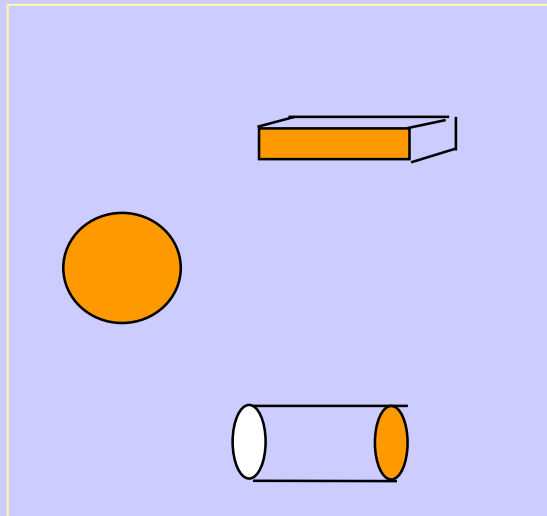
la forme des grains,



les dimensions,

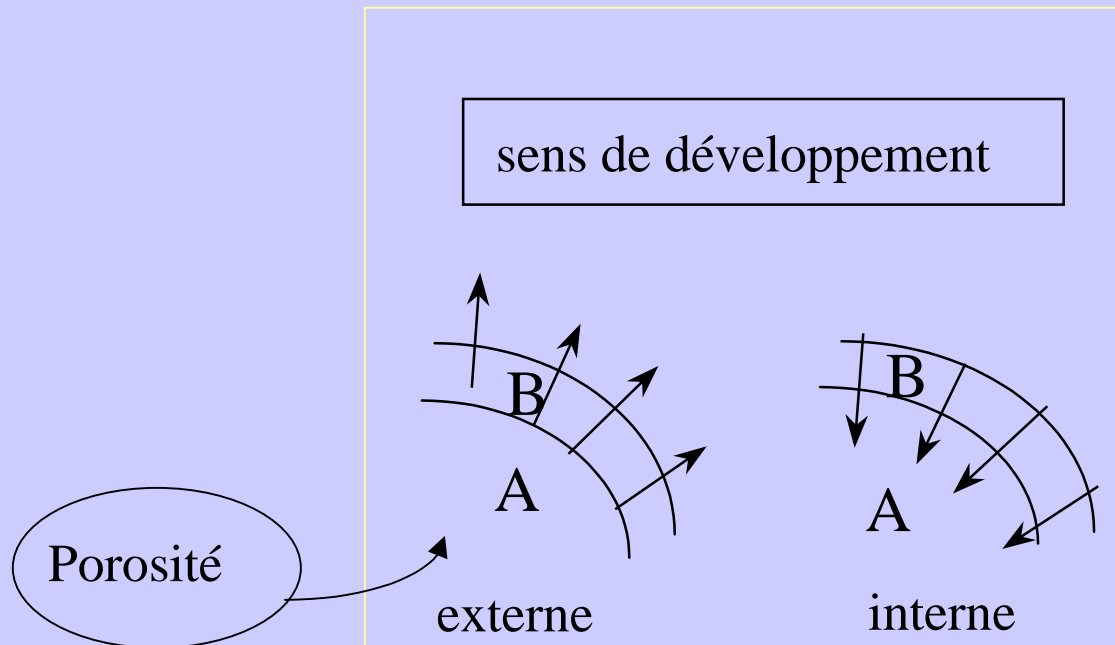


la distribution granulométrique,



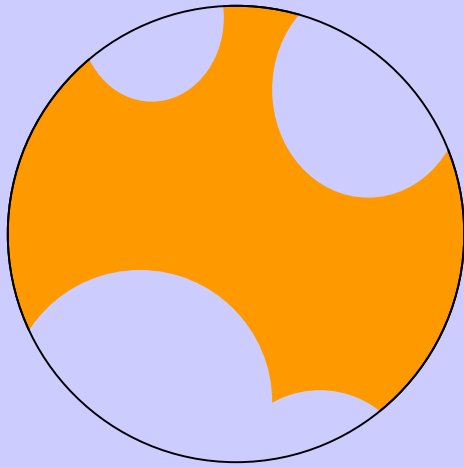
En cours de transformation:

- ➔ Le sens de développement de la nouvelle phase, lié au mécanisme réactionnel => réactivité

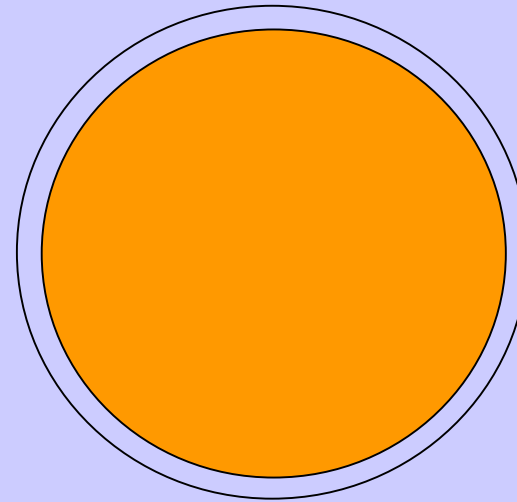


- ➔ Phénomènes d'expansion, contraction, ex-nucléation, fissuration, ...
lié au rapport de Pilling et Bedworth: $Z=1, <1, >1$

2) Mode de croissance des germes



Croissance isotrope



Croissance anisotrope

3) Mécanismes réactionnels de germination et (ou) de croissance

- *Germination*

- en surface

- P et T fixés, fréquence surfacique γ constante

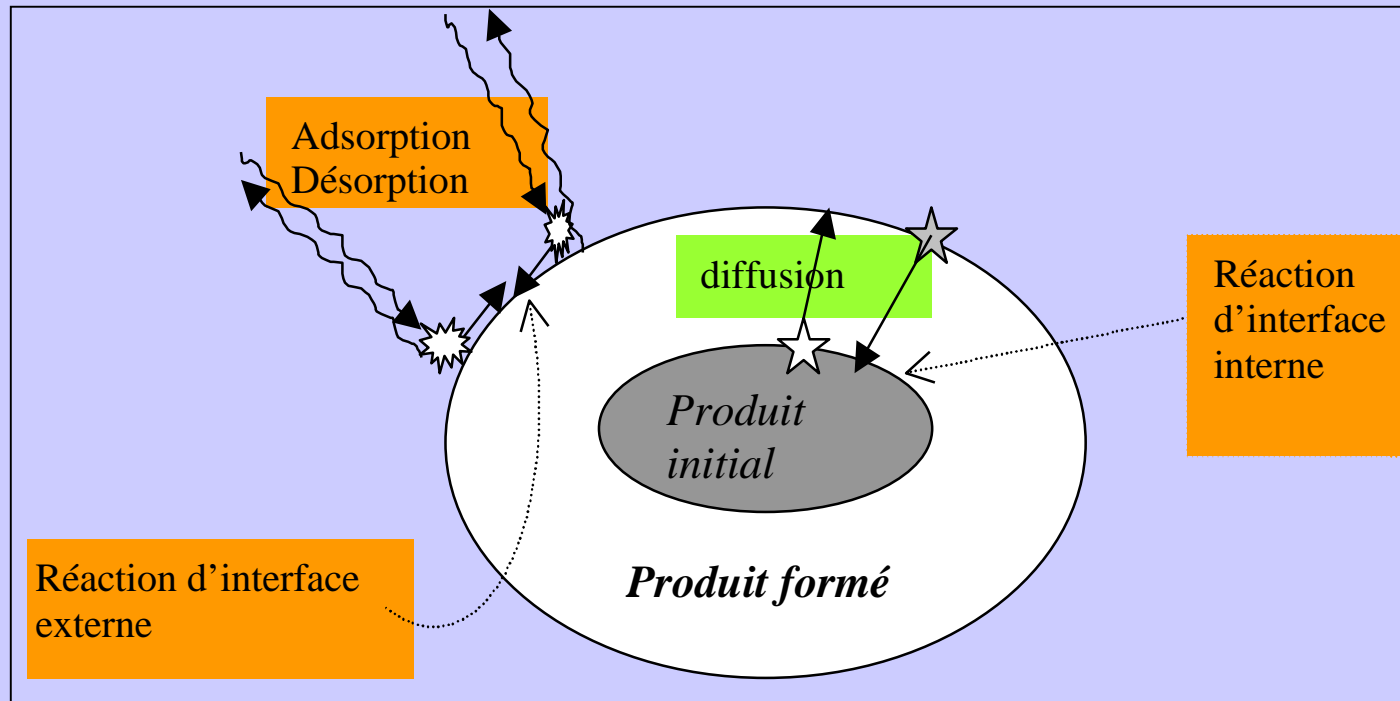
- nombre germes $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$

- étapes élémentaires: précipitation du germe ...

- vitesse surfacique = $\gamma n_c / N_A \ll$ vitesse de réaction

Mais ... qu'est-ce qu'un germe?

- *Croissance anisotrope*



- Etape limitante \Rightarrow vitesse surfacique

Interface: ϕ

Diffusion:
 $\phi \times f(\text{géométrie})$

Existe-t-il une étape limitante de croissance?

Test du " ϕE "

$$d\alpha/dt = \phi(T, P_i, \dots) E(t)$$

Vérification de l'hypothèse de l'étape limitante test du ϕE

- Vitesse $d\alpha/dt = \phi(P_i, T) E(\text{temps})$?
- Principe: méthode des décrochements

–commencer la transformation sous Y_1

–décrochement à t_a : Y_1 en Y_2

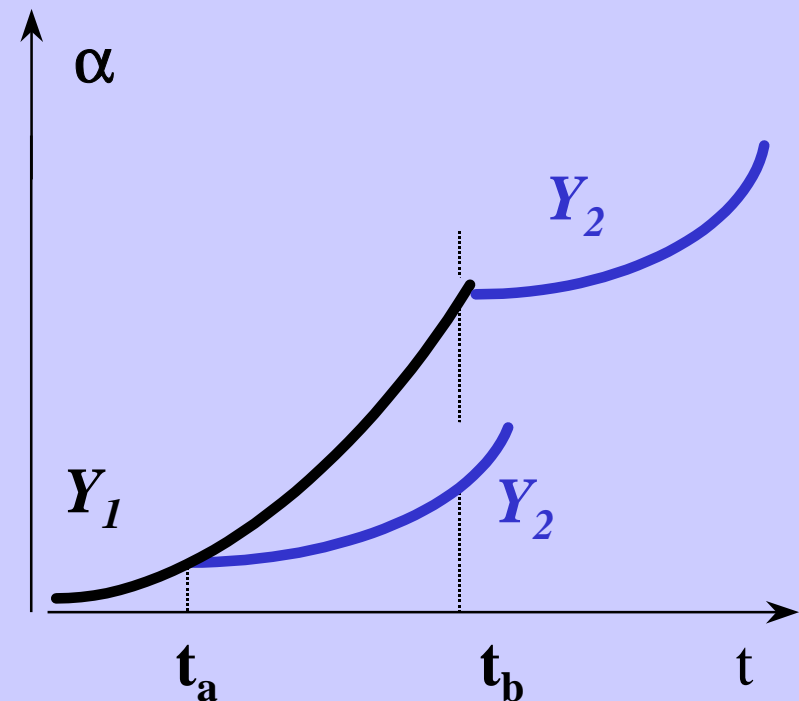
$$d\alpha/dt_{\text{gauche}} = \Phi(Y_1) \cdot E(t_a, Y_1)$$

$$d\alpha/dt_{\text{droite}} = \Phi(Y_2) \cdot E(t_a, Y_1)$$

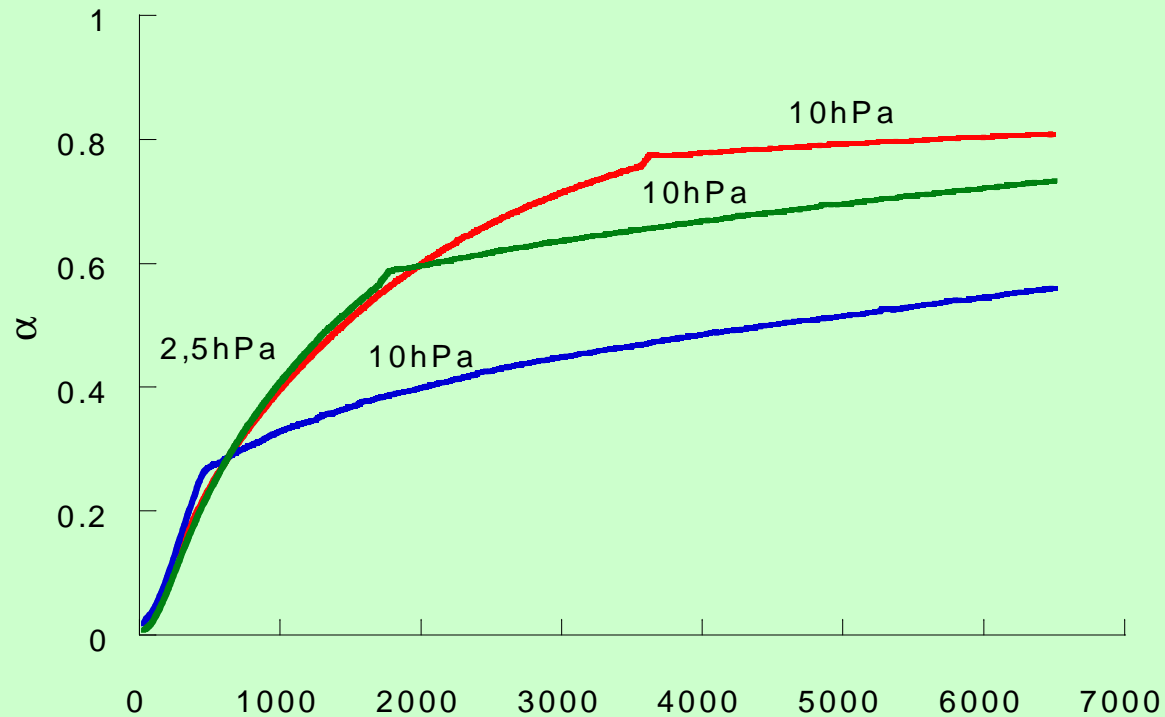
–décrochement à $t_b > t_a$

$$d\alpha/dt_{\text{gauche}} = \Phi(Y_1) \cdot E(t_b, Y_1)$$

$$d\alpha/dt_{\text{droite}} = \Phi(Y_2) \cdot E(t_b, Y_1)$$



Déshydroxylation de la kaolinite



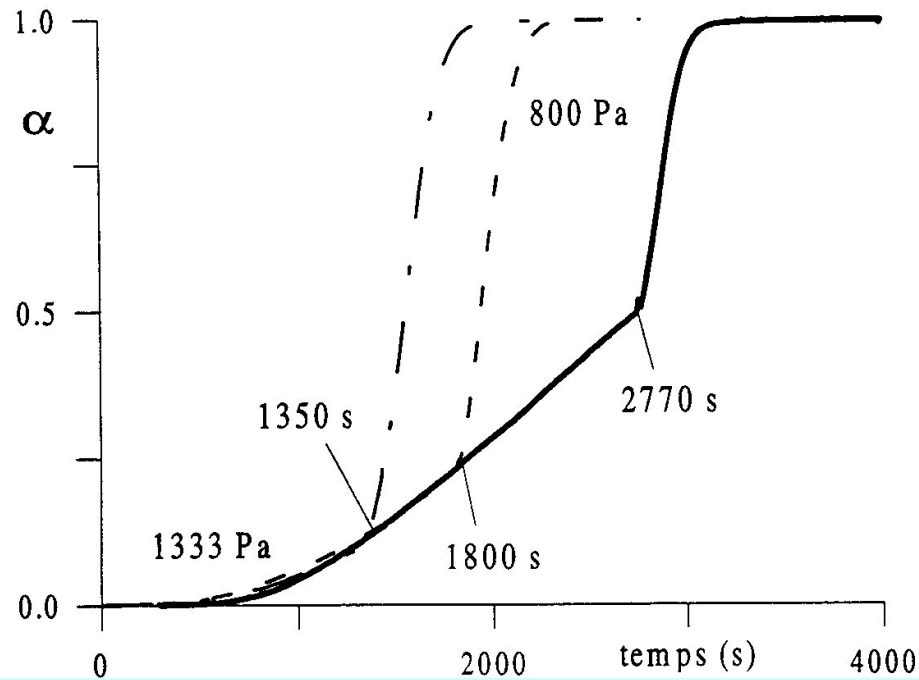
Décrochement: P(H₂O)

de 2,5 à 10 hPa

T= 500°C

α	0.25	0.57	0.75	0.84	0.9
v_d (s ⁻¹)	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$4.26 \cdot 10^{-5}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$8.87 \cdot 10^{-6}$	$2.07 \cdot 10^{-6}$
v_g (s ⁻¹)	$6.42 \cdot 10^{-4}$	$1.81 \cdot 10^{-4}$	$7.09 \cdot 10^{-5}$	$4.43 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-5}$
v_d/v_g (± 0.2)	0.26	0.23	0.25	0.20	0.20

