



**HAL**  
open science

## Germination, croissance et modèles cinétiques

Michèle Pijolat

► **To cite this version:**

Michèle Pijolat. Germination, croissance et modèles cinétiques. BALBAUD, F. ; DESGRANGES, C. ; DUHAMEL, C. ; MARCHETTI, L. ; MARTINELLI, L. ; MOLINS, ; R. PERRIN, S. ; ROUILLARD, F. Corrosion et protection des matériaux à haute température., Presses des Mines ISBN=978-2-911256-54-7, pp.179-193, 2011, Collection Sciences de la Matière. hal-00657533

**HAL Id: hal-00657533**

**<https://hal.science/hal-00657533>**

Submitted on 6 Jan 2012

**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.

## GERMINATION, CROISSANCE ET MODELES CINETIQUES

*Michèle Pijolat*

### INTRODUCTION :

Il est généralement admis que les transformations chimiques des solides divisés (réaction avec un ou plusieurs gaz ou décomposition thermique) mettent en jeu deux processus, la germination et la croissance, dont les mécanismes sont différents. Leur vitesse évolue donc différemment avec la température et la pression partielle des gaz. En fait, en oxydation des métaux et alliages, le processus de germination est rarement pris en compte excepté dans des conditions très particulières, par exemple avec des surfaces préalablement traitées sous ultra-vide pour éliminer toute trace d'oxyde natif, et avec des conditions d'oxydation très douces (faible pression, faible température). Donc en général pour un métal à haute température, le seul processus responsable de l'oxydation est la croissance de la couche d'oxyde. De plus, les modèles cinétiques reposent généralement sur l'hypothèse d'échantillons plans de très faible épaisseur (plaquettes). Ainsi les lois cinétiques peuvent être calculées pour une étape limitante donnée, d'où par exemple la loi parabolique en régime diffusionnel, et la loi linéaire en régime d'interface.

Il est cependant intéressant d'élargir le cadre de la cinétique d'oxydation à des situations plus compliquées où le solide se présente sous la forme d'un ensemble de grains et peut réagir avec un ou plusieurs gaz. Comment dans ce cas calculer la loi cinétique donnant la variation de la prise de masse au cours du temps ? On conçoit aisément qu'il soit nécessaire de considérer la forme géométrique des grains et la croissance du produit formé, mais cela ne suffit pas, il faut également tenir compte de la germination qui, dans ce cas, se produit à la surface des grains.

Le but du cours est de montrer comment construire un modèle cinétique complet, en précisant les hypothèses communes et spécifiques aux différents modèles possibles. L'utilisation de logiciels de cinétique hétérogène sera également évoquée.

### GERMINATION :

Le processus de germination correspond à la transformation d'un très petit volume de réactant en produit, la réaction se poursuivant par croissance du germe. Dans le cas des réactions entre un gaz et un solide, les germes apparaissent à la surface des particules de solide initial, souvent préférentiellement en des sites particuliers relatifs aux défauts de surface (marches, arêtes, dislocations, joints de grains, etc ...). Les mécanismes envisagés s'inspirent de ceux de la germination homogène, et font intervenir plusieurs étapes dont la formation de défauts dans la phase initiale (lacunes, interstitiels, ...) et l'agrégation de ces défauts.

L'approche thermodynamique conduit à l'expression de l'enthalpie libre de formation d'un agrégat de défauts en fonction de leur nombre, pour une forme d'agrégat donnée. De manière générale, l'enthalpie libre associée à la formation d'un agrégat contenant  $i$  espèces s'écrit :

$$\Delta_i G = -iRT \ln S + b i^{2/3} \quad [1]$$

où  $S$  est la « sursaturation » (par exemple dans le cas d'une réaction entre une phase solide et un gaz,  $S$  est le rapport entre la pression d'expérience et la pression d'équilibre  $P_{exp}/P_{eq}$ ) ; dans le cas de la germination hétérogène,  $b$  est un terme qui dépend de la forme du germe et des tensions interfaciales mises en jeu (réactant/gaz, réactant/produit et produit/gaz). La Figure 1 représente l'allure de la courbe de variation de l'enthalpie libre  $\Delta_i G$  en fonction de  $i$  ; cette courbe passe par un maximum qui est généralement attribué au « germe critique » de taille  $i^*$ , alors que la taille des germes « stables » à partir de laquelle l'enthalpie s'annule correspond à une taille supérieure à celle du germe critique.

D'un point de vue cinétique, la théorie classique de la germination (« CNT ») permet de modéliser des réactions hétérogènes telles que la précipitation d'une phase à partir d'une solution liquide ou solide. Elle est généralement appliquée à la germination homogène et plus rarement à la germination hétérogène (interface fluide/solide) (Berthier, 2004) (Favergeon, 2006). Elle est basée sur la minimisation de l'enthalpie libre de formation et permet de déterminer la vitesse à laquelle les agrégats atteignent la taille critique  $i^*$  ainsi que le temps de latence nécessaire pour atteindre un état stationnaire (nombre constant de germes ayant la taille critique). La vitesse de germination est caractérisée par un « flux de germination » noté  $J^{ST}$  qui peut être calculé au moyen de l'équation [2] :

$$J^{ST} \text{ (en nb. germes } s^{-1}) = 2 \tau_0^{-1} \left( \frac{inS}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{4V^2}{(kT)^2 inS} \right) \quad (2)$$

avec :  $\tau_0^{-1}$  la fréquence de saut du défaut,  $S$  la sursaturation,  $V$  l'énergie d'interaction entre deux défauts plus proches voisins ( $V < 0$ ),  $T$  la température et  $k$  la constante de Boltzmann

Cette équation fournit une vitesse de germination constante en conditions isotherme et isobare.

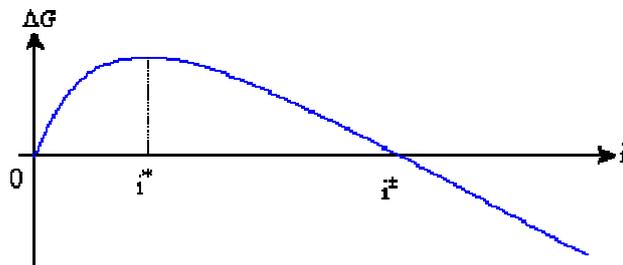


Figure 1 : Allure de la variation de l'enthalpie libre de formation d'un agrégat  $\Delta_i G$  en fonction de sa taille  $i$

L'aspect cinétique de la germination peut également être traité en considérant d'une part que l'étape de création des défauts est à l'équilibre et d'autre part en faisant des hypothèses sur le régime cinétique limitant au niveau des étapes d'agrégation (Soustelle, 2006). On distingue deux cas, selon qu'il existe initialement des germes potentiels (sites préférentiels de germination dont la quantité diminue au cours du temps) ou non. Les

solutions obtenues pour la vitesse caractérisée par la « fréquence surfacique » de germination  $\gamma$  (égale au rapport entre le flux de germination et la surface « libre » du solide initial pour la germination :  $\gamma = J^{ST}/S_L$ ) sont données dans le tableau 1. La fréquence de germination est constante seulement dans le cas de régimes stationnaires sans germes potentiels.

TABLEAU 1 : LOIS DE GERMINATION (ISOTHERME, ISOBARE)

**Sans sites potentiels**

Régime pur (1 étape élémentaire)

Régime mixte stationnaire

Régime non stationnaire (loin de l'équilibre)

**Avec sites potentiels**

Régime pur (1 étape élémentaire)

Régime mixte stationnaire

Régime non stationnaire (loin de l'équilibre)

$$\gamma = k_1$$

$$\gamma = k_1$$

$$\gamma = k_1$$

$$\gamma = k_1 \exp(-k_2)$$

$$\gamma = k_1 \exp(-k_2)$$

$$\gamma = k_1 t^{n-1}$$

Ces modélisations supposent que la surface du solide initial est uniforme et ne prennent donc pas en considération l'existence des défauts de surface (les sites potentiels sont supposés équivalents) et leur impact sur la vitesse d'apparition des germes. Or il a été montré par une étude sur monocristaux de sulfate de lithium hydraté, que la valeur de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  déterminée pour la réaction de déshydratation fluctue d'un monocristal à l'autre, de même que celle du temps de latence (Favergeon, 2006). Par exemple, les valeurs de  $\gamma$  obtenues à 80°C et pour une pression de 2,6 hPa en vapeur d'eau, varient de  $1,4 \times 10^3$  à  $3 \times 10^4$  germes  $m^{-2} s^{-1}$ . Ainsi, pour un ensemble de grains, la modélisation cinétique (cf. § suivants) fournit une valeur de  $\gamma$  qui est une moyenne sur l'ensemble de la poudre.

Dans les modèles présentés ci-après, en conditions isotherme et isobare, la fréquence surfacique de germination sera supposée constante au cours du temps.

### CROISSANCE

Une fois que le germe a atteint voire dépassé même la taille critique ( $\Delta_f G < 0$ ), et que la pente de la courbe de variation de l'enthalpie libre  $\Delta_f G$  en fonction de  $i$  est constante ( $\Delta_f G$  ramené à une mole de produit est constant), c'est le processus de croissance qui gère (pour chaque germe apparu) la vitesse à laquelle la nouvelle phase va progresser aux dépens de la phase initiale, ceci par déplacement d'un interface. Celui-ci 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). Les mécanismes de croissance sont beaucoup plus simples à étudier que ceux de la germination. En effet, grâce aux études cinétiques sur l'oxydation des métaux, il est admis que la croissance est le résultat d'une suite d'étapes élémentaires, dont chacune se

déroule dans une zone réactionnelle donnée (alors que la germination se produit en surface). La Figure 2 représente les différentes étapes possibles ainsi que leur zone réactionnelle respective dans le cas d'un grain de réactif A entouré d'une couche de produit B.