Décomposition du carbonate de calcium



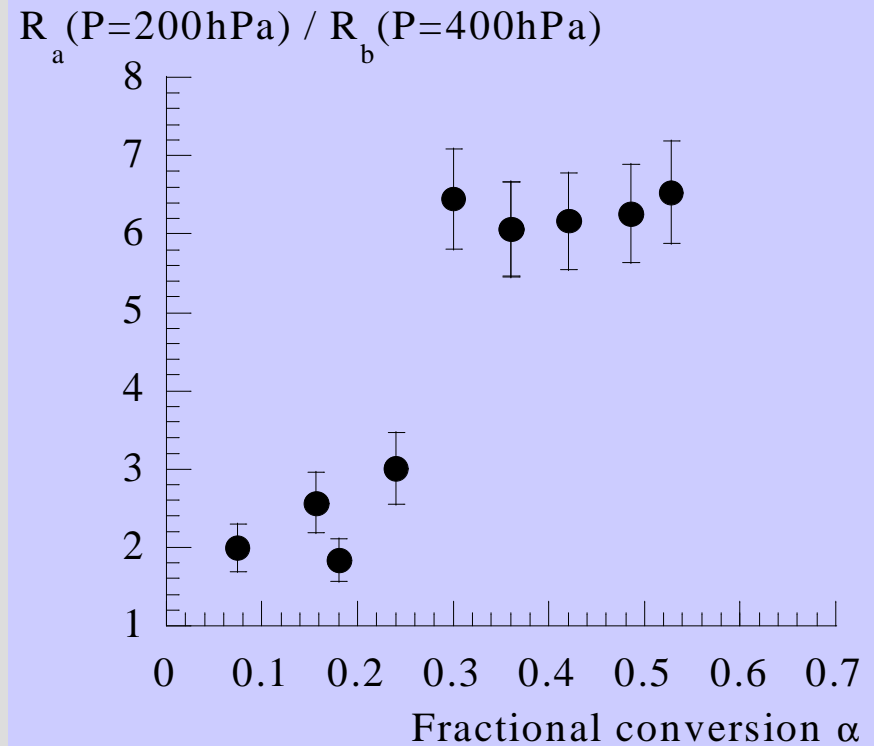
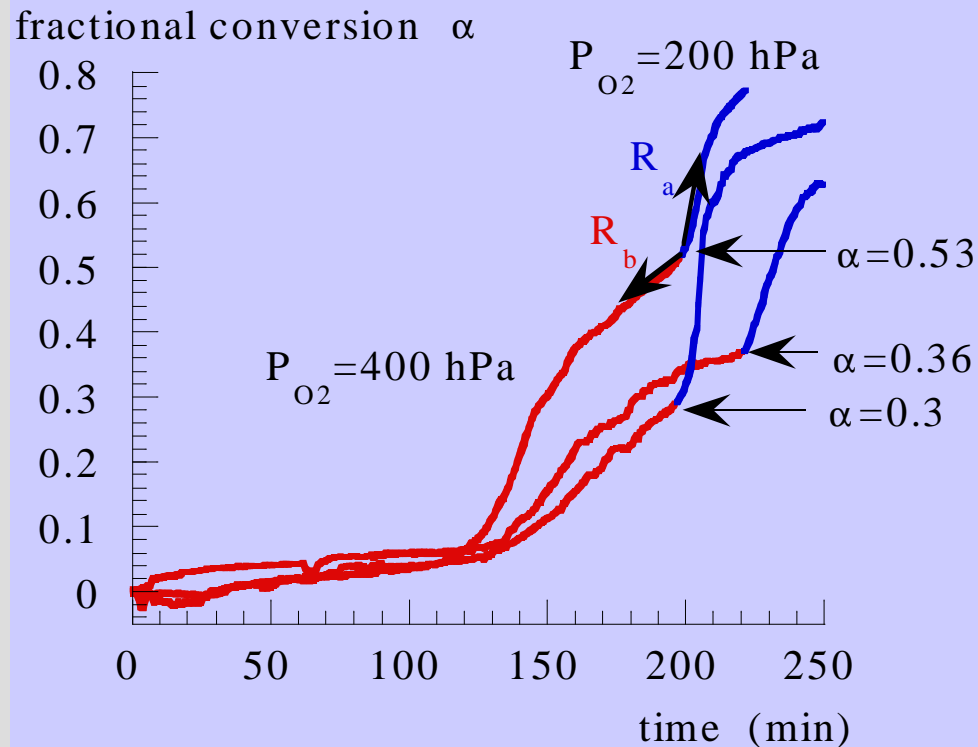
Décrochement en $P(\text{CO}_2)$:

de 1333 à 800 Pa

$T = 700^\circ\text{C}$

t décrochement (s)	α à t décrochement	R_g (s^{-1})	R_d (s^{-1})	$\frac{R_d}{R_g}$
1350	0,11	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	4,09
1800	0,24	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$8,10 \cdot 10^{-4}$	3,92
2770	0,50	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	4,06

Oxydation d' un alliage AlMg:



700°C - $P(O_2)$: de 400 à 200 hPa

Test du ϕE validé:

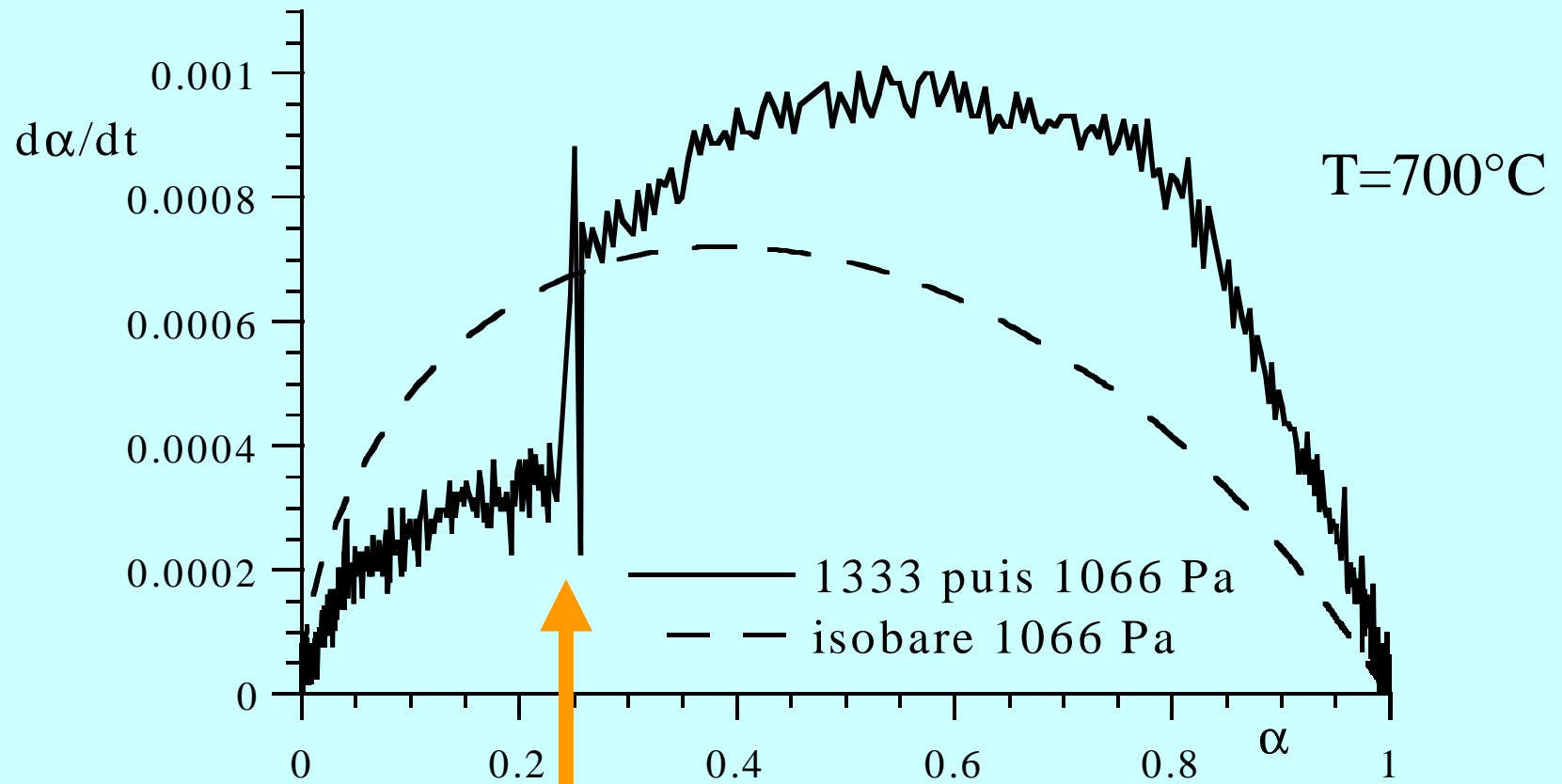
est-ce que la germination et la croissance sont en compétition?

$E(\alpha)$ ou $E(t, \dots)$?

Test du "cas limite"

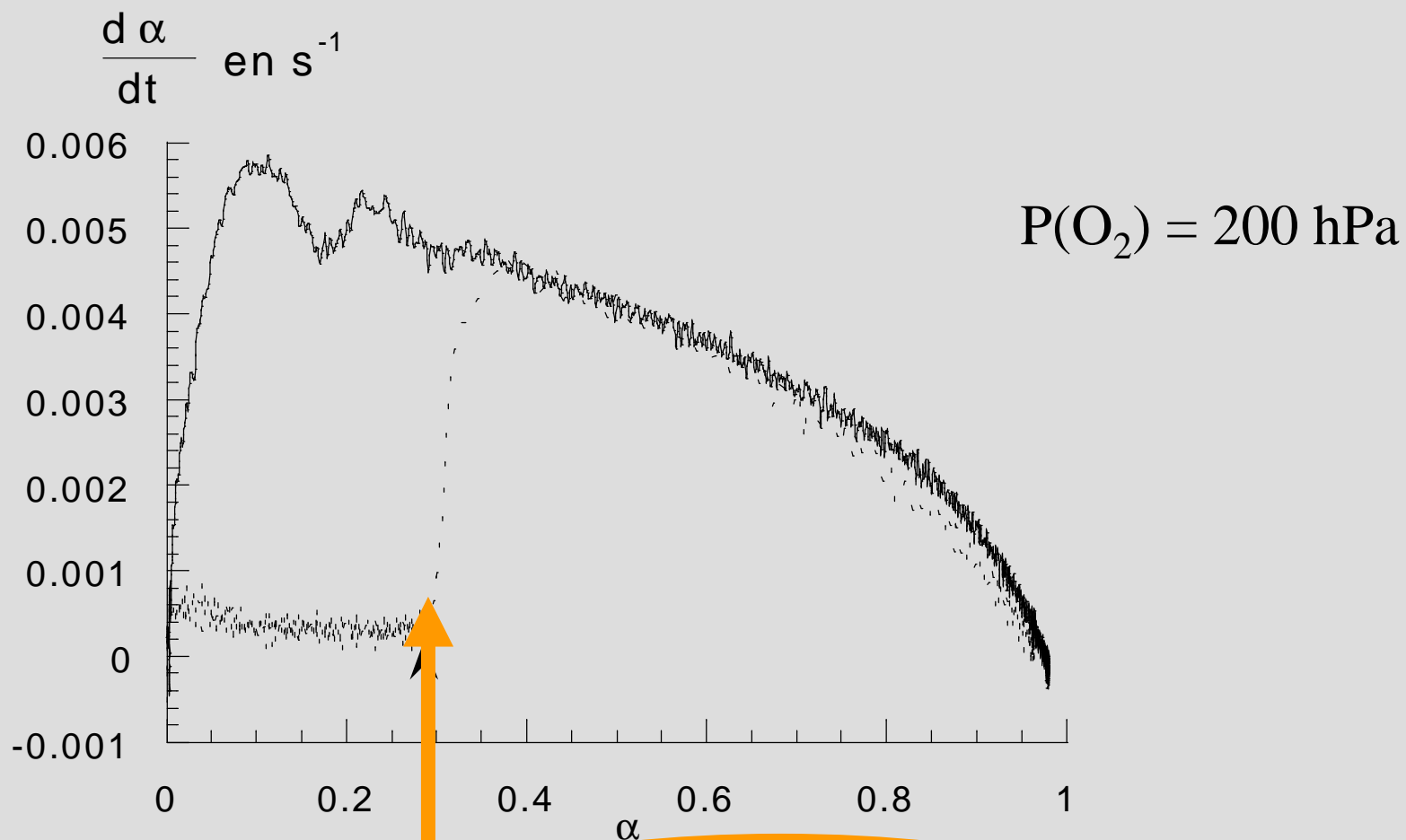
Influence de l'histoire sur la vitesse de réaction

Décomposition du carbonate de calcium



Décrochement en $P(\text{CO}_2)$

Oxydation du magnésium



Décrochement 500 -> 510°C

Si le test du "cas limite" est validé:

- E est une fonction de α
- Un seul processus (germination ou croissance) est à prendre en considération, l' autre est *instantané*
- La vitesse est une fonction monotone du temps (et de α)

Modèles de transformation et lois de vitesse en cas limite ?