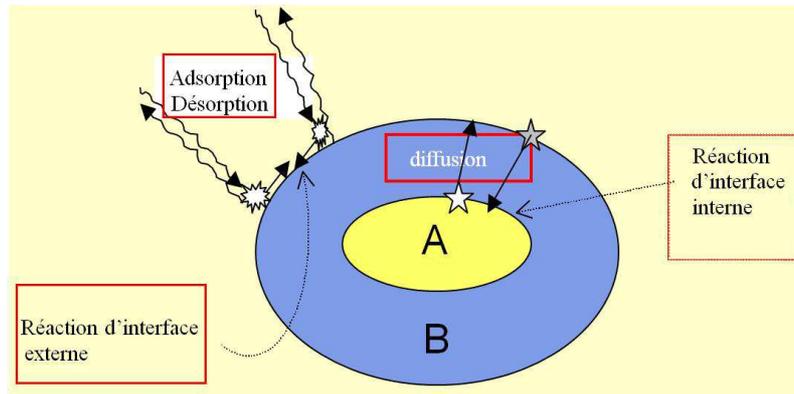


Figure 2 : Zones réactionnelles et étapes élémentaires de croissance

Pour la modélisation cinétique, l'approximation de l'étape limitante sera toujours celle qui conduira à la résolution la plus simple du problème mathématique posé. Ainsi, quel que soit le régime cinétique envisagé dans le cadre de cette approximation, il est possible de définir la « réactivité surfacique de croissance »  $\phi$ , en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , qui est fonction seulement des variables thermodynamiques (pressions partielles de gaz, température...). En conditions isothermes et isobares, la réactivité surfacique de croissance sera donc constante au cours du temps.

Si le régime cinétique est situé en surface ou à un interface,  $\phi$  est en fait la vitesse surfacique. Si l'étape limitante est une étape de diffusion, alors :

$$\phi = \frac{D \Delta C}{l_0} \quad [3]$$

avec : D le coefficient de diffusion,  $\Delta C$  l'écart des concentrations de l'espèce diffusante aux deux interfaces délimitant la zone de diffusion, et  $l_0$  une longueur choisie arbitrairement égale à 1 m. L'utilisation de  $\phi$  permet de généraliser les raisonnements en utilisant pour la vitesse de réaction l'expression suivante :

$$\frac{dV}{dt} (\text{mol s}^{-1}) = n_0 \phi e \quad [4]$$

où « e », en  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ , est une fonction du temps caractéristique des variations des dimensions de la zone réactionnelle où se déroule l'étape limitante et  $n_0$  est la quantité initiale de réactif A.

On distinguera la croissance isotrope de la croissance anisotrope : dans le premier cas l'interface mobile progresse à la même vitesse dans toutes les directions de l'espace ; dans le second cas, la croissance est extrêmement rapide (vitesse supposée infinie) sur la surface où est apparu le germe, tandis que l'interface mobile progresse à une vitesse

finie. A titre d'exemple, le schéma de la Figure 2 correspond au cas de croissance anisotrope pour un grain de A partiellement transformé. Le tableau 2 rassemble les expressions de la fonction  $e$  pour différentes hypothèses d'étape limitante de croissance anisotrope d'un grain sphérique.

TABLEAU 2 : FONCTIONS $e$ POUR UN GRAIN SPHERIQUE A CROISSANCE ANISOTROPE	
<b>Développement interne</b>	
Etape limitante d'interface externe (ou adsorption/désorption)	$e = \frac{3V_{m,A}}{r_0} \left( 1 + (\alpha - 1) \frac{V_{m,A}\phi}{r_0} t \right)$
Etape limitante de diffusion	$e = \frac{3V_{m,A}}{r_0} \frac{(1-\alpha)^2 (1+(\alpha-1)\alpha)^2}{(1+(\alpha-1)\alpha)^2 - (1-\alpha)^2}$
Etape limitante d'interface interne	$e = \frac{3V_{m,A}}{r_0} \left( 1 - \frac{V_{m,A}\phi}{r_0} t \right)$
<b>Développement externe</b>	
Etape limitante d'interface externe (ou adsorption/désorption)	$e = \frac{3V_{m,A}}{r_0} \left( 1 + \alpha \frac{V_{m,A}\phi}{r_0} t \right)$
Etape limitante de diffusion	$e = \frac{3V_{m,A}}{r_0} \frac{(1+\alpha)^2}{(1+\alpha)^2 - 1}$
Etape limitante d'interface interne	$e = \frac{3V_{m,A}}{r_0}$
<p>— <math>\alpha</math> : degré d'avancement ; <math>V_{m,A}</math> : volume molaire du solide initial A ; <math>r_0</math> : rayon initial du grain ;  — <math>\alpha = \nu_B V_{m,B} / V_{m,A}</math> avec <math>\nu_B</math> le coefficient stoechiométrique de B dans la réaction <math>A + \dots = \nu_B B + \dots</math></p>	

### MODELES CINETIQUES

Dans la plupart des cas, les modèles basés sur l'approximation de l'étape limitante, suffisent à expliquer les résultats expérimentaux. De cette hypothèse il découle que le régime cinétique est pseudo-stationnaire (stationnarité des intermédiaires réactionnels et variation lente des dimensions des zones réactionnelles) et que la vitesse de réaction est séparable en un produit de deux fonctions  $\phi$  et  $E$  (analogie équation (4) :  $e$  pour un grain,  $E$  pour un ensemble de grains). Il existe des tests expérimentaux pour valider ces approximations (Pijolat, 2005 et 2008).

Etablir un modèle cinétique pour un ensemble de grains revient à calculer la fonction E correspondant à un certain nombre d'hypothèses. Tout d'abord, on peut envisager deux comportements différents :

- les cas limites pour lesquels un seul processus est mis en jeu : soit la germination est réalisée quasi-instantanément, et tous les grains sont initialement recouverts d'une couche très mince de produit B (tous les grains se transformeront avec une vitesse identique gérée par la croissance seule), soit la germination est lente et la croissance instantanée (la germination sera différée dans le temps et les grains ne passeront instantanément de A en B qu'une fois qu'un germe sera apparu à leur surface) ;
- les cas complexes pour lesquels il faut prendre en compte les deux processus : au cours du temps des germes vont apparaître et grossir jusqu'à épuisement du solide initial, donc la vitesse dépendra à la fois de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  précédemment définies.

Pour tous les modèles, on supposera des conditions isotherme et isobare, afin de maintenir constantes les valeurs de  $\gamma$  et  $\phi$  au cours du temps.

## MODELES A UN SEUL PROCESSUS

### GERMINATION INSTANTANEE

Le calcul de la vitesse pour un ensemble de grains se réduit à celui de la vitesse pour un seul grain puisque tous les grains ont la même vitesse (e et E sont identiques). A partir de l'instant d'apparition du premier germe (que l'on supposera être le temps « zéro » de la transformation), le grain se transforme par simple croissance radiale. La méthode de calcul est la même quelles que soient les hypothèses du modèle ; on exprime le degré d'avancement à partir des volumes de A transformé et initial :

$$\alpha = 1 - \frac{V_A}{V_0} \quad [5]$$

avec  $V_A$  le volume de A à l'instant t, et  $V_0$  le volume initial de A.

Ensuite, en choisissant une forme de grains (sphères, cylindres, plaquettes), un sens de développement et une étape limitante, on obtient, en utilisant l'équation [4] l'expression de  $\frac{d\alpha}{dt}$  en fonction de  $\alpha$  et par intégration, en fonction du temps (cf. tableau 2).

Par exemple pour des sphères de rayon initial  $r_0$ , on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{4\pi r_0^2 \phi}{V_0} (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{3V_{m,A} \phi}{r_0} \left(1 - \frac{V_{m,A} \phi}{r_0} t\right)^2 \quad [6]$$

Avec trois formes de grains possibles, deux sens de développement, et trois étapes limitantes possibles, on obtient 18 lois pour la vitesse. Le cas des plaquettes est celui utilisé pour la plupart des études en oxydation des métaux, la réaction étant supposée se produire à partir des faces et non à partir des bords, d'où l'obligation d'avoir des échantillons de très faible épaisseur.

Pour tous les modèles à germination instantanée, E, et donc la vitesse  $\frac{d\alpha}{dt}$ , s'expriment au moyen de fonctions ayant comme variable le degré d'avancement  $\alpha$ .

Dans la bibliographie, les modèles ayant pour hypothèse un développement interne sont appelés :

- R1, R2, R3 si l'étape limitante est située à l'interface interne,
- D1, D2, D4 si l'étape limitante est la diffusion,

avec 1, 2 et 3/4 pour respectivement des plaquettes, des cylindres et des sphères. Il est utile de signaler que la loi D3 correspond à la loi de Jander : c'est une loi empirique qui est à la rigueur valable en tout début de réaction ( $\alpha \ll 1$ ) mais qui est fautive, bien que son utilisation soit encore d'actualité !

#### CROISSANCE INSTANTANEE

Comme on l'a vu précédemment, les germes apparaissent à la surface des particules ; le régime cinétique envisagé pour ce modèle peut être une étape limitante, ou un régime mixte stationnaire de plusieurs étapes limitantes. Ceci a peu d'importance car la fonction E est commune à toutes les étapes élémentaires du mécanisme de germination.