- Sharp et al. (1966)

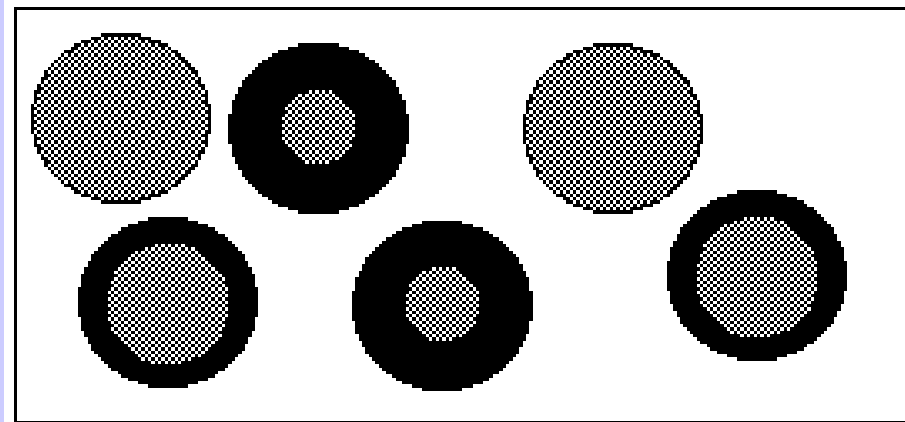
Symbole	hypothèses	$f(\alpha)$	$E(\alpha)$
F ₁	Croissance instantanée	$(1 - \alpha)$	$(s_0/n_0)(1 - \alpha)$
R ₂	Cylindres, développement interne, étape d'interface interne	$(1 - \alpha)^{1/2}$	$(s_0/n_0)(1 - \alpha)^{1/2}$
R ₃	Sphères, développement interne, étape d'interface interne	$(1 - \alpha)^{2/3}$	$(s_0/n_0)(1 - \alpha)^{2/3}$
D ₁	Plaquettes, développement interne, diffusion	$1/2\alpha$	$(s_0/n_0)/2\alpha$
D ₂	Cylindres, développement interne, diffusion	$1/-\ln(1 - \alpha)$	$(2s_0/n_0)/-\ln(1 - \alpha)$
D ₄	Sphères, développement interne, diffusion	$3/(2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1])$	$(s_0/n_0)/([(1 - \alpha)^{-1/3} - 1])$

- Autres lois:
 - $Z \neq 1$
 - développement interne, interface externe
 - développement externe, interface interne / externe
- Logiciel « CIN »

Si le test du "cas limite" n'est pas validé:

- E n'est pas une fonction de α : la vitesse à un α donné dépend du passé
- Les deux processus (germination et croissance) sont à prendre en considération: *compétition*
- Deux types de modèles:
 - germination-croissance anisotrope
 - germination-croissance isotrope

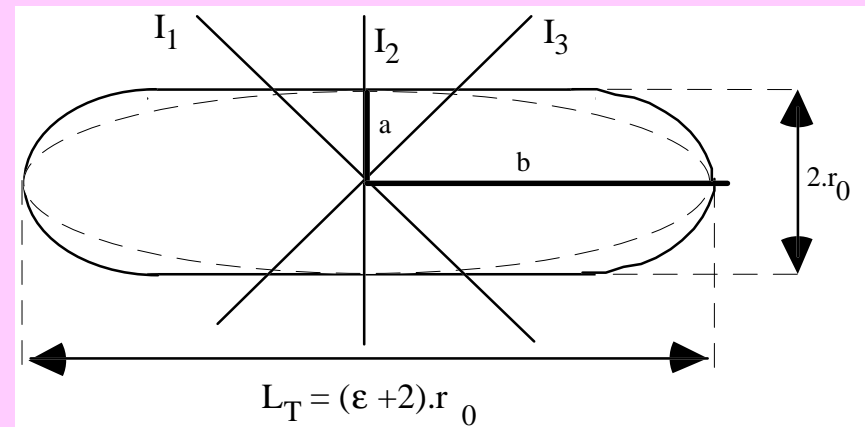
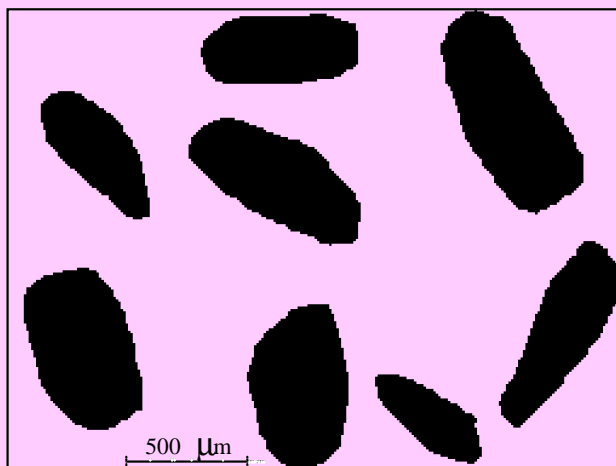
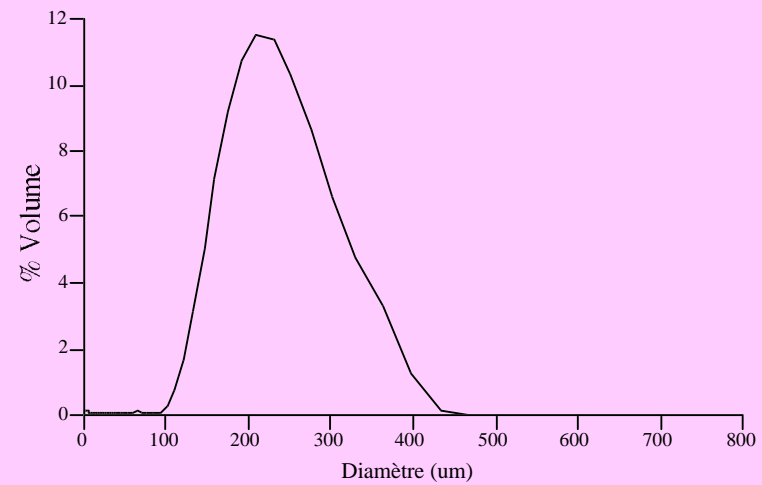
Germination-croissance anisotrope



Hypothèses

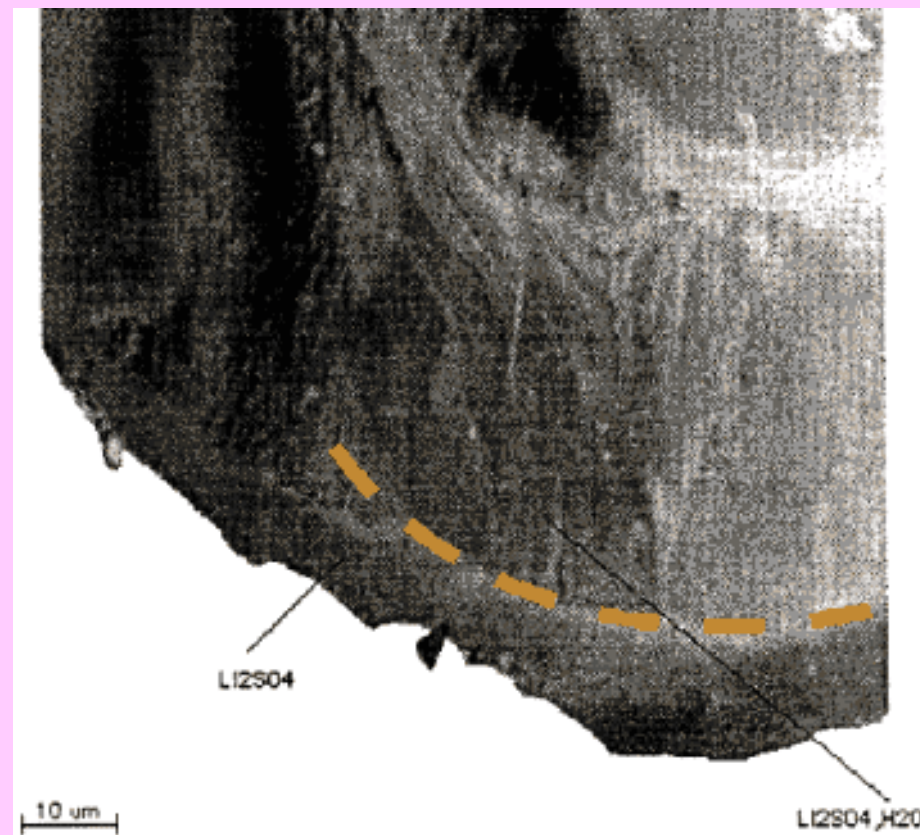
- Germination en surface (fréquence constante si T et P_i fixés)
- Croissance tangentielle "instantanée"
- Croissance radiale
- Sphères, cylindres, plaquettes

Déshydratation du sulfate de lithium monohydraté



Déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

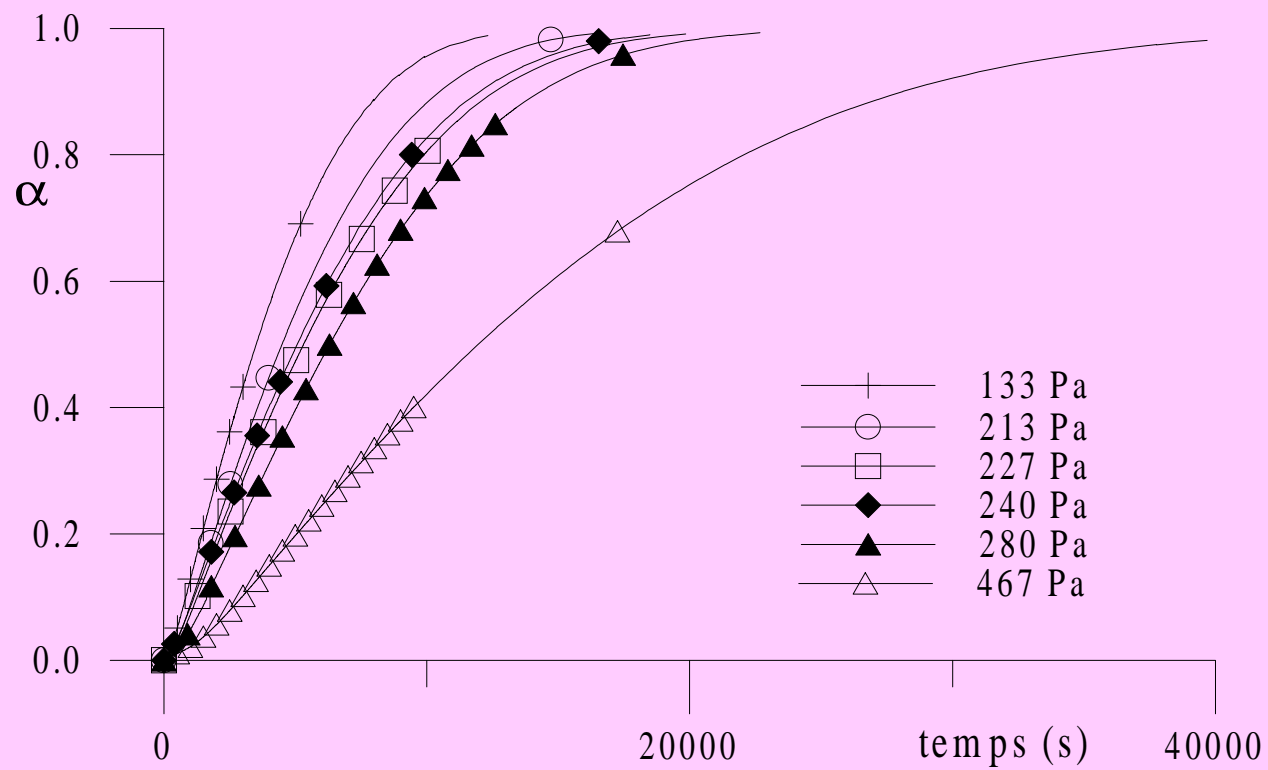
- Observation d'un grain $\alpha = 0,11$
- Absence de porosité interne