Les notations utilisées sont :

$S_0$  : la surface totale initiale du solide A,

$s_0$  : la surface initiale d'un grain de A,

$S_L(t)$  : la surface totale de A au temps t (surface « libre » pour la germination),

$N_0$  : le nombre total initial de grains de A.

Dès l'instant où un germe apparaît sur un grain, celui-ci est instantanément transformé.

Pendant le temps dt, le nombre de grains de A complètement transformés est égal au nombre de germes apparus dans la poudre, c'est-à-dire  $\gamma S_L(t) dt$ . On en déduit que la quantité d $\xi$  de A transformée pendant le temps dt est :

$$d\xi = \gamma S_L(t) \frac{V_0}{V_{m,A}} dt \quad [7]$$

La diminution de la surface libre pendant le temps dt est le produit du nombre de grains attaqués ( $\gamma S_L dt$ ) par la surface d'un grain  $s_0$  :

$$dS_L = -\gamma S_L s_0 dt \quad [8]$$

d'où après intégration, l'expression de  $S_L$  :

$$S_L(t) = S_0 \exp(-\gamma s_0 t) \quad [9]$$

Avec [7], on obtient pour la vitesse :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \gamma s_0 \exp(-\gamma s_0 t) \quad [10]$$

Et par intégration pour le degré d'avancement :

$$\alpha = 1 - \exp(-\gamma s_0 t) \quad [11]$$

Comme pour les modèles à germination instantanée, la vitesse peut s'écrire au moyen d'une fonction de  $\alpha$  :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \gamma s_0 (1 - \alpha) \quad [12]$$

Cette expression correspond à la loi F1 de la bibliographie dite « loi d'ordre 1 », pour laquelle, à notre connaissance, il n'existe pas de justification physique.

**Commentaire [SP1]:** C'est l'inverse : 1 = plaquettes, 2=cylindres, 3/4 = sphères

## MODELES DE GERMINATION-CROISSANCE

La loi de vitesse globale doit prendre en compte les deux processus de germination et de croissance tant du point de vue des valeurs de  $\gamma$  et de  $\phi$  que de celui de leurs zones réactionnelles respectives. Pour la germination, il faudra quantifier la surface « libre » pour l'apparition de nouveaux germes au temps  $t$ ,  $S_L(t)$ ; pour la croissance, il faudra quantifier la fonction d'espace au temps  $t$  relative à l'ensemble des germes étant apparus à des instants précédents.

Il est possible d'établir l'expression générale de la vitesse au temps  $t$  en considérant l'ensemble des germes apparus au temps  $\tau$  inférieur à  $t$ . En effet, pendant le temps  $d\tau$ , le nombre de germes qui apparaissent à la surface  $S_L(\tau)$  est égal à  $\gamma S_L(\tau) d\tau$ . A l'instant  $t$ , ces germes sont développés suivant le processus de croissance caractérisé par la réactivité surfacique  $\phi$  et la fonction d'espace  $E$ . Au temps  $t$ , la vitesse de croissance d'un germe né à  $\tau$  est donc donnée par  $n_0 \phi E(\tau, t)$ . Donc, la contribution à la vitesse globale des germes apparus pendant le temps «  $d\tau$  » est égale à  $n_0 \gamma S_L(\tau) \phi E(\tau, t) d\tau$ , d'où, en intégrant sur toute la période d'apparition des germes entre 0 et  $t$  :

$$\frac{dx}{dt} = n_0 \gamma \phi \int_0^t S_L(\tau) E(\tau, t) d\tau \quad [13]$$

On peut voir que, du fait de l'intégrale, l'expression  $n_0 \gamma \int_0^t S_L(\tau) E(\tau, t) d\tau$  correspond à une fonction  $E(t)$  qui ne peut pas se mettre sous la forme d'une fonction de  $\alpha$  comme dans les cas limites précédents. Ainsi, si on compare la vitesse de deux poudres transformées dans des conditions différentes, mais ayant atteint la même valeur de  $\alpha$ , les deux vitesses, aux mêmes pressions partielles et température, seront différentes. Ce n'était pas le cas des lois avec germination ou croissance instantanée pour lesquelles le degré d'avancement déterminait la vitesse de la réaction, quelle que soit l'histoire antérieure. Ces différences de comportement entre cas limites et cas complexes seront exploitées pour la réalisation du « test du cas limite » (Pijolat, 2005).

Pour tous les modèles de germination-croissance présentés ci-après, l'ajustement des courbes calculées aux courbes expérimentales fournit les valeurs numériques de  $\gamma$  et  $\phi$ . Il est utile de souligner que seuls les modèles de germination-croissance avec germination en surface sont applicables aux réactions solide-gaz et que par conséquent les lois dites d'Avrami-Erofeev<sup>1</sup> conduisant à une vitesse du type  $f(\alpha)$  (cf. équation [21]) ne seront pas présentées dans la suite.