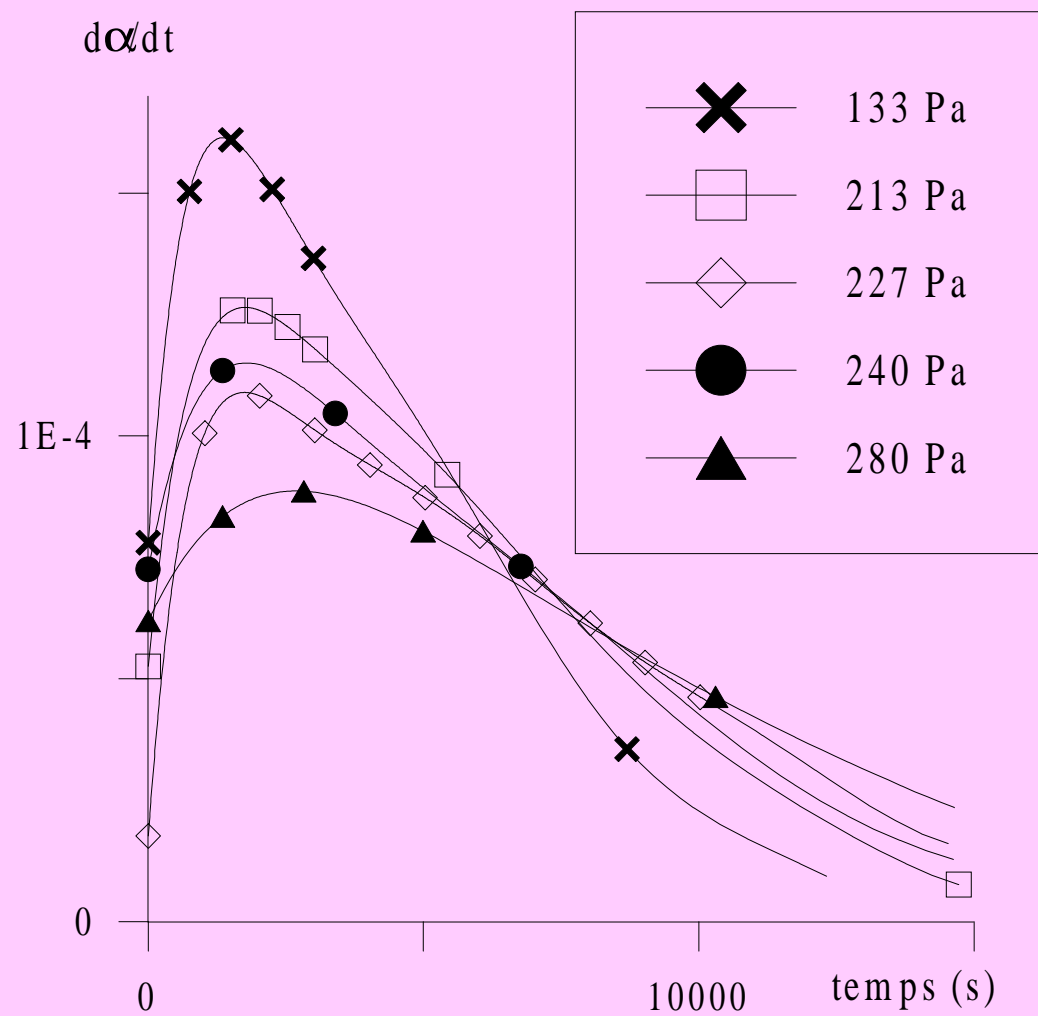
=> Sens de développement interne

Déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

T=80°C



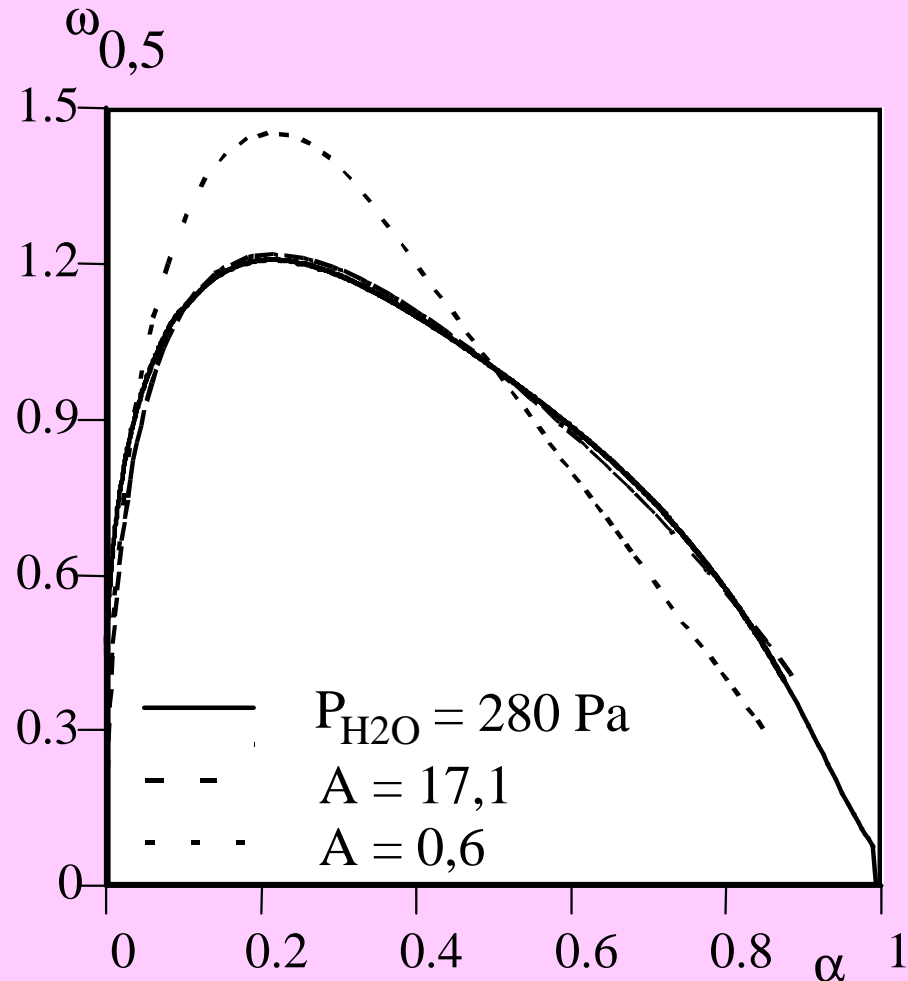
Déshydratation du sulfate de lithium monohydraté



Déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

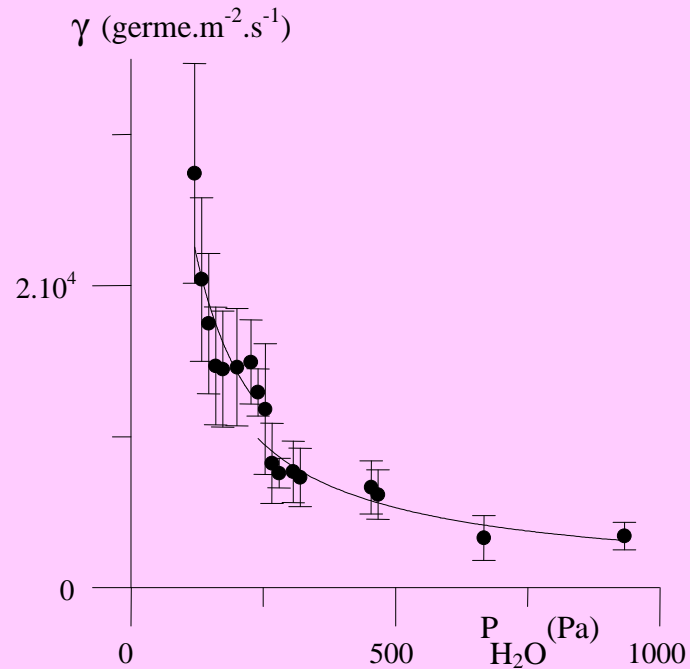
$$A = \frac{r_0 s_0}{V_{m_A}} \frac{\gamma}{\phi}$$

$$\theta = \frac{V_{m_A} \phi}{r_0} t$$

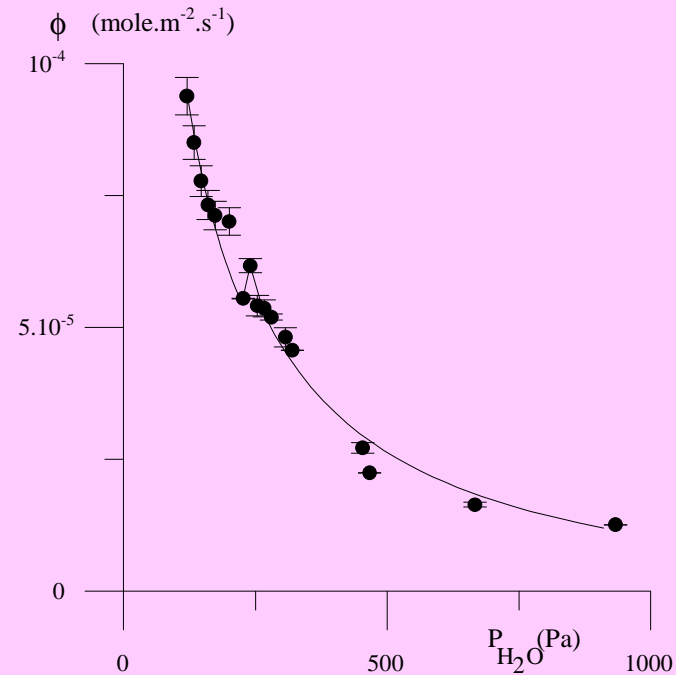


Etape limitante de croissance: interface interne

Déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

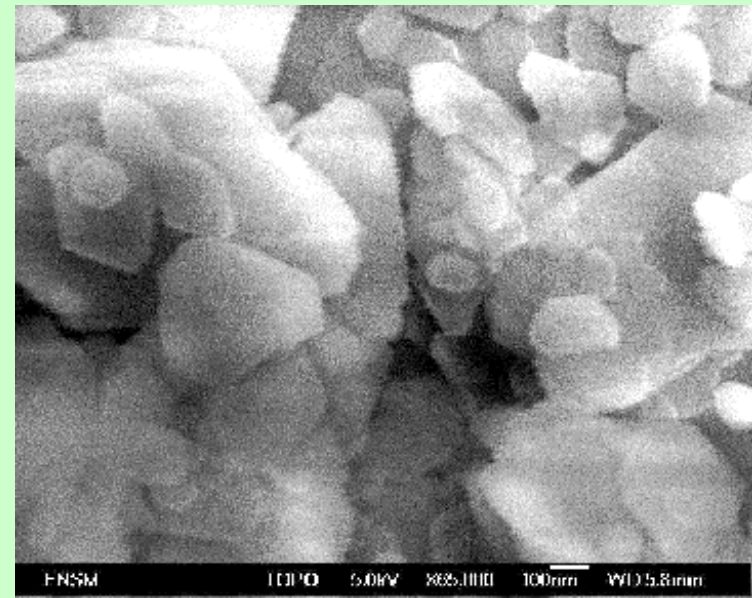
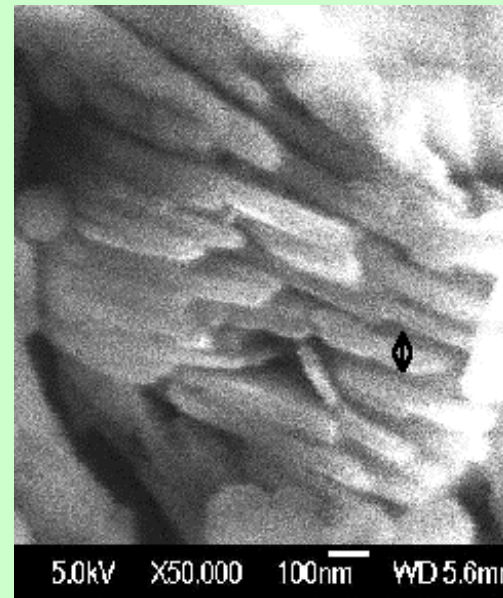
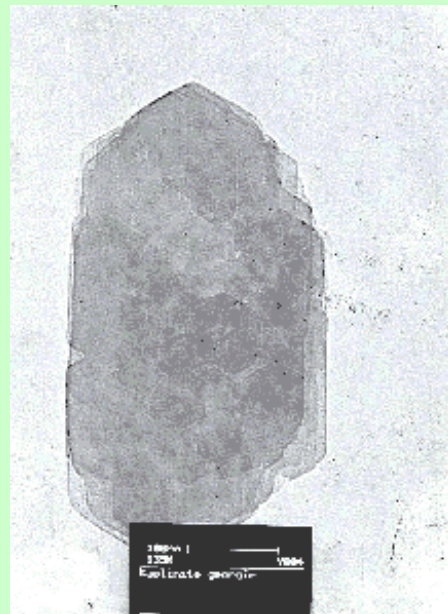


Variation de la fréquence
surfactive de germination
avec la pression de vapeur
d'eau



Variation de la réactivité
surfactive de croissance avec
la pression de vapeur d'eau

Déshydroxylation de la kaolinite



Etat initial \longrightarrow Etat final identique

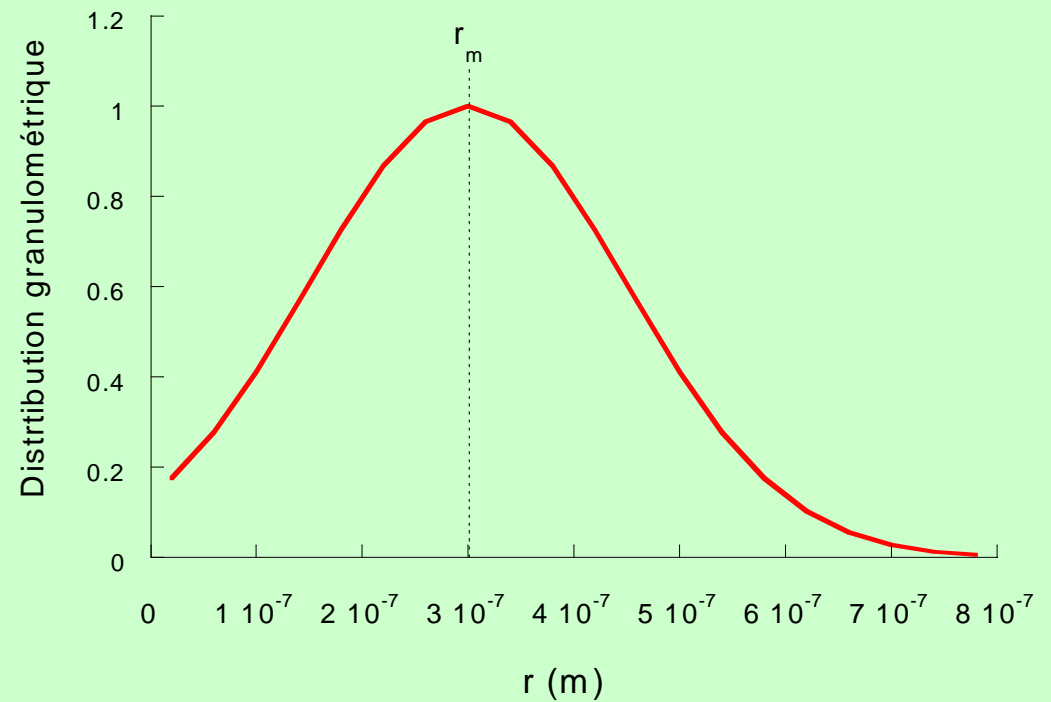
Sens de développement: interne

Déshydroxylation de la kaolinite

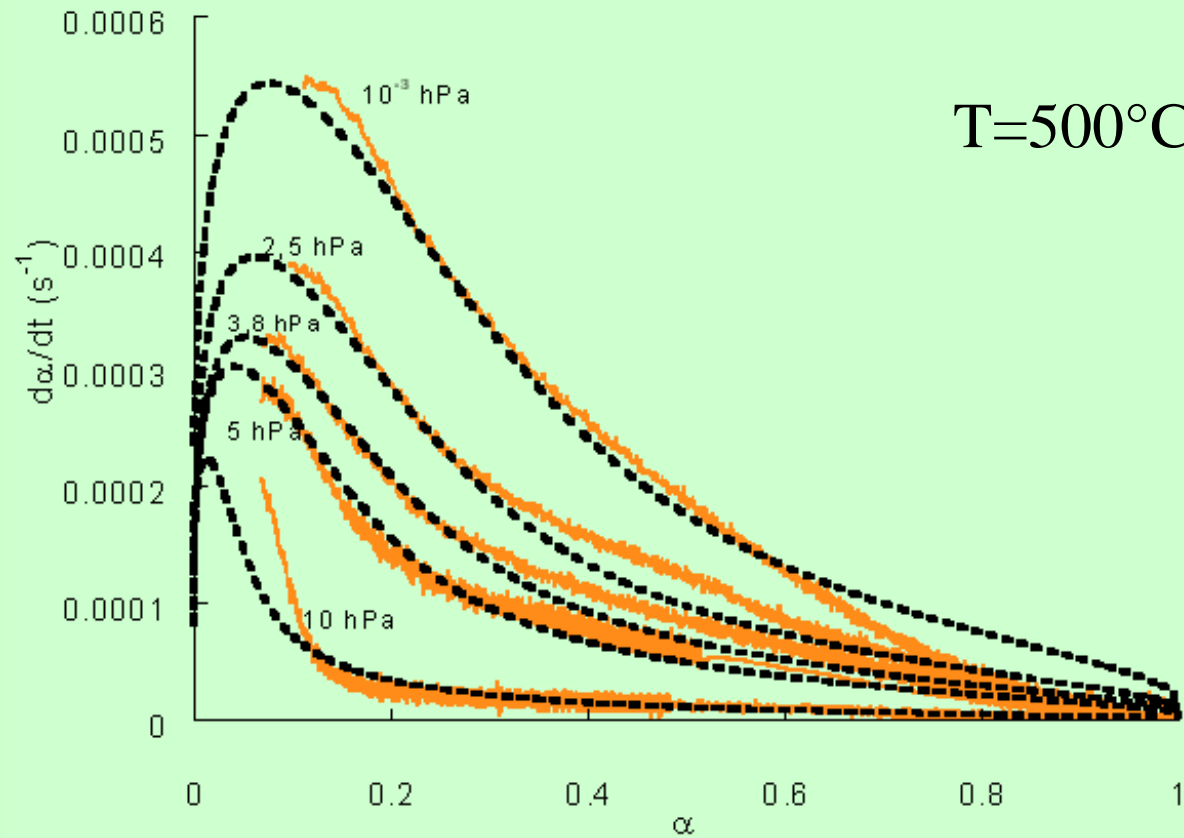
Grains cylindriques $r_m = 0,3\mu\text{m}$
 $l = 0,05\mu\text{m}$



Distribution
granulométrique



Déshydroxylation de la kaolinite



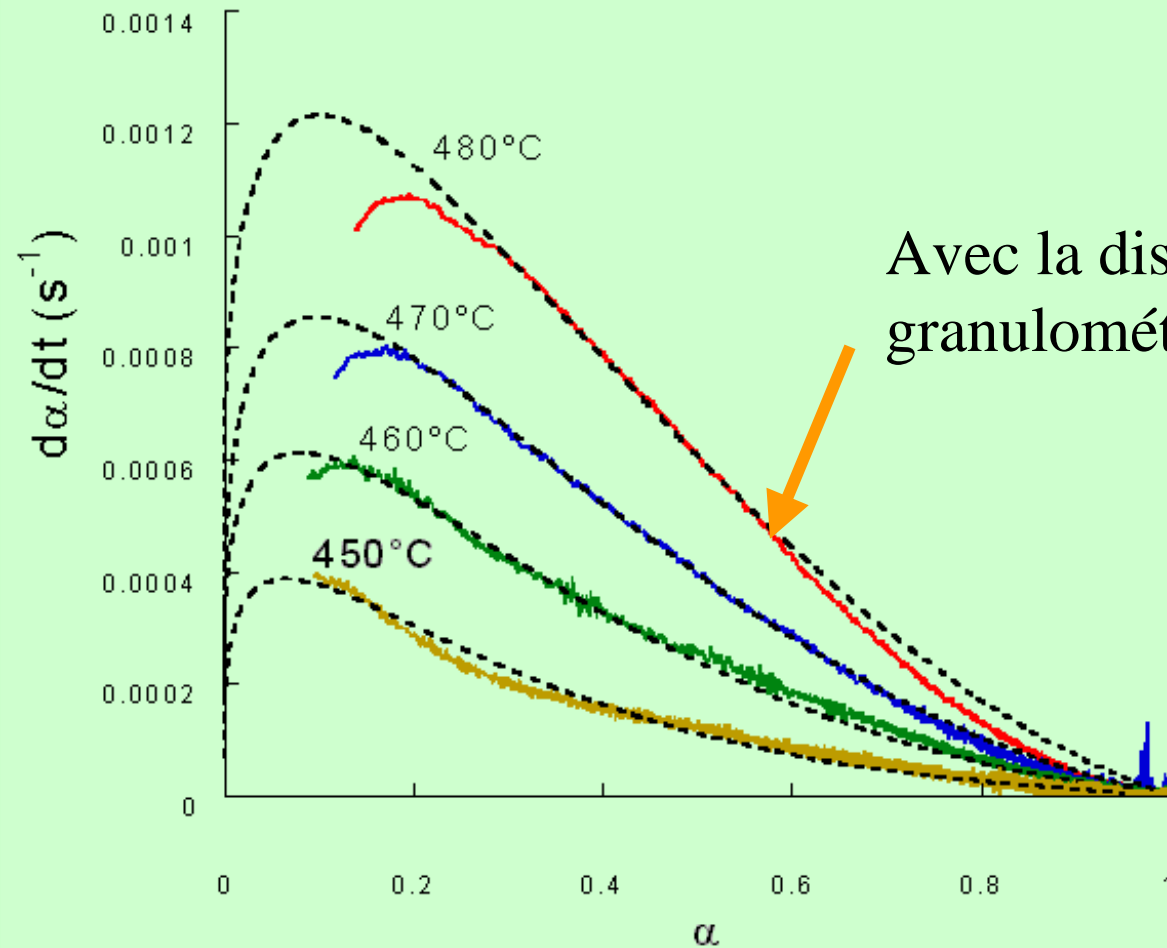
$T=500^{\circ}C$

Rayon moyen

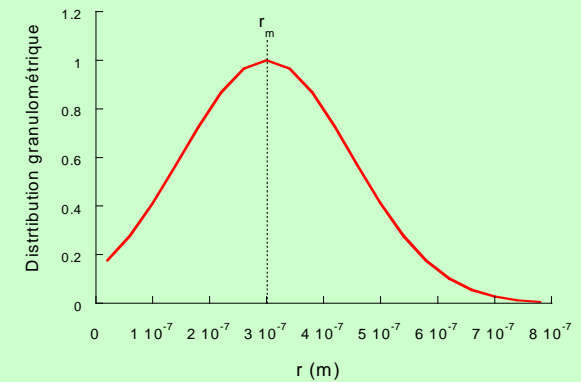
$r_m = 0,3 \mu m$

Etape limitante de croissance: diffusion

Déshydroxylation de la kaolinite

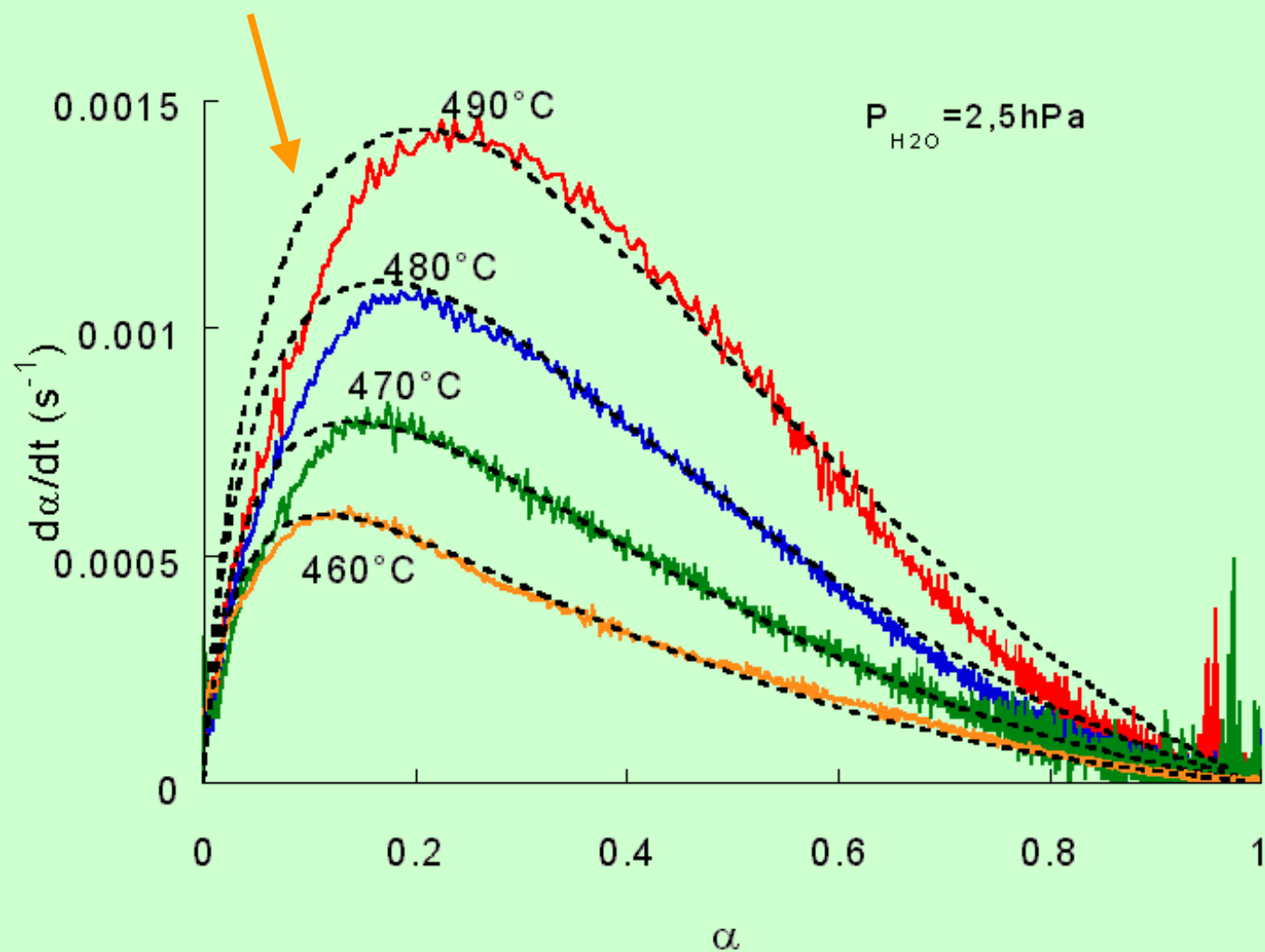


Avec la distribution granulométrique

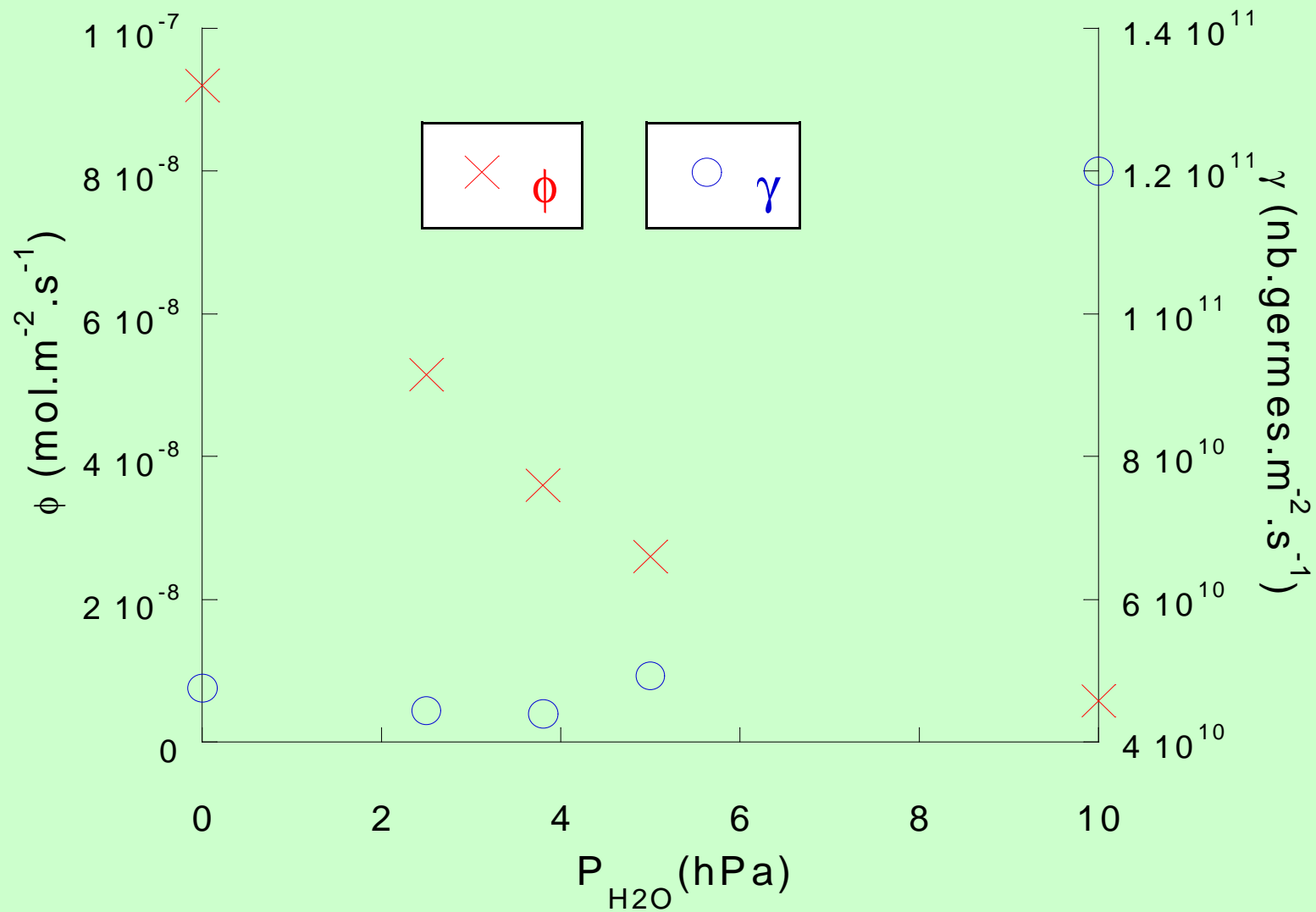


Déshydroxylation de la kaolinite

Prise en compte du début de réaction non isotherme

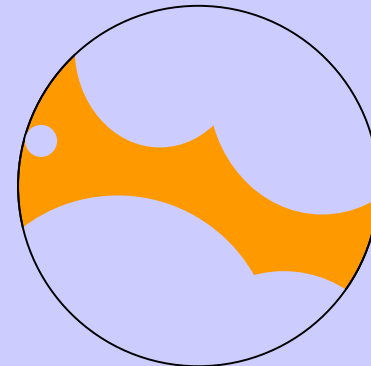
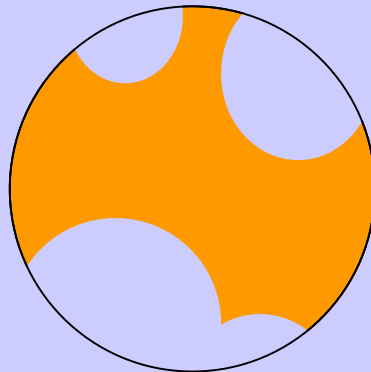
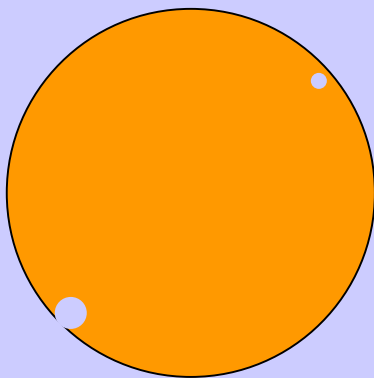