### GERMINATION-CROISSANCE ANISOTROPE

La germination n'est pas instantanée, et des germes vont pouvoir apparaître tout au long de la transformation. Leur croissance a une vitesse tangentielle infiniment grande par

<sup>1</sup> Les modèles de germination-croissance utilisés pas la plupart des auteurs reposent sur les hypothèses d'Avrami ou Erofeev, et ne sont donc valables que pour la germination en volume et des dimensions de grains infinies.

rapport à la vitesse radiale. On retrouve donc les différentes possibilités pour la formation de la phase B par croissance anisotrope :

- développement interne ou externe,
- étape limitante d'adsorption/désorption, d'interface interne ou externe ou de diffusion.

Comme précédemment pour les modèles à germination instantanée, il y a 18 modèles possibles.

Le calcul de la vitesse utilise l'équation [13]. Soit  $t_f$  le temps nécessaire à la transformation d'un grain unique. Il faut distinguer deux intervalles de temps pour le calcul de l'intégrale :

- $t < t_f$  : la vitesse est donnée directement par [13], aucun grain n'est complètement transformé;
- $t > t_f$  : il faut tenir compte du fait que selon l'étape limitante choisie, il existe des grains qui finissent de se transformer avec une vitesse non nulle ; ainsi, il convient de retrancher à la vitesse la contribution de ceux qui ont commencé à se transformer avant la date  $\tau = t - t_f$  et qui sont déjà complètement transformés à  $t$ .

On obtient donc deux expressions pour la vitesse :

$$t < t_f : \frac{d\alpha}{dt} = \gamma \phi \int_0^t S_L(\tau) s(\tau, t) d\tau \quad [14]$$

$$t > t_f : \frac{d\alpha}{dt} = \gamma \phi \int_{t-t_f}^t S_L(\tau) s(\tau, t) d\tau \quad [15]$$

La fonction  $S_L(\tau)$  est identique à  $S_L(t)$  vue précédemment avec le modèle à croissance instantanée en remplaçant  $t$  par  $\tau$ . Pour  $s(\tau, t)$ , avec une étape limitante d'adsorption/désorption ou d'interface, on utilise les fonctions  $s$  calculées pour les modèles à germination instantanée en remplaçant  $t$  par  $t - \tau$ . Dans le cas d'une étape limitante de diffusion, il n'est pas possible d'établir directement la fonction  $s(\tau, t)$ . En fait on dispose de la fonction  $s(\beta)$  avec  $\beta$  le degré d'avancement d'un grain, il faut utiliser une deuxième équation du type  $F(\beta) = Ct$  qui relie  $\alpha$  et  $t$ . Par exemple pour des grains sphériques, cette équation s'écrit :

$$1 - (1 - \beta)^{2/3} - \frac{2\beta}{3} = \frac{8\pi r_0^3 \phi}{n_{\alpha}} t \quad [16]$$

La Figure 3 représente des courbes calculées pour différentes géométries et pour deux valeurs de réactivité surfacique de croissance avec ce modèle de germination-croissance anisotrope dans le cas d'une étape limitante d'interface externe (ou adsorption/désorption) avec développement externe.

#### GERMINATION-CROISSANCE ISOTROPE

Dans ce cas, les germes peuvent apparaître en différents endroits de la surface des grains et à différents instants. Il existe plusieurs approches possibles pour traiter le problème, la plus ancienne étant celle des modèles de Mampel (Mampel, 1940) ou de Johnson et Mehl (Johnson, 1939), repris ensuite par Delmon (Delmon, 1969). Le principe de calcul de la vitesse combine les probabilités pour la germination (loi de Poisson) et la géométrie (sphères, cylindres, plaquettes) pour la croissance. Plus récemment, des simulations par la méthode de Monte-Carlo ont été effectuées afin de pouvoir calculer le

degré d'avancement et la vitesse pour des géométries quelconques (Helbert, 2005) : cubes, plaquettes hexagonales (Favergeon, 2005), etc ...

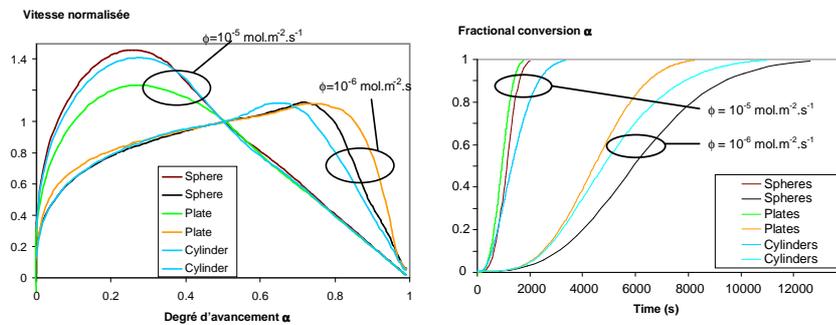


Figure 3 : Courbes de vitesse en fonction de  $\alpha$  et de  $\alpha$  en fonction du temps dans le cas d'un modèle de germination-croissance anisotrope avec développement externe et étape limitante d'interface externe ou adsorption/désorption.