Déshydroxylation de la kaolinite

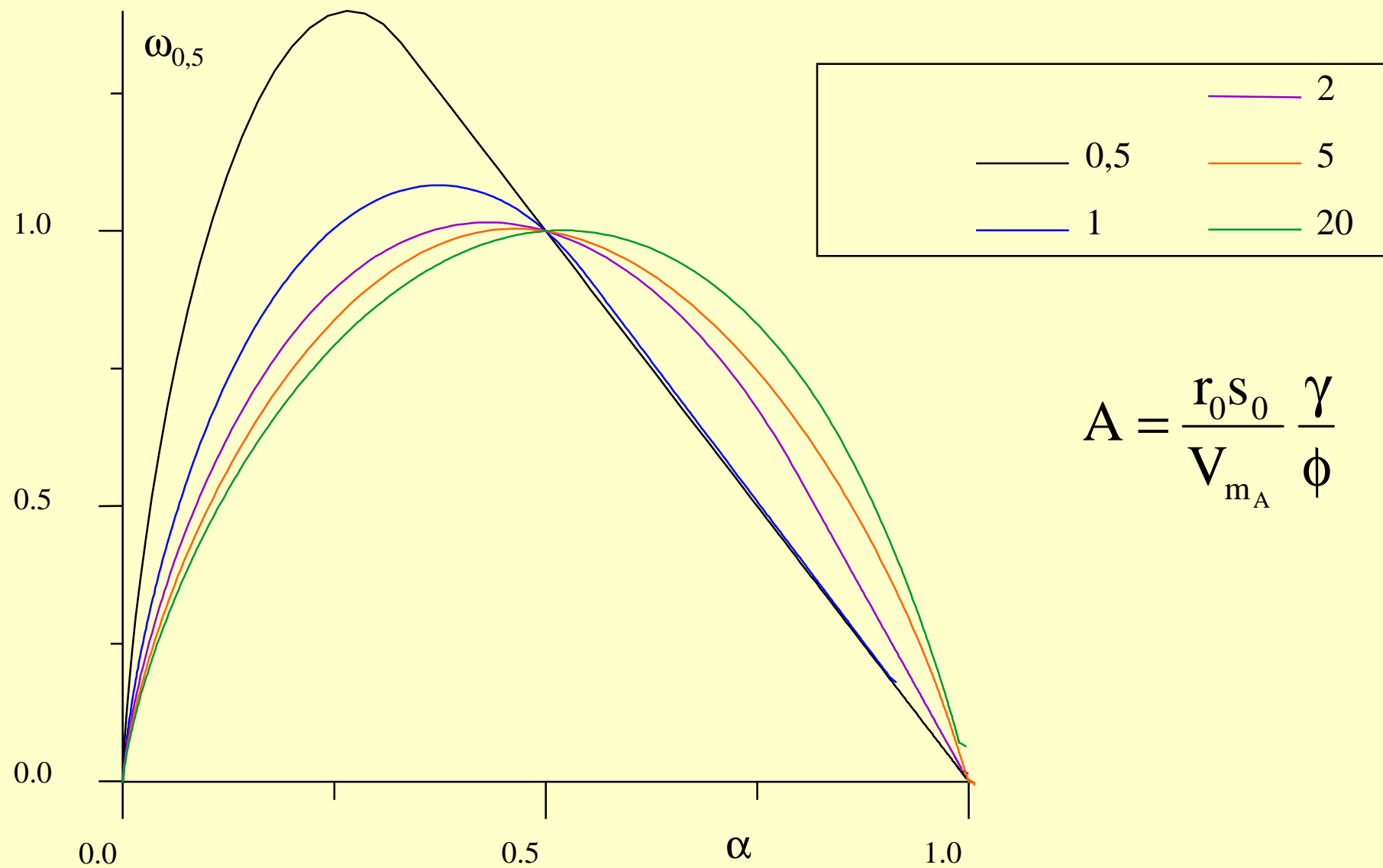


Germination-croissance isotrope

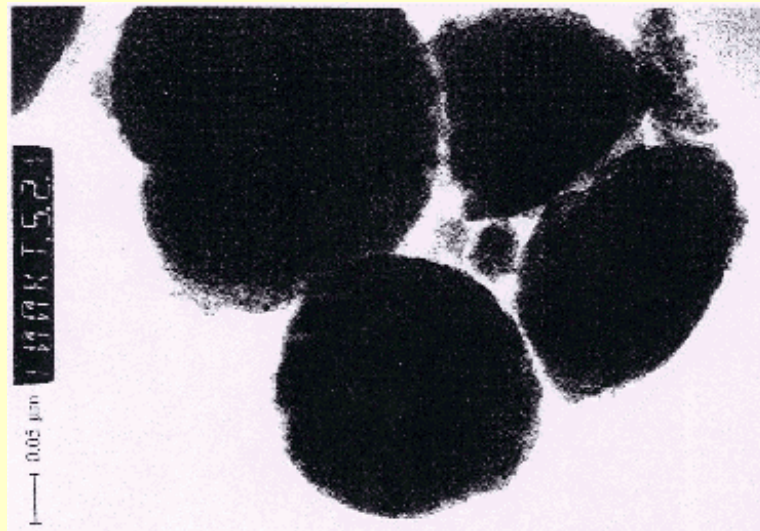
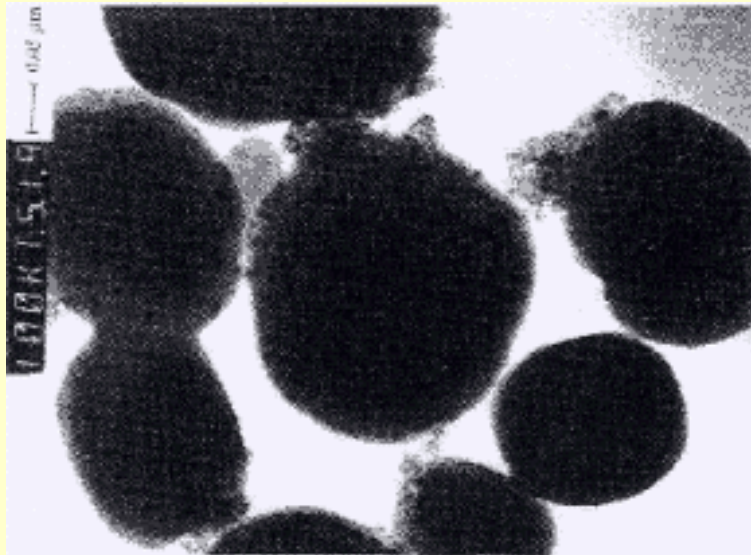
Modèle de Mampel



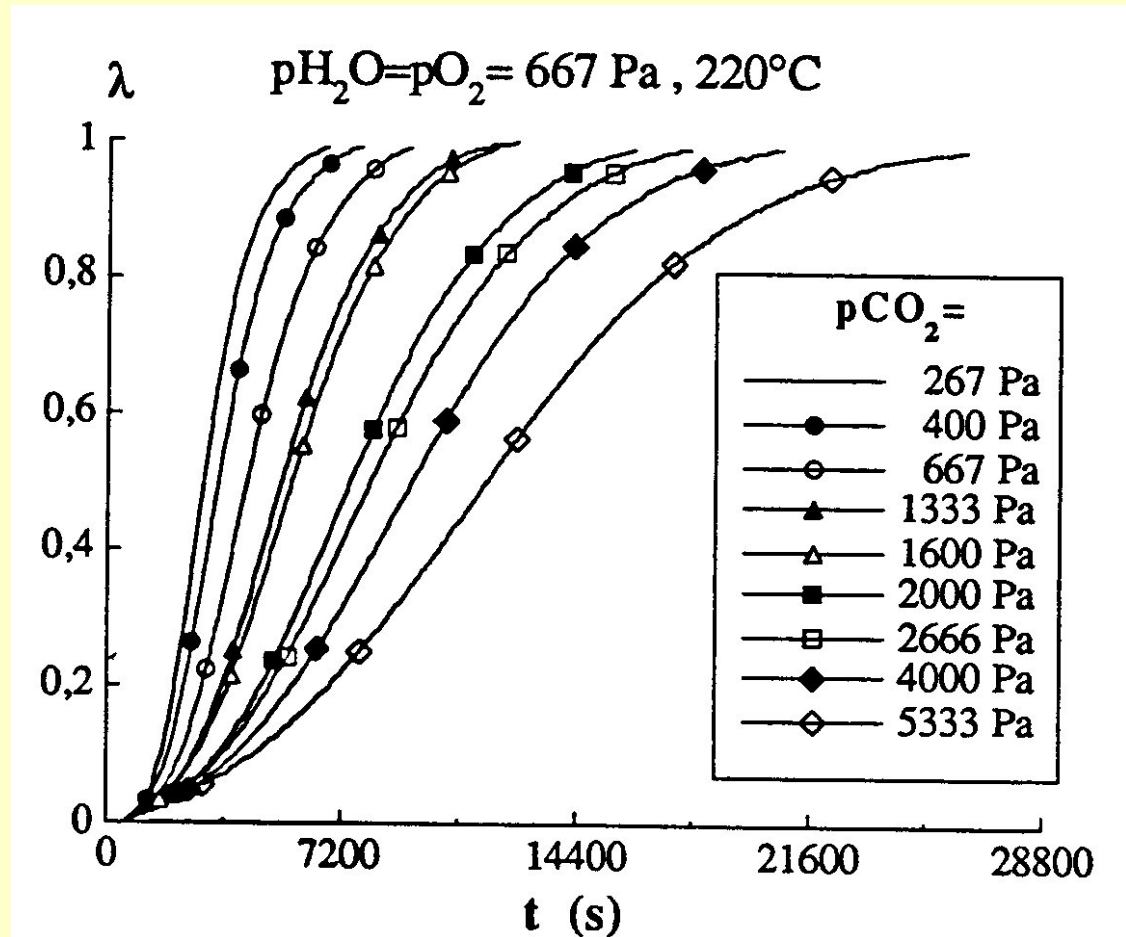
Grains sphériques: influence du paramètre de modèle A



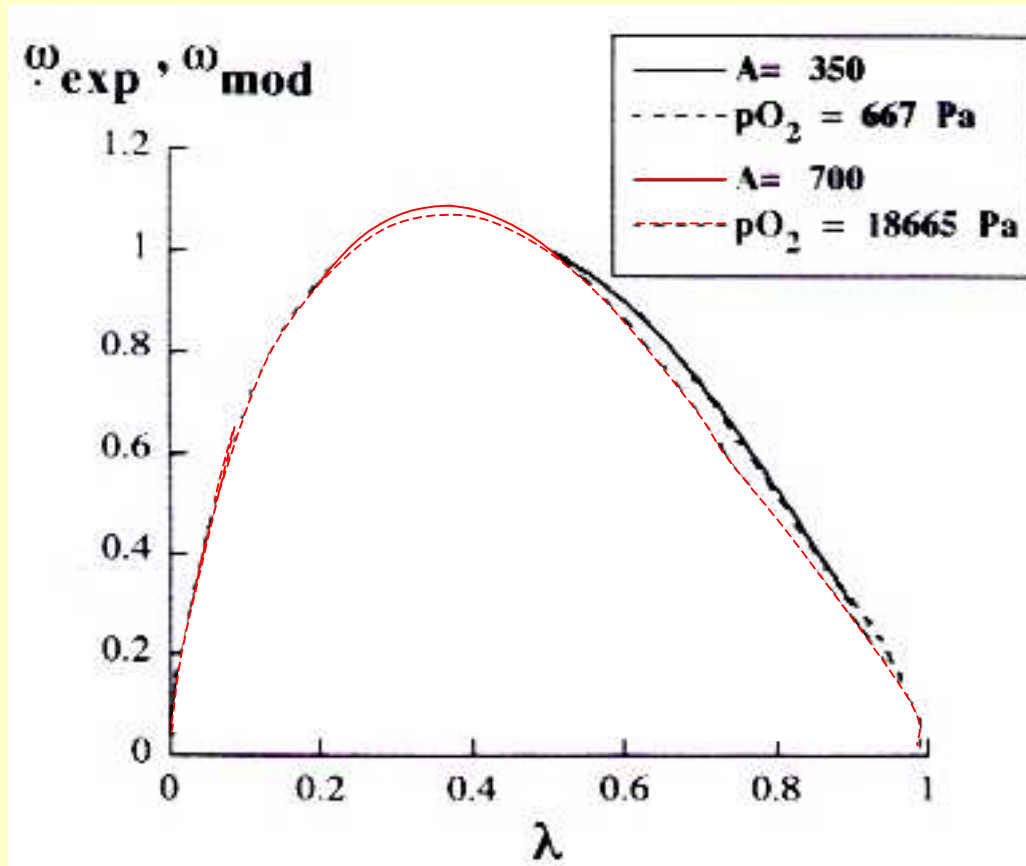
Hydroxycarbonate de cérium -> Dioxyde de cérium



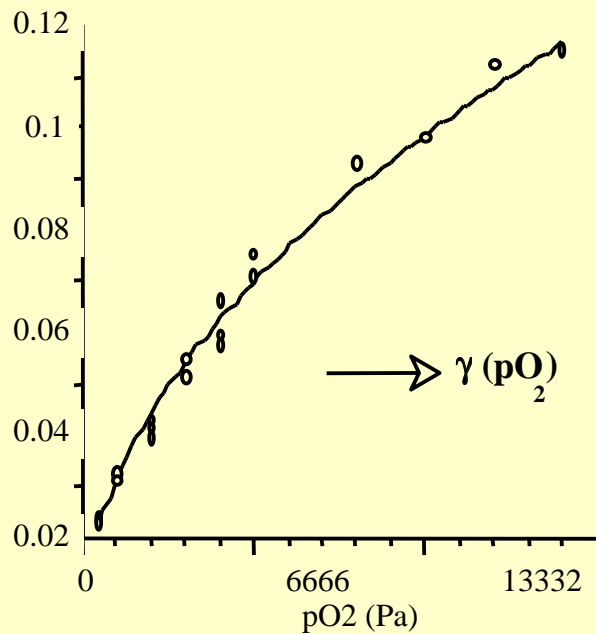
Hydroxycarbonate de cérium -> Dioxyde de cérium



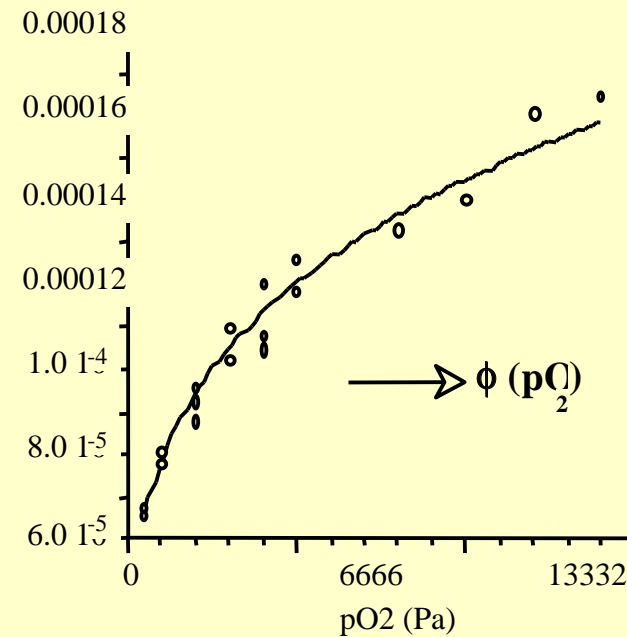
Hydroxycarbonate de cérium -> Dioxyde de cérium



Hydroxycarbonate de cérium -> Dioxyde de cérium

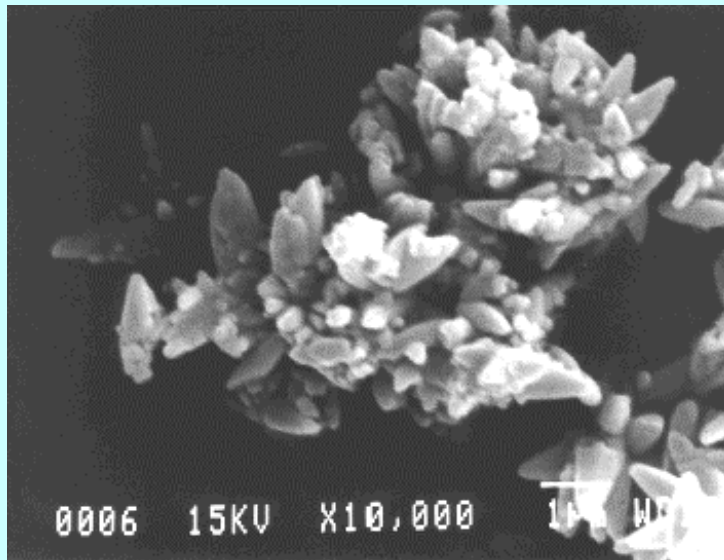


Variation de la fréquence
surfactive de germination avec
la pression d'oxygène

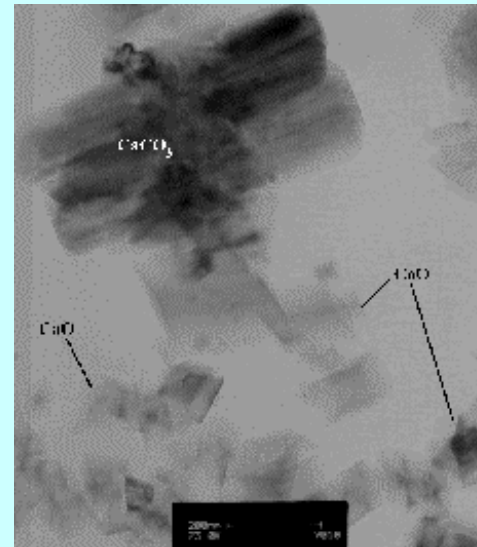


Variation de la réactivité
surfactive de croissance avec
la pression d'oxygène

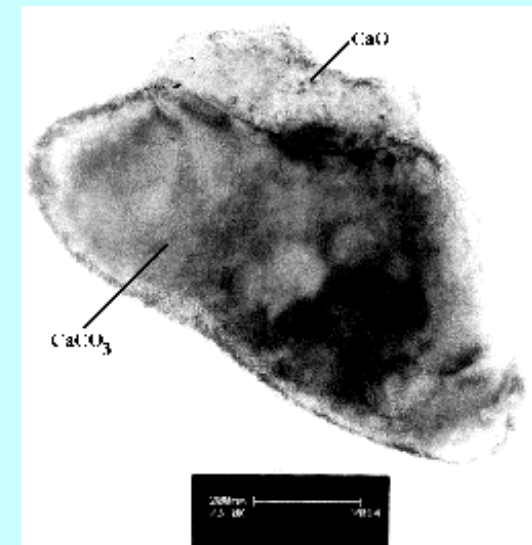
Décomposition du carbonate de calcium



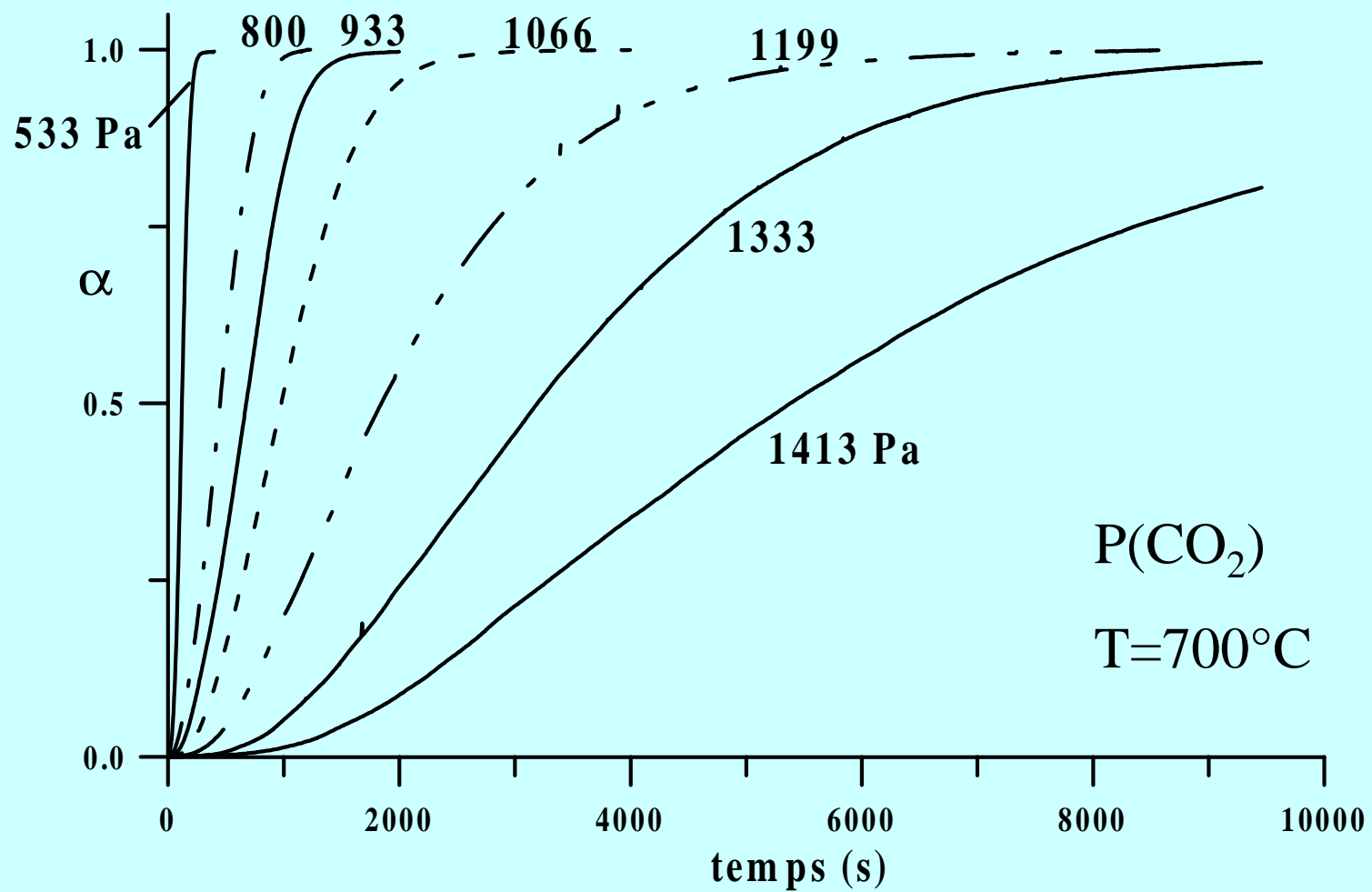
Etat initial



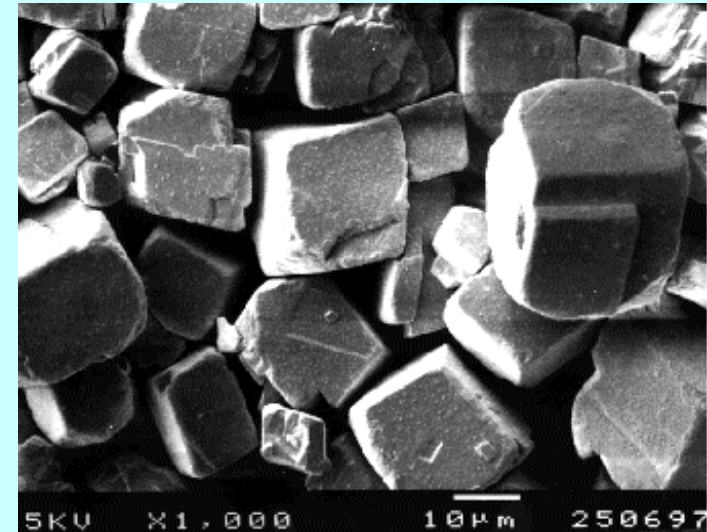
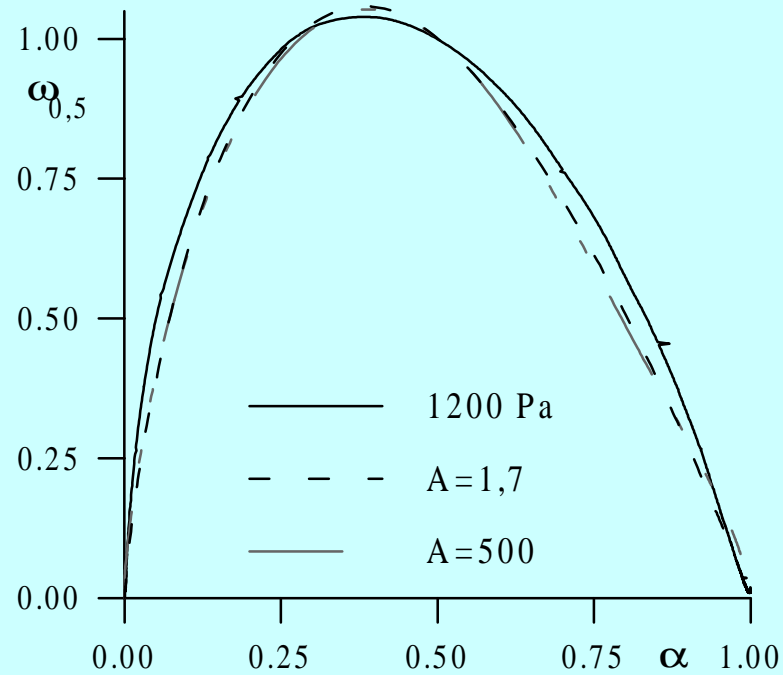
$\alpha=0,1$



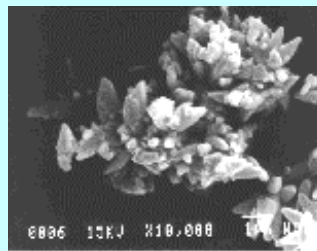
Décomposition du carbonate de calcium



Décomposition du carbonate de calcium



Grains sphériques ...
ou cylindriques ou en
plaquettes



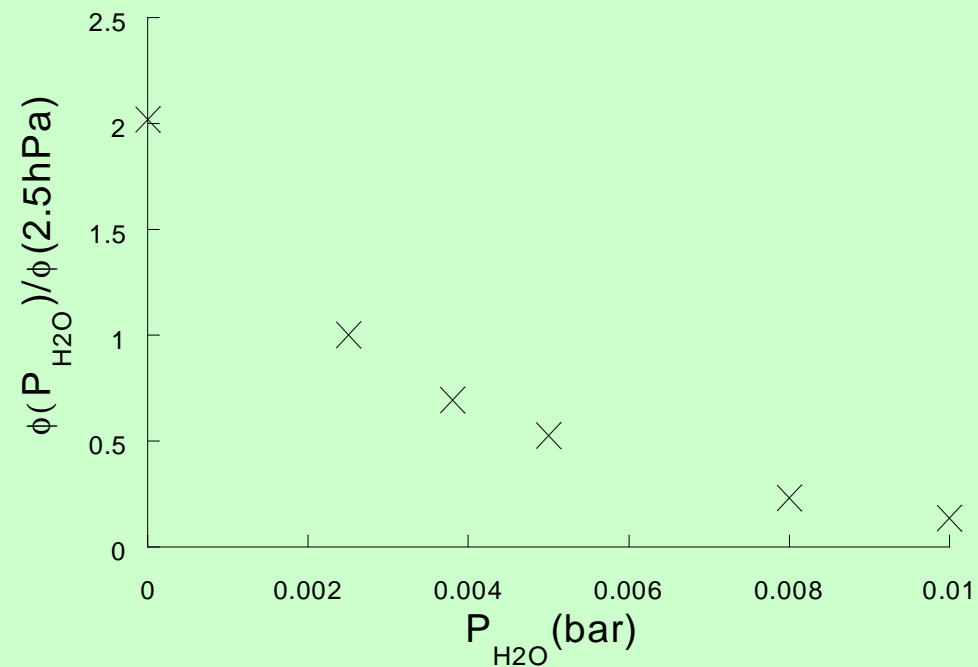
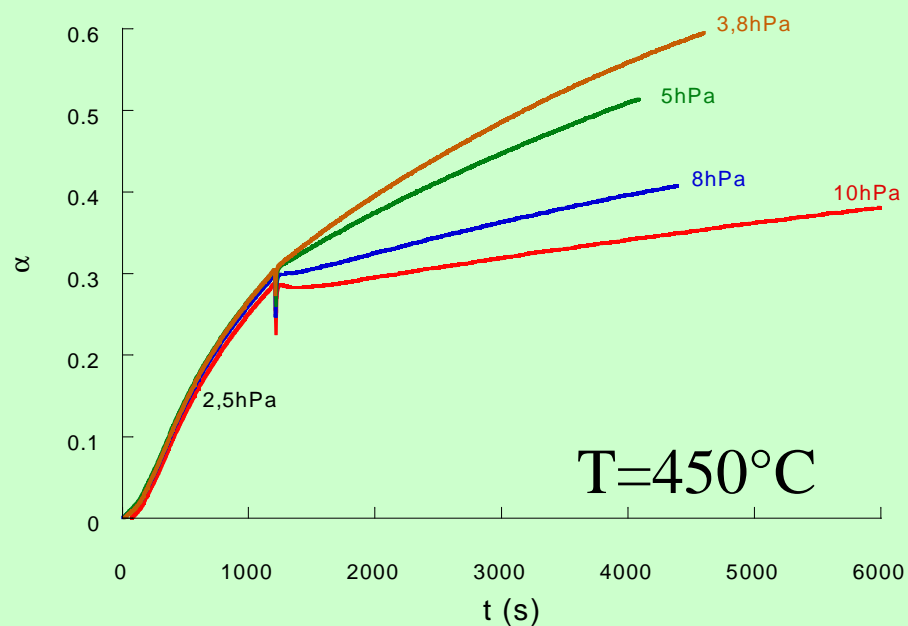
Grains cubiques?

calcul par méthode de
Monte-Carlo ...