Le principe de calcul selon l'approche de Mampel fait appel aux hypothèses suivantes :

- germination aléatoire en surface ( $\Psi$  constant)
- croissance isotrope des germes avec développement interne ( $\phi$  constant)
- étape limitante de croissance à l'interface interne

La germination est traitée comme un processus « probabiliste » spatio-temporel (processus de Poisson) contrairement à la croissance qui est de type « déterministe ». On considère un grain sphérique de rayon  $r_0$  et un germe né à la date  $\tau$  qui a grossi jusqu'au temps  $t$ . La Figure 4 représente un grain sphérique ainsi qu'une sphère interne imaginaire de rayon  $\rho$  égal à  $r_0 - x$ .

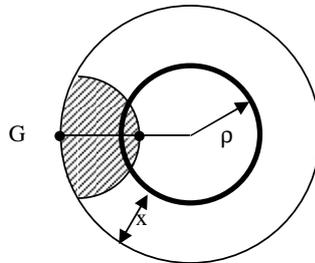


Figure 4 : Schéma d'un germe en croissance isotrope à la surface d'un grain sphérique

Notons  $\alpha(x, t)$  le taux de transformation à  $t$  de chaque couche de rayon  $\rho$  et d'épaisseur  $dx$ . Si l'épaisseur  $dx$  est très faible, le volume transformé correspond à la surface de la calotte sphérique découpée par ce germe sur la sphère de rayon  $\rho$ . On peut donc calculer la surface découpée par tous les germes apparus entre 0 et  $t$ , cependant il faudra tenir compte du recouvrement possible des différentes calottes.

Soit  $\alpha(x, t)$  le taux de transformation correspondant à la fraction de surface recouverte par les calottes et  $w(x, t)$  la probabilité pour qu'un point de la surface interne ne soit pas recouvert (cette probabilité est identique à tous les points de cette surface). Si le nombre de sphères et de calottes est très grand, on a une image statistique moyenne de ce qui se passe dans la poudre. Ainsi :

$$w(x, t) = 1 - \alpha(x, t) \quad [17]$$

Cette probabilité s'exprime, pour l'ensemble des germes apparus sur les grains au temps  $\tau$ , par une loi de Poisson<sup>2</sup> :

$$w(x, t, \tau) = \exp(-N(x, t, \tau) S_g(x, t, \tau)) \quad [18]$$

où  $N(x, t, \tau)$  est le nombre de calottes des germes (nés à  $t$  et ayant grossi jusqu'à  $t$ ) de même surface  $S_g(x, t, \tau)$ .

Pour l'ensemble des germes apparus entre 0 et  $\tau$ , la probabilité est le produit des probabilités pour chaque date d'apparition, ce qui donne :

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t N(x, t, \tau) S_g(x, t, \tau) d\tau\right] \quad [19]$$

Le degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction est calculé en considérant les volumes moyens transformés dans chaque couche d'épaisseur  $dx$ , en faisant varier  $x$  entre 0 et  $r_0$  :

$$\alpha(t) = \frac{4\pi}{16} \int_0^{r_0} (r_0 - x)^2 \alpha(x, t) dx \quad [20]$$

Le calcul peut ensuite être conduit à partir de considérations géométriques afin d'exprimer la fonction  $\alpha(x, t)$ .

La Figure 5 illustre un ajustement du modèle de Mampel (cas de sphères) à une courbe expérimentale obtenue lors de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.

## LOGICIELS DE CINETIQUE HETEROGENE

La plupart des fabricants de thermobalances proposent à ce jour des logiciels permettant de réaliser des analyses cinétiques de courbes expérimentales. En général, les nombreuses méthodes proposées sont relatives à des courbes cinétiques obtenues en programmation de température et sont basées sur l'expression de la vitesse selon l'équation :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad [21]$$

<sup>2</sup> La probabilité pour que  $n$  points jetés au hasard tombent à l'intérieur de  $N$  surfaces de dimension  $S_g$  vaut  $w_n = (NS_g)^n \exp(-NS_g) / n!$ . Dans le cas présent, on utilise la probabilité  $w_0$  pour qu'aucun point ne tombe sur la fraction transformée. De plus les germes « fictifs » qui apparaissent dans une région déjà transformée ne changent pas le degré de transformation du grain.