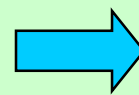
*La prise en compte de la
géométrie a des limites ...
Comment valider les modèles?*

Méthode des décrochements pour
obtenir directement les variations de
 ϕ avec T ou P_i

Déshydroxylation de la kaolinite

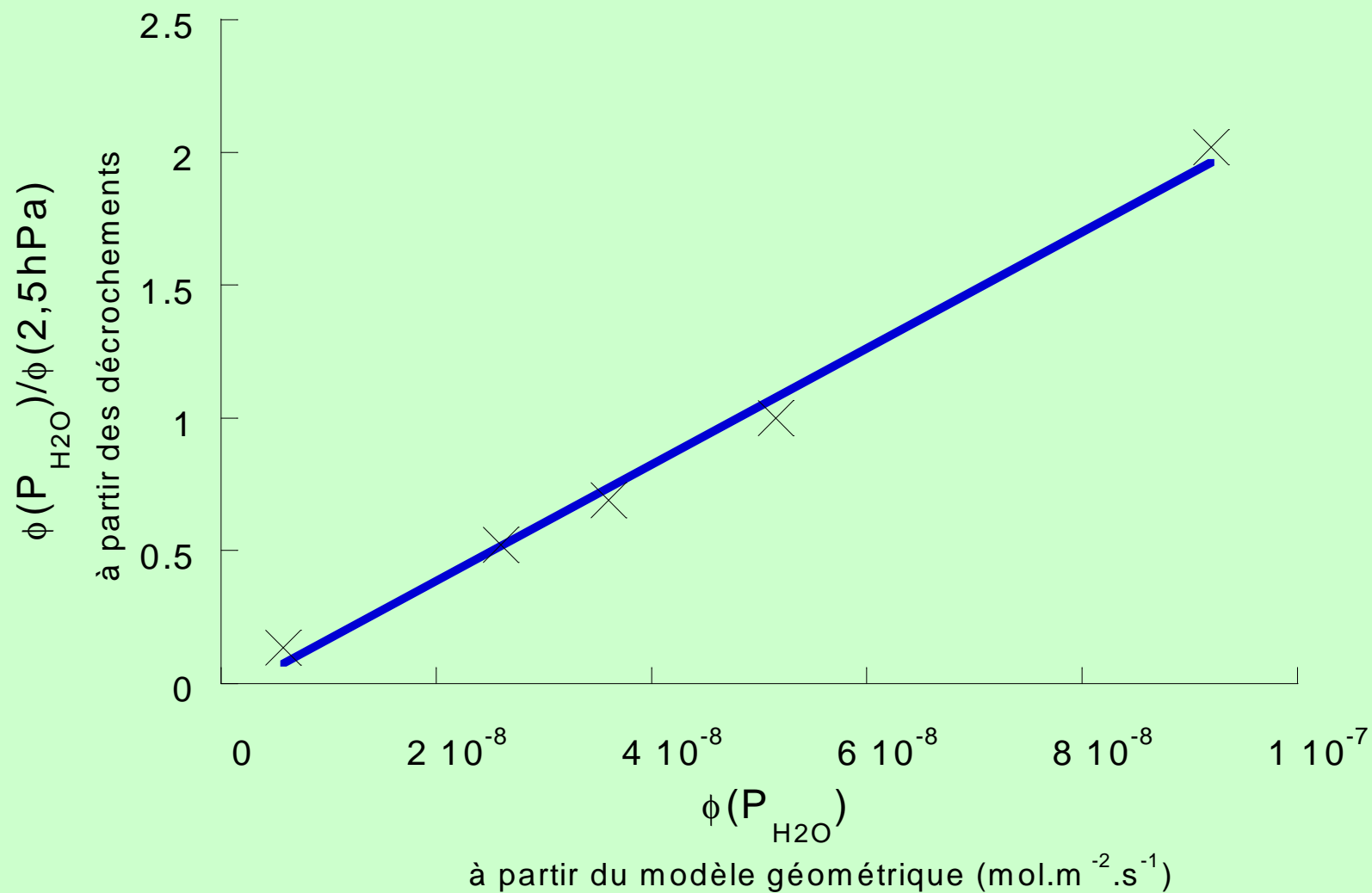


$$\frac{V_{\text{droite}}}{V_{\text{gauche}}} = \frac{\phi(P_{\text{H}_2\text{O}})}{\phi(2,5\text{hPa})}$$

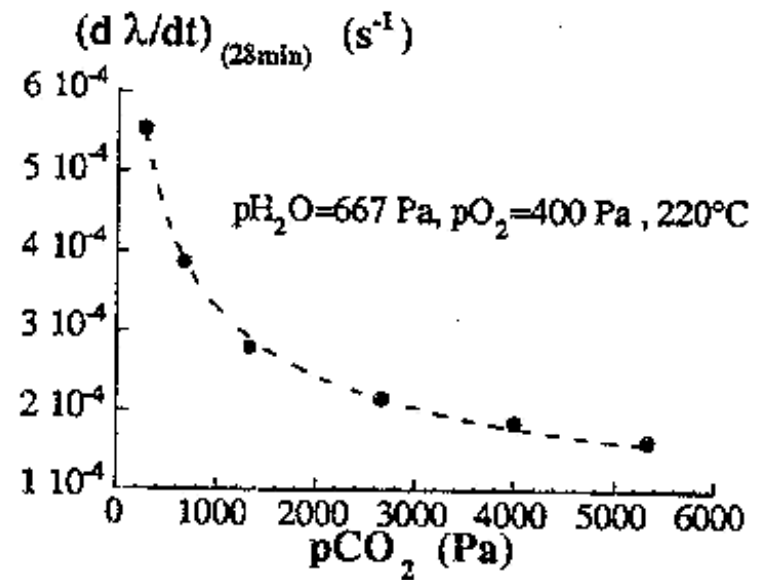
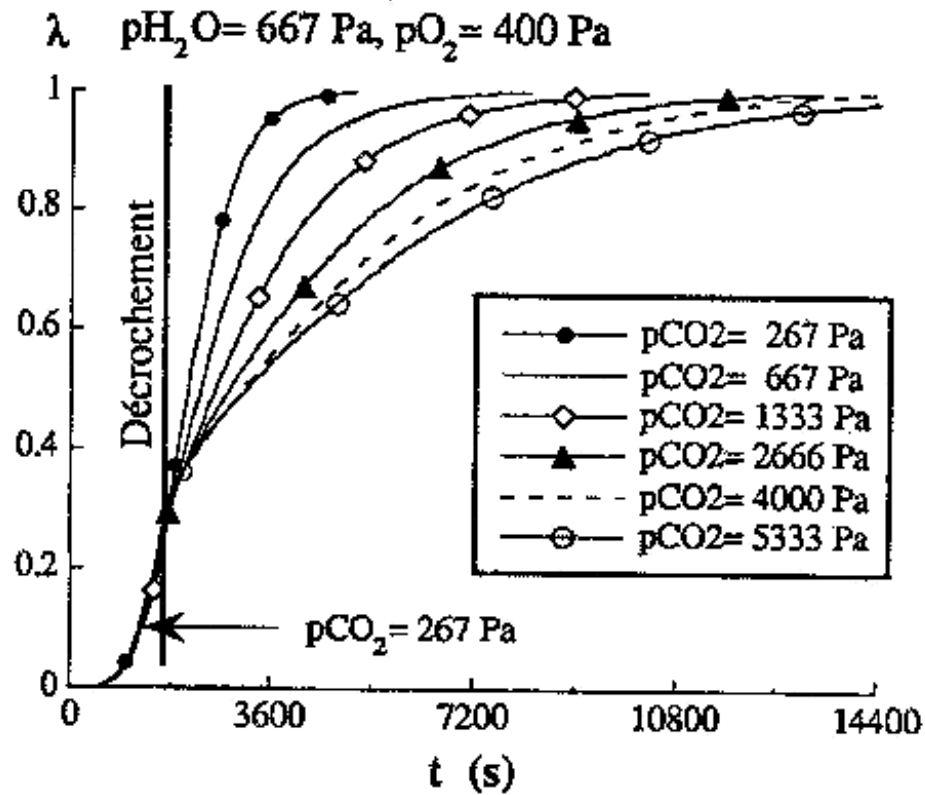


$$\phi(P)$$

Déshydroxylation de la kaolinite



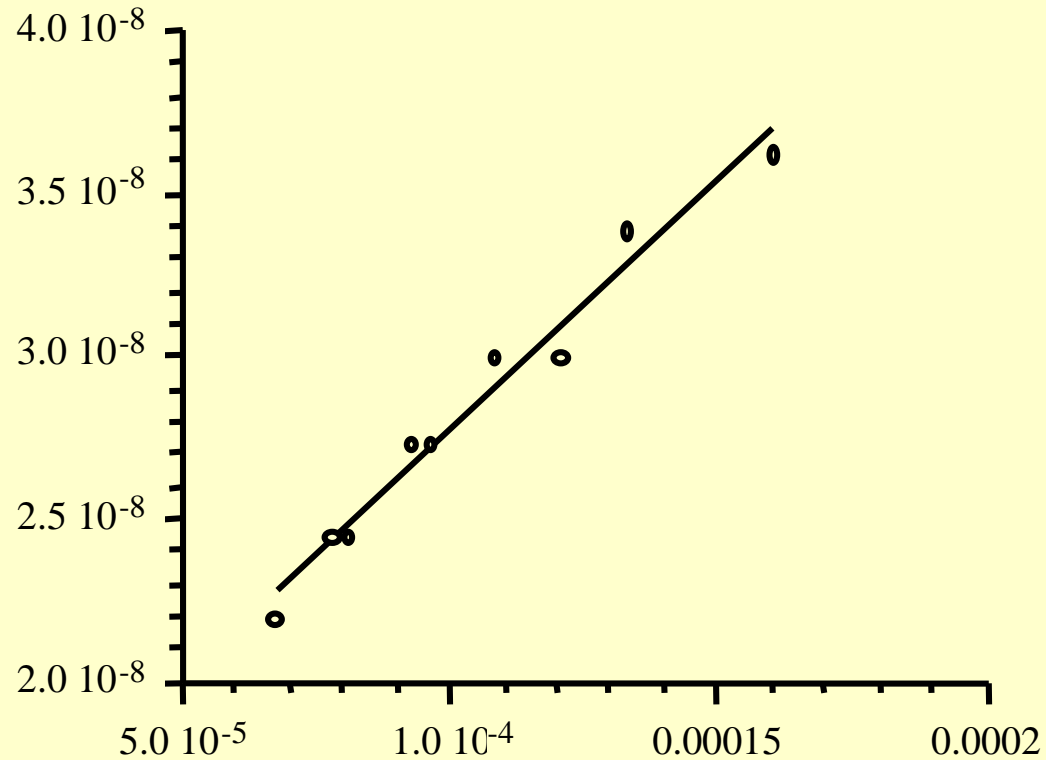
Hydroxycarbonate de cérium -> Dioxyde de cérium



Hydroxycarbonate de cérium -> Dioxyde de cérium

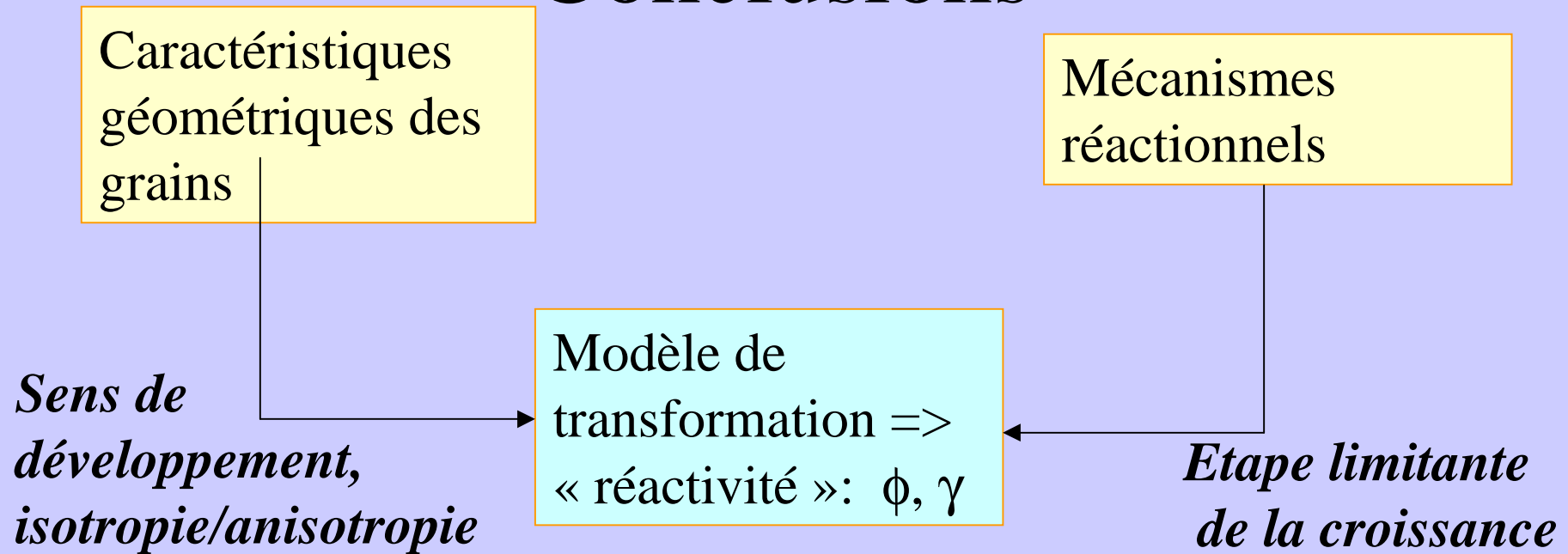


ϕ (P) décrochements



Φ modèle

Conclusions



Questions en suspens:

- *Germination: forme des germes, taille critique, lois*
- *Formes de grains: cubes? bâtonnets? oursins? ...*
- *S'il n'existe pas d'étape limitante pour la croissance?*
- *Si le système n'est pas pseudostationnaire?*