le but étant de déterminer la fonction  $f(\alpha)$ , l'énergie d'activation apparente  $E_a$  et le terme pré-exponentiel A. En fait, il faut être extrêmement prudent quant aux résultats obtenus, car l'équation [21] n'est en fait valable que dans des cas bien particuliers :

- la vitesse est supposée suivre la loi d'Arrhenius, mais ceci n'est pas toujours vrai en particulier pour les réactions gaz-solide où interviennent des étapes d'adsorption/désorption,
- la vitesse correspond à un modèle à un seul processus car d'après ce qui précède, en germination-croissance, elle ne peut pas s'écrire au moyen d'une fonction de  $\alpha$ ,
- la valeur de A dépend des caractéristiques géométriques des grains (cf. équations [6] et [12] par exemple), ce qui n'est en général pas clairement explicité.

Au centre SPIN de l'école des mines de Saint-Etienne a été développé en collaborations avec le département 3MI, le logiciel CIN3 (N°FR001130014.000.SP.2009.000.30625, disponible sur simple demande) qui permet de simuler des courbes cinétiques de vitesse et de  $\alpha(t)$  pour tous les modèles présentés ci-dessus. Il est possible de tenir compte d'une distribution de tailles de grains. Une procédure numérique d'optimisation ajuste les courbes théoriques aux courbes expérimentales et fournit pour chaque expérience les valeurs de  $\gamma$  ou/et  $\phi$ . Ce logiciel est dédié aux expériences isotherme et isobare. Une version beaucoup plus élaborée, CIN4, en cours de développement, réalise le couplage réaction - transferts thermiques et de matière à l'échelle d'un réacteur. Il utilise pour cela l'équation de vitesse ainsi que les fonctions caractérisant les variations de  $\gamma$  ou/et  $\phi$  avec la température et les pressions partielles de gaz issues de la modélisation isotherme et isobare.

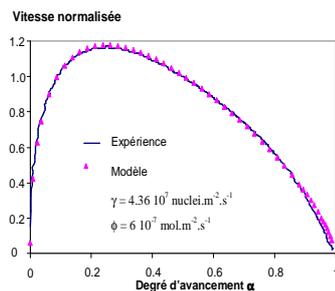


Figure 5 : Courbe expérimentale de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à 80°C et ajustement par le modèle de Mampel.

## CONCLUSIONS

En conclusion, pour pouvoir modéliser la cinétique de réactions solide-gaz, il est nécessaire de travailler en conditions isothermes et isobares, avec des vitesses de réaction modérées afin de laisser s'établir un régime pseudo-stationnaire. Malgré ces précautions, le problème n'est pas toujours facile à résoudre pour diverses raisons telles que:

- la topologie des zones réactionnelles change au cours de la réaction (fragmentation, fissuration, coalescence, ...),
  - le régime cinétique peut être un régime mixte mettant en jeu des étapes élémentaires de fonction « e » différentes,
  - deux mécanismes en parallèle (voire plus) peuvent contribuer à la vitesse qui est alors la somme de deux termes qu'il est souvent difficile de déterminer séparément.
- Une fois la modélisation cinétique effectuée, les valeurs de  $\gamma$  ou/et  $\phi$  obtenues peuvent être utilisées à deux fins :
- proposer puis valider les mécanismes en étapes élémentaires pour la germination et/ou la croissance en confrontant quantitativement les fonctions de  $\gamma(T, P_i)$  ou/et  $\phi(T, P_i)$  aux lois calculées pour le régime cinétique limitant (correspondant à celui du modèle cinétique),
  - réaliser la modélisation du réacteur sur la base du modèle cinétique établi et validé à l'échelle d'un ensemble de grains se transformant dans des conditions isotherme et isobare ; pour cela nous développons le logiciel CIN4 qui permettra de coupler la cinétique à l'échelle des grains aux transferts de chaleur et de matière à l'échelle du réacteur).

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Berthier F et al. (2004). *J. Electroanal. chem.* , 573, p. 377.
- Delmon B. (1969). *Introduction à la Cinétique Hétérogène*. Paris: Technip.
- Favergeon L. et al. (2005). *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 3723.
- Favergeon (2006). Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides. *Thèse* . Saint-Etienne, France.
- Helbert.C. et al. (2005). *Modèles probabilistes de germination-croissance pour la transformation des poudres*. *Thèse*, Saint-Etienne, France.
- Johnson W. A. et al. (1939). *Transactions Amer. Inst. Mining Metall.* , 135, 416.
- Mampel K. L. (1940). *Zeitung Physik Chemie* , A 187, 43, 239.
- Pijolat et al. (2005). *Thermochimica Acta* , 439, 86.
- Pijolat et al. (2008). *Thermochimica Acta* , 478, 34.
- Soustelle M. (2006). *Cinétique hétérogène* (Vol. 2). Paris: Lavoisier